

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2016

課題番号：25708033

研究課題名(和文)高分子ゲルの力学物性に及ぼす不均一性の影響の解明

研究課題名(英文)Effect of structural heterogeneities on mechanical properties of polymer gels

研究代表者

酒井 崇匡 (Sakai, Takamasa)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70456151

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,700,000円

研究成果の概要(和文)：均一網目構造を有するTetra-PEGゲルに制御された不均一性を導入し、それらを独立に評価することを試みた。その結果、重なり合い濃度付近で作製されたTetra-PEGゲルは均一な網目構造を有しており、その弾性率はファントムモデルで、破壊エネルギーはLake-Thomasモデルで記述できることが示唆された。部分鎖長の不均一分布やダングリング鎖の影響は不均一性として大きくないのに対して、絡み合いやループの影響はモデル予測と実験値のずれとして検出されることが示唆された。以上の結果は、高分子網目の基礎物性を理解する上で重要な知見であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We introduced controlled heterogeneity in Tetra-PEG gel, which has homogeneous network structure, and attempted to evaluate them separately. As a result, it was suggested that the Tetra-PEG gels fabricated at the overlapping concentration have uniform network structures. Their elastic moduli obeyed the phantom model, and the fracture energy can be described by the Lake-Thomas model. It was suggested that the influence of the heterogeneous distribution of the sub-chain length and that of the dangling chain is not significant as the heterogeneity. On the other hand, the influences of the entanglement and the loop are detected as the deviation between the model prediction and the experimental values. These results may help understand the fundamental physical properties of polymer network.

研究分野：高分子科学

キーワード：高分子ゲル 構造不均一性 構造物性相関 Tetra-PEGゲル

### 1. 研究開始当初の背景

我々は新規な分子設計により高い均一性と力学特性を有する Tetra-PEG ゲルを開発し、2008年に発表した。Tetra-PEG ゲルは相互に結合可能な2種類の4分岐ポリマーの水溶液を混合することにより、生体に近い条件で容易に作製することができる(図1)。研究開始当初において、Tetra-PEG ゲルが高い均一性を有しており、それにより高い力学特性を実現していることを明らかにしていた。また、弾性率に関しては、ある条件下においてはこれまでに提案されているモデルと良い一致を示すことも明らかにしていた。

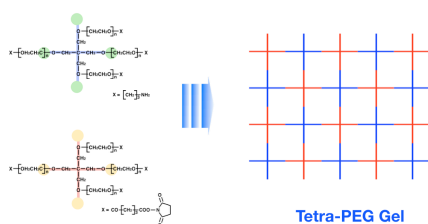


図1: Tetra-PEG ゲルの模式図

我々は、高分子エラストマー・ゲル材料における究極的な材料設計は「必要な物性を有する網目構造を設計し、その構造体を創製する」ことであると考えた。その材料設計は以下の3つの要素からなる。

- ① 設計した構造体を作製するための構造制御法
- ② 構造パラメータに直結する物性値を抽出するための実験方法
- ③ 物性値と構造パラメータを結びつけるモデル

例えば、弾性率であれば、①は高分子・架橋点濃度による制御、②は力学試験、③は Affine モデルもしくは Phantom モデルとなる。最も簡単な力学物性である弾性率においても、①については半定量的、③についてはモデルが定まらない状況である。よって、最大延伸率、破断強度、膨潤度などの構造パラメータの複合要素の強い物性に関しては、その設計はさらに困難なものになる。

これらの困難さはすべて、高分子網目の持つ複雑で不均一な網目構造に起因しており、不均一性は網目構造の持つ普遍的な特徴として広く知られている(①の破綻)。現状で

は、我々は作製条件やいかなる実験からも、不均一性を含む構造についての明確な情報について得ることはできない(②の破綻)。また、構造についての明確な情報がないために、物性と構造の詳細な関係を知ることができない(③の破綻)。このように、上記の3つの要素は複雑に絡み合っており、高分子網目の持つ不均一性のためにサイクルが破綻してしまう。この状況を打開するためには、明確に構造が規定された網目構造の物性と構造の詳細な関係を知ることが重要である。

### 2. 研究の目的

本課題では、Tetra-PEG ゲルをモデル系として、結合性不均一性の制御法の開発、力学特性に及ぼす構造パラメータの影響を明らかにする事を目的とした。具体的には、研究期間内に以下のことを明らかにすることとした。

- (1) 均一な Tetra-PEG ゲルの構造パラメータの力学物性に及ぼす影響の解明
- (2) 力学特性に及ぼすダングリング鎖の影響
- (3) 力学特性に及ぼす部分鎖の不均一分布の影響
- (4) 力学特性に及ぼすループの影響
- (5) 不均一性の制御による高機能性材料の創製

ここに挙げたダングリング鎖、ループ、網目鎖長の不均分布は、一般的な高分子網目構造に本質的に存在する結合性不均一性である(図2)。本課題では、これら各々を独立に網目構造中に導入する事により、各々が力学特性に及ぼす影響について明らかにする。

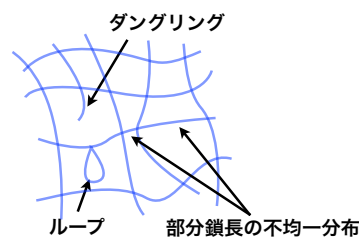


図2: 高分子ゲルの持つ結合不均一性

一般的な高分子ゲルは、様々な種類の不均一性を持つために、明確に構造が規定できず、単一のパラメータで構造を定義することが難しい。本申請の最終的な目的は、各々の不均一性が力学特性に与える影響について独立に評価し、一般的な高分子ゲルの物性と構

造を関係付ける方法論を明らかにすることである。

### 3. 研究の方法

本研究では、以下の5つの研究を並行して行った。

- (1) 均一な Tetra-PEG ゲルの構造パラメータの力学物性に及ぼす影響の解明
- (2) 力学特性に及ぼすダングリング鎖の影響
- (3) 力学特性に及ぼす部分鎖の不均一分布の影響
- (4) 力学特性に及ぼすループの影響

本申請の遂行における最も重要かつ困難な点は、①必要な構造パラメータを求める実験セットを見つけること②均一な系で構造パラメータと物性を関係付けるモデルを明らかにすること、③結合性不均一性を独立に制御することであった。我々は研究開始時点において、各々についてプレリミナリーな結果を得ていた。①については、引っ張り試験により得られる弾性率・最大延伸度、引き裂き試験より得られる破断エネルギーは各々に相関はあるものの、独立な重要なパラメータを含んでいることが明らかになりつつあった。②については、これまでよりも網目濃度や部分鎖の分子量の高い領域においては、弾性率を記述するモデルが phantom モデルから affine モデルへシフトすることが明らかになった。この結果は Flory による予測を世界で初めて裏付けるものである。一方で最大延伸度に関しては、これまでの理論では予測されなかった網目濃度依存性があることが明らかになった。③については、ダングリング、部分鎖の不均一分布の定量的な制御が可能になりつつあった。さらに測定方法として引き裂き試験を、サンプルとしてループを含む網目を加えることにより、包括的な理解を目的とした。

### 4. 研究成果

- (1) 均一な Tetra-PEG ゲルの構造パラメータの力学物性に及ぼす影響の解明

架橋点間重合度 ( $N$ )、高分子体積分率 ( $\phi$ ) の異なるサンプルを作製し、Tetra-PEG ゲルの弾性率の測定を行った結果、重なり合い濃度 ( $\phi^*$ ) 付近では、ファントムモデルにより弾性率が予測されるものの、さらなる高濃度領域では、ファントムモデルの予測値よりも高く、アフィンモデルに近い弾性率が得られたため、網目の絡み合いが形成されていることが示唆された。 $\phi^*$  付近の領域では、引き裂き試験から得られた破壊エネルギー ( $T_0$ ) も Lake-Thomas モデルの予測値と一致したために、やはり均一な構造が形成されていることが示唆された。一方で、 $\phi^*$  以上の濃度領域では、モデルよりも高い  $T_0$  が得られ、絡み合いの存在がやはり示唆された。この結果より、 $\phi^*$  付近の領域では、均一構造に近い構造が得られていることが示唆された。さらに、絡み

合いが存在すると予想される  $\phi^*$  以上の濃度領域で、延伸試験を行ったところ、延伸性が増大した。従来の理論によると、絡み合いが存在する場合には、延伸性が低下することが予想される。この結果は、この濃度領域において形成される絡み合いが、濃厚領域において形成されるものとは質的に異なる事を示唆している。

- (2) 力学特性に及ぼすダングリング鎖の影響

ダングリング鎖の影響について調べるために、Tetra-PEG ゲルの形成反応の反応率を意図的に低下させ、作製されたゲルに対して、実験を行った。ファントムモデルにおいて、弾性率は、網目内における独立な環の密度であるサイクルランク ( $\xi$ ) に比例するとされる。ダングリング鎖の増加がサイクルランクに与える影響は、樹状構造理論により予測される。様々な濃度領域において、弾性率に対するダングリング鎖の影響について調べたところ、その影響は樹状構造理論を用いて予測することが示唆された。また、濃度の変化によりファントムモデルの予測から外れるものの、弾性率は  $\xi$  に比例することが明らかになった。この結果より、弾性率の起源が網目内における独立な環の変形に由来することが示唆された。さらに、 $T_0$  についても調べてみたところ、ダングリング鎖の影響はやはり樹状構造理論により予測可能であり、結果としてダングリング鎖の影響を考慮した Lake-Thomas モデルで予測されることが明らかになった。

- (3) 力学特性に及ぼす部分鎖の不均一分布の影響

部分鎖長に不均一性を持つ Tetra-PEG ゲルを作製し、弾性率、破壊エネルギーに与える影響について調べた。その結果、長さにして4倍程度の部分鎖長の不均一分布自体は、力学特性に影響を及ぼさないことが明らかになった。すなわち、不均一な部分鎖長の数平均重合度を用いることにより、すべての物性が均一なモデルと同様のモデルで予測可能であった。この結果は、ある程度の部分鎖長の不均一分布は、不均一性として考える必要が無いことを示唆しており、過度に厳密な分子量分布の制御を行わなくとも、ある程度予測性の高い網目構造を作製することができることを示唆している。

- (4) 力学特性に及ぼすループの影響

(1) の低濃度領域において、結合率は変化しないものの、弾性率が低下する現象が観察された。この結果は、結合率が一定であっても結合の仕方によって弾性率が低下することを示唆している。 $\phi^*$  以下の低濃度領域においては、プレポリマーにとって結合可能なプレポリマーの数は十分でないために、同じプレポリマー同士で複数の結合 (ループ) を形成する可能性が高い。よって、この弾性率

の減少はループ形成に依ることが示唆された。一方で、同一のサンプルに対して破壊エネルギーを評価したところ、弾性率とは異なり、Lake-Thomas モデルを用いて正しく予測することが可能であった。この弾性率と破壊エネルギーの齟齬は、お互いが想定している分子描像の違いに起因していると考えられた。すなわち、弾性率を測定するような微小変形領域においては、延伸に必要なエネルギーが小さく、結合の仕方が重要である。一方で、破壊エネルギーを測定するような大変形領域においては、延伸に必要なエネルギーが大きいため、結合の仕方に依らず、網目は十分に引き延ばされる。この結果から、弾性率と破壊エネルギーの両者を比較することにより、ループ構造の有無についての情報を得ることができることが期待される。

#### まとめ

本研究では、弾性率、破壊エネルギー、最大延伸倍率を用いることで、ゲルの持つ不均一性を独立に評価することを試みた。その結果、以下の結果が強く示唆された。

- $\phi^*$ 付近で作製された Tetra-PEG ゲルは均一な網目構造を有している。
- 均一な網目構造の弾性率はファントムモデルで、破壊エネルギーは Lake-Thomas モデルで記述できる。
- ダングリング鎖の影響は、樹状構造理論により予測される。
- 絡み合いの影響は、弾性率や破壊エネルギーの上記モデルからの増分として検出される。
- ループの影響は、弾性率と破壊エネルギーの差分として定量的に検出される。

以上の結果は、高分子網目の基礎物性を理解する上で重要な知見であると考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(査読有 計 21 件)

1. K. Hayashi, F. Okamoto, S. Hoshi, T. Katashima, DC. Zujur, X. Li, M. Shibayama, EP. Gilbert, U. Chung, S. Ohba, T. Oshika, T. Sakai, “Fast-forming hydrogel with ultralow polymeric content as an artificial vitreous body” *Nat. Biomed. Eng.*, 1, 0044 (2017) doi: 10.1038/s41551-017-0044 (査読有)
2. H. Kamata, K. Kushihiro, M. Takai, U. Chung, T. Sakai, “‘Non-osmotic’ hydrogels: a rational strategy for safely degradable hydrogels” *Angewandte Chemie International Edition*, 55, 9282-9288 (2016) DOI: 10.1002/anie.201602610 (査読有)
3. T. Sakai, T. Katashima, T. Matsushita, U. Chung, “Sol-gel transition behavior near critical concentration and connectivity”, *Polymer Journal*, 48, 629-634 (2016) doi:10.1038/pj.2015.124 (査読有)
4. K. Nishi, H. Noguchi, T. Sakai, M. Shibayama, “Rubber elasticity for percolation network consisting of Gaussian chains”, *The Journal of Chemical Physics*, 143, 184905 (2015) doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4935395> (査読有)
5. S. Kondo, T. Hiroi, YS. Han, TH. Kim, M. Shibayama, U. Chung, T. Sakai, “Reliable hydrogel with mechanical ‘fuse-link’ in an aqueous environment”, *Advanced Materials*, 27, 7407-7411 (2015) DOI: 10.1002/adma.201503130 (査読有)
6. K. Khairulina, X. Li, K. Nishi, M. Shibayama, U. Chung, T. Sakai, “Electrophoretic mobility of semi-flexible double-stranded DNA in defect-controlled polymer networks: mechanism investigation and role of structural parameters”, *Journal of Chemical Physics*, 143, 234904 (2015) doi: (査読有) <http://dx.doi.org/10.1063/1.4922367>
7. T. Katashima, K. Urayama, U. Chung, T. Sakai, “Probing the cross-effect of strains in non-linear elasticity of nearly regular polymer networks by pure shear deformation”, *Journal of Chemical Physics*, 142, 174908 (2015) doi: 10.1063/1.4919653 (査読有)
8. X. Li, S. Kondo, U. Chung, T. Sakai “Degradation behavior of polymer gels caused by nonspecific cleavages of network strands” *Chemistry of Materials*, 26, 5352-5357(2014) DOI: 10.1021/cm502480f (査読有)
9. X. Li, K. Khairulina, U. Chung, and T. Sakai “Electrophoretic mobility of double stranded DNA in polymer solutions and gels with tuned structures”, *Macromolecules*, 47, 3582-3586 (2014) DOI: 10.1021/ma500661r (査読有)
10. K. Nishi, K. Fujii, Y. Katsumoto, T. Sakai, M. Shibayama “Kinetic aspect on gelation mechanism of Tetra-PEG gel”, *Macromolecules*, 47, 3274-3281 (2014) DOI: 10.1021/ma500662j (査読有)
11. T. Katashima, M. Asai, K. Urayama, U. Chung, T. Sakai “Mechanical properties of tetra-PEG gels with supercoiled network structure”, *The Journal of Chemical Physics*, 140, 074902 (2014) doi: 10.1063/1.4863917

- (査読有)
12. H. Kamata, Y. Akagi, Y. Kariya-Kayasuga, U. Chung and T. Sakai “Non-swelling Hydrogel Without Mechanical Hysteresis”, *Science*, 343, 873-875 (2014) DOI: 10.1126/science.1247811 (査読有)
  13. K. Nishi, H. Asai, K. Fujii, Y. Han, T. Kim, T. Sakai and M. Shibayama “Small-angle neutron scattering study on defect-controlled polymer networks”, *Macromolecules*, 47, 1801-1809 (2014) DOI: 10.1021/ma402590n (査読有)
  14. T. Sakai, Y. Akagi, S. Kondo, and U. Chung “Experimental verification of fracture mechanism for polymer gels with controlled network structure”, *Soft Matter*, 10, 6658-6665 (2014) DOI: 10.1039/C4SM00709C (査読有)
  15. S. Kondo, U. Chung, and T. Sakai “Effect of prepolymer architecture on the network structure formed by AB-type crosslink-coupling” *Polymer Journal*, 46, 14-20 (2014) doi:10.1038/pj.2013.65 (査読有)
  16. X. Li, K. Khairulina, U. Chung, and T. Sakai “Migration behavior of rod-like dsDNA under electric field in homogeneous polymer networks” *Macromolecules*, 46, 8657-8663 (2013) DOI: 10.1021/ma401827g (査読有)
  17. Y. Akagi, H. Sakurai, JP. Gong, U. Chung, and T. Sakai “Fracture energy of polymer gels with controlled network structures” *Journal of Chemical Physics*, 139, 144905 (2013) doi: http://dx.doi.org/10.1063/1.4823834 (査読有)
  18. S. Kondo, H. Sakurai, U. Chung, and T. Sakai “Mechanical properties of polymer gels with bimodal distribution in strand length” *Macromolecules*, 46, 7027-7033 (2013) DOI: 10.1021/ma401533z (査読有)
  19. H. Kamata, U. Chung, and T. Sakai “Shrinking kinetics of polymer gels with alternating amphiphilic/hydrophilic prepolymer units” *Macromolecules*, 46, 4114-4119 (2013) DOI: 10.1021/ma400677z (査読有)
  20. Y. Akagi, T. Katashima, H. Sakurai, U. Chung, T. Sakai “Ultimate elongation of polymer gels with controlled network structure” *RSC Advances*, 3, 13251-13258 (2013) DOI: 10.1039/C3RA41580E (査読有)
  21. Y. Akagi, JP. Gong, U. Chung and T.

Sakai “Transition between phantom and affine network model observed in polymer network with controlled network structure” *Macromolecules*, 46, 1035-1040 (2013) DOI: 10.1021/ma302270a (査読有)

[学会発表] (計 30 件)

1. 酒井崇匡、ゲル化臨界クラスターを基盤としたゲルシステムの創製、日本化学会、2017年3月16日、慶応大学日吉キャンパス (東京都)
2. Takamasa Sakai、Instantly formative hydrogels with super-low polymeric component、2017年3月8日、日本大学津田沼キャンパス (千葉県)
3. 酒井崇匡、医用応用を目指したハイドロゲルの基礎研究、2017年1月23日、東京工業大学蔵前会館 (東京都)
4. Takamasa Sakai、Effects of polymer network connectivity and concentration on mechanical properties of polymer gel、2016年8月12日、京都大学宇治キャンパス (京都府)
5. 酒井崇匡、インジェクタブルゲルで安全なソフトハイドロゲルの創製、2016年6月10日、タワーホール船堀 (東京都)
6. Takamasa Sakai、Polymer gels formed from critical gelation clusters、2015年12月15日、Honolulu (USA)
7. Takamasa Sakai、Hydrogels with reliable deformation region in an aqueous environment、2015年12月1日、Boston (USA)
8. Takamasa Sakai、Control over degradation behavior of hydrogels、Japan Korea Joint Symposium、2015年10月30日、北九州国際会議場 (福岡県)
9. Takamasa Sakai、Mechanical properties of polymer gels with controlled network structure、IPC2014、2014年12月5日、筑波国際会議場 (茨城県)
10. Takamasa Sakai、Correlation between

mechanical properties and structure in polymer gels with controlled network structure、ICRIS'14、2014年3月10-12日、京都大学宇治キャンパス（京都府）

11. Takamasa Sakai, “Correlation between mechanical properties and structure in polymer gels with controlled network structure” 2013 Material Research Society Fall Meeting & Exhibit、2013年12月1-6日、Boston (USA)
12. 酒井崇匡、構造を精密制御した高分子ゲルの力学特性の解析、ポリマーフロンティア 212013年4月12日、東京工業大学蔵前会館（東京都）

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

- 出願状況（計0件）
- 取得状況（計0件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tetrapod.t.u-tokyo.ac.jp/sakai-tei/TetraNet/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

酒井 崇匡 (SAKAI, Takamasa)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：70456151