

研究終了報告書

「未踏高分子材料群「極限伸長網目」の学理構築」

研究期間:2020年11月～2024年3月

研究者:中島 祐

1. 研究のねらい

本研究では、極度に伸長した高分子鎖が網目構造を形成した材料「極限伸長網目」を世界で初めて系統的に合成し、その特異な力学的性質を解明し、新奇力学機能を有する材料系としてその学理を構築することを狙った。

ゴム様高分子材料(ゲル・エラストマー)は、高い運動性を有する高分子鎖が3次元網目構造を形成した、特異な柔軟性を有する材料である。一般的なゴム様高分子材料は、その高分子網目鎖がコイル状に縮んでいる。これは、コイル状態が高分子鎖にとって自由エネルギー的に最安定だからである。その結果、一般のゴム様高分子材料は、コイル状の高分子の力学特性を反映した柔軟性・大変形性を示す。一方で高分子鎖は、伸び切った形態を取ることも構造的には可能である。従って、伸長した高分子鎖が網目構造を成したゴム様材料「極限伸長網目」も原理的には存在可能である。伸長した高分子鎖はコイル鎖とは異なった物理化学的特性(例えば剛直性)を示すため、極限伸長網目は、一般的なゲル・エラストマーとは大きく異なった力学物性や機能を示すと予想される。しかし、極限伸長状態は高分子鎖にとって自由エネルギー的に大変不利であるため、極限伸長網目の安定的な実現は極めて困難であり、これまで系統的な研究は行われてこなかった。一方で私は、長年にわたって高分子ゲルを研究する中で、ゲルの網目構造・力学特性を自在に制御する技術確立しつつある。これら技術を駆使することで、極限伸長網目を安定的に合成することが出来るのではないかと考えた。

そこで本研究では、未踏の高分子材料群「極限伸長網目」の学理を構築し、新たな力学的・機能的特徴を持つ高分子材料として社会に提案することを目的とした。具体的には、まず自由エネルギー的に困難である極限伸長網目の汎用的な作成法、および本作成法の原理を説明する理論モデルの構築を目指した。次いで極限伸長網目という材料群を特徴づける構造的・力学的な性質を多様な測定で理解し、一般的なゲル・エラストマーとの類似点・相違点を見出し、極限伸長網目の他材料からの差別化を目指した。またそれら力学的性質を統一的に説明する力学モデルの構築も試みた。最後に、極限伸長網目の構造・力学的特徴に由来する新奇力学機能、特に変形に基づく化学反応促進効果を見出し、将来の産業的応用展開への道筋の開拓を試みた。

2. 研究成果

(1) 概要

極限伸長網目の構築: コイル状高分子網目の内部に多量の直鎖高分子を導入することにより、直鎖高分子由来の浸透圧によって高分子網目をその構造的伸長限界まで膨潤させ、安定に極限伸長状態を形成させることに成功した。一般にゲルの平衡膨潤率は、その浸透圧と

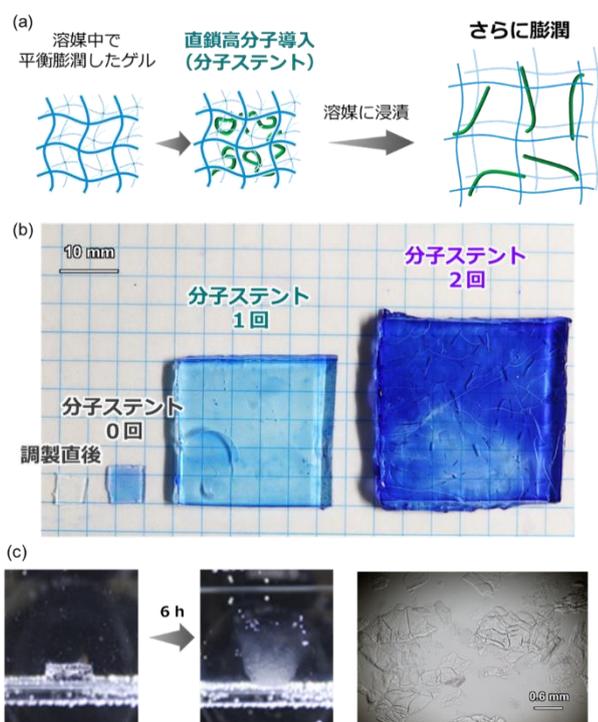
弾性圧の釣り合いで決まるとされている。本研究では浸透圧・弾性圧の実測により、極限伸長状態であっても本理論が成り立つことを見出した。

極限伸長網目の理解：一般的なコイル状高分子網目は、柔軟性・応力の正の温度依存性を示す。これは、網目鎖変形時の配座エントロピー変化に由来するエントロピー弾性に基づく特性である、一方で極限伸長網目は、コイル状網目と比較して単位高分子密度あたりのヤング率が 1000 倍以上という剛直な材料であることが見いだされた。さらに、その変形時の応力の温度依存性は極めて小さかった。これら特徴は、極限伸長網目の変形時の力学特性は網目鎖を構成する化学結合の伸長・変角に由来するエネルギー弾性に基づくことを強く示唆するものである。さらに興味深い現象として、一般的なゲルは良溶媒中で伸長するとさらに膨潤するが、極限伸長網目ゲルは伸長すると脱膨潤することが見いだされた。力学モデルを用いた解析により、本現象は、極限伸長した網目鎖の剛直性に由来することが示唆された。

極限伸長網目の機能：極限伸長網目を変形させると、鎖内の化学結合の変形により、当該結合に大きな力学的エネルギーが加わる。このことを利用し、極限伸長網目を変形させることによる網目内化学反応の促進を実現した。例えばジスルフィド結合を架橋点とする極限伸長網目ゲル内に競合チオールを含浸させて応力緩和試験を行ったところ、チオール=ジスルフィド交換反応が促進されて結合の分解が進むことが明らかとなった。これらの結果により、高分子網目の極限伸長によって、当該網目が係る化学反応の速度を制御出来ることが分かった。

(2) 詳細

極限伸長網目の構築：極限伸長網目は自由エネルギー的に極めて不利であるため、その安定的な構築は困難である。私は過去の研究において、極限伸長網目を実現し得る1つの方法として、ゲルに高浸透圧成分(分子ステント、例えば直鎖高分子電解質)を導入し、浸透圧によってゲルを膨潤させ、その網目鎖を伸長させる「引き伸ばし法」を提案している。分子ステントを繰り返し導入すれば、原理上、ゲルを任意の状態まで膨潤させることが可能である。本研究では、本法を用いて極限伸長網目が本当に合成出来ること、また分子ステントの導入量とゲルの膨潤率・弾性率との関係を定量的に解析することを示した。



まず私は、ゲルに対する分子ステント導入を繰り返し、構造的伸長限界を超えてその網目鎖を伸長させ、ゲルを崩壊させる実験を行った。本実験の最大の目的は、ゲルの極限膨潤状態を、その膨潤による網目鎖の破壊が起こる手前の状態として実験的に定義することである。

基材となる高分子網目として、まずは網目鎖の分子量分布が小さい Tetra-PEG ゲルを採用した。本ゲルに対して直鎖高分子(分子ステント)を繰り返し導入した後、純水に浸漬させた。結果、ゲルの膨潤率は分子ステントを導入するごとに増大した(図 1(a))。さらに、分子ステントを 3 回加えると、ゲル網目がその変形限界を超えて膨潤することにより完全に崩壊し、sub mm サイズの微粒子ゲルに崩壊した(図 1(b))。網目鎖の崩壊が起こらないゲルの最大膨潤率は 7.2 であったことから、用いた Tetra-PEG 網目鎖の最大伸長率は 7.2 以上と見積もられた。この値は、Tetra-PEG 網目鎖の理論的最大変形率である 9.1 とよく整合していた。

次に、不均一なランダム架橋ゲルを基材として同様の実験を行った。結果、分子ステントを 2 回導入したゲルを水に浸漬した際、ゲルに大量のヒビが生じた一方、ゲルのマクロな形状は保たれていた。この過膨潤に伴う崩壊挙動の違いは、ゲル網目の構造均一性に由来すると思われる。ランダム架橋ゲルでは内部の高分子の最大伸長率に分布があるため、膨潤にともない、網目の弱い部分だけが先に破壊され、結果としてゲルに大量のヒビが生じる。一方で Tetra-PEG ゲルでは、鎖の長さがほぼ均一であるため、過膨潤させた際に網目がほぼ均等に破壊されてゲルがフラグメント状に崩壊したものと考えられる。

図 1 (a) 直鎖高分子の導入によりゲルの膨潤率を増大させる分子ステント法。(b) 分子ステント導入ごとに Tetra-PEG ゲルの水中での平衡膨潤率が增大する様子。(c) ゲルの過膨潤による分解挙動

分子ステント導入量とゲルの膨潤挙動との関係を定量的に明らかにすることも試みた。

Tetra-PEG ゲルに様々な濃度の直鎖高分子電解質(分子ステント)を導入した後、多様な濃度の塩化ナトリウム水溶液に浸漬させて平衡膨潤させた。ゲルの平衡膨潤率は、その浸透圧と網目鎖の弾性圧とが釣り合った点であるとされる。直鎖高分子電解質を用いた分子ステント法を用いた場合、ゲル中の高分子体積分率が十分小さければ(=ゲル膨潤度が十分大きければ)、浸透圧の由来はゲル内外の遊離イオンの活量差に基づくイオン浸透圧のみと考えると良い。ゲルの弾性圧を押し込み試験で、イオン浸透圧を微小電極法により測定して比較したところ、膨潤度が十分高い場合に両者が釣り合っていることが実験的に確認された。また Manning の対イオン凝縮理論の適用により、ゲル内の分子ステント濃度と外液の塩濃度が決定されれば、理論的に計算されたゲルのイオン浸透圧が、実験的に求めたそれと一致することも分かった。これらの知見は、引き伸ばし法で極限伸長網目を構築する際の基盤となる (Nakajima *et al.*, Gels, 2021)。

極限伸長網目の理解: 極限伸長網目は、そのナノ構造である極限伸長鎖に由来して、特異な力学的性質を示した。

最初に、極限伸長網目の弾性の起源を追求した。材料の(等積過程における)弾性は、変形に伴う内部エネルギー変化に由来するエネルギー弾性と、エントロピー変化に由来するエントロピー弾性に分けられる。両弾性の寄与は、準静的等積変形における応力の温度依存性を調べることで分離出来る。

そこで私は、極限伸長網目ゲルの超低速(=準静的)一軸伸長試験を、様々な温度で、水で飽和したパラフィンオイル内で行った。試験中の体積変化は2%未満であり、近似的に等積過程を実現した。試験データを解析した結果、コイル状ゲルでは高分子物理の定説に従い、常にエントロピー弾性が主体であった(図 2 左)。一方で大きく変形した極限伸長網目ゲルでは定説とは異なり、エネルギー弾性が主体であった(図 2 右)。これは、極限伸長網目における弾性の由来が、高分子鎖内化学結合の伸長・変角であるためと考えられる。

次に、極限伸長網目ゲルの力学状態と膨潤度の関係(ここでは力学-膨潤カップリングと呼称)に注目した。一般に、ゲルの力学状態を変化させると、その平衡膨潤度が変化する。逆に

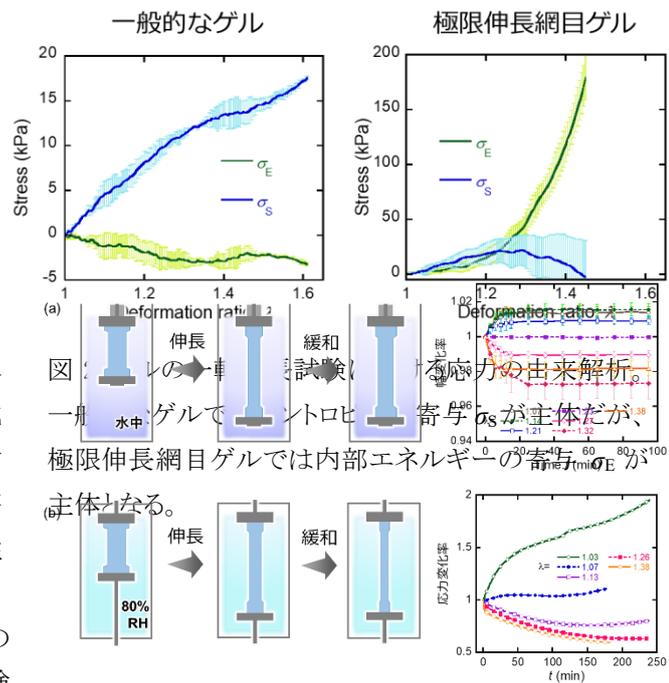


図 3 (a) 極限伸長網目ゲルの水中における伸長誘起幅(膨潤率)変化。(b) 同ゲルの乾燥誘起応力変化。どちらの実験でも、大きく伸長させることで挙動が反転する。

ゲルの膨潤度を変化させると、その力学状態が変化する。コイル状ゲルと極限伸長網目ゲルではこれら膨潤と力学の関係が全く異なるのではないかと考えられた。

極限伸長網目ゲルを、水中で様々な変形率 λ まで延伸して保持し、幅の変化を観察した。 $\lambda < 1.23$ の低伸長域では幅の増加が見られた(図 3(a))。これは、ゲルの延伸によって膨潤が誘起されたものであり、コイル状ゲルで常に見られる現象である。一方で $\lambda > 1.23$ の高伸長域では幅の減少(脱膨潤)が観察された。この伸長誘起”脱膨潤”は、一般的なゲルとは真逆の挙動である。次に極限伸長網目ゲルを相対湿度 80%環境中で様々な変形率 λ まで延伸・保持した際の、幅変化率と荷重変化率との関係を調べた。低伸長域では幅の減少(乾燥)に伴う荷重の増加が見られた一方、高伸長域では幅の減少に伴って荷重が減少した(図 3(b))。このように、極限伸長網目ゲルでは力学-膨潤カップリングの反転が見られた。これは世界で初めての実験的発見である。これらの現象は、極限伸長鎖がもたらす極めて大きな非線形弾性によって説明出来る。極限伸長状態を考慮した力学モデルに基づく理論的解析により、ゲルの弾性に対する非線形項の寄与が十分大きければ、カップリングの逆転が起こることを示すことが出来た(Imaoka and Nakajima *et al.*, *Sciences Advances*, 2023)。

極限伸長網目の機能：分子に加えられた力学的エネルギーは、ある種の化学反応の活性化エネルギーを低下させ、その進行を加速させる。本研究では、力誘起反応を起こす官能基（メカノフォア）を組み込んだ極限伸長網目を変形させると、内部のナノスケール高分子鎖に力学的なエネルギーが加わる（具体的には、化学結合の伸長・変角が生じる）ことで、メカノフォアがかかわる化学反応が加速されることを見出した。力で誘起されるモデル化学反応として、チオール=ジスルフィド交換反応を採用した。ジスルフィド結合を架橋点とするコイル状ゲルまたは極限伸長網目ゲルを合成し、内部に競合チオールを含浸させた。これらのゲルに対してオイル中（乾燥防止のため）で引張応力緩和試験を行った。結果、コイル状ゲルでは応力緩和が確認出来なかった一方、極限伸長網目ゲルでは顕著な遅い応力緩和が見られた（図 4）。これは、網目に加わった力によって網目鎖内のジスルフィド結合と競合チオールとの交換反応が促進され、前者の解離が進んだからだと推測された。様々な温度・伸長率にて上記の応力緩和試験を行い、片対数プロットの終端の傾きから緩和時間を得て、アレニウスプロットによって緩和の活性化エネルギーを見積もった。結果、緩和（交換反応）の活性化エネルギーは、網目鎖に加わる力の増加に伴って減少していた（図 4 右下）。これは、極限伸長網目ゲルの伸長によって網目鎖に加わった力学エネルギーが、化学結合の活性化エネルギーを低下させていることを示す有力な証拠である。

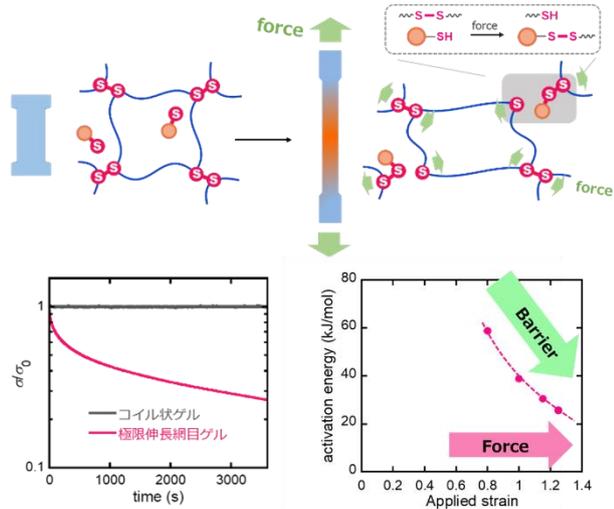


図 4 極限伸長網目の伸長によるモデル化学反応促進。伸長時に生じる応力緩和は、ゲル網目内部におけるジスルフィド結合の交換（分解）に由来する。

3. 今後の展開

極限伸長状態における力学を大雑把に理解した結果、次なる課題が見えてきた。その中でも最大の課題は、極限伸長状態における、不均一性効果の重要性である。一般的な高分子ゲル・ゴムの網目構造は極めて不均一であることが指摘されている。一方でこれら材料の力学モデルにおいて、構造不均一性は多くの場合無視されてきた。これは、不均一性の取り扱いの困難性もあるが、鎖が縮んだ状態においては網目構造の不均一性が力学的性質にあまり現れないからである。一方で鎖を引き伸ばした極限伸長状態では、例えば膨潤誘起分解現象が均一系・不均一系で大きく異なるなど、不均一性が力学特性に大きく影響することが見いだされた。これは網目鎖が伸ばされている場合、その不均一性が網目構造・力学構造に大きく影響するからである。従って、極限伸長網目の力学を理解するためには、網目の不均一性の効果を研究に取り入れることが極めて重要である。しかしこの点は（モデリングの困難さから）未達成である。これまで私は、取り扱いの容易さから解析的に解ける力学モデルのみを考えてきたが、不均一性を導入したモデルは解析的には解けず、現在の私には扱えないからである。今後はシミュレーション技術を習得し（または共同研究

者を見つけ)、不均一性を加えたモデルを取り扱えるようにしたい。

本研究で得られた知見を社会実装するには、極限伸長網目ならではの材料機能を世に示すことが必要となる。現在、力学的には「ほとんどが水で出来た、軟骨に匹敵する高弾性率材料」としての応用が可能と考えている。現在特許取得に動いており、人工軟骨・手術練習材料などを視野に入れ、3年以内に企業との共同研究を開始したい。また本研究で得られた力学誘起化学反応を起こす材料は、昨今の環境意識の高まりから低環境負荷材料としての需要が期待出来る。こちらは3年以内に最適な系を見出し、10年以内の実用化を見据えて動きたい。

4. 自己評価

・研究目的の達成状況

「極限伸長網目」は、いままで実験的な研究例がほぼ無い高分子網目材料であったので、極限伸長網目を実現した本研究は新しい高分子材料の世界を切り拓く「さきがけ」になったと考えている。本研究では極限伸長網目の特徴的現象として、温度依存性の反転、力学-膨潤カップリングの反転、化学反応促進などの特徴的現象などの特徴・機能を発見することに成功し、当初の研究目的を概ね達成したと言える。一方で他の研究者と比較し、自身の研究が力学研究の域にまで達していないことを痛感した。今まで私は、高分子網目の構造は分からないものとして構造解析から逃避してきたが、力学現象を正しく理解するためには、やはり可能な限りの構造解析が必要に感じられる。高分子網目は厳密な構造解析に不向きな系ではあるが、「必要な」構造解析には逃げずに取り組みたい。

・研究の進め方

個人型研究であるさきがけを進めるにあたり、私と学生数人(+年度によっては技術補佐員)とでチームを組み、教授からはほぼ独立して研究を行うことが出来た。従って、実施体制に問題は無かった。また頂いた研究費は効果的に執行出来たと考えており、例えば新規導入した蛍光分光光度計によって力学誘起分解反応を化学的に証明した。

・研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果

達成状況で述べたように、極限伸長網目が示す興味深い力学的機能が数多く発見された。今後は他材料との差別化を図り、学术界・社会に新材料として提案していくことを目指す。学术界においては、研究成果リストで示したように国内外の学会で招待講演を依頼されており、本材料の新規性が徐々に認知されていると考えている。社会・経済への波及効果について、今のところ直接の応用は見いだせていないが、今後の展開で述べたように応用のシーズとなり得る技術は見つかっている。これら技術を継続的に発展させ、応用を進めたい。

・その他

私のキャリアの上では、多様な分野の研究者からなる領域に参加したことで、金属・セラミックスなど「普通の」固体材料の考え方に触れられたことは大変有用であった。これら固体材料と高分子材料では、似た現象を扱っていながらも考え方・用語に相違点がある点が興味深い。両者の相互理解により、多様な力学現象の理解の深化・統一が可能であるように感じている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 8件

1. Tasuku Nakajima, Ken-ichi Hoshino, Honglei Guo, Takayuki Kurokawa, Jian Ping Gong, “Experimental verification of the balance between elastic pressure and ionic osmotic pressure of highly swollen charged gels”, <i>Gels</i> , 2021, 7(2), Art. No. 39
高分子網目に直鎖高分子電解質を導入すると、高分子電解質に由来する解離したカウンターイオンがもたらす大きな浸透圧がゲルを膨潤させ、極限伸長網目が効率よく得られる。本研究では、上記方法で得られた極限伸長網目において、その平衡状態でのカウンターイオン由来浸透圧を微小電極法で実測し、平衡状態におけるイオン浸透圧と弾性圧の釣り合いを確認した。これは上記の極限伸長網目調製手法の正当性を示す結果である。
2. Chika Imaoka, Tasuku Nakajima*, Tsutomu Indei, Masaya Iwata, Wei Hong, Alba Marcellan, Jian Ping Gong, “Inverse mechanical-swelling coupling of a highly deformed double-network gel”, <i>Science Advances</i> , 2023, 9, Art. No. eadp8351
一般的なゲルは、溶媒中で一軸伸長すると溶媒を吸って膨潤し、また一軸伸長状態で乾燥させると公称応力が増加する。これらの力学-膨潤カップリングはゲルの普遍的現象とされてきた。一方で極限伸長網目では、溶媒中で一軸伸長すると脱膨潤し、また一軸伸長状態で乾燥させると公称応力が減少した。極限伸長鎖の弾性を考慮したモデルにより、これらの特異な現象は極限伸長された高分子網目鎖の著しい硬化に基づくものと考察された。
3. Yong Zheng, Tasuku Nakajima*, Wei Cui, Chung-Yuen Hui, Jian Ping Gong*, “Swelling Effect on the Yielding, Elasticity, and Fracture of Double-Network Hydrogels with an Inhomogeneous First Network”, <i>Macromolecules</i> , 2023, 56(11), 3962-3972
均一網目ゲルの(構造的に許される)最大変形率は、当該ゲルを第1網目としたダブルネットワークゲルの膨潤率×降伏変形率で近似的に予測することが出来る。本研究では、不均一網目ゲルの膨潤率を様々に変化させてダブルネットワークゲルを合成し、その降伏変形率を求めた際、膨潤率×降伏変形率が一定値となることを見いだされた。本結果は、上記方法が不均一網目ゲルの最大変形率の予測にも有効であることを示唆している。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 0件(特許公開前のは件数にのみ含む)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

・主要な招待講演

中島祐, 「高分子網目を、その幾何学的限界まで変形させる」, 第72回高分子年次大会(2023年), 群馬県高崎市

Tasuku Nakajima, “Mechanics of Ultimately Deformed Polymer Gels”, MRM2023, Kyoto, Japan

Tasuku Nakajima, “Deformation of a polymer network to its structural limit”, 19th International Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers (DYFP2024), Kerkrade, Netherland

・主要な受賞

2021年4月 令和3年度科学技術分野の文部科学大臣表彰

2022年5月 2021年度日本レオロジー学会奨励賞