



繰り返し伸長下における環動ゲルの伸長誘起結晶化観察

眞弓 皓一, 河原 聡平
 東京大学 物性研究所

キーワード：高分子ゲル，伸長誘起結晶化，ポリエチレングリコール

1. 概要

強靱性と回復性を兼ね備えた環動ゲルの繰り返し伸長下における結晶化挙動を広角 X 線散乱 (WAXS) 測定によって調べた。除荷時と負荷時の WAXS パターンを比較すると、除荷時の方が負荷時に比べて高分子鎖の結晶化度が高いことが分かり、この伸長誘起結晶化のヒステリシスが応力・伸長比曲線におけるヒステリシスに対応していることが示唆された。

2. 背景と研究目的

ハイドロゲルは高分子ネットワークに水が取り込まれた材料で、生体適合性が高いことから、人工靱帯・関節などの生体医療材料への応用が期待されているが、脆弱な力学強度が応用展開は阻んでいた。我々は環動ゲルにおいて伸長下で高分子鎖の結晶化が起こることを発見し、この伸長誘起結晶化によって世界最高水準の強靱性と繰り返し変形下における復元性を両立することに成功した (Fig.1) [1]。本ゲルは、繰り返し変形下で一定の力学応答が求められる人工靱帯への応用が期待されている。

本実験では、環動ゲルの繰り返し伸長下での伸長誘起結晶化を調べた。まず、伸長誘起結晶が起こる臨界歪みの決定も行った上で、繰り返し伸長下における結晶化挙動を観察し、力学試験でのヒステリシスとの相関について考察した。

3. 実験内容

環動ゲルは、ポリロタキサン (Polyrotaxane, PR) を 0.02 M 水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液に 50 wt% の濃度で溶解させ、さらに架橋剤ジビニルスルホン (DVS) を加えることで作製した。PR の軸高分子は分子量約 30,000 のポリエチレングリコール (PEG)、環状分子は α -シクロデキストリン (α -CD) であり、PEG 上における CD の被覆率は 2% であった。作製した高濃度低被覆率環動ゲルに対して、一軸伸長下における in-situ 広角 X 線散乱 (WAXS) 測定を行なった。

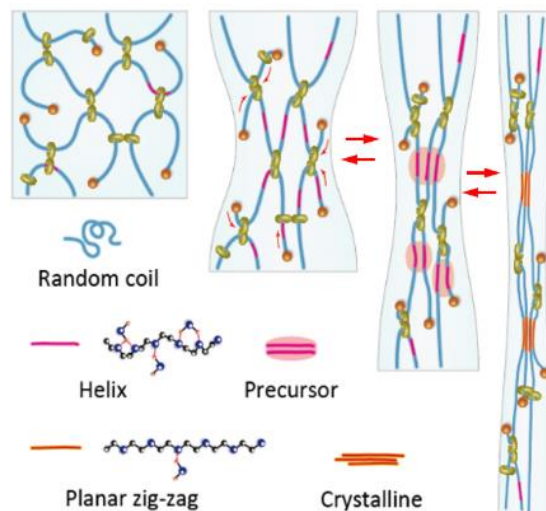


Fig.1 環動ゲルの伸長誘起結晶化

4. 結果および考察

一軸伸長下における環動ゲルの WAXS パターンを Fig.2 に示す。伸長比 λ が 16 以下では秩序構造は観察されなかったが、伸長比 17 以上で伸長と垂直方向に回折スポットが現れた。この回折スポットは PEG 鎖の伸び切り鎖結晶に対応している [1]。次に、最大伸長比を 20 として、繰り返し伸長を行い、WAXS パターンの変化を調べた (Fig.3)。環動ゲルを伸長していくと、伸長比 17 あたりから伸長結晶化が形成され、その後、除荷過程において伸長誘起結晶は融解していき、試料を初期長まで戻すと ($\lambda=1$)、PEG の結晶は完全に消失して初期状態に戻った。負荷時と除荷時で同じ伸長比における WAXS パターンを比較すると、除荷時の方が結晶に由来する回折スポットの強度が高く、伸長誘起結晶化には若干のヒステリシスがあることが分かった。この環動ゲルは、繰り返し伸長下での応力・伸長比曲線において、若干のヒステリシスを示すが、この力学的ヒステリシスの起源は、伸長誘起結晶化のヒステリシスに由来すると考えられる。

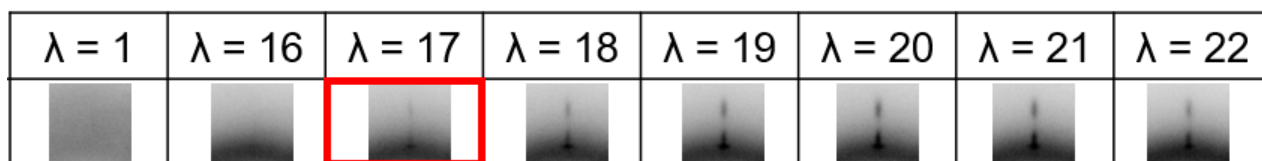


Fig.2 各伸長比 λ における環動ゲルの WAXS パターンの変化 (図の左右が伸長方向)

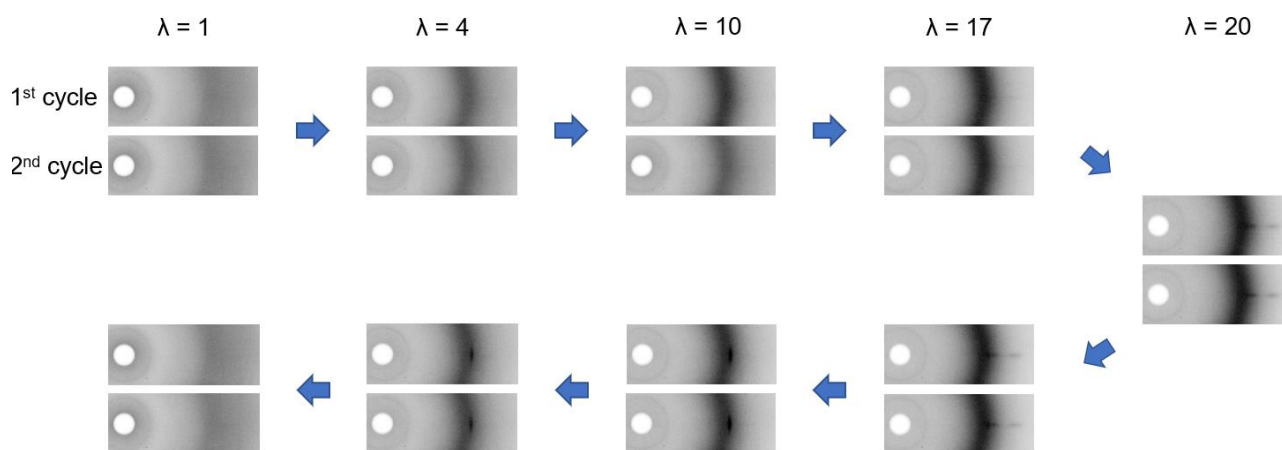


Fig.3 環動ゲルの繰り返し伸長下における WAXS パターン (図の上下が伸長方向)

5. 今後の課題

環動ゲルの伸長誘起結晶化メカニズムを解明し、また結晶化度を制御するために、温度を変化させた際における伸長誘起結晶化挙動の変化を調べるのが重要である。

6. 参考文献

1. Liu, C., Morimoto, N., Jiang, L., Kawahara, S., Noritomi, T., Yokoyama, H., Mayumi, K. and Ito, K., Science, 372, 1078–1081 (2021).