

研究助成研究成果報告書

研究課題

新規超空間均一な高分子ゲルを用いた架橋高分子の構造と力学物性の相関の探求

北海道大学大学院 先端生命科学研究院

准教授 Li Xiang

6. 研究内容及び成果の本文

< 諸言 >

架橋高分子材料は現代社会において必要不可欠な材料であるが、架橋構造と力学物性の関係はいまだに十分に理解されているとは言えず、理論と現実の乖離が頻繁に報告されている[1]。この乖離の原因として指摘されているが、架橋反応途中で否応無しに生じる構造欠陥にある。これらの構造欠陥は複雑な力学応答を引き起こし、材料物性を低下させるだけでなく、その制御をも困難にしている。構造欠陥を抑えることは、架橋構造と力学応答の相関を理解することに繋がり、高機能架橋材料の開発の設計指針を与える。

しかし、架橋反応は確率論的に進むため、構造欠陥は架橋材料の避けられない宿命だと考えられてきた。実際、近年東大の酒井らが開発した理想網目を持つとされる TetraPEG ゲルでも、空間不均一性を示す異常小角散乱やスペckルパターンが観測されている[2, 3]。申請者は直近の研究で、古典的な Bond-percolation 理論にヒントを得て、架橋前の高分子に空間的な拘束を掛けることによって、これまでの常識を打ち破る、空間不均一性がほぼ存在しない高分子ゲルの合成に世界で初めて成功した[4-6]。本研究では、この極めて均一な高分子網目を一軸変形させ、その際に生じる構造変化を、小角 X 線散乱を用いてその場観測し、架橋高分子の構造と力学応答の相関の解明を目指した。

< 結果 >

均一な高分子ゲルを作るために、分子量 20k の活性エステルを末端に持つ 4 分岐 polyethylene glycol (PEG)、Dimethylformamide (DMF) 中に高分子濃度 10wt% で溶解した。Amino-PEG-4-amine を 4 分岐 PEG の末端量論比に相当する量を PEG 溶液中に溶解した。ゲル化速度を制御するために、適量の酢酸を DMF 中に溶解している。PEG 溶液をダンベル型のモールドに流し込み、1 日ほど架橋反応を進行させた。PEG 溶液は数分程度でゲル化し、半日程度で反応が完全に終了した。得られたゲルは無色透明で、従来の同一架橋密度・架橋点間分子量を有するゲルよりも遥かに大きく延伸が可能である (図 1)。

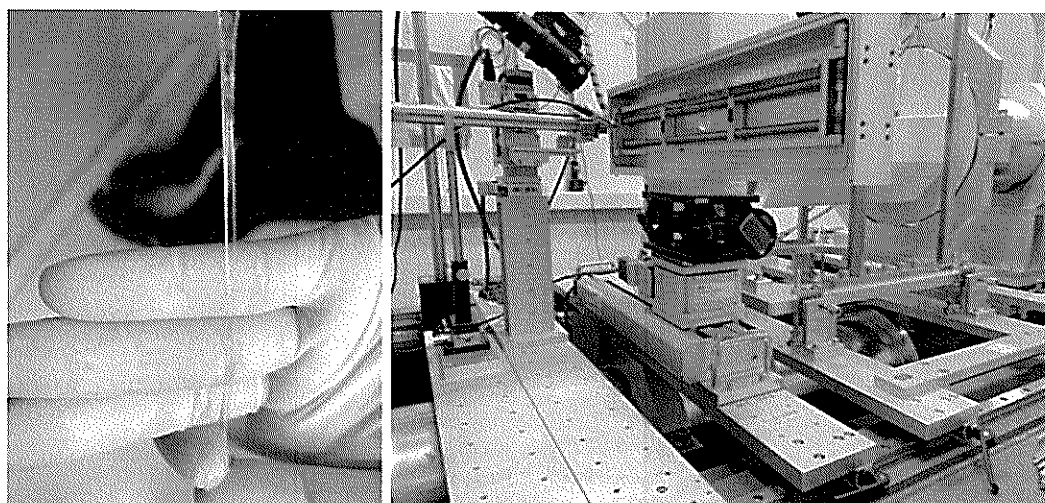


図 1. 合成した均一ゲルを手で延伸した状態の写真 (左) と PF BL10C に設置した特注の in-situ 散乱測定用の延伸試験機。

当該ゲルを用いて、高エネルギー研究機構 (KEK) のフォトンファクトリー (PF)、BL06A、BL10C、BL15A2 で伸長 in-situ 小角・広角 X 線散乱実験を行った。伸長試験機は最大 20 倍程度まで伸長可能で、測定中にゲルサンプルからの溶媒の蒸発を防ぐ機構が備わっている (図 1)。

伸張 in-situ 小角 X 線散乱の結果からは、従来のバタフライパターンとは異なる異方性パターンが示され、伸張軸に平行な方向に散乱強度が散乱ベクトルに対して -1 乗で減衰するフラクタル的な散乱が高延伸倍率領域で観測された。その他にも、多くの従来のネットワーク構造が複雑なゲルでは観測されない顕著な散乱パターンが得られた。これらの散乱結果は、均一なネットワーク構造を説明することに役立つだけでなく、一般的な複雑な網目構造を持つ材料を理解する上での拠り所となる。

<参考文献>

1. Nishi, K., Fujii, K., Chung, U., Shibayama, M. & Sakai, T. Experimental Observation of Two Features Unexpected from the Classical Theories of Rubber Elasticity. *Physical Review Letters* 119, 267801 (2017).
2. Sakai, T. et al. Design and Fabrication of a High-Strength Hydrogel with Ideally Homogeneous Network Structure from Tetrahedron-like Macromonomers. *Macromolecules* 41, 5379–5384 (2008).
3. Matsunaga, T. et al. SANS Studies on Tetra-PEG Gel under Uniaxial Deformation. *Macromolecules* 44, 1203–1210 (2011).
4. Li, X., Nakagawa, S., Tsuji, Y., Watanabe, N. & Shibayama, M. Polymer gel with a flexible and highly ordered three-dimensional network synthesized via bond percolation. *Science Advances* 5, eaax8647 (2019).
5. Tsuji, Y. et al. Selective Doping of Positive and Negative Spatial Defects into Polymer Gels by Tuning the Pregel Packing Conditions of Star Polymers. *Macromolecules* 53, 7537–7545 (2020).
6. Li, X. A benchmark for gel structures: bond percolation enables the fabrication of extremely homogeneous gels. *Polym J* 53, 765–777 (2021).