

結合欠陥を含む高分子網目の構造と力学特性の研究

物質系専攻 47-086027 杉村 亜寿美

指導教員：柴山 充弘（教授）

キーワード：高分子ゲル、網目構造、不均一性、力学特性

【緒言】

高分子ゲルは様々な要因に由来する不均一な構造を有している。構造不均一性はゲルの力学的強度を低下させる大きな原因となる。そのため、高分子ゲルの構造材料としての応用は少ない。近年、高強度ゲルが次々に発見された。2008年に報告された Tetra-PEG ゲルは分子量の等しい二種類の四官能性マクロモノマーのカップリングにより作製されるゲルである (Sakai, et al., *Macromolecules*, 2008, 41, 5379)。このゲルはこれまでのゲルにない非常に均一で絡み合いの少ない網目構造を有すると考えられている。その均一性のため Tetra-PEG ゲルは優れた力学強度を実現し、人工軟骨などへの応用が期待されている。

また、これまで高分子網目についてコンピュータシミュレーションを用いた研究が多くなされてきたが、いずれの場合においても不均一性を持つ高分子ゲルの大変形時の挙動を説明するモデルは扱われてこなかった。それは高強度ゲルが存在しなかったためであると思われる。しかし、近年の高分子ゲルの高強度化によりコンピュータシミュレーションの分野でもゲルの大変形という新しい視点に立った研究に興味を持たれるようになった。また、絡み合いの無いゲルの登場は高分子ゲルが一本鎖の力学でマクロな物性を記述できる対象となったことを意味する。

本研究では、不均一性を持つ高分子ゲル網目モデルを作成し、大変形時の力学挙動を予測することを目的とする。まず二次元三角格子モデルを例にとり、高分子の大変形時の挙動を表す一本鎖モデルから成る高分子網目モデルの基本について説明する。次に格子をダイヤモンド格子に拡張して Tetra-PEG ゲルの力学実験とシミュレーション結果を比較し、さらに構造不均一性と力学特性の関係について議論する。

【モデル】

一本の高分子鎖の伸びと力の関係は、みみず鎖モデル (Worm-Like-Chain:WLC) で記述される。

$$f_{WLC} = \frac{k_B T}{l_p} \left[\frac{l}{l_{MAX}} + \frac{1}{4} \left\{ \frac{1}{\left(1 - \frac{l}{l_{MAX}}\right)^2} - 1 \right\} \right]$$

ここで、 k_B 、 T はそれぞれボルツマン定数と絶対温度である。 l 、 l_{MAX} 、 l_p はそれぞれ鎖長、伸びきり鎖長、持続長である。格子点を間隔 l_0 で並べ近接格子点間を WLC で結ぶ確率を p として様々なボンド占有率 p を持つ網目を作成した。また、格子の端と端は周期境界条件で結んだ。これにより網目は体積を保ち弾性体として振る舞う。この網目モデルを用いて、結合欠陥を含む高分子網目を変形させたときの力学特性について調べた。

【構造最適化】

格子状に WLC を並べた初期網目では力の分布が偏っている。そこで、全体のエネルギーが小さくなるように格子点を動かし、網目の構造を最もエネルギー的に安定な状態へと変える必要がある。これを構造最適化と呼ぶ。変形に際しても歪みに伴って安定状態が変化していくので構造最適化を行いながら変形を進める。構造最適化を視覚的に理解するための例として、ボンド占有率 0.7 の三角格子の初期網目の構造最適化の様子を図 1 に示す。

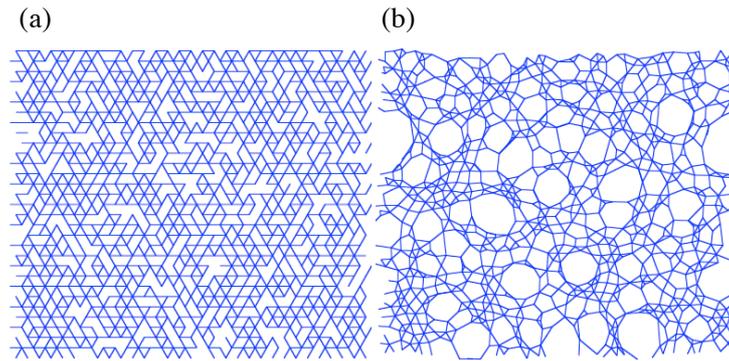


図.1 ボンド占有率0.7の三角格子 (a) 構造最適化前の初期網目(b) 構造最適化後

【モデル設定】

$k_B=1.38 \times 10^{-23}$ [J/K]、 $T=300$ [K]、 $l_{MAX}=40$ [nm]、 $l_p=1.1$ [nm]、 $l_0=5.6$ [nm]とした、持続長と伸びきり鎖長はマクロモノマー分子量 10[kDa]の Tetra-PEG ゲルと同程度に設定した。初期網目の架橋点間距離 l_0 は 6[wt%]で作製された Tetra-PEG ゲルが完全網目を形成していると想定して決めた。

【力学特性】

図 2 にダイヤモンド格子の力学特性について示す。(a)、(b)はそれぞれダイヤモンド格子に対して延伸試験、圧縮試験を行った際の応力-歪み曲線である。縦軸が応力、横軸が歪みを表している。変形前の網目の一周期の幅を L_0 [nm]とおき変形後の幅を λL_0 [nm]とおくと、歪みは延伸変形と圧縮変形に対してそれぞれ λ 、 $(1-\lambda) \times 100$ [%]と表される。

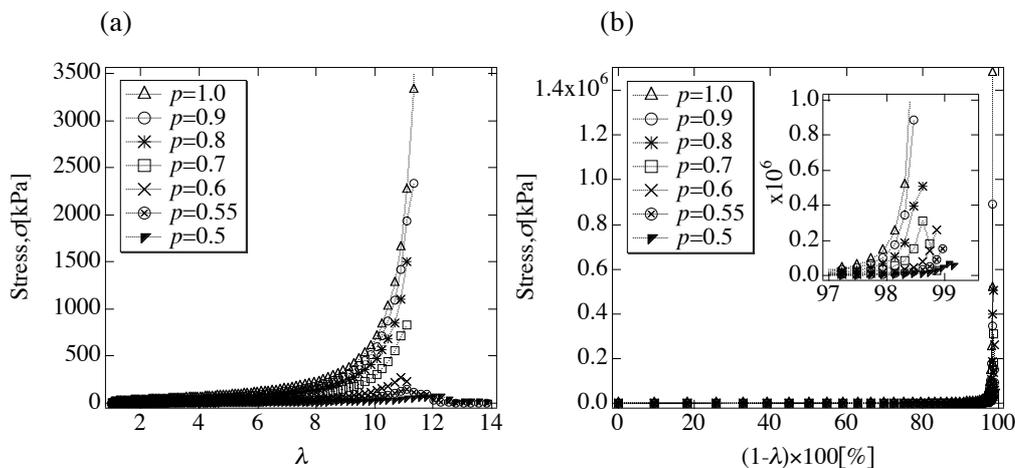


図.2 ダイヤモンド格子の応力-歪み曲線 (a)延伸試験 (b)圧縮試験

初期弾性率を計算してこのモデルと 10k-Tetra-PEG ゲルの初期弾性率を比較したものが図 3 である。(a)がシミュレーションによる初期弾性率のボンド占有率依存性で(b)が 10k-Tetra-PEG ゲルの初期弾性率のマクロモノマー仕込み濃度依存性である。シミュレーションモデルのボンド占有率 1.0 における初期弾性率が約 6[wt%]で作製されたゲルの持つ初期弾性率に非常に近い値をとることから、本研究のモデルは Tetra-PEG ゲルの力学挙動をよく表現するものであると考える。また、ボンド占有率の増加に伴い、パーコレーション閾値付近を除き初期弾性率が線形的に増加する結果となった。Tetra-PEG ゲルの初期弾性率もゲル化点付近を除きマクロモノマー濃度の増加に伴い線形的に増加する。ボンド占有率がマクロモノマー濃度に対応する数値として有効であることが示唆された。

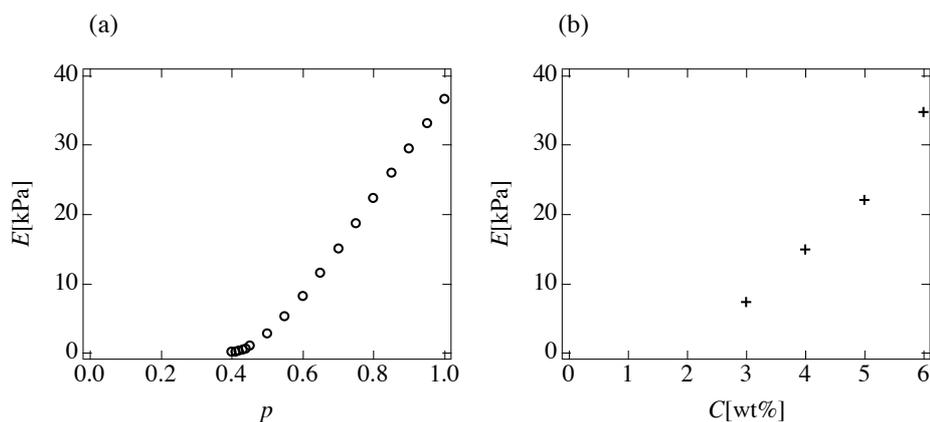


図.3 初期弾性率 (a)シミュレーション (b)10k-Tetra-PEGゲル

さらに詳しく調べるため、異なるボンド占有率で歪みに応じて変化する鎖長分布を調べた。例として図 4 にボンド占有率 0.9 の網目の延伸試験について示す。変形前($\lambda=1$)は初期網目の架橋点

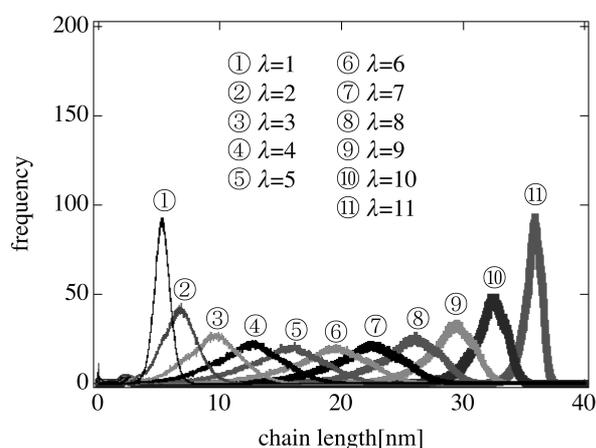


図.4 延伸変形に伴う鎖長分布の変遷($p=0.9$)

間距離 l_0 を中心としたピークが現れるが、延伸に伴いピーク位置が長い鎖長領域へ移動していく様子がわかる。延伸初期のピークに比べ中盤のものは滑らかになっており、網目サイズの不均一性が増していることが分かる。延伸変形終盤では再びピークが鋭くなっており、伸びきり鎖長に近づいたボンドよりも短いものが優先的に伸びることが分かる。このように様々な情報が鎖長分布から得られる。ボンド占有率を変化させた際の鎖長分布を比較することにより、不均一性を有するゲルの局所的構造が応力-歪み曲線にどのような影響を与えるかについて説明することが可能である。

【結論】

WLC を格子状に配置してボンドの占有率を変化させた網目モデルを用いたシミュレーションにより、不均一性を有する高分子ゲルの大変形時の挙動を表現することに成功した。ダイヤモンド格子型に作成したモデルが Tetra-PEG ゲルの変形挙動をよく再現したことから、このモデルが Tetra-PEG ゲルのモデルとして有用であることを確認した。さらに、実験では調べるのが困難な結合欠陥による局所的構造や不均一性が力学特性に与える影響について、高分子ゲル網目モデルのボンド占有率を変えたときの応力-歪み曲線や鎖長分布などから調べた。

【学会発表】

1. 第 58 回高分子討論会「ばねネットワークモデルを用いた高分子ゲルの弾性の研究」(2009.09.16-09.18, 熊本大学工学部黒髪キャンパス)
2. Gelsympo 2009「Computer Simulation on Mechanical Properties of Polymer Gels」(2009.12.02-12.04, Centenary Memorial Hall Kansai University)

他 7 件