

# 環動ゲルの伸長誘起結晶化 Strain-Induced Crystallization of Slide-Ring Gels

眞弓皓一、劉暢、河原聡平

東京大学 物性研究所 附属中性子科学研究施設

〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

Koichi MAYUMI, Chang LIU, Sohei KAWAHARA

The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo,

5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan

## 1 はじめに

高分子ゲルはこれまで食品や吸水剤などへの応用が主であったが、2000年代に入ってゴム並みの破壊靭性を有する高強度ゲルが開発されたことで、体内に埋め込む人工関節・靭帯などへの応用展開が期待されている。その場合、大きな荷重に耐えられるだけの強靭性に加えて、繰り返し印加される負荷に対して常に一定の力学応答を示す即時回復性も要求されるが、これまでは強靭性と即時回復性を同時に満たすことが困難であった。

我々は、伸長誘起結晶化を利用した新しい強靭化高分子ゲルを開発している [1]。高分子ゲルには、高分子鎖を環状分子からなる 8 の字の架橋点で連結した環動ゲルを用いた (図 1)。複数の環状分子を軸高分子が貫通したポリロタキサンの環状分子間を架橋すると、高分子鎖が環状分子からなる 8 の字架橋点によって連結した環動ゲルが得られる。環動ゲルの軸高分子にはポリエチレングリコール (PEG) を使い、環状分子であるシクロデキストリン (CD) を PEG 上に僅か 2%のみ導入した。その結果、優れた延伸性・強靭性を示すと同時に、延伸に伴うヒステリシスロスが小さく、繰り返し歪みに対してもロバストな力学応答を示した。延伸下における構造解析を X 線散乱測定によって行ったところ、大変形領域において広角 X 線散乱 (WAXS) パターンに回折スポットが観察され、伸長に誘起された PEG 鎖の結晶化が起こっていることが明らかとなった。この結晶構造は応力を解放することでただちに消失し、このような可逆な高次構造変化が、ヒステリシスの小ささ、つまり力学物性の回復性を生み出していると考えられる。

本研究では、環動ゲルにおける伸長誘起結晶の生成のキネティクスを明らかにすることを目的とした。環動ゲルに対して、伸長誘起結晶の生成・過程を時分割小角・広角 X 線散乱測定によって調べ、伸長誘起結晶の生成キネティクスを調べた。

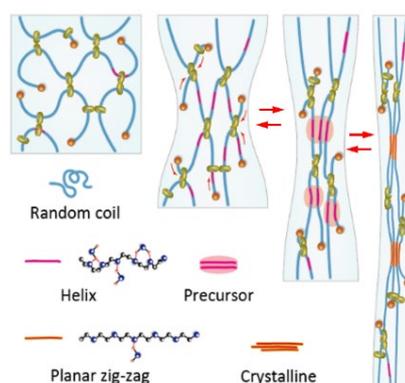


図 1 : 環動ゲルの伸長誘起結晶化

## 2 実験

環動ゲルは、ポリロタキサン (Polyrotaxane, PR) を 0.02 M 水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液に 50 wt%で溶解させ、さらに架橋剤ジビニルスルホン (DVS) を加えることで作製した。PR の軸高分子は分子量約 40,000 のポリエチレングリコール (PEG)、環状分子は $\alpha$ -シクロデキストリン ( $\alpha$ -CD) であり、PEG 上における CD の被覆率は僅か 2%であった。一軸伸長下での in-situ 広角 X 線散乱 (WAXS) 測定を KEK PF BL10C にて行なった。

## 3 結果および考察

環動ゲルを一軸延伸すると、大変形域においては WAXS パターンに回折スポットが観察され、軸分子である PEG の伸長誘起結晶化 (SIC) が起こっていることが分かった。結晶由来の回折ピークと PEG のアモルファスハローのピーク面積から結晶化度を算出した。一定歪み下における伸長誘起結晶の結晶化度の時間変化を図 2 に示す。伸長比を 12 から 20 まで段階的に変化させたところ、伸長比が大きいほど、結晶化度が高いことが分かった。また、伸長結晶の結晶化度は時間とともに増加するが、伸長結晶の形成速度は伸長比が大きいほど速くなる傾向が観察された。

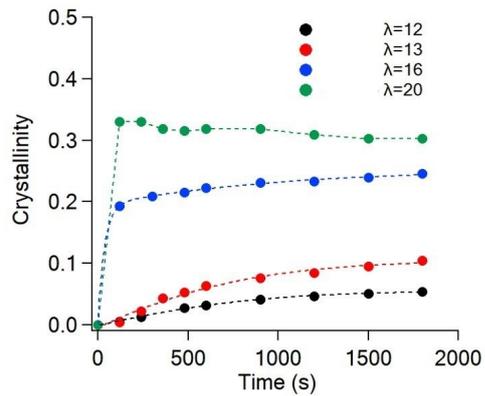


図 2 : 様々な伸張比 $\lambda$ における環動ゲルの結晶化度の時間変化。

#### 参考文献

- [1] C. Liu, N. Morimoto, L. Jiang, S. Kawahara, T. Noritomi, H. Yokoyama, K. Mayumi, K. Ito, *Science*, **372**, 1078 (2021).

#### 成果

1. 河原聡平, 第 71 回高分子学会年次大会 優秀ポスター賞, 2022/06/23.

\* kmayumi@issp.u-tokyo.ac.jp