

高分子ゲルの動的セグメントサイズと破壊挙動

国立研究開発法人理化学研究所 片島 拓弥

高分子ゲルは高分子が架橋反応により連結され三次元網目構造を形成し、溶媒を含んで膨潤した物質である。ゲルの構造や物性は生体軟組織に類似しているため、人工生体材料などの応用用途が期待され、研究が進められている。一般的に構造材料を設計する上で、変形が印加されたときどこで破壊が起こるかを定量的に予測することは非常に重要な課題である。しかし、これまでの高分子ゲルの力学研究では、架橋点と架橋点間の高分子鎖が伸び切った時点で破壊が起こると仮定され、定性的な議論は出来ているが、定量的な議論についてはまったくなされていなかった。

これは、従来の高分子ゲルにはダンダリング鎖や鎖の鎖長分布などの網目の不均一構造がランダムに導入されていたため、構造が不明確になり物性との相関が不明瞭になることが原因であった。また理論的な取り扱いをする際に、破壊現象は動的なプロセスにも関わらず、静的な構造情報をもとに従来の理論は構築されていたことも大きな問題であった。

これまで申請者らは、均一構造を有する高分子ゲル (Tetra-PEG ゲル) を用いることで、従来のモデルでは説明出来ない伸び切りの濃度依存性を実験的に発見した。

また動的な力学挙動を支配するパラメータとして、粘弾性測定と複屈折の同時測定から見積もられる、鎖の運動性を支配する動的セグメントを用いることにした。そこで高分子ゲルの構造パラメータを精密に制御した高分子ゲルを調整し、その一軸延伸測定と粘弾性・複屈折同時測定を行うことで、破断点と動的セグメントサイズの相関について評価した。

動的粘弾性・複屈折測定からは応力光学則の破れがわずかに見られ、修正応力光学則を用いることで、ゲル由来と溶媒由来の複素弾性率の寄与を分離することに成功した。得られたゲル由来のスペクトルの高周波数極限から粘弾性セグメントサイズを求めた。一方で、一軸延伸試験から破断点と測定濃度の関係を見積もった。破断点は濃度の増加に伴い増加したが、古典ゴム弾性理論に基づく Kuhn モデルではこの挙動を正確に記述出来なかった。Kuhn モデルは初期長がガウス鎖の末端間距離であり、破断時の長さが伸び切り鎖長であるバネとのアナロジーにより得られる。そこで、初期長が粘弾性セグメントで規定されるとして、モデルを修正したところ、破断点を定量的に予測することに成功した。この結果は、高分子ゲルにおいて破断挙動は動的セグメントが支配している可能性を示している。

今後は、均一なゲルのみならず、不均一なゲルにおける動的セグメントサイズと破壊挙動の関係を明らかにできれば、より一般的な知見を得られるものと考えられる。