

高強度ゲルの破壊プロセスにおける 粗視化分子動力学シミュレーション

○齋藤 圭祐¹、樋口 祐次¹、尾澤 伸樹²、久保 百司¹

¹ 東北大学金属材料研究所 (〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1)

² 東北大学大学院工学研究科 (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-703)

【緒言】

3次元の網目構造を持つ高分子ゲルは人体との高い適合性から人工関節や人工血管など生体利用が期待されている。しかし、ゲルの力学的強度の弱さから、高荷重下での利用は難しいとされてきた。近年、2種類の網目構造を組み合わせることで通常のゲルの40倍ほどの強度をもつ超高強度ダブルネットワークゲル(DNゲル)が開発され注目を浴びている[1]。2種類のゲルを配合させることで高強度を示すDNゲルは、高機能と高強度の2つの特性を併せ持つことが可能だと考えられており、生体材料やコーティング剤などへの応用の期待が高まっている。そのためには高強度メカニズムや破断プロセスの解明が必須であるが、未だ解明されていない。高分子の力学的特性は高分子鎖としての物性が重要であるが、高分子鎖のダイナミクスを実験で観察することは困難である。そこで本研究では粗視化分子動力学法を用いたシミュレーションによってDNゲルの高強度メカニズム、破断時のダイナミクスを分子スケールで解析した。

【方法】

本研究ではビーズ・スプリング模型を使用した粗視化分子動力学法を用いてDNゲルの破壊プロセスを解析した。使用したモデルはモノマーの数が100個からなる高分子鎖200本で形成されている。DNゲルは剛直で密に架橋したポリ2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(PAMPS)ゲルと柔軟で疎に架橋したポリアクリルアミド(PAAm)ゲルを配合することで作成される。そこで本研究ではDNゲルの疎と密のネットワークを内包するという特徴を表すために1つのゲルモデル内で堅さ、架橋密度を変えることで2種類のゲルを再現した。図1にDNゲルモデルを示す。作成したモデルについて2軸固定の1軸伸張を行った。単位長さを球の直径 σ 、単位エネルギーを $k_B T$ とし、ボルツマン定数を k_B 、温度を T とした。モデルの伸張方向の初期長さを L_0 、変形量を ΔL とし、ひずみ $\Delta L/L_0$ を計算した。

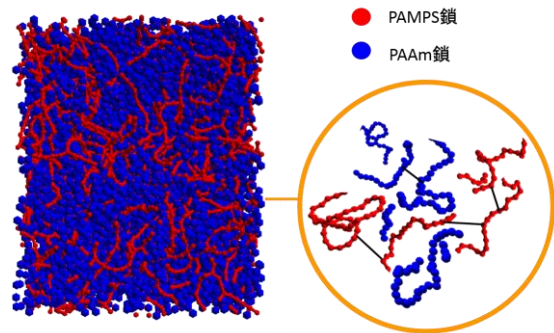


図1 DNゲル引っ張り計算モデル。

【結果】

図2に得られた応力ひずみ線図とPAMPS、PAAm別の切断数の推移を示す。ひずみが4.0までの間でPAMPSの切断と応力の立ち上がりが見られた。また、ひずみ4.0から5.0の領域ではPAMPSとPAAmが同時に切断され、応力が変化する領域が現れた。ひずみが5.0から12.0ではPAMPSの切断が現れなくなりPAAmのみの切断と応力が一定の値で推移する領域が現れた。それぞれ3つの領域でのDNゲルのスナップショットを図3に示す。DNゲルの変形が始まり、ひずみが2.0の図3(a)では剛直なPAMPS鎖が伸張され、切断が始まっている。さらに変形が進みPAMPS鎖の切断数が増加し

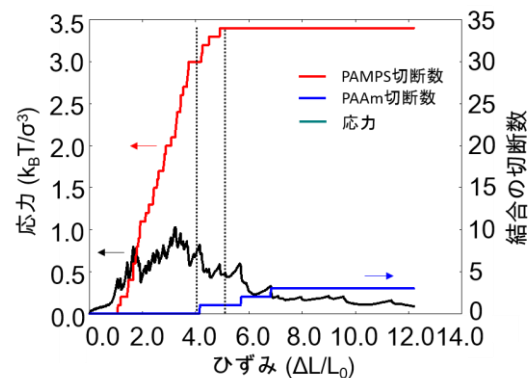


図2 DNゲルの応力ひずみ線図および結合の切断数推移。

なくなる図 3(b)では PAMPS 鎖と PAAm 鎖の絡み合いが観察された。図 3(c)のひずみ 12.0 では PAAm 鎖が伸張され柔軟に変形する様子が現れた。つまり、低ひずみ領域では剛直な PAMPS の特性により、高荷重に耐え、応力の立ち上がりと PAMPS の切断が観察された。2 種類の高分子が絡み合っているため、DN ゲルは破断せずに高ひずみ領域で柔軟な PAAm の特性により、高靱性を示し PAAm の切断数が増加した。このように DN ゲルは破断するまでに PAMPS から PAAm へと切断箇所が推移するとともに、それぞれの特性が段階的に出現することがわかった。

実験において DN ゲル合成時の PAMPS、PAAm の鎖長によって DN ゲルの強度に変化が現れることが報告されている[2]、DN ゲルの高強度化への高分子鎖長の影響を解明するために PAMPS、PAAm の鎖長を変えたモデルで引っ張り計算を行った。図 4 に PAMPS、PAAm それぞれの高分子鎖を構成するモノマーの数を 100 から 200 へと変えた 4 パターンのモデルの引っ張り計算で得られた応力ひずみ線図を示す。PAMPS の鎖長のみを 100 から 200 に変えたモデルでは PAMPS の鎖長が 100 のモデルと比べて応力のピークの上昇は観察されなかった。一方、PAAm の鎖長のみを 100 から 200 に増加させたモデルではピークが上昇した。PAAm、PAMPS の 2 つの鎖長を 100 から 200 に増加させたモデルではピークは上昇し、PAAm の鎖長のみを増加させたモデルとほぼ同じピークを示している。また、4 つのどのモデルにおいても靱性は同様な値を示していることがわかる。以上のことをまとめると、PAMPS の鎖長を長くしたモデルでは応力のピークに変化は現れなかったが、PAAm の鎖長を長くしたモデルではピークの上昇が観察された。一般に、PAMPS は密に架橋し、DN ゲル内で剛直で緻密な網目形状を形成しており、PAAm は疎に架橋しているため、網目ではなく柔軟な高分子鎖として働く。つまり、2 種類の高分子鎖の絡み合いは PAMPS が形成する網目に PAAm が絡みつくと推測される。このことから、今回の結果は PAAm の鎖長が長くなると 2 種類の高分子の絡み合いが増加し応力のピークの上昇につながったと考えられる。よって DN ゲルの高強度化には PAAm の鎖長が重要だということが明らかになった。

以上のことから DN ゲルは引っ張り応力が加わると、PAMPS 部分で切断が始まる。そして、2 種類の高分子鎖が絡みあっていることから PAMPS、PAAm ともに応力を受け、同時に切断される領域が現れる。その後、柔軟な PAAm が大変形することによって DN ゲルとして高靱性を示す。このように 2 種類の高分子鎖が絡みあうことで低ひずみ領域では PAMPS が高荷重に耐え、高ひずみ領域で PAAm が破断を遅らせる 2 つの特性が現れる。また、PAAm 鎖 1 本が長くなると絡み合いが増加し応力のピークの上昇につながったと考えられる。つまり DN ゲルでは PAMPS と PAAm の絡み合いが高強度・高靱性への重要な要素であることがわかった。

参考文献

- [1] J. P. Gong et al., *Adv. Mater.*, 15 (2003) 1155.
 [2] H. Tsukeshiba et al., *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 16304.

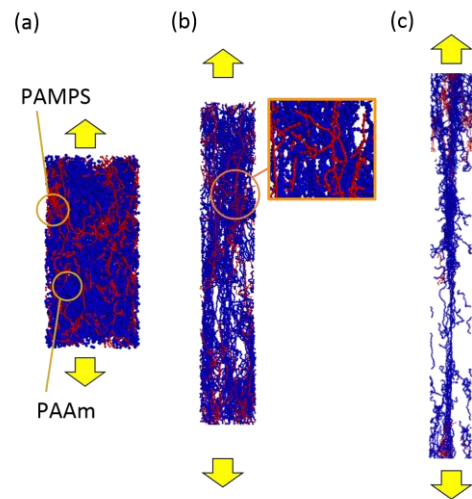


図 3 ひずみが (a) 2.0 (b) 4.2 (c) 12.0 の場合の DN ゲルの破壊プロセス。

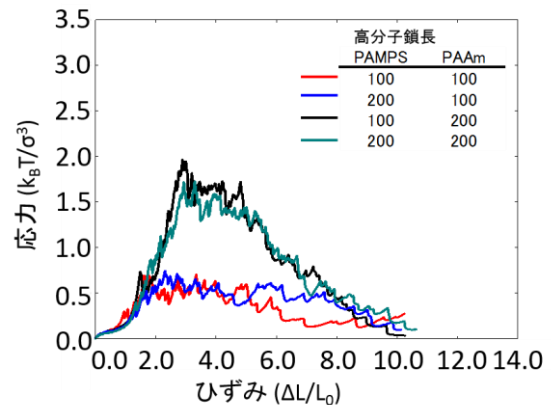


図 4 PAMPS と PAAm の鎖長を変えた際の応力ひずみ線図。