

生体の透明組織に倣う光学的に透明で力学的に高靱性なエラストマーの開発

名大院工 竹岡 敬和

E-mail: ytakeoka@chembio.nagoya-u.ac.jp

Tel: +81-52-789-3200, Fax: +81-52-789-4669,

【緒言】

血液適合性を有する人工の高分子として、poly(2-methoxyethyl acrylate) (PMEA)がよく知られている。また、PMEA は非水溶性であり血液中に溶出しないため、人工心肺を構築する表面の安定なコーティング剤として用いられてきた。しかしながら、体温以上では柔らかく粘着質な特性のために、PMEA 自身のみでは自立可能な成形体を調製することは不可能である。そこで我々はこのPMEA に硬質な SiO₂ 粒子を高濃度に分散させることで 3D プリント可能な自立型のエラストマーの作成を試みた。得られた複合エラストマーの伸長特性は生体軟組織に類似したひずみ-硬化型^[1](例えば人間の皮膚などは、初めは柔らかく変形させると急激に硬くなり突然の破壊を防いでいる。)を示し、人工の生体内材料としてあまり再現された例がない物性の発現に成功している。またPMEA が本来持つ抗血栓性をも併せ持つことがわかり、血液適合性の観点からも生体内材料としての有用性を示した(Fig. 1^[2])。ただし、人工臓器として応用するためにはその力学物性発現メカニズムを解明する必要がある。

そこで本研究では、この生体軟組織に類似した伸長特性の発現メカニズムを解明し、実用に向けた作製手法の確立を目的とする。PMEA 高分子網目と SiO₂ 粒子との相互作用をそれぞれの各パラメーターごとに定量的に変化させることで得られた知見を基に物性制御の糸口を探り、狙った力学特性を発現させていく。

【実験】

PMEA-SiO₂ 複合エラストマーの調製

モノマー 2-methoxyethyl acrylate (MEA)、架橋剤 diethylene glycol diacrylate (DEGDA)、そして粒径 100 nm の SiO₂ 粒子を様々な体積分率で混合し、超音波ホモジナイザーにて分散 (2500 J cm⁻³) させた。続いて、光開始剤 diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide (TPO) を添加し攪拌した混合溶液を厚さ 1 mm のガラスセルに入れ、波長 365 nm の紫外線照射によって複合エラストマーを得た。

一軸伸長試験

得られたエラストマーをダンベル状に切り抜き、室温において 50 mm/min の伸長速度によって破断するまでの応力とひずみの関係を得た。ここでは、SiO₂ 粒子の体積分率、及び架橋密度を変化させることで、それぞれが伸長特性に与える影響を評価した。

原子間力顕微鏡 (AFM) によるエラストマー断面の弾性率マッピング

ウルトラミクロトームを用いて、-120°C で切り出された断面を AFM を用いて弾性率ごとにカラーマッピングをおこなった。ここでは、高分子複合材料において最も重要な補強作用を示す要因の一つである、高分子/SiO₂ 粒子界面におけるポリマー鎖のモルフォロジーを明らかにすることができると考えられる。

【結果・考察】

(a) PMEA-SiO₂ composite elastomer

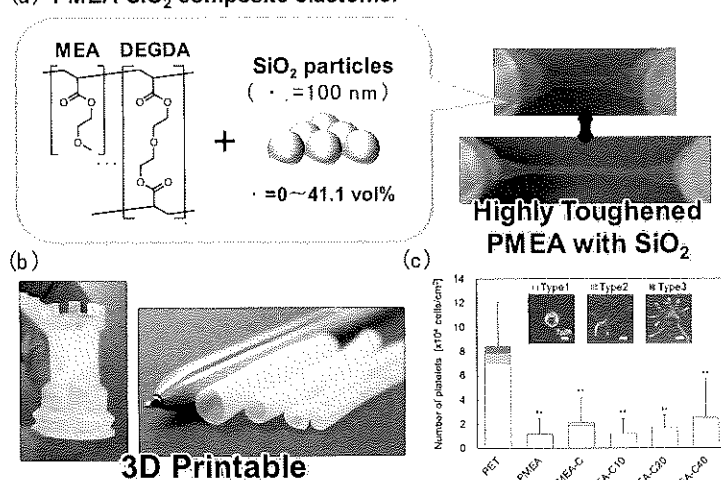


Fig. 1.^[2] (a) Schematic illustration of a tough composite elastomer composed of PMEA and SiO₂ particles. (b) 3D printing of the composite elastomer. (c) Platelet adhesion test with human blood of the composite elastomer to demonstrate the blood compatibility.

Fig. 2 は架橋密度を固定し (MEA/DEGDA=200)、様々な SiO₂ 粒子の添加量のもとで調製した複合エラストマーの一軸延伸によって得られた応力-ひずみ曲線である。まず、SiO₂ 粒子を含まない PMEA (C0) の初期弾性率および破壊エネルギーはそれぞれ 0.13 MPa および 0.23 MJ m⁻³ であり、軟質で脆い材質であった。ここに SiO₂ 粒子を添加していくと、その柔軟性を失うことなく破断応力および破断ひずみが大きく向上し、 $\phi=41.1$ vol%(C40)では、破壊エネルギーが C0 の約 40 倍を示した。また、SiO₂ 粒子の添加量を固定し (C40)、様々な架橋密度で調製した複合エラストマーで同様の試験を行ったところ、架橋密度が高くなるにつれてその応力の立ち上がり位置は低ひずみ側へとシフトした。これらのことから、エラストマーに高いひずみを加えた際に起こる応力の立ち上がりは、マトリクス中に存在する高分子鎖が伸び切り効果を発揮できるためであると考えられる。

続いて、PMEA-SiO₂ 複合エラストマーの断面について AFM により弾性率及び表面の凝着力マッピングをおこなった結果を説明する。ここで、SiO₂ 粒子付近の弾性率プロファイルでは、青い線で示した SiO₂ 粒子の存在する領域を表面における凝着力から推定した。弾性率において、硬い SiO₂ 粒子由来の弾性率の上昇は認められたものの、粒子表面において弾性率の上昇は確認されなかった。これは、高分子鎖が SiO₂ 粒子表面に凝集・吸着することなく、マトリクス中に均一に存在しているためと考えられる。

以上の結果より、本系における伸長特性の発現メカニズムは、SiO₂ 粒子によって、ひずみに伴う高分子鎖への応力の集中を和らげ、高分子鎖が伸び切ることができるためであると考察できる。今後は、SiO₂ 粒子との相互作用がより強く、PMEA と異なる形状の応力-ひずみ曲線を示す poly(2-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate)(PMEO2MA)^[3] との比較により詳細に議論する。

【参考文献】

- [1] S. Sheiko et al., *Science*, 2018, **359**, 1509.
 [2] F. Asai et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 46621.
 [3] F. Asai et al., *ACS Applied Nano Mater.*, 2021, **4**, 4140.

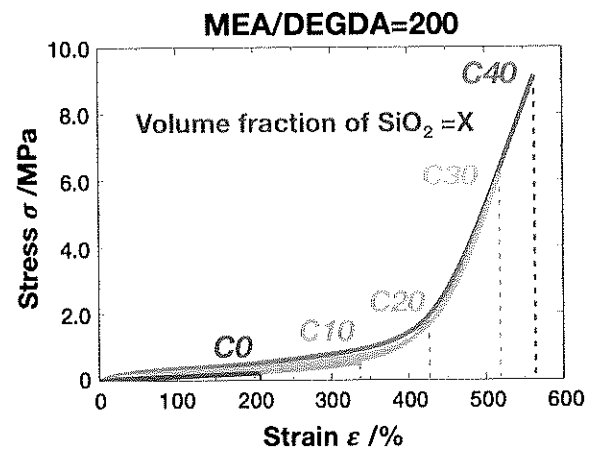


Fig. 2. Stress-strain curves of composite elastomers with various amounts of SiO₂ particles.

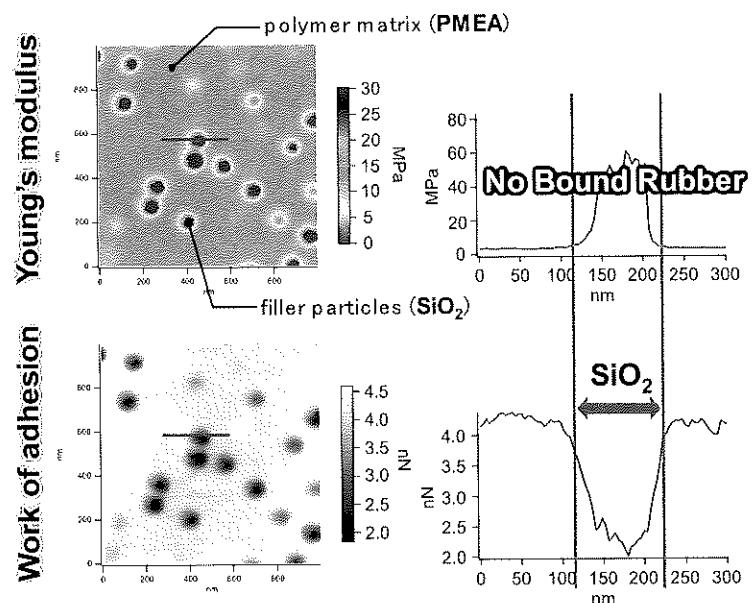


Fig. 3. Analysis of the interface layer near the SiO₂ particles by using AFM. The size of silica particles is estimated from the analysis of work of adhesion.