

「引っ張ると頑丈になる高強度ゲル」をより簡便に作る

中性子科学研究施設 眞弓 皓一

溶媒を水とするハイドロゲルは、高い生体適合性を有していることから、人体に埋め込む生体材料への応用が期待されながらも、脆弱な力学強度が問題となっていました。我々は、環動ゲルと呼ばれる環状分子で高分子鎖が架橋されたハイドロゲルにおいて、適切に構造を制御すると、ゲルを引っ張ることで高分子鎖が結晶化(伸長誘起結晶化)する現象を発見しました [1]。環動ゲルを伸長すると、ゲル内部の高分子鎖が均一に引き延ばされて結晶化することで、高分子鎖の破断を免れることができます(自己補強効果)。また、一度形成された結晶は、力を取り除くことで即座に消失することから、繰り返し変形下においても高い即時復元性を示します。溶媒を含む高分子ゲルにおいて可逆な伸長誘起結晶化が発見されたのは初めてでした。自己補強ゲルは、繰り返し大きな負荷がかかっても一定の力学応答を示すという特性から、人工靭帯・関節などの人工運動器への応用が期待されています。本研究成果は、2021年に *Science* 誌に掲載いただき、プレスリリースでメディアにも取り上げていただきました。

伸長誘起結晶化という新しい強靭化メカニズムによって高分子ゲルは極めて優れた力学物性を発現させることができることが分かりましたが、より広範な応用展開を実現する上では、分子構造をより単純にし、作製プロセスを簡便化することも重要となります。環動ゲルを作製するには、まず高分子鎖が環状分子を貫いたネックレス状の超分子であるポリロタキサンを合成し、さらにポリロタキサンの環状分子同士を連結させる、といった2段階のプロセスが必要です。上記の研究で用いたポリエチレングリコール(PEG)とシクロデキストリンからなるポリロタキサンについては、効率的な合成方法が確立されつつありますが、PEG以外の高分子鎖を用いたポリロタキサンの大量合成は実現されていません。伸長誘起結晶化という現象は、PEG以外の様々な高分子鎖で起こりうると考えられ、本コンセプトを様々な材料に展開する上では、ポリロタキサン合成を必要としない自己補強ゲルの作製手法を見出すことは重要です。

環動ゲルの伸長誘起結晶化の研究を行っていた際に、東京大学大学院工学系研究科 バイオエンジニアリング専攻

の酒井崇匡先生から興味深いお話を伺いました。酒井先生は、4分岐PEGマクロマーを水中で末端架橋することでTetra-PEGゲルと呼ばれる均一性の高いハイドロゲルを開発されています。酒井先生の研究室で、3分岐PEGマクロマーを末端架橋したハイドロゲルを作製したところ、優れた伸長性を示すということでした。私達が研究している環動ゲルもネットワークの骨格はPEGですので、3分岐PEGゲルでも、もしかすると伸長誘起結晶化が起こっているのではないかと予想しました。SPring-8にて伸長下におけるX線散乱測定を行ったところ、3分岐PEGゲルでも、環動ゲルと同様、引っ張ることでPEG鎖が配向し、結晶化していることを見出しました(図1) [2]。今後、高分子鎖のみからなる高分子ゲルにおいて、こういった構造・条件で伸長誘起結晶化が発現するのかを明らかにし、自己補強ゲルの分子設計指針を確立していければと考えています。

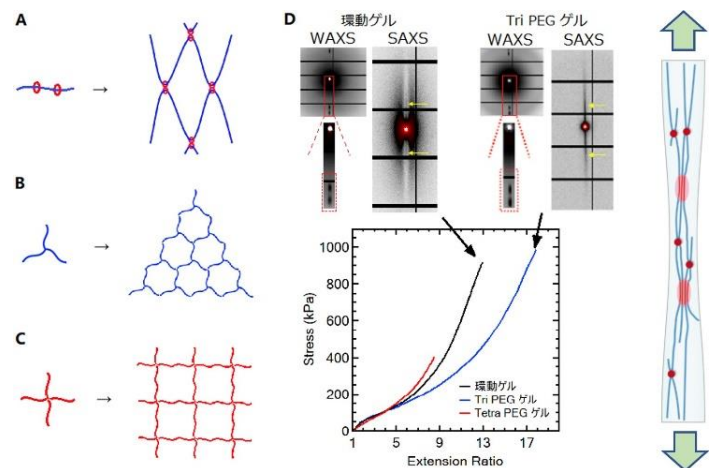


図1. (A)環動ゲル、(B)Tri-PEGゲル、(C)Tetra-PEGゲルの模式図、(D)環動ゲルとTri-PEGゲルの伸長結晶化。

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).
- [2] T. Fujiyabu, N. Sakumichi, T. Katashima, C. Liu, K. Mayumi, U. I. Chung, T. Sakai, *Science advances*, 8, eabk0010 (2022).