

出口 哲生

お茶の水女子大学基幹研究院
教授

高分子弾性のホモロジー的トポロジー理論の構築と環状混合デバイス

§ 1. 研究成果の概要

<トポロジー理論解析・計算科学グループ>

本研究では、高分子ネットワークの弾性理論をホモロジーの視点から革新して応用を目指すこと、そして、環状混合ソフトマテリアルの基礎を研究し、応用してデバイス化することが目標である。

(i) 高分子ネットワークの理論に関して以下の進展があった。任意のトポロジカル高分子に対して、分岐点の数を一定のまま全ての部分鎖の頂点数を同じ割合で無限大にする熱力学的極限において、理想鎖の慣性半径の二乗平均の漸近的な値を、分子構造を表す還元グラフに対する規格化グラフ・ラプラス行列のトレースで表す理論式が導かれた。最も小さな還元グラフの頂点は分岐点のみである。この結果、トポロジカル高分子の理想鎖モデルでは、慣性半径は簡単な式で表され、トポロジカル高分子溶液の基本的物性の特徴は、理想鎖近似の範囲では、この公式で記述できる。

(ii) この漸近極限公式を用いて、トポロジー高分子合成グループにおいて合成されたカゴ型高分子や *spiro* 型高分子の固有粘度の測定値の重合度依存性を、少なくとも定性的に説明できることが分かった。このことは、漸近極限公式を理想鎖で近似可能な範囲では検証する、と考えられる。

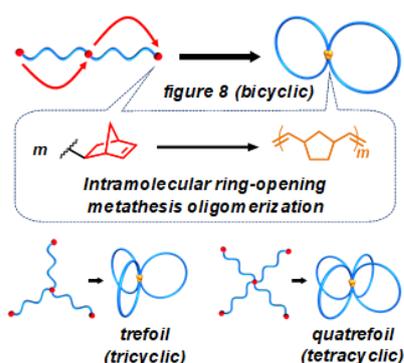
(iii) ガウス型高分子ネットワークの弾性率を抵抗距離で表して厳密に数値評価する研究を行い、面心立方格子など典型的な格子や格子点上にランダムな欠陥がある場合に弾性率を数値評価した。その結果、弾性率(shear modulus) は、架橋鎖密度と架橋点密度の差の関数として表されることが判明した。ただし、空間的異方性が大きい場合、他の依存性を示す例もあった。

<トポロジー高分子材料創製グループ>

本年度は、環状混合ソフトマテリアルの相分離構造の動的な三次元(3D)観察手法を確立するための予備検討として、延伸ホルダーへの試料のマウント法の検討、透過型電子顕微鏡の照射系の改造、走査型透過電子顕微鏡による無染色試料の予備観察の検討を行い、概ね良好な結果を得た。さらに、環状混合ゴムの架橋系における環状鎖のトポロジー効果の実験的評価および環状混合ソフトマテリアルの力学的性質や高次構造の検討に向け、合成グループ提供の環状混合ゴム試

料を用いて力学的性質を評価するために必要な装置の選定を行い、当初計画していたレオメーターによる微小変形の評価から引張試験機による大変形の評価へと方針を転換した。

また、粗視化分子動力学(MD)計算により、線状鎖と環状混合ゴムについて、二軸伸長大変形下でのシミュレーションを行った。その結果、環状鎖添加により、応力にオーバーシュートが観察された。



これは大変形時に環状鎖による補強効果が現れることを示唆する。

<トポロジー高分子合成グループ>

(i) 高分子末端に重合性官能基(ノルボルネニル基)を持つ直鎖状高分子の環化重合により、多環状高分子を合成する手法を既に開発していた。本年度はこれを用いて *spiro* 型の多環状高分子を新たに合成した(図1参照)。主鎖高分子にポリカプロラクトン(PCL)を用いた。(ii) カゴ型高分子と *spiro* 型多環状高分子に対して、固有粘度および結晶性を評価した。固有粘度の重合度依存性のグラフは理論グループの漸近極限公式で説明されることが分かった。興味深いことに8

図1. *spiro* 型多環状高分子の新規合成法.

の字型 PCL が最も高い融点と結晶化度を示した。(iii) 単環状および多環状ポリジメチルシロキサン(PDMS)を5gスケールと大量に合成した。(iv) 多環状 PDMS をシリコーンゴムの添加剤として加え、環状混合ソフトマテリアルを実現した(材料創製グループへ提供)。多環状 PDMS がゴムのネットワークに取り込まれたことを確認した。

§ 2. 研究実施体制

(1) トポロジー理論解析・計算科学グループ

① 研究代表者: 出口 哲生 (お茶の水女子大学基幹研究院、教授)

② 研究項目

- ・ホモロジーの境界演算子を用いた高分子ネットワークの弾性理論の基礎の構築
- ・回路の抵抗距離と高分子ネットワーク弾性率の関係の解明
- ・高分子ネットワーク弾性係数の架橋鎖密度や架橋点密度への依存性の解明
- ・トポロジカル高分子の諸物性の基礎理論と実験との比較
- ・環状鎖を考えた動的平均場計算法の確立と線状鎖の貫通割合 (自由エネルギー) の評価
- ・疎視化 MD 計算で環状鎖を貫通する線状鎖の本数の数値的評価

(2) トポロジー高分子材料創製グループ

① 主たる共同研究者: 陣内 浩司 (東北大学多元物質科学研究所、教授)

② 研究項目

- ・相分離構造の動的な 3D 観察手法の確立
- ・環状混合ゴムの架橋系における環状鎖のトポロジー効果の実験的評価
- ・環状混合ソフトマテリアルの力学的性質や高次構造の検討
- ・環状混合ソフトマテリアルの中の単独環状鎖の散乱実験

(3) トポロジー高分子合成グループ

① 主たる共同研究者: 佐藤 敏文 (北海道大学大学院工学研究院、教授)

② 研究項目

- ・トポロジカル高分子の新規合成法の開発
- ・トポロジカル高分子の諸物性評価
- ・環状混合ソフトマテリアルの調製に向けた単環状・多環状高分子の大量合成
- ・環状混合ソフトマテリアルの合成と力学的性質の評価