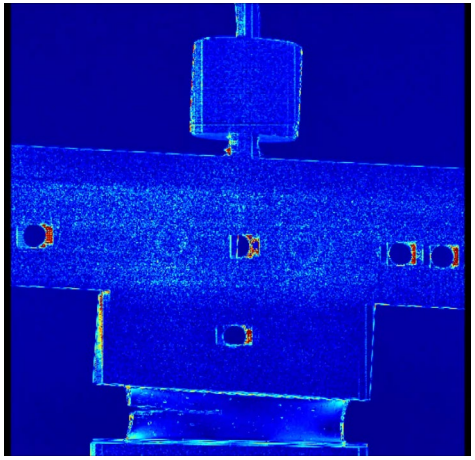
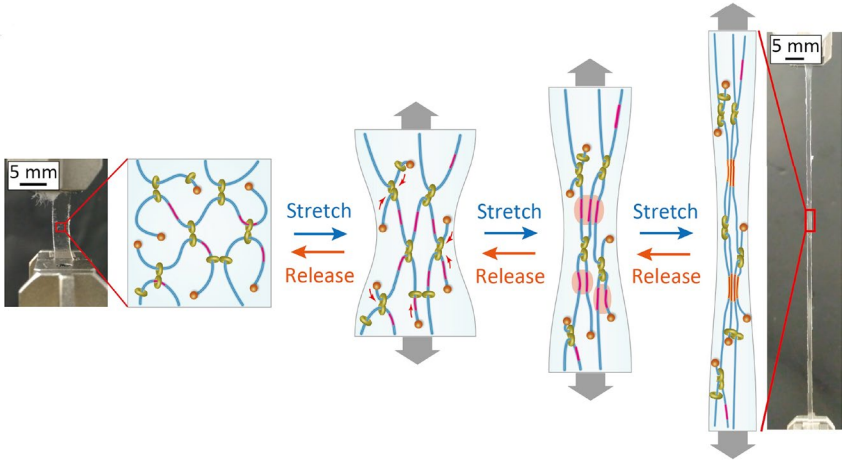
第89回SPring-8先端利用技術ワークショップ
第4回放射光・中性子連携利用研究会/第2回量子ビームを用いた構造材料研究会
(2023/4/26, zoom)

放射光・中性子を用いた変形下における高分子材料の構造解析





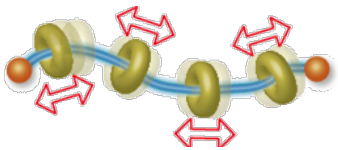
東京大学物性研究所　附属中性子科学研究施設
眞弓　皓一
kmayumi@issp.u-tokyo.ac.jp

略暦

専門分野:　ソフトマター物理

2005　　東京大学　工学部　物理工学科　進学

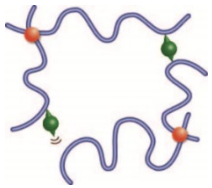
2006 – 2012 東京大学　伊藤耕三研究室



中性子小角散乱・スピンエコー法を用いた
超分子のナノ構造・ダイナミクス解析

2012 – 2014　ESPCI ParisTech,　Costantino Cretonグループ　博士研究員

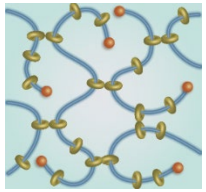
可逆架橋高分子ゲルの
レオロジー・破壊



2014 – 2018　東京大学　伊藤・横山研究室　助教

2018 – 2020　東京大学　伊藤・横山研究室　特任講師

環動高分子材料の強靭化メカニズム



2020 – 現在 東京大学　物性研究所　附属中性子科学研究施設　准教授

高強度高分子材料の強靭化メカニズム

従来の高分子材料

高分子材料:　金属・無機材料にならぶ3大材料の一つ

ゲル

ゴム

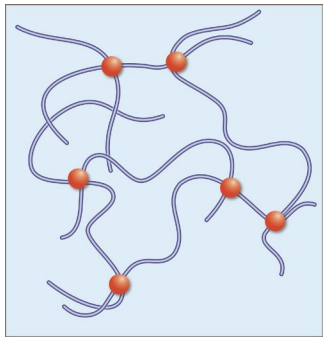
樹脂

問題点:金属・無機材料に比べると力学的強度・疲労耐性が低い

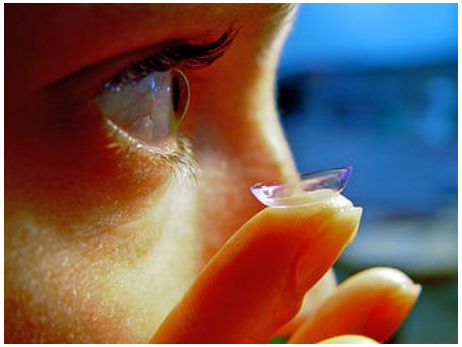
従来の高分子材料は使い捨ての用途で用いられることが多かった

高分子ゲル

高分子ゲル:　高分子網目　＋　溶媒（水）



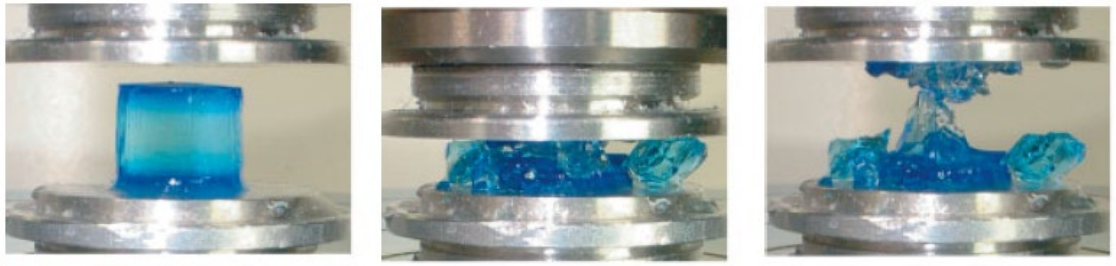
主成分は水



生体適合性が高い

吸水性

× 力学強度が低い（脆い）



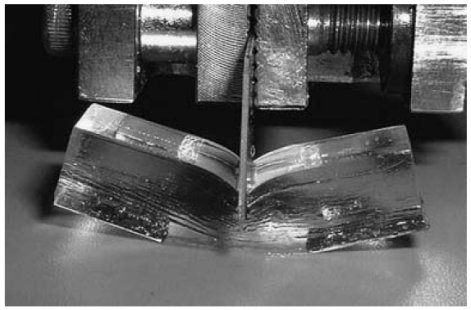
J. P. Gong et al., *Adv. Mater.*, 15, 1155 (2003).

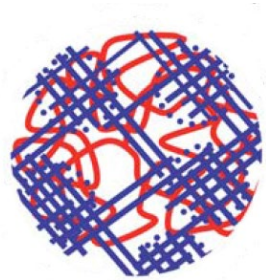
高強度ゲルの開発

2000 年代～　高強度ゲルの開発

破壊エネルギー　従来ゲル：10 J/m^2 → 高強度ゲル 1,000 J/m^2　100 倍

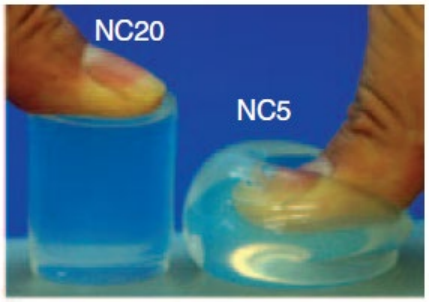
ダブルネットワークゲル

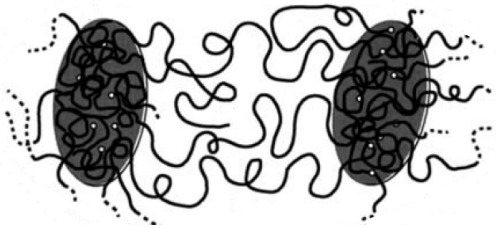




J. P. Gong et al., Adv. Mater. (2003)

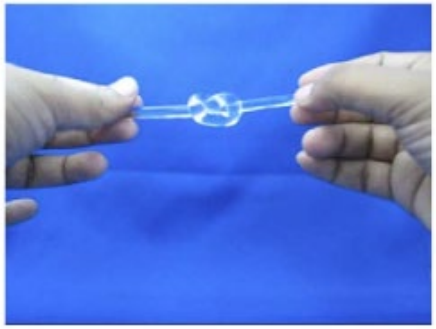
ナノコンポジットゲル

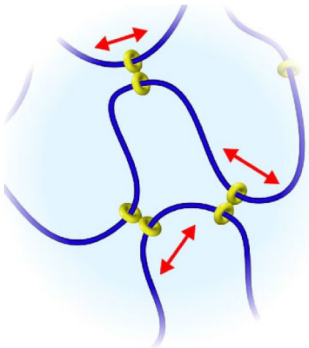




K. Haraguchi et al., Adv. Mater. (2002)

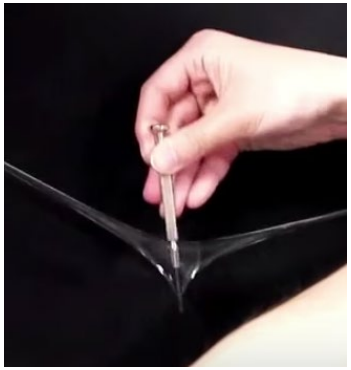
環動ゲル

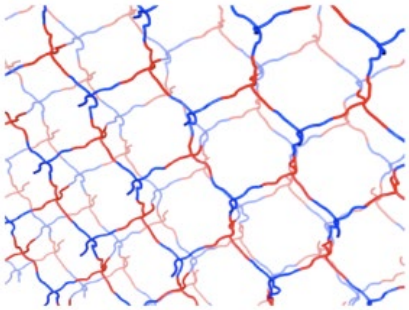




K. Ito et al., Adv. Mater. (2001)

Tetra-PEG ゲル





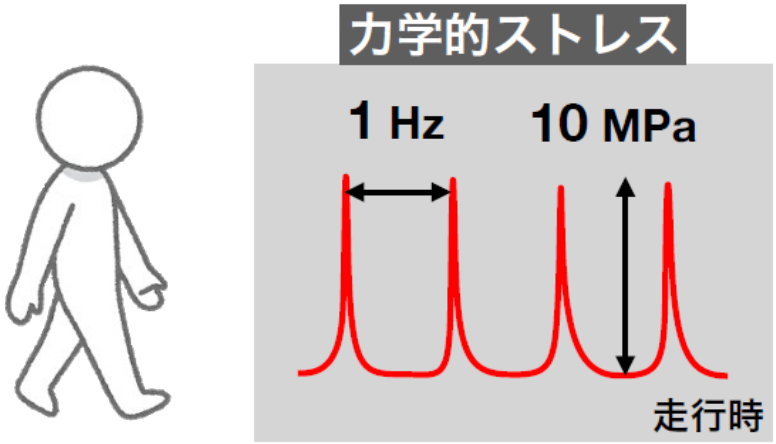
T. Sakai et al., Macromolecules (2008)

高強度ゲルを生体・医療材料として利用する際の必要要件

人工靭帯、人工関節、etc.

◎ 高い生体適合性（水が主成分）

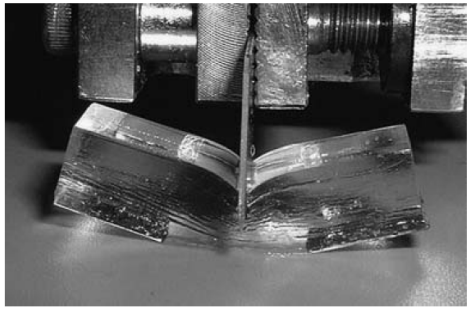
？ 強靭性と即時回復性の両立



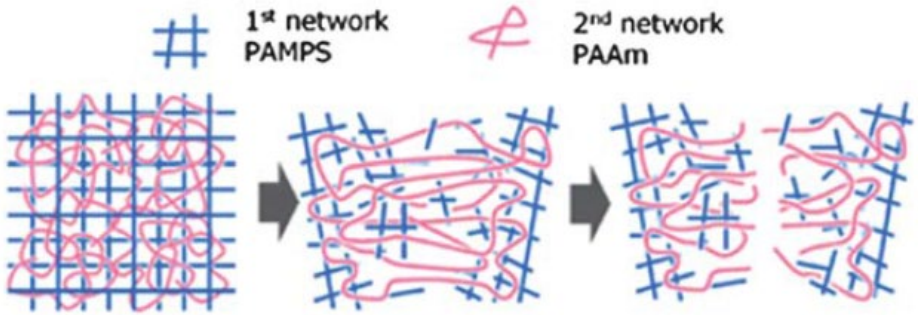
→ 従来の高強度ゲルでは両立不可

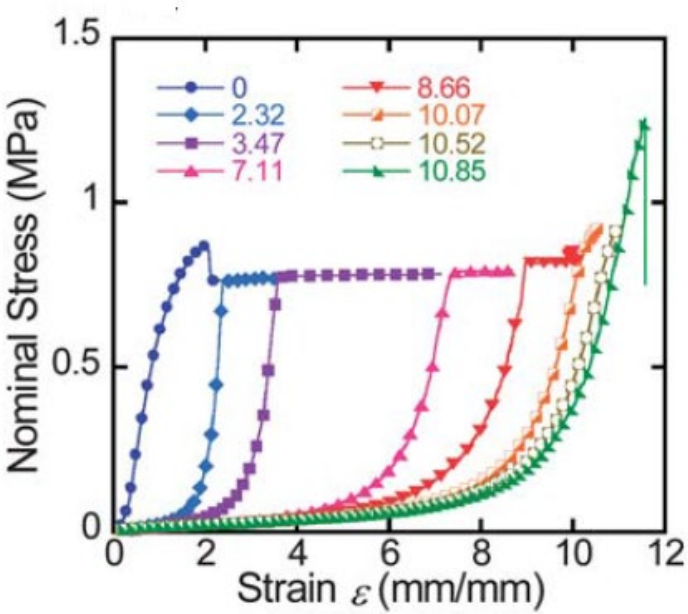
犠牲結合原理

ダブルネットワークゲル



J. P. Gong et al., Adv. Mater. (2003)



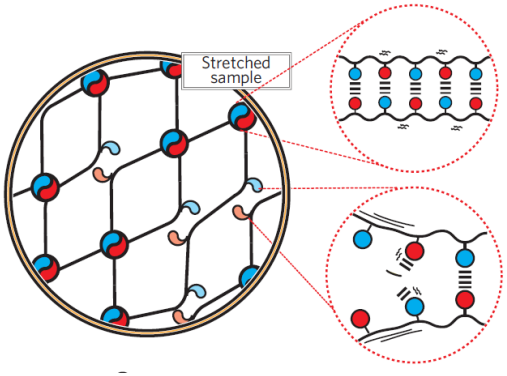


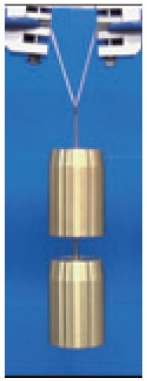
犠牲結合の破壊によるエネルギー散逸 → 強靭化

問題点：共有結合の破断によって永久的なダメージが残る

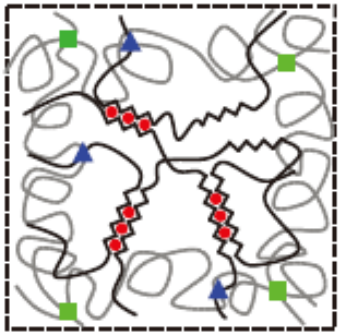
可逆架橋の導入：自己修復性高強度ゲル

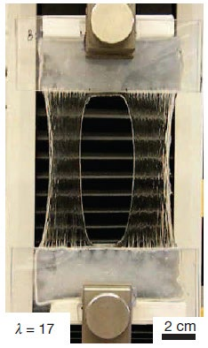
永久架橋点	＋	可逆架橋点
（共有結合）		(水素結合, イオン結合, etc.)



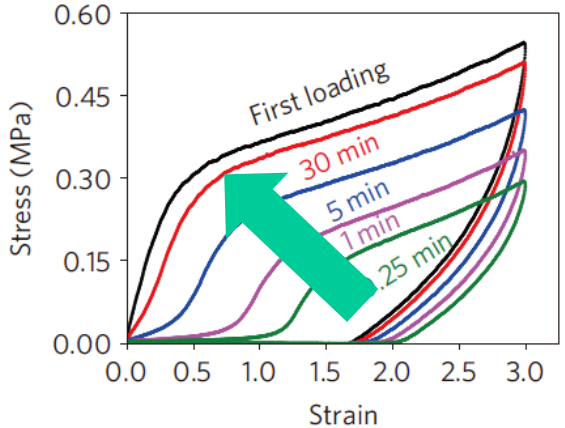


Sun, T. L. et al., *Nat. Mater.*, 12, 932 (2013).





J. Y. Sun et al., *Nature*, 489, 133, (2012).



回復

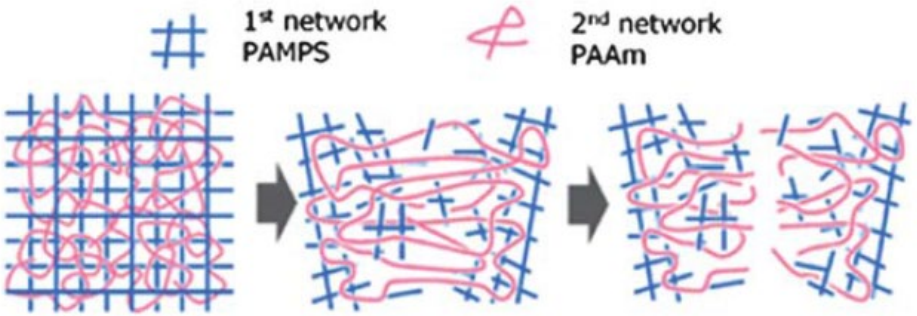
大きなヒステリシス（可逆架橋点の解離）

高強度・高靭性

内部ダメージの回復　（可逆架橋点の再結合）

犠牲結合ゲル： 強靭性○、即時回復性 △

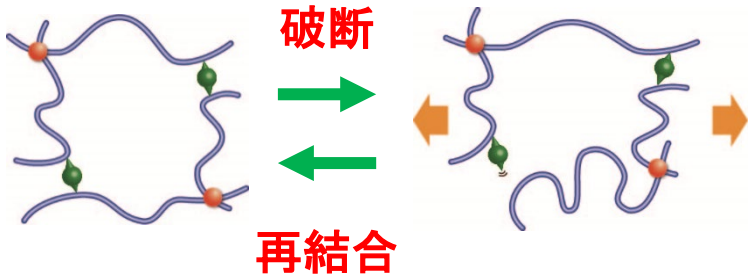
ダブルネットワークゲル



鎖が破断（回復しない）

T. Nakajima et al., *Soft Matter*, 9, 1955 (2013).

自己修復性ゲル



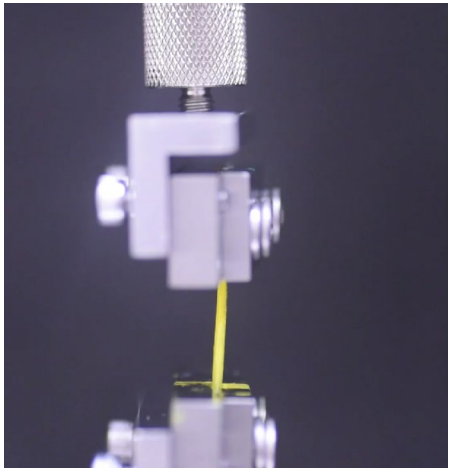
J. Y. Sun et al., *Nature*, 489, 133, (2012).

T. Narita et al., *Macromolecules*, 46, 4174 (2013).

- 弱い結合（犠牲結合）の破断 → 強靭化

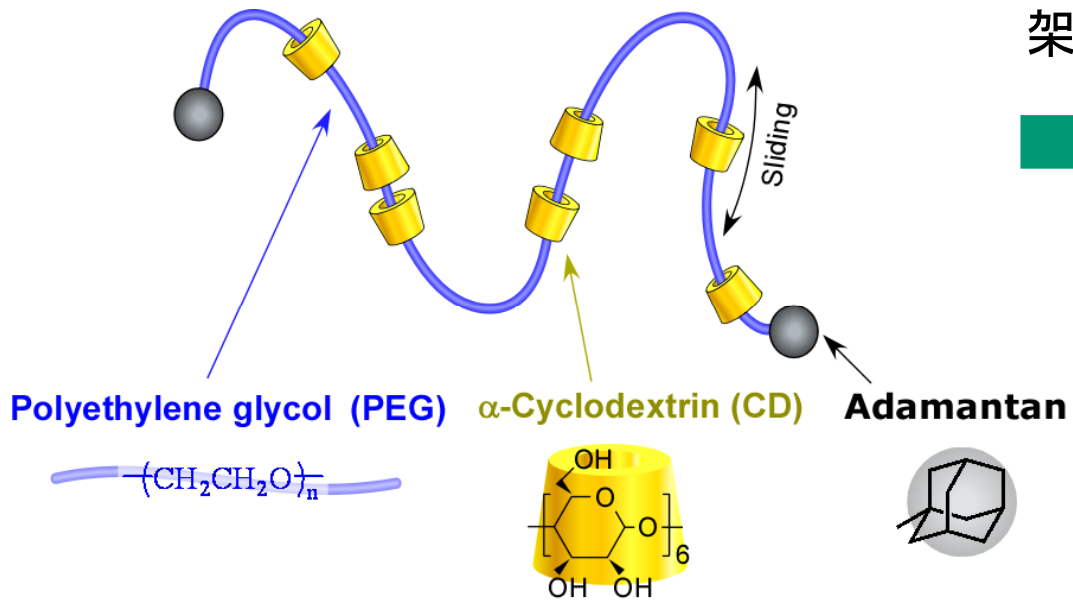
- 破断した犠牲結合は、回復しない、または回復するが時間がかかる（分オーダー）

→ 即時回復性に問題



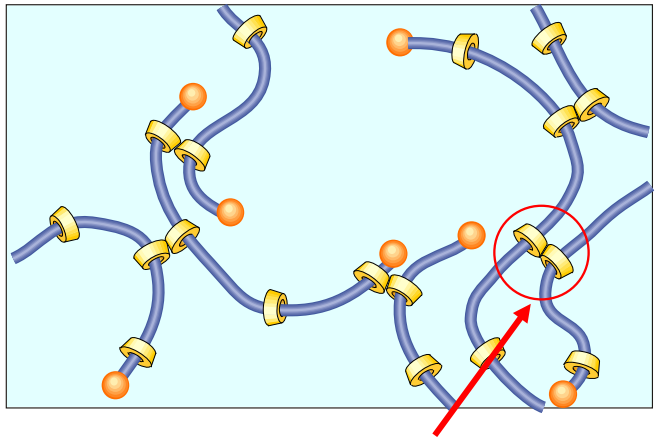
ポリロタキサンと環動ゲル

ポリロタキサン

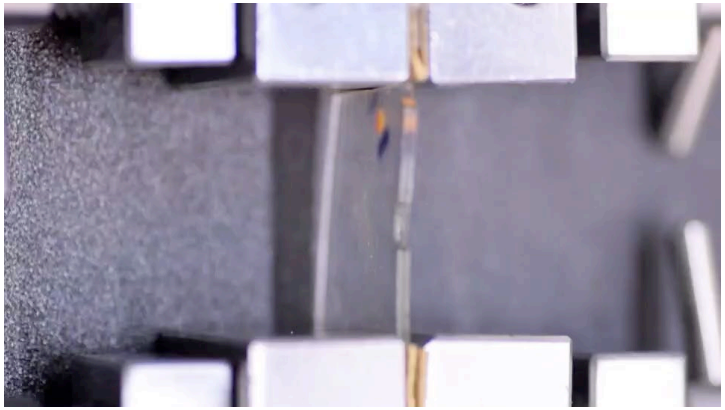


架橋

環動ゲル

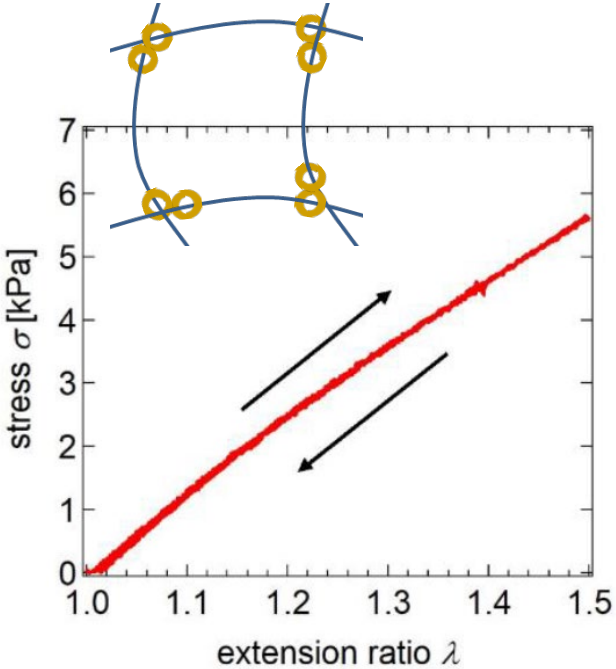


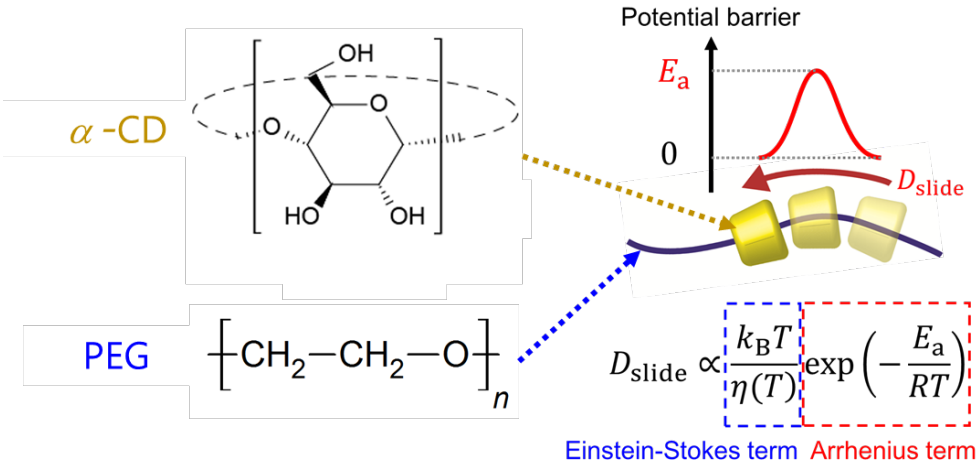
可動架橋点



Y.Okumura and K. Ito, *Adv. Mater.* 13, 485 (2001)

環動ゲルの力学的可逆性





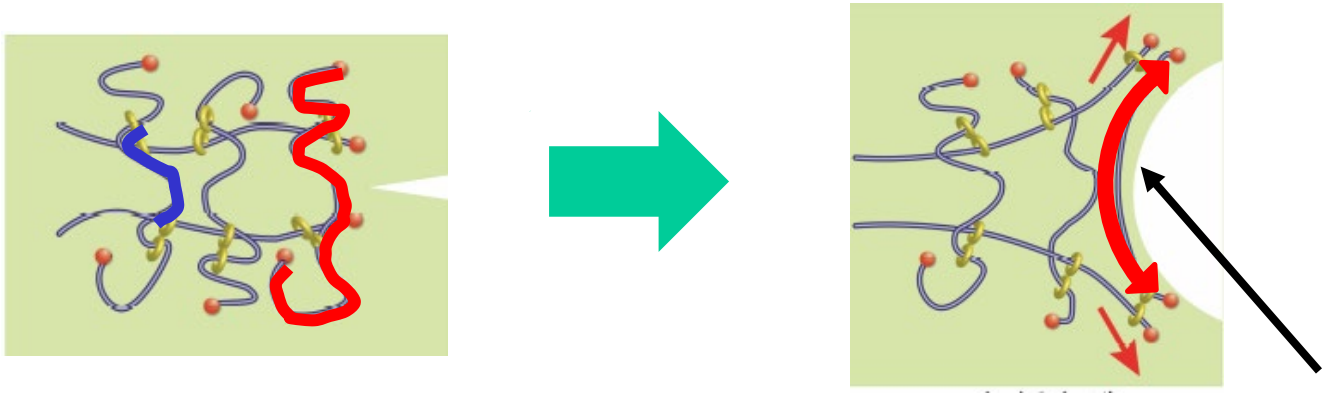
CDのPEG上におけるスライド拡散係数(300 K):

$D_{\mathrm{slide}}^{\mathrm{PR}}$ =1.42 Å^2/ns

環動架橋点のスライド運動が速い ➡ **環動ゲルは繰り返し変形でヒステリシスなし（力学的に可逆）**

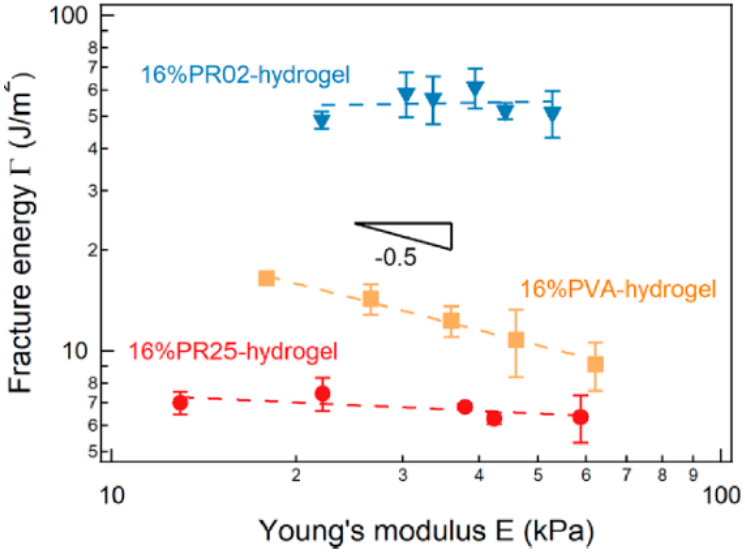
Y. Yasuda, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 141, 9655 (2019).

環動ゲルの強靭化メカニズム



環動架橋点のスライド距離

環動ゲルの強靭性は環動架橋点のスライド可能距離に支配される



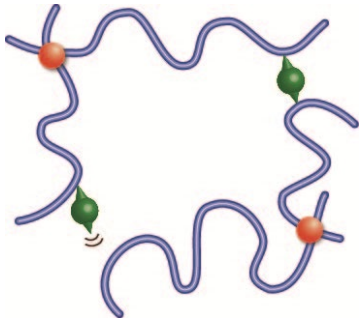
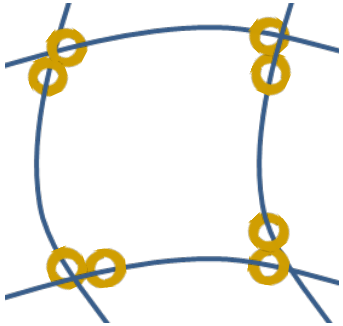
PEG鎖の分子鎖長に限りがある

(M_{PEG} = 35 k)

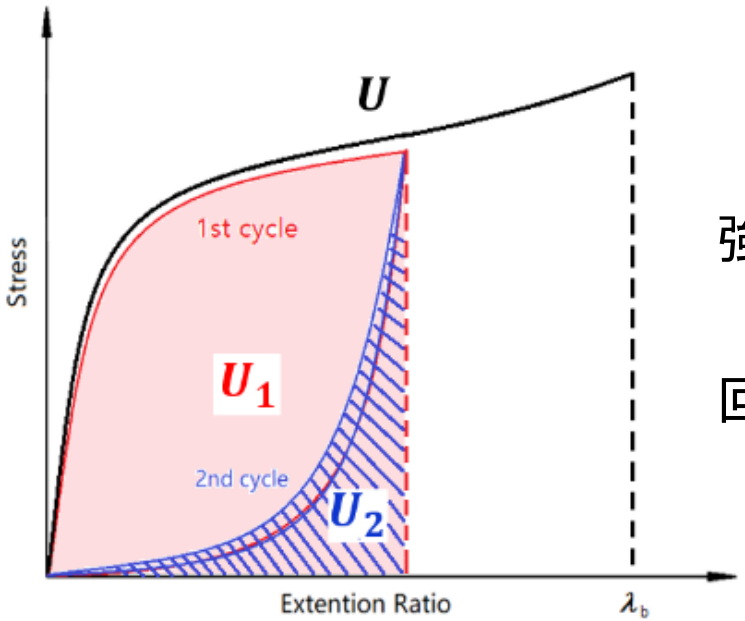
環動ゲルの強靭性は犠牲結合ゲルに及ばない
(破壊エネルギー　～ 50 J/m^2)

J. Jiang, et al., Chem. Mater., 30, 5013(2018).

高強度ゲルの性質

	ダブルネットワークゲル	自己修復性ゲル	環動ゲル
			
強靭性	○ （約　1,000 J/m^2） 犠牲結合の破壊による エネルギー散逸	○ （約　1,000 J/m^2） 犠牲結合の破壊による エネルギー散逸	△ （約　30 J/m^2） 軸高分子の スライド距離
回復性	× 破断した共有結合 は修復しない	△ 回復するが、再結合 に時間がかかる	○ スライド運動によって 直ちに回復

強靭性と回復性の定量化



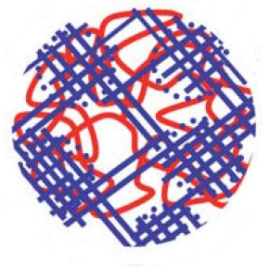
強靭性： 破断までに蓄積される弾性エネルギー U

回復性： U_2 / U_1

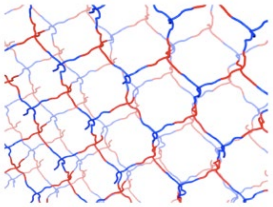
強靭性と回復性の相反関係

強靭性と回復性は相反する

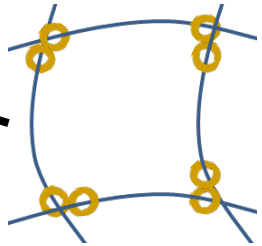
ダブルネットワークゲル



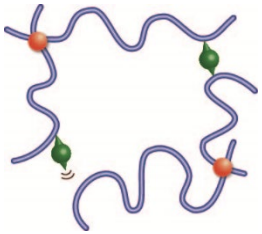
Tetra-PEG ゲル

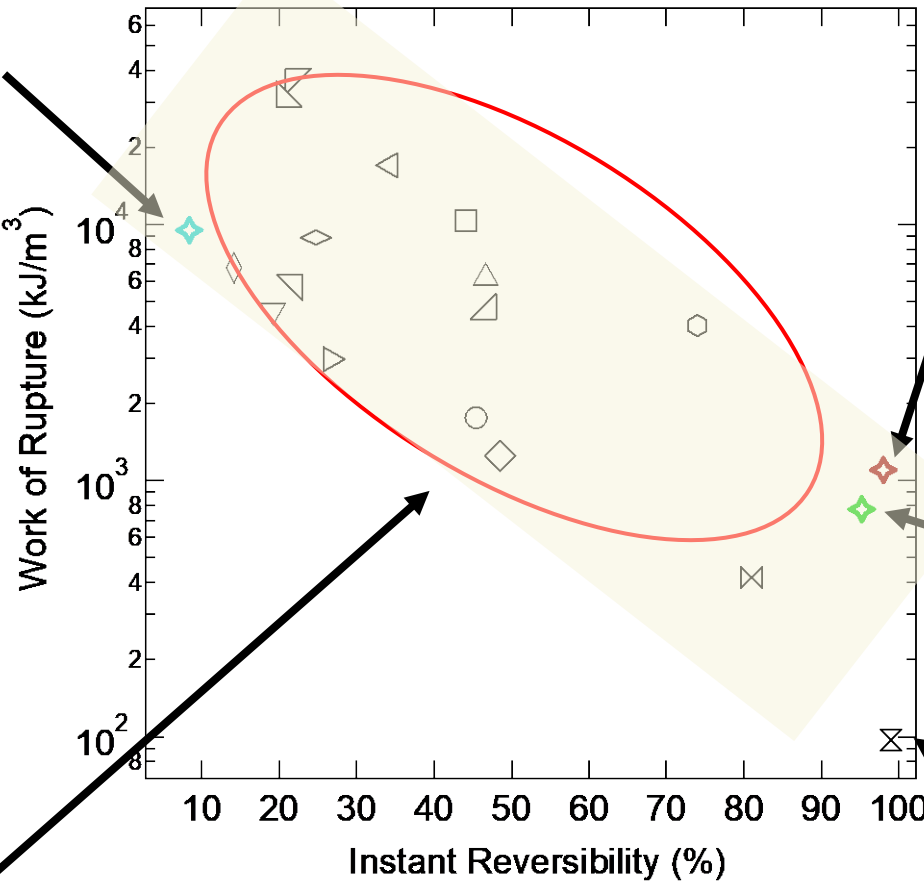


環動ゲル



自己修復性ゲル





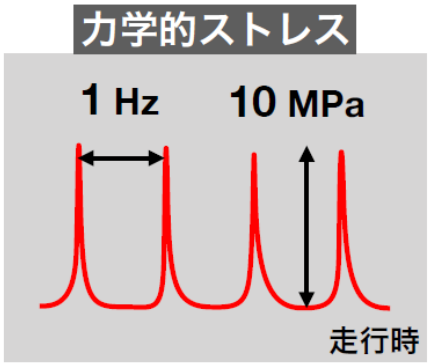
従来ゲル

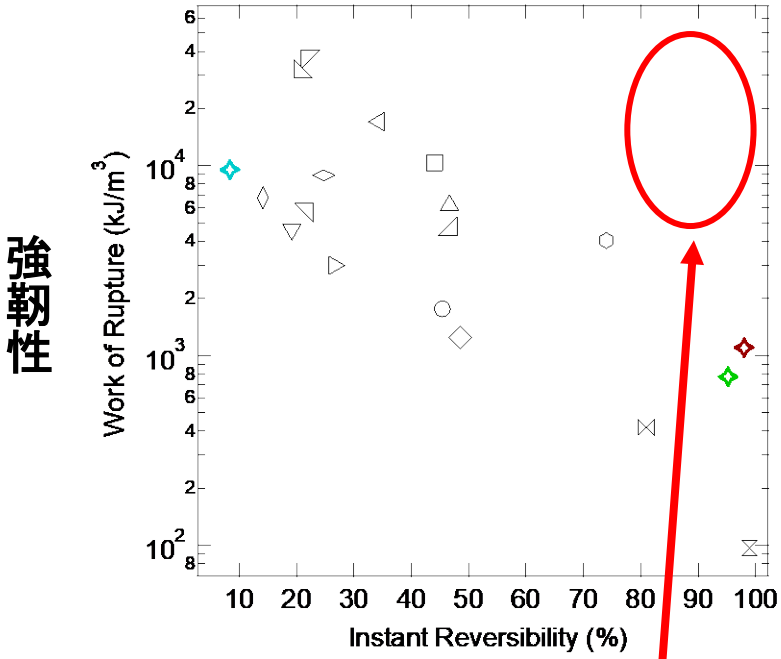
生体材料として利用する際の必要要件

高強度ゲル：未来の生体材料

人工靭帯

人工関節



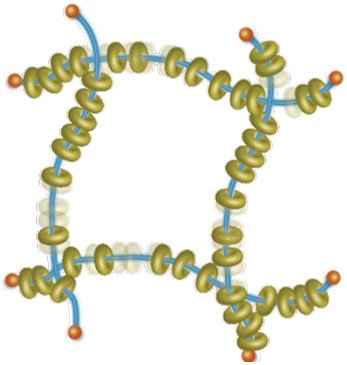


回復性　U_2 / U_1

強靭性と即時回復性の両立が必要

環動ゲルの研究をしていたら・・・

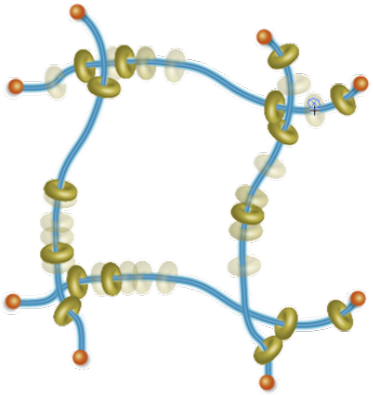
従来の環動ゲル



環状分子被覆率: 25 %

高分子濃度　10%程度

新規環動ゲル（自己補強ゲル）



環状分子被覆率: 2 %

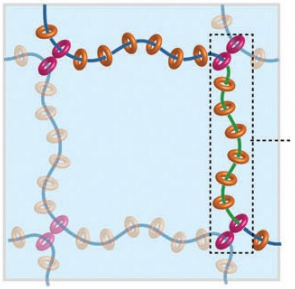
高分子濃度　25%

環状分子のスライド距離を長くしようと環状分子の被覆率を下げた

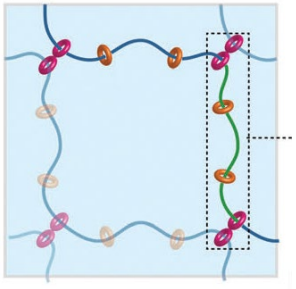
理由は不明だが、学生・研究員が高分子濃度を上げたところ・・・

偶然の発見 ①

従来の環動ゲル



新規環動ゲル

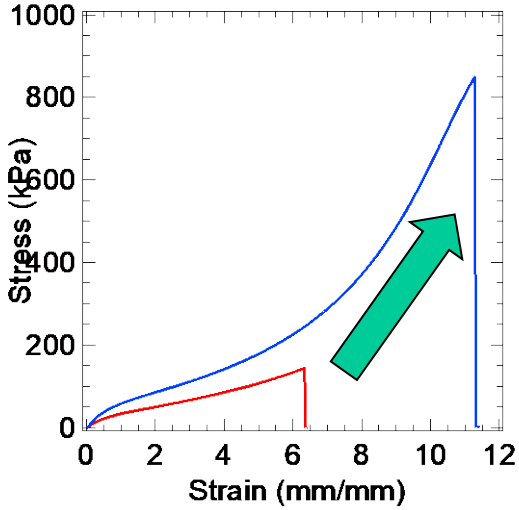


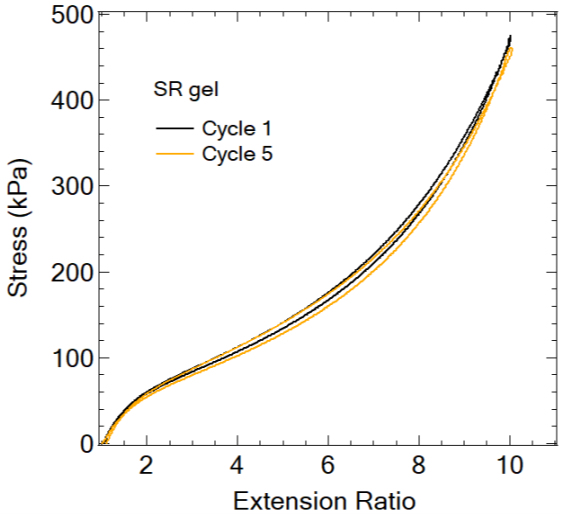
環状分子被覆率: 25 %

高分子濃度　10%程度

環状分子被覆率: 2 %

高分子濃度　25%





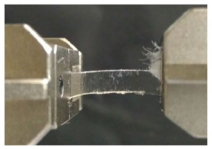
強靭性の向上

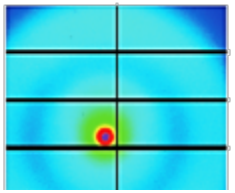
ヒステリシスなし（高い回復性）

偶然の発見 ②

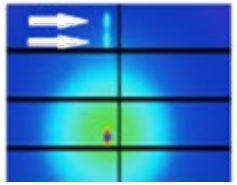
強靭かつ低ヒステリシスロスといった力学物性は、環動ゲルおよび犠牲結合ゲルの支配原理では説明できない → 何か異なるメカニズム？

とりあえず伸長したゲルにX線を当ててみよう･･･





伸長前

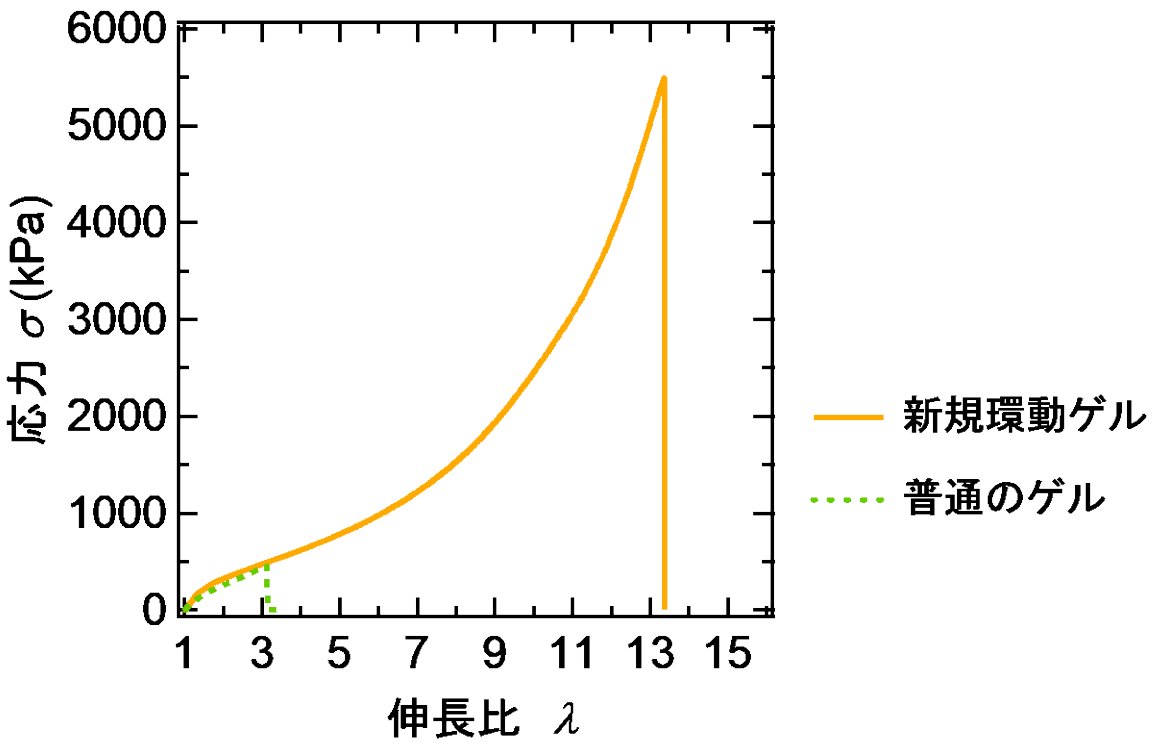


伸長時
（13倍）

引っ張ることで結晶化が起こっていた！

新規ゲルの強靭性

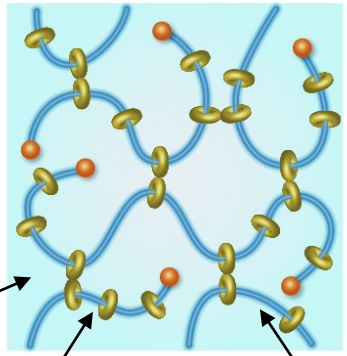
環動ゲルの作製条件（濃度など）を最適化すると･･･



破断伸長比　13倍、破断応力　5 MPa

TetraPEGゲルと環動ゲルの比較

環動(SR)ゲル

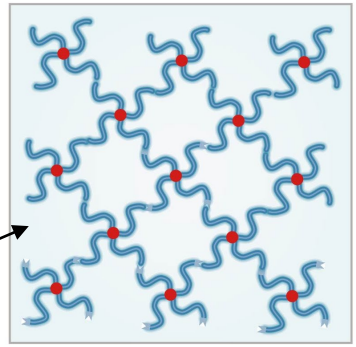


水

シクロデキストリン（CD）

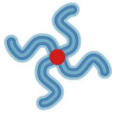
ポリエチレングリコール（PEG）

Tetra ゲル



水

4分岐PEG
（arm分子量 2,500）



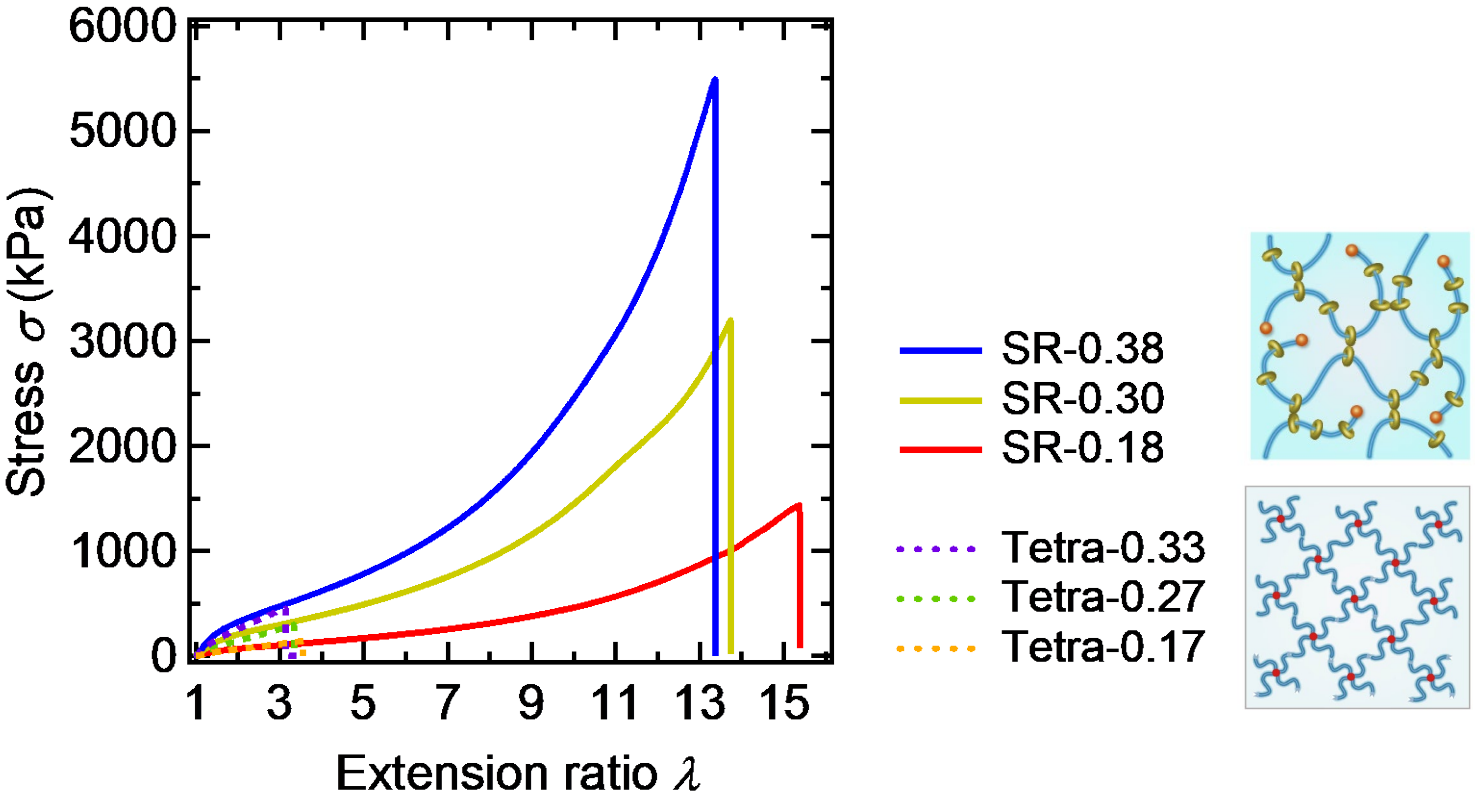
・CDのPEG上での被覆率：2%
・架橋剤（DVS） 3wt%（過剰量）
・PEG体積分率：0.18 ～ 0.38
→ SR-0.18, SR-0.30, SR-0.38

隣接CD間のPEG分子量： 4,400

・PEG体積分率：0.16 ～ 0.33
→ Tetra-0.16, Tetra-0.27, Tetra-0.33

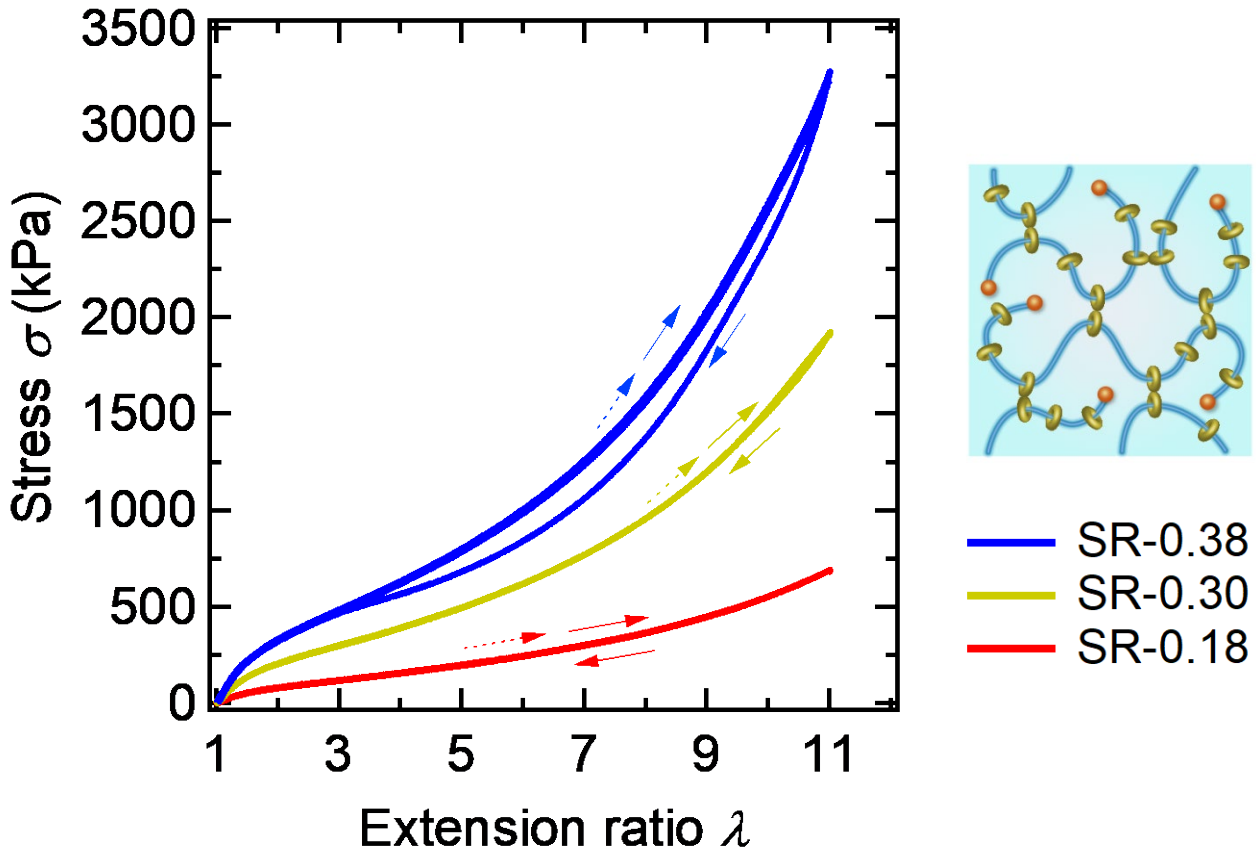
分岐点間PEG分子量： 5,000

応力伸長比曲線



環動ゲルの方がTetraゲルよりも破断応力・伸びともに大きい

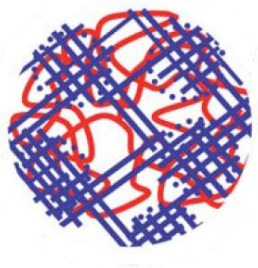
繰り返し延伸下における力学的可逆性

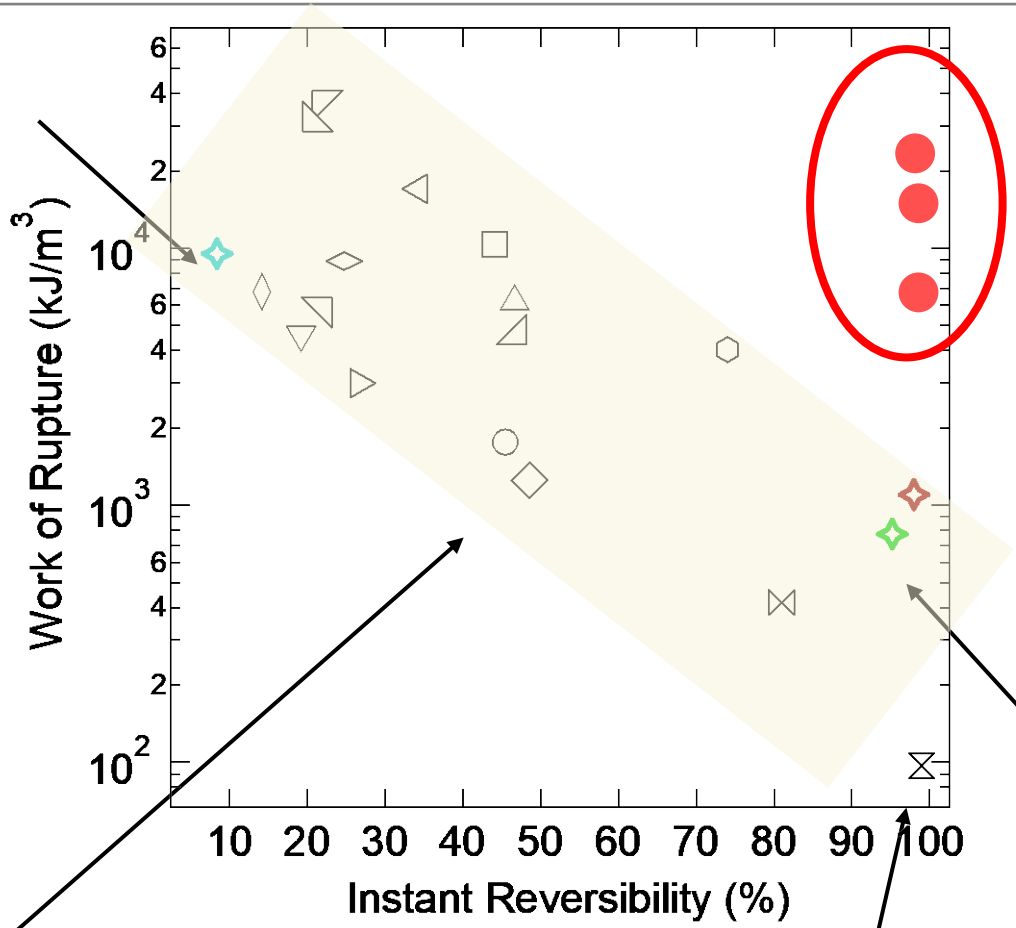


環動ゲル： ヒステリシスはないか小さい
1回目と2回目のloadingカーブがほぼ重なる
（即時回復率はほぼ100%）

強靭性と回復性を兼ね備えた高強度ゲル

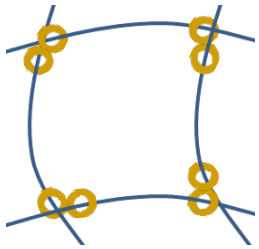
Double network gel



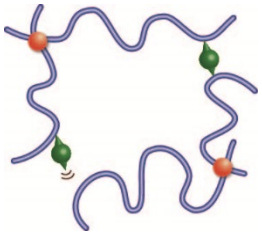


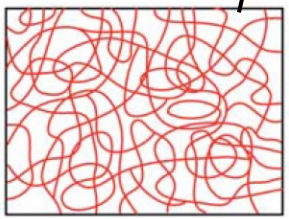
New slide-ring gels

Conventional slide-ring gels



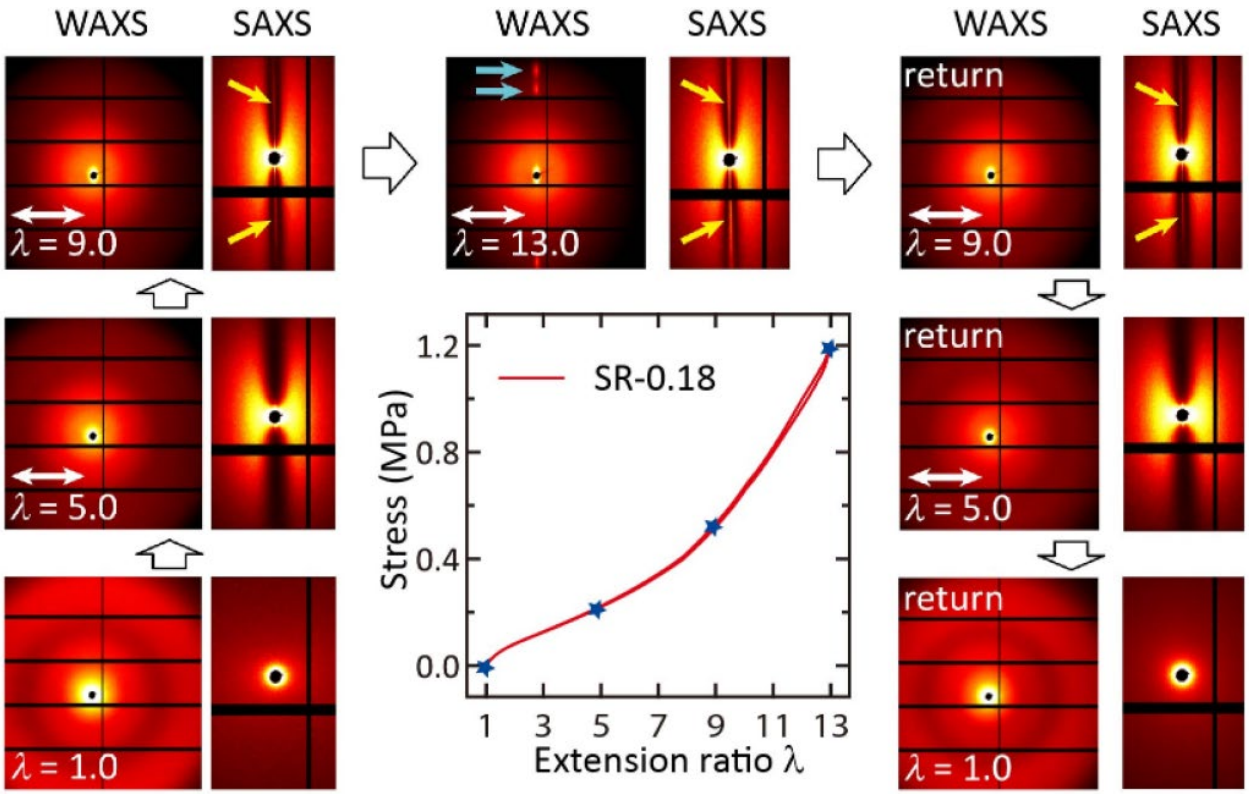
Self-healing gels

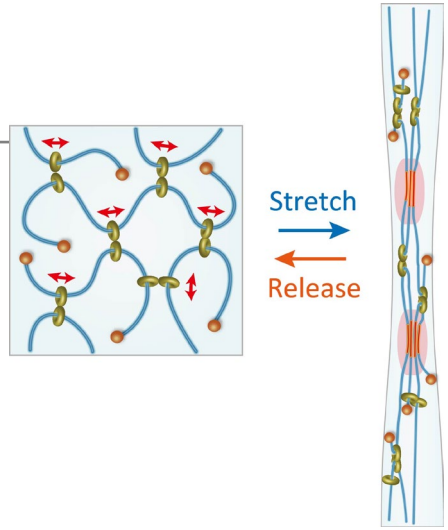




Conventional gels

WAXS（環動ゲル　低濃度：SR-0.18）

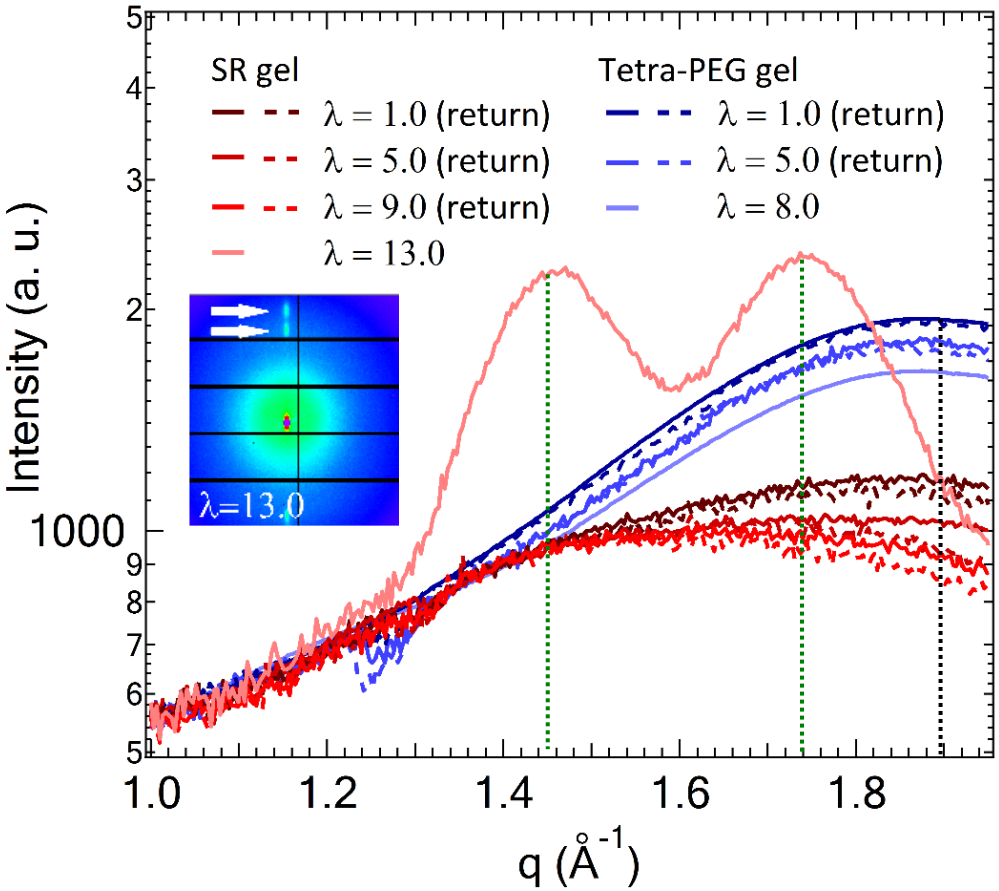


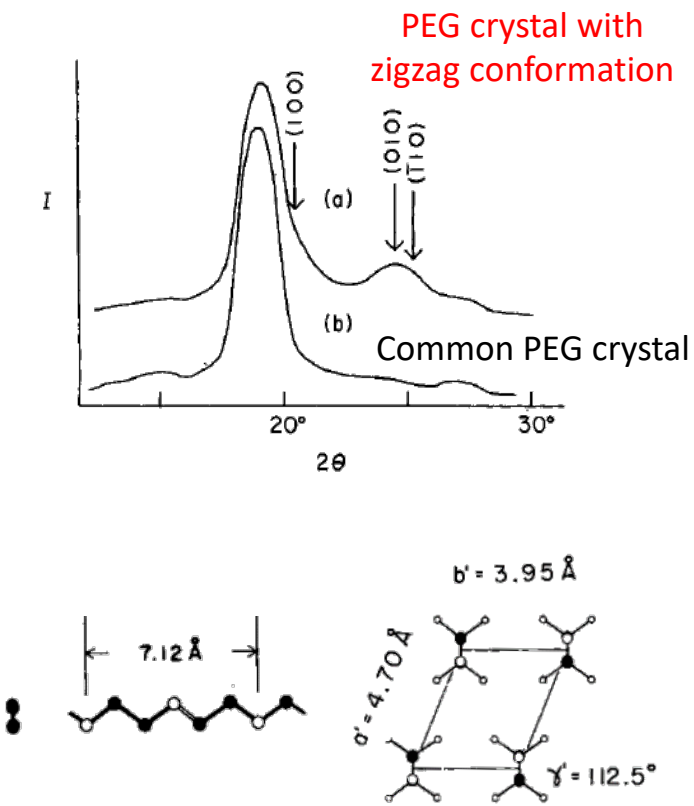


負荷除荷過程において可逆な伸長誘起結晶化

C. Liu, et al., Science, 372, 1078–1081 (2021).

伸長誘起結晶の構造同定

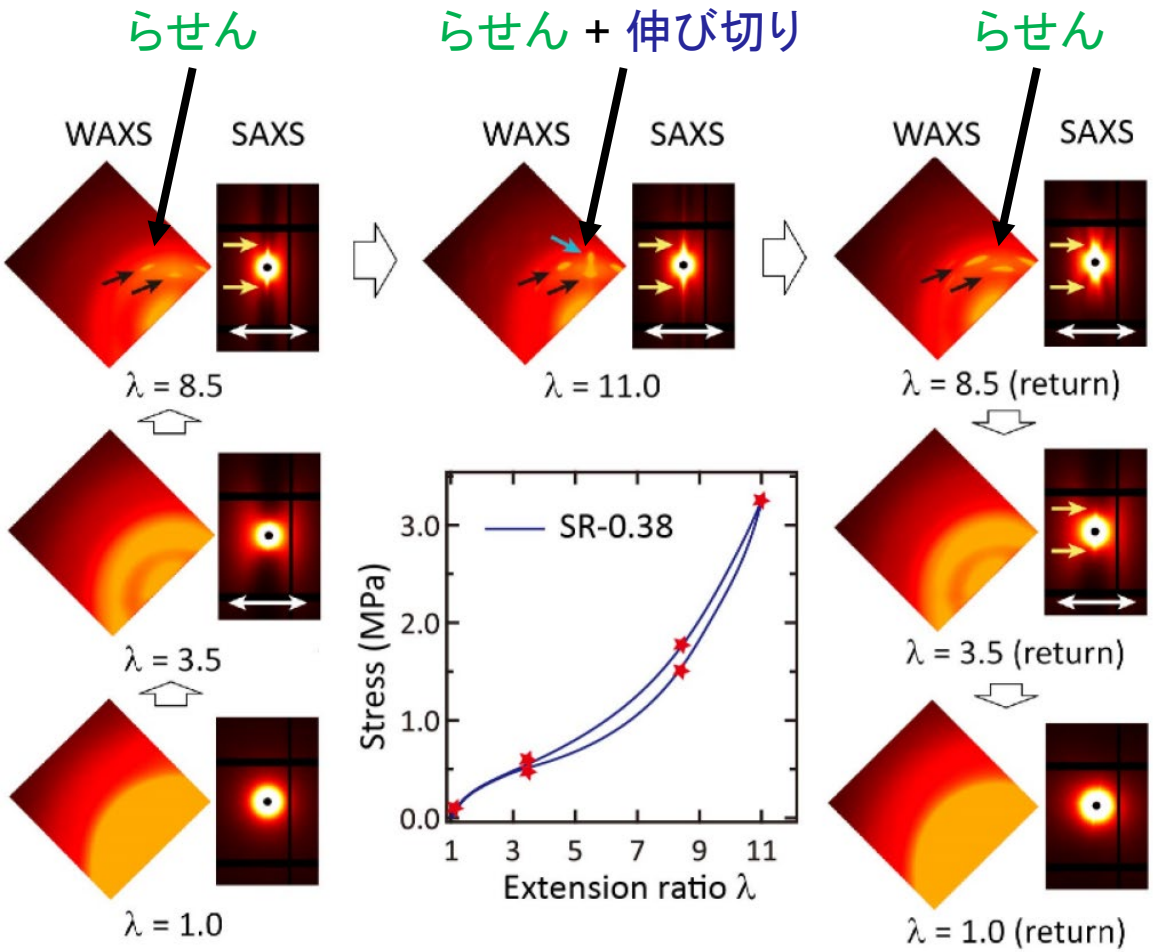


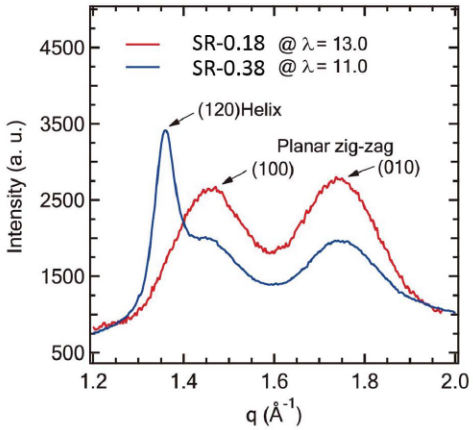


伸長下でPEGの伸び切り鎖結晶が形成

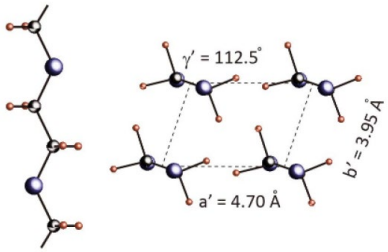
Takahashi, Y., Sumita, I., Tadokoro, H. (1973) Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 11(11), 2113-2122.

WAXS（環動ゲル　高濃度：SR−0.38）

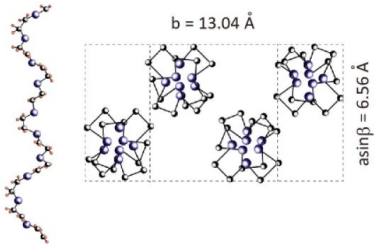




伸び切り鎖結晶

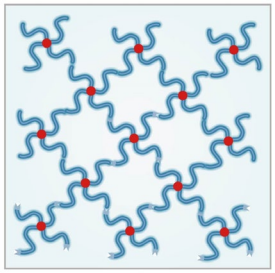


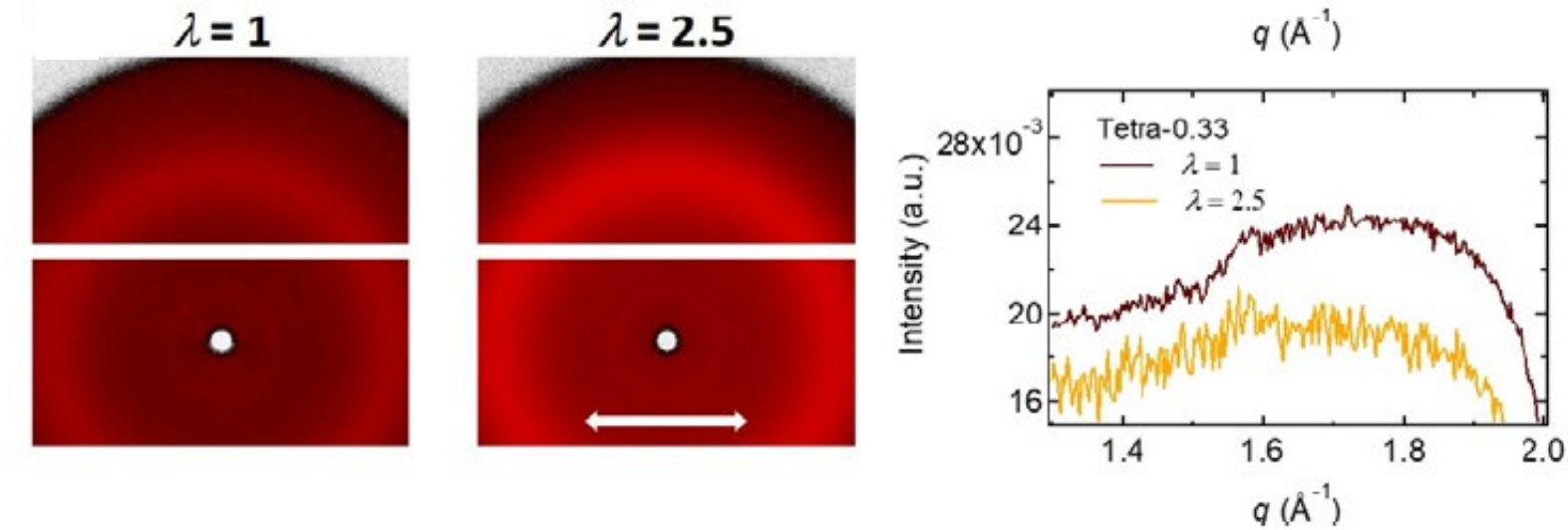
らせん鎖結晶



C. Liu, et al., Science, 372, 1078–1081 (2021).

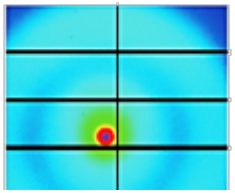
WAXS（TetraPEGゲル：Tetra-0.33）



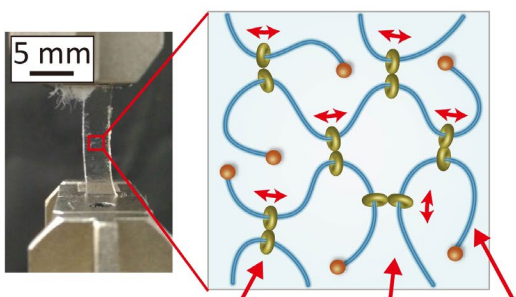


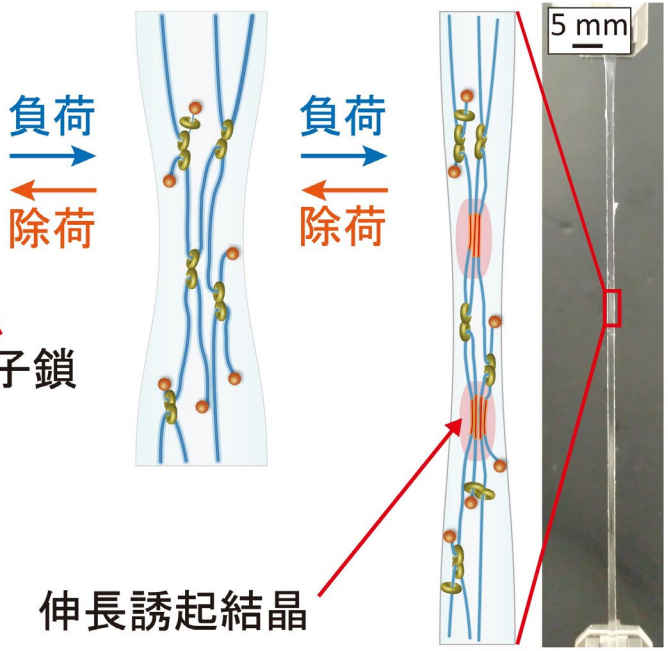
TetraPEGゲルでは伸長下でもPEG結晶は形成されない

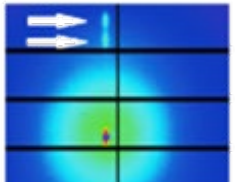
自己補強ゲルの高強度化メカニズム



未伸長







伸長時
（13倍）

伸長誘起結晶の可逆な生成・消滅
高い回復性と強靭性を両立

C. Liu, et al., Science, 372, 1078–1081 (2021).

天然ゴム（溶媒なし）の伸長誘起結晶化： 1925年 Katz
→ 天然ゴムの強靭性の起源 （航空機用のタイヤ等）

溶媒を含んだ高分子ゲルにおいて、
可逆な伸長誘起結晶化が起こることを発見したのは本研究が初めて

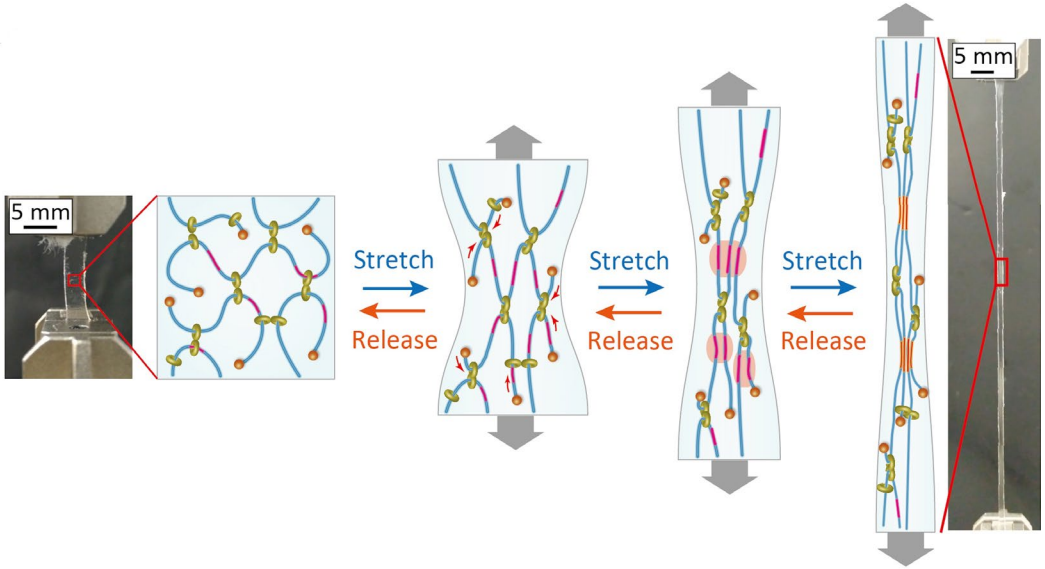
引っ張ると頑丈になる自己補強ゲル

HYDROGELS

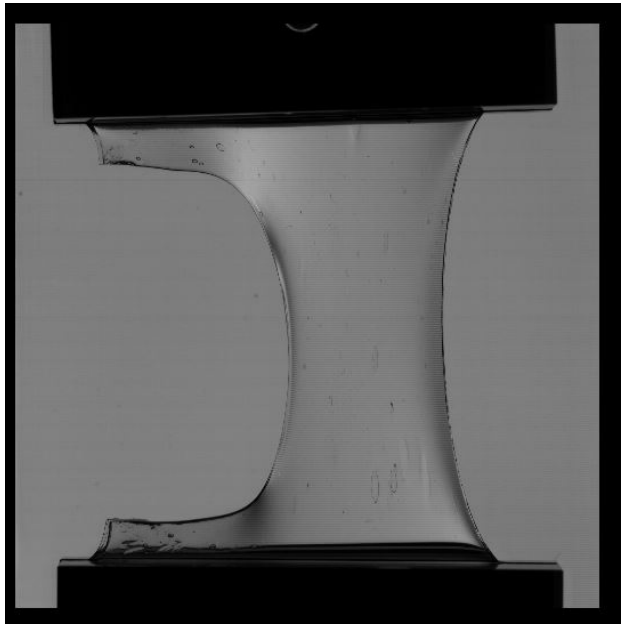
Tough hydrogels with rapid self-reinforcement

Chang Liu[1], Naoya Morimoto[1], Lan Jiang[1], Sohei Kawahara[1], Takako Noritomi[1], Hideaki Yokoyama[1], Koichi Mayumi[1,2,3]*, Kohzo Ito[1]*

Most tough hydrogels are reinforced by introducing sacrificial structures that can dissipate input energy. However, because the sacrificial damage cannot rapidly recover, the toughness of these gels drops substantially during consecutive cyclic loadings. We propose a damageless reinforcement strategy for hydrogels using strain-induced crystallization. For slide-ring gels in which polyethylene glycol chains are highly oriented and mutually exposed under large deformation, crystallinity forms and melts with elongation and retraction, resulting both in almost 100% rapid recovery of extension energy and excellent toughness of 6.6 to 22 megajoules per cubic meter, which is one order of magnitude larger than the toughness of covalently cross-linked homogeneous gels of polyethylene glycol.

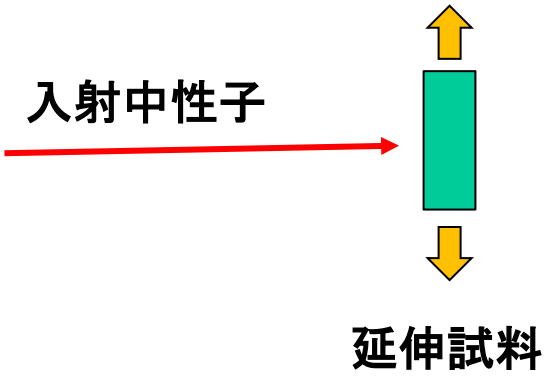


C. Liu, et al., Science, 372, 1078–1081 (2021).



伸長下における高分子ゲルの中性子準弾性散乱法

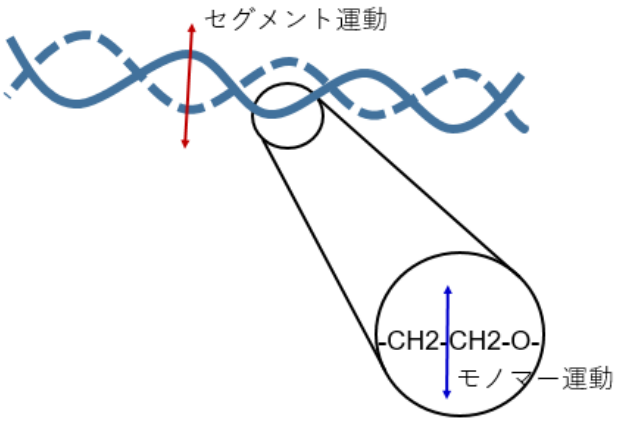
BL02 DNA (J-PARC/MLF)



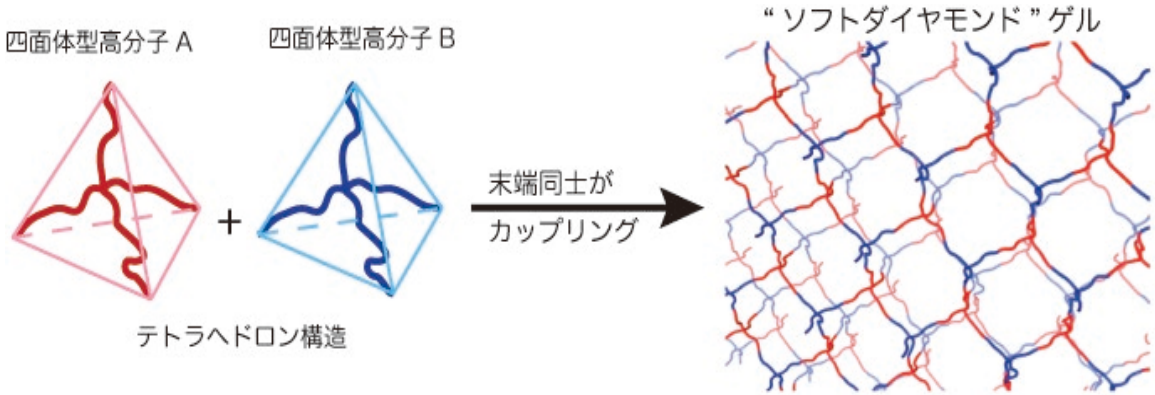
試料での散乱時におけるエネルギー変化
→試料のダイナミクス

- 空間スケール: 3 ~ 63 Å
- 時間スケール:10 ps ~ 1 ns

→ 高分子鎖のモノマー・セグメントの運動性



TetraPEGゲル



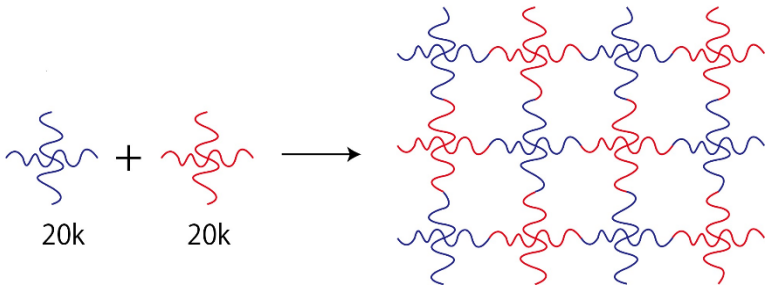
分子量が等しく、末端がカップリング可能な2種類のTetra-PEGを結合させたもの
均一な4分岐ネットワーク

・今回作製したゲル
末端：アミノ基、活性エステル基
濃度：10 wt%
溶媒：重水にリン酸を溶かした緩衝液（pH=7）

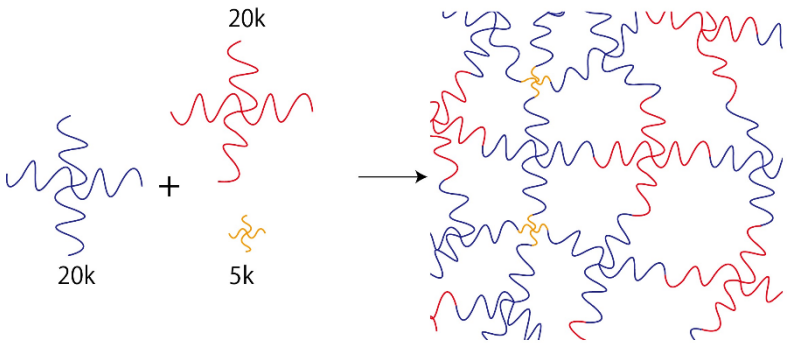
Sakai, T. *et. al. Macromolecules*, 2008, *41*(14), 5379–5384.

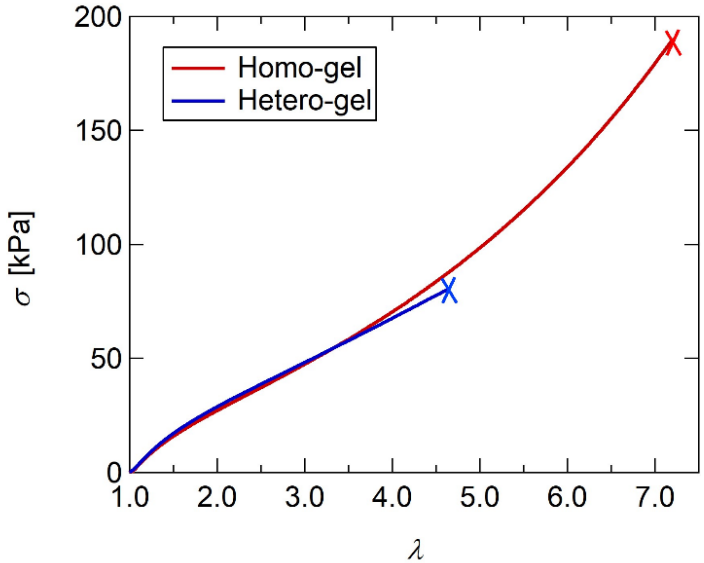
試料

均一ゲル



不均一ゲル

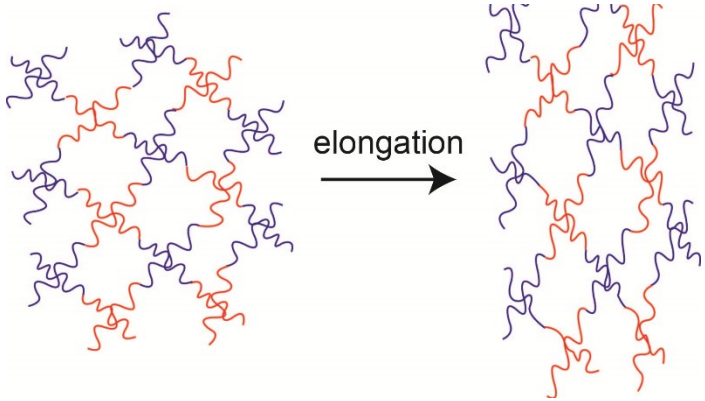




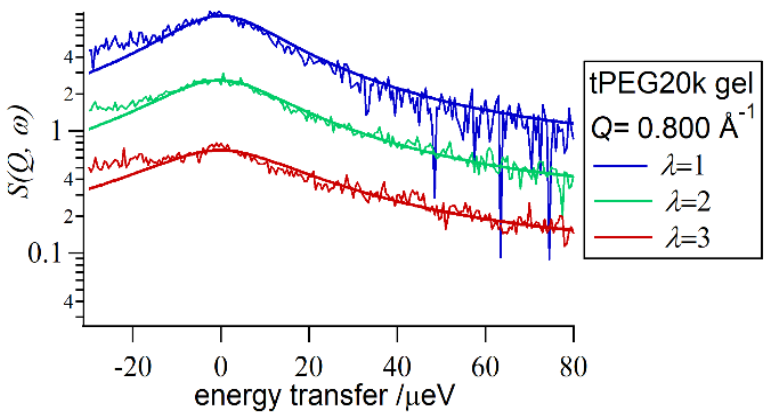
不均一ゲルは架橋網目の不均一構造のため破断伸び・応力が小さい

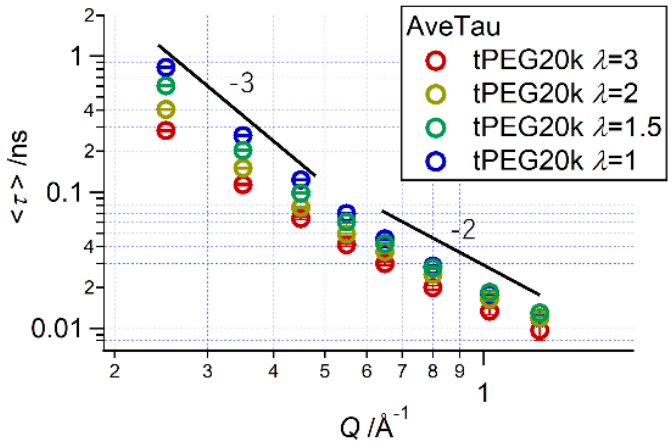
伸長した均一ゲルの中性子準弾性散乱測定

均一PEGゲル



$$S(Q,\omega) = \left\{ \mathrm{FT}\left[A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^{\beta} \right] \right\} \otimes R(Q,\omega)$$



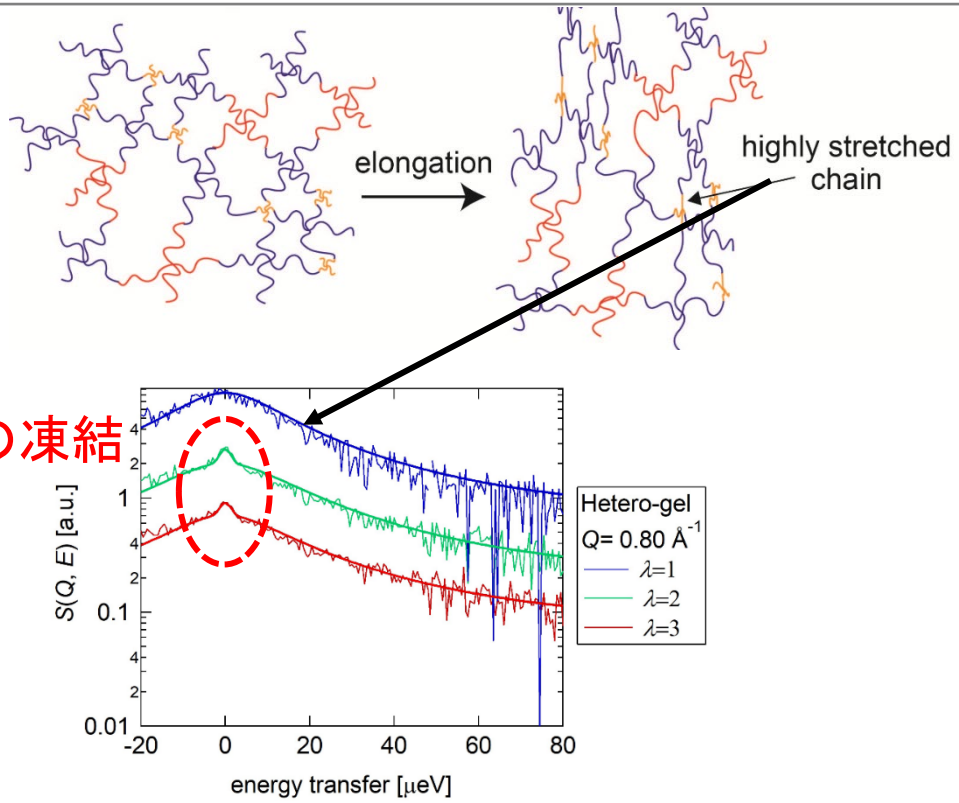


延伸によってセグメント運動が速くなる

K. Aomura, Y. Yasuda, T. Yamada, T. Sakai, K. Mayumi, Soft Matter, 19, 147 (2023).

伸長した不均一ゲルの中性子準弾性散乱測定

不均一PEGゲル



不均一なゲルを延伸によって運動が凍結された成分を検出

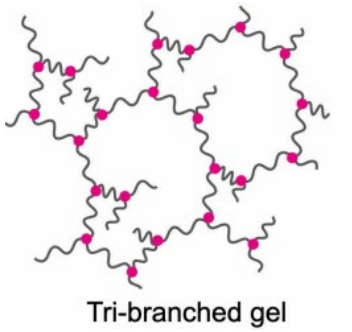
→ 応力集中による高分子鎖ダイナミクスの凍結に対応

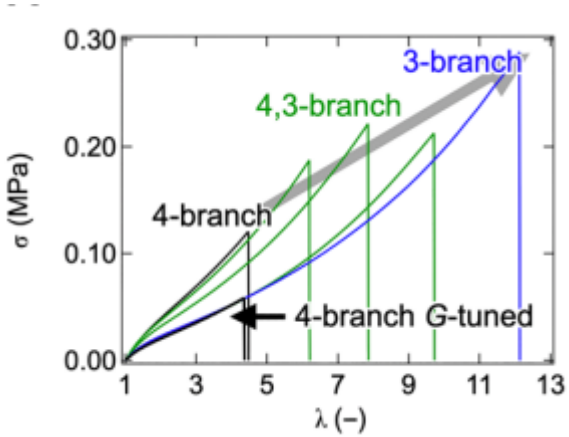
→ 応力集中鎖の検出に成功

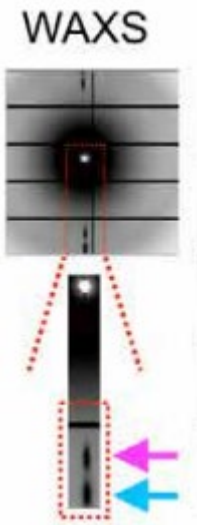
K. Aomura, Y. Yasuda, T. Yamada, T. Sakai, K. Mayumi, Soft Matter, 19, 147 (2023).

3分岐PEGゲルの伸長誘起結晶化

酒井　崇匡　先生



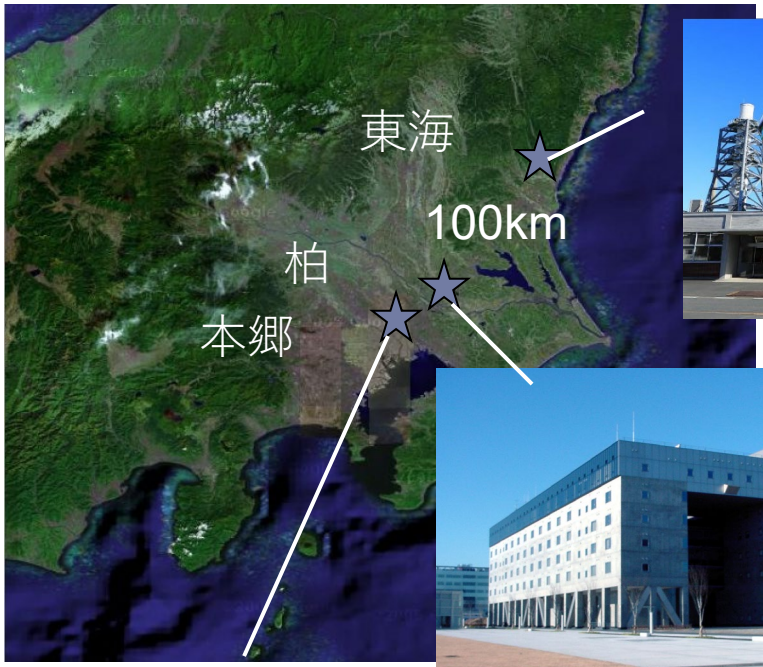




T. Fujiyabu et al., Sci. Adv. 8, eabk0010 (2022)

伸長誘起結晶化による強靭化はPEG系高分子ゲルにも適用可能

東京大学物性研究所中性子科学研究施設

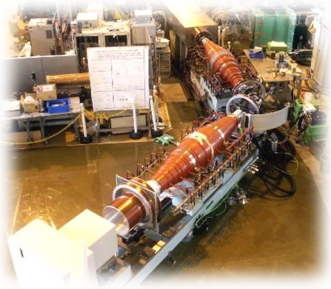


東大
物性研

東大

JRR-3日本原子力研究開発機構
(20MW 原子炉)

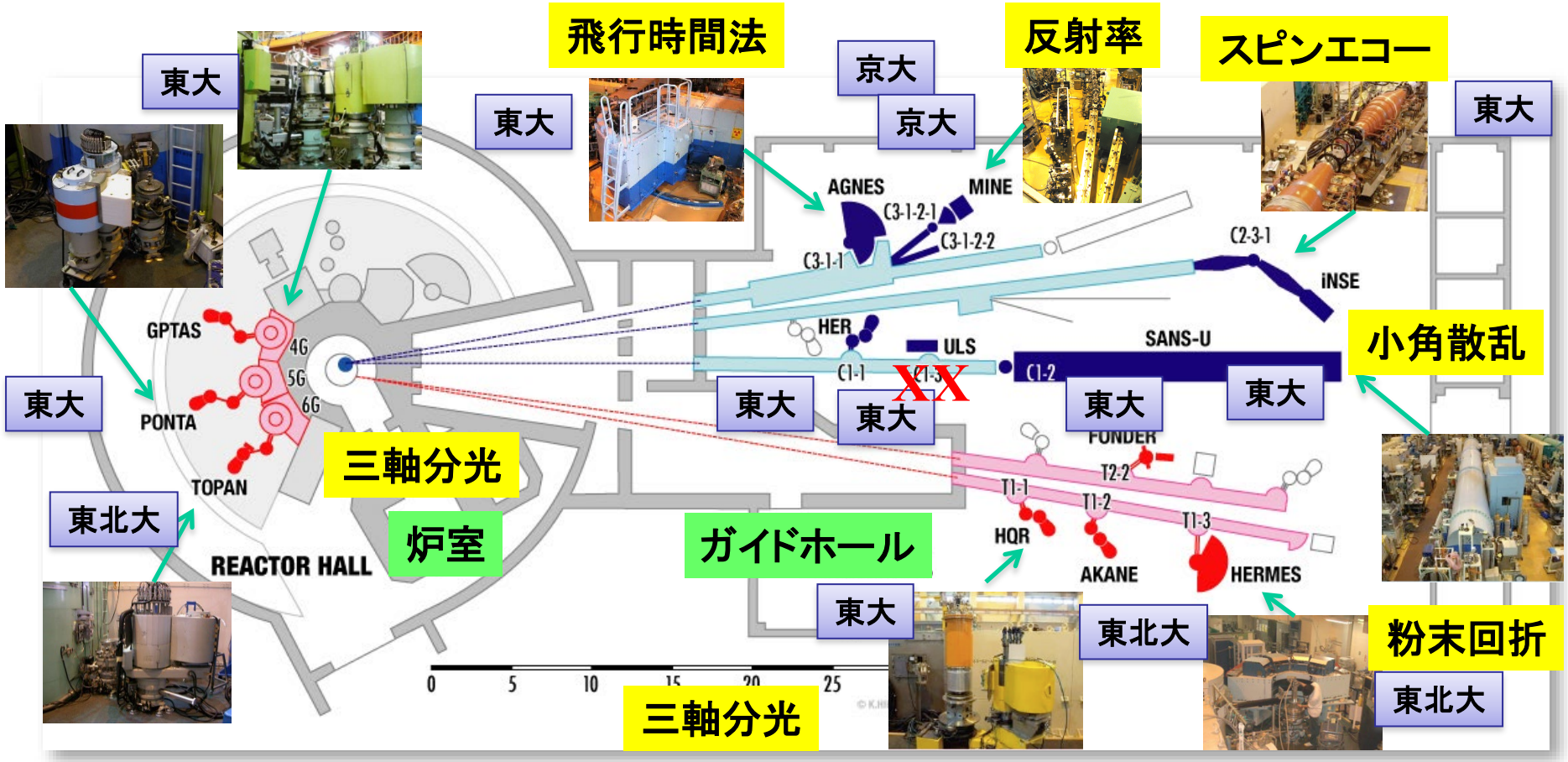
SANS-U



iNSE

2011年3月　東日本大震災により停止　→　2021年2月　原子炉再稼働
（2021年7月　共同利用再開）

JRR-3に設置された共同利用装置



東京大学物性研究所附属中性子科学研究施設：https://sites.google.com/view/issp-nsl/

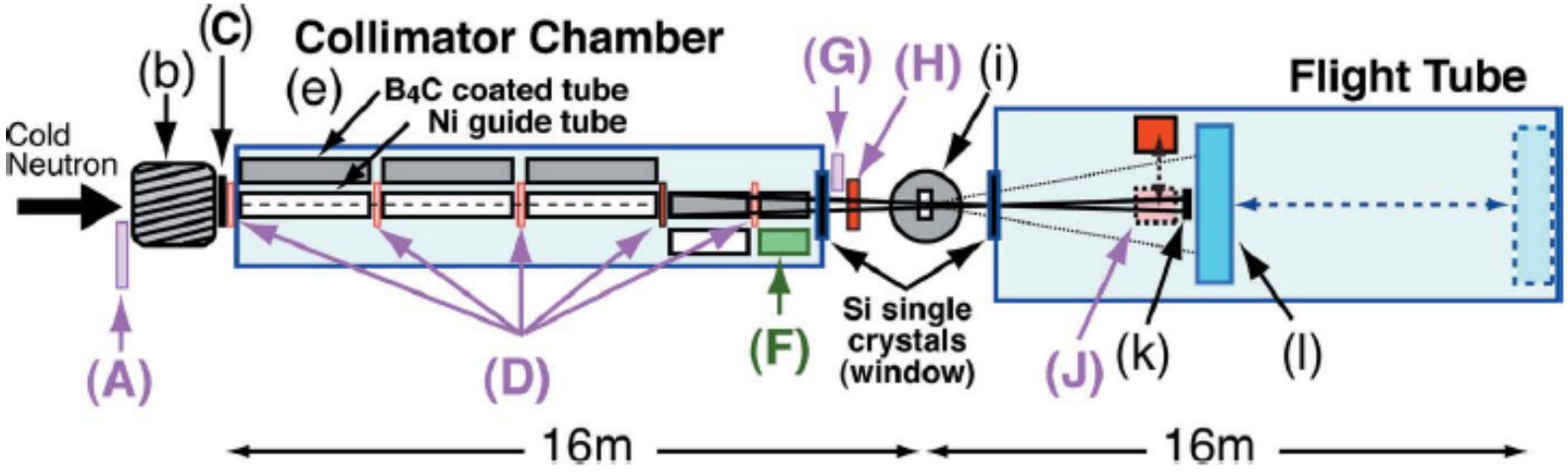
2011年3月　東日本大震災により停止　→　2021年2月　原子炉再稼働
（2021年7月　共同利用再開）

小角中性子散乱装置　SANS-U

SANS-U

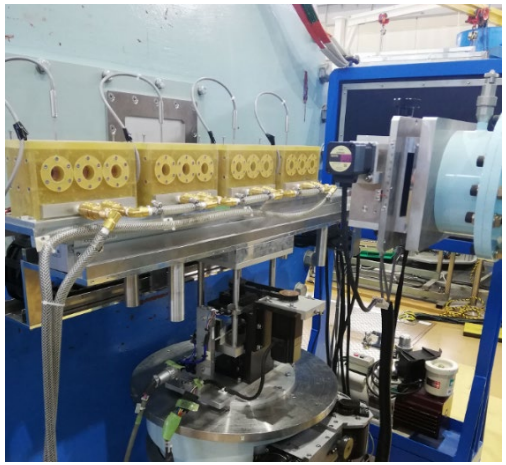
【性能】

- Q領域：1.5×10^{-3} Å^{-1} <Q < 0.34 Å^{-1}
  （2 nm ～　400 nm）
- 波長：通常7Å（利用可能領域5 - 12 Å）
- ビームサイズ5, 10, 15 mmφ
- 試料・検出器間距離(SDD)：1, 2, 4, 8, 12, 16 m

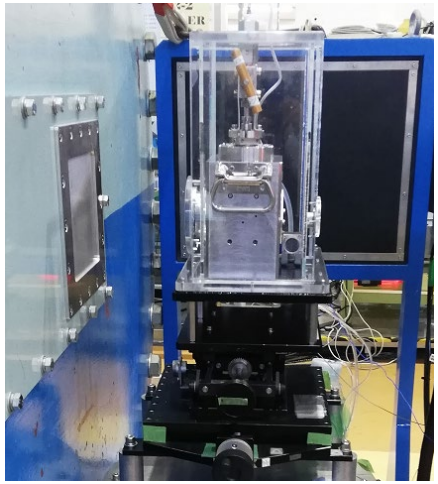


試料環境

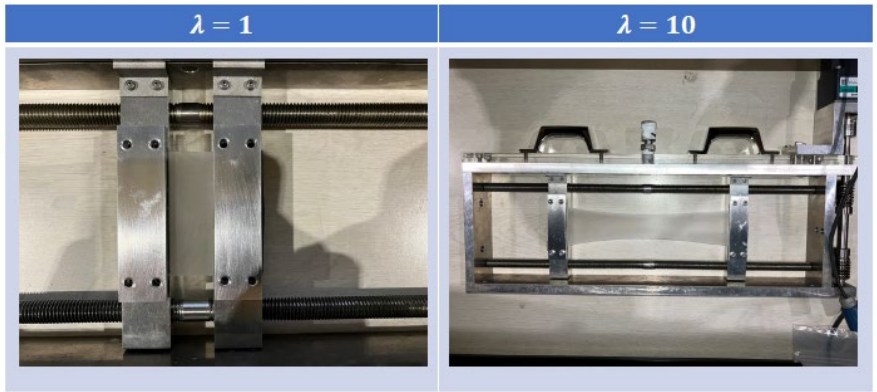
ペルチェ温調サンプルチェンジャー
12サンプル搭載可能、自動測定
温度制御範囲：10℃～80℃



高圧セル（～400 MPa）



引張試験機



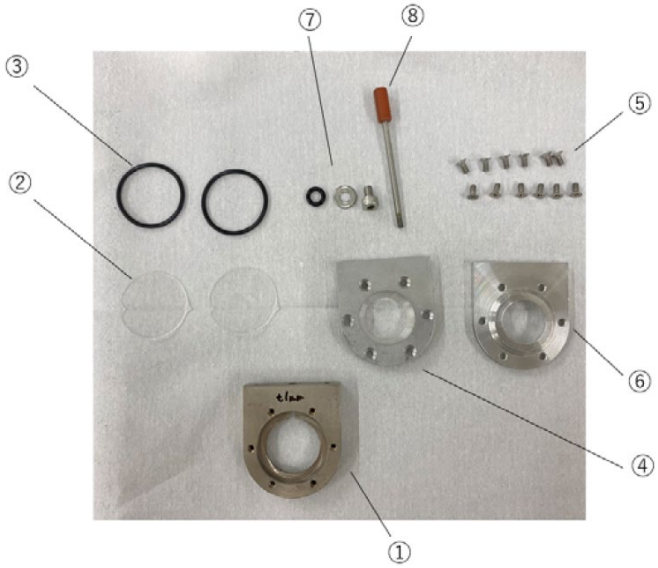
試料セル

・溶液用セル（材質：石英ガラス）

窓：直径19 mm
サンプル部　厚み：1 mm or 2 mm
（0.4 ml、0.7 ml）

・組立型セル（固体用、窓材：石英ガラス）

窓：直径19 mm
サンプル部　厚み：1 mm or 2 mm



課題実施状況（2021年度、2022年度）

様々な物質におけるナノ・メソスケールに渡る構造解析に適用可能。
特にソフトマターについては、高分子材料（溶液、溶融体、ゲル、樹脂）、タンパク質溶液、界面活性剤溶液などの測定を実施している。

2021年度（4サイクル）
申請課題数37件、採択課題数17件、実施課題数18件

2022年度（7サイクル）
申請課題数37件、採択課題数27件（10課題　補欠課題）
実施課題数：36件　　KEKとのマルチプローブ課題（SAXS/SANS）　1件

課題番号	課題名	所属機関	研究代表者	使用装置	研究分野
21529	小角中性子散乱によるテトラポリアクリル酸ゲルの構造解析	東京大学	Li Xiang	SANS-U	ソフトマター・高分子
21530	小角中性子散乱を用いた4分岐星型Poly(ethylene glycol)の内部相関の解明	東京大学	Li Xiang	SANS-U	ソフトマター・高分子
21531	タンパク質複合体中の天然変性タンパク質の選択的構造解析	京都大学	井上 倫太郎	SANS-U	生物
21532	コントラスト変調中性子小角散乱による食品タンパク質複合体の構造解析	京都大学	佐藤 信浩	SANS-U	生物
21533	中性子小角散乱実験によるSr2RuO4の異常金属状態の研究	お茶の水女子大学	古川 はづき	SANS-U	強相関系
21534	空間反転対称性の破れた超伝導体のヘリカル磁束格子の観測	お茶の水女子大学	古川 はづき	SANS-U	強相関系
21535	ポリエチレンカーボネート型新規固体電解質の小角中性子散乱測定による構造評価	名古屋大学	土肥 侑也	SANS-U	ソフトマター・高分子
21536	逆転コントラスト同調中性子小角散乱法によるER-60/CNX複合体の構造解析	京都大学	奥田 綾	SANS-U	生物
21537	逆転コントラスト同調中性子小角散乱と超遠心分析の複合解析による時計蛋白質複合体の構造解明	京都大学	守島 健	SANS-U	生物
21538	レゾルシナレン系逆ミセルの構造と触媒活性の相関関係の解明	北九州市立大学	櫻井 和朗	SANS-U	ソフトマター・高分子
21539	均一構造を有する過渡的網目の構造・物性評価	東京大学	片島 拓弥	SANS-U	ソフトマター・高分子
21540	環状分子被覆率の均一性が環動ゲルの網目変形挙動に与える影響	東京大学	眞弓 皓一	SANS-U	ソフトマター・高分子
21541	ロバスト強靭化ゲルにおける伸長誘起結晶化の形成メカニズム	東京大学	眞弓 皓一	SANS-U	ソフトマター・高分子
21543	高圧条件下における2成分混合溶液の新奇な臨界挙動	同志社大学	貞包 浩一朗	SANS-U	ソフトマター・高分子
21544	ポリアルキルスチレン類とポリイソプレンの相溶性評価と相溶化機構の検討	名古屋大学	高野 敦志	SANS-U	ソフトマター・高分子
21545	一次粒径が異なるフュームドシリカの混合サスペンション中における相互分散効果	三重大学	鳥飼 直也	SANS-U	ソフトマター・高分子
21949	水素添加レシチン／非イオン界面活性剤混合系リポソームの 中性子小角散乱を用いた構造解析	奈良女子大学	吉村 倫一	SANS-U	ソフトマター・高分子

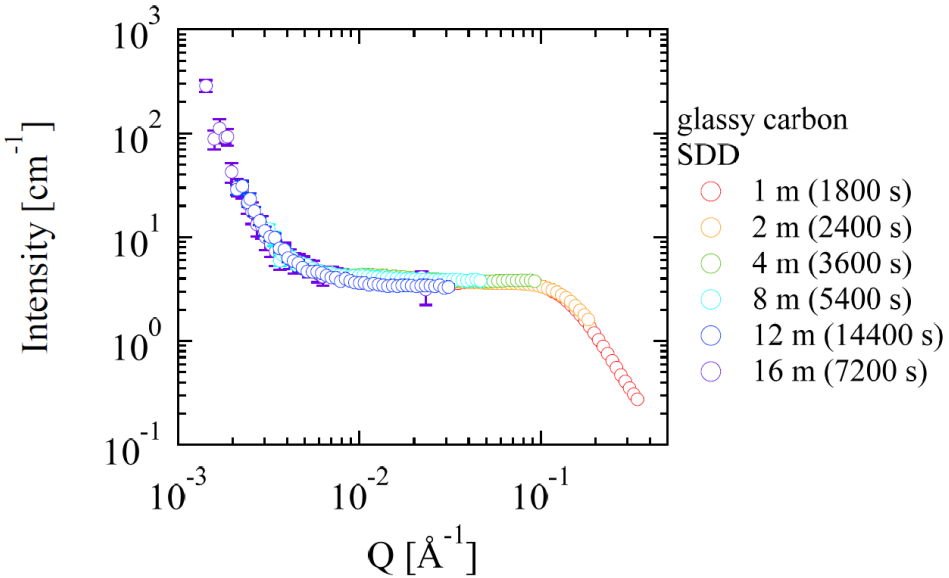
SANS-U HP
https://sites.google.com/g.ecc.u-tokyo.ac.jp/sans-u/

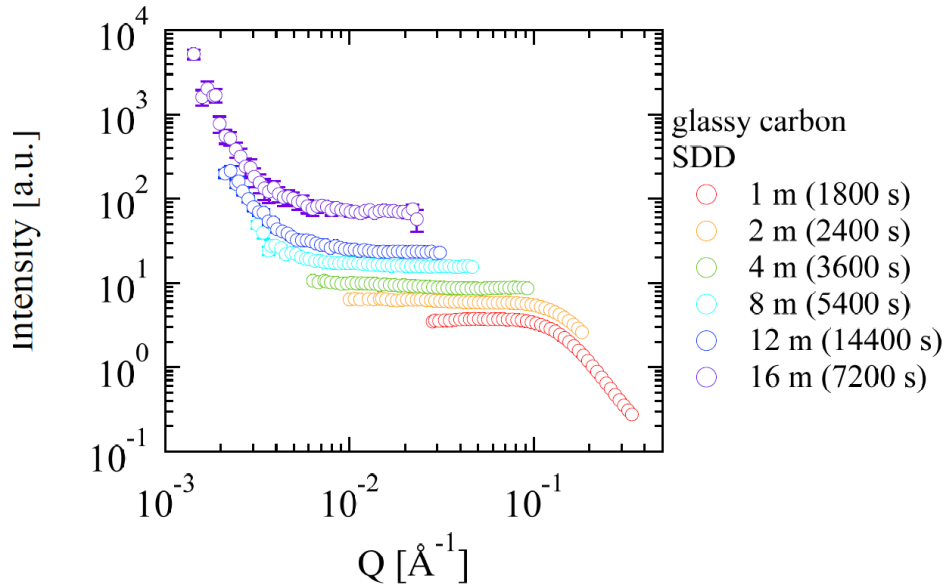
SANS-U 装置管理グループ

装置責任者:
　　眞弓皓一(東京大学　物性研究所)
副装置責任者:
　　李 响(北海道大学 大学院先端生命科学研究院)装置担当者:
　　小田　達郎(東京大学　物性研究所)
　　杉山　正明(京都大学　複合原子力科学研究所)
　　井上　倫太郎(京都大学　複合原子力科学研究所)
　　守島　健(京都大学　複合原子力科学研究所)
IRTメンバー:
　　土肥　侑也(名古屋大学大学院　工学研究科)

測定例：Glassy Carbon

オフセットをかけた



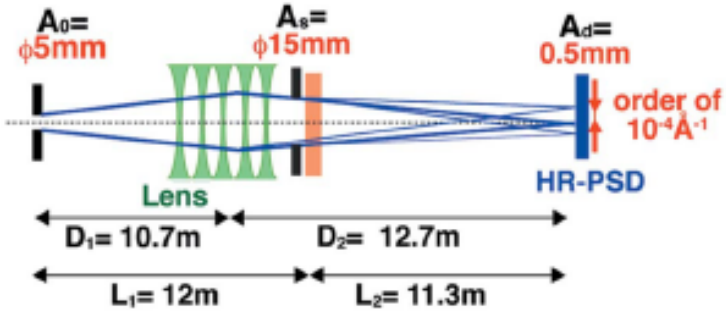


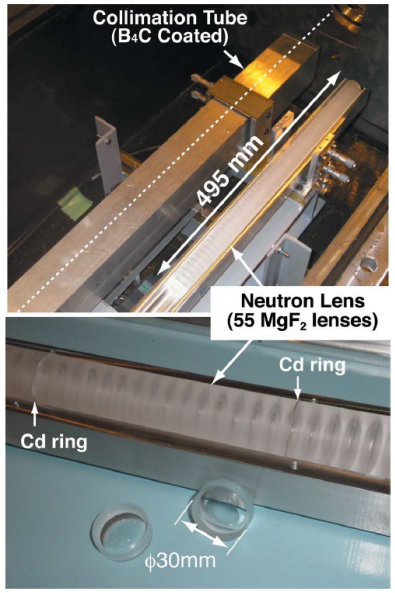
試料・検出器間距離を変えることで、1.5×10^{-3} Å^{-1} <Q < 0.34 Å^{-1}の領域をカバー

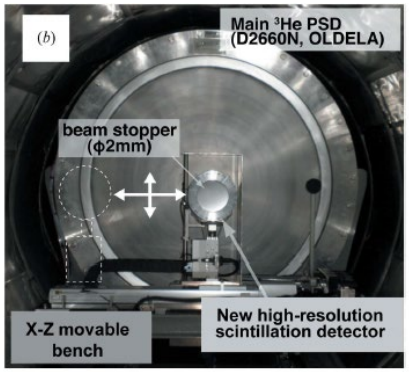
（1.8 nm ～ 420 nm）

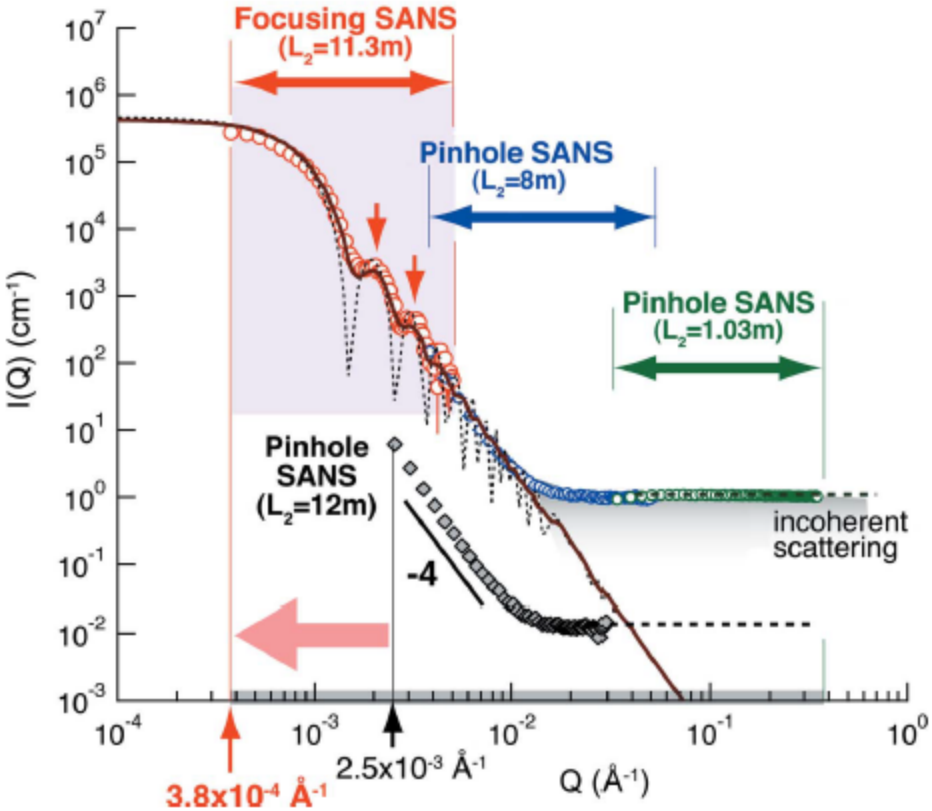
SANS-U HP
https://sites.google.com/g.ecc.u-tokyo.ac.jp/sans-u/

Focusing SANS



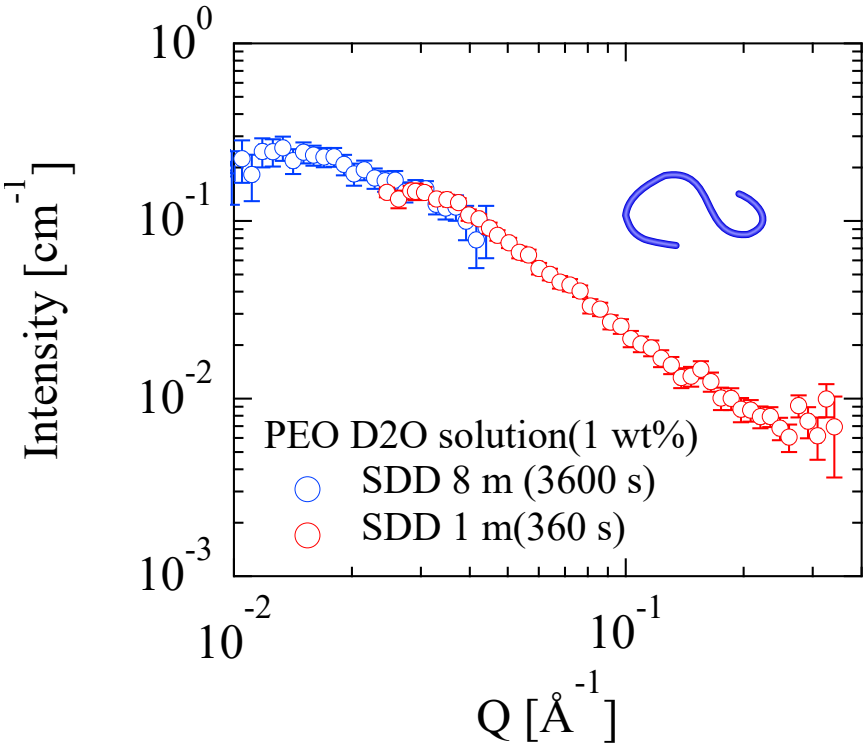






H. Iwase et al., J. Appl. Cryst., 44, 558 (2011)

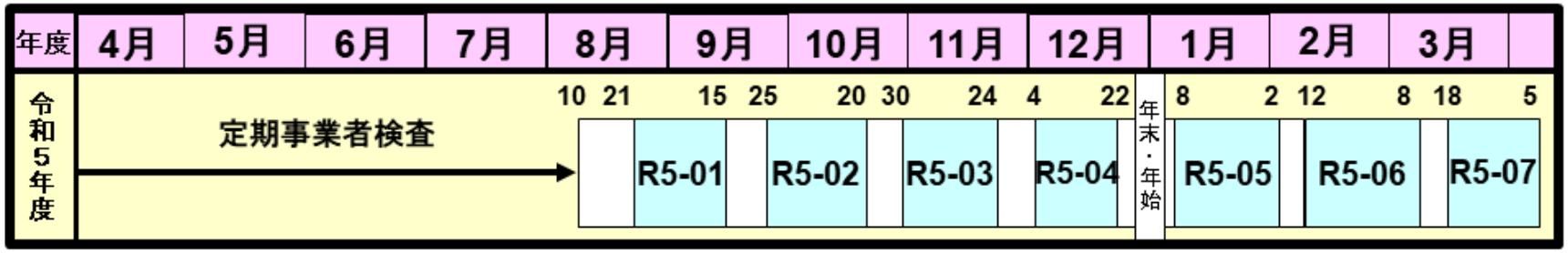
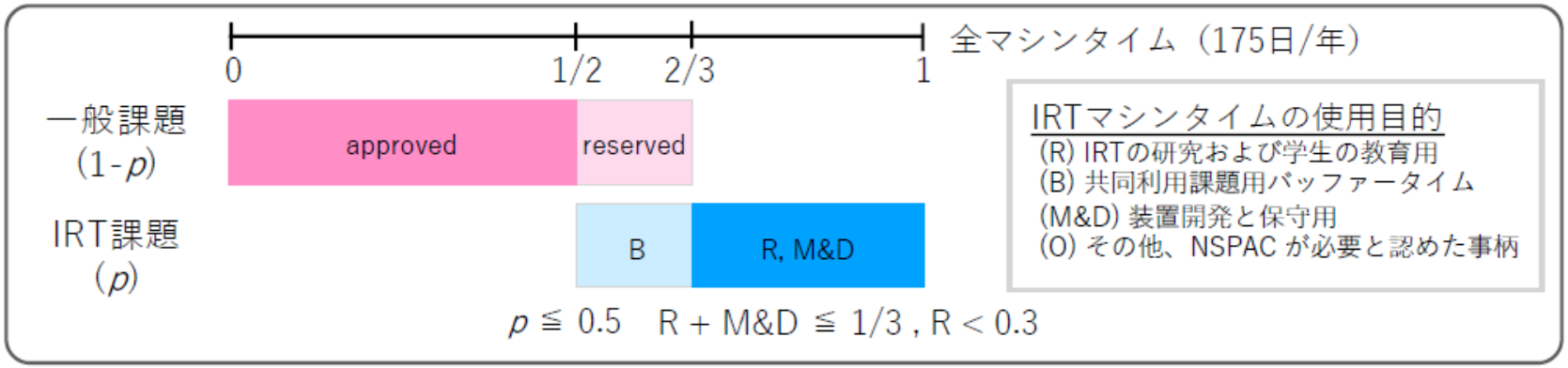
測定例：ポリエチレングリコール　重水溶液（1 wt%）



SANS-U HP
https://sites.google.com/g.ecc.u-tokyo.ac.jp/sans-u/

R5年度　運転スケジュール

JRR-3での中性子散乱実験（特にSANS-Uでの中性子小角散乱実験）にご興味のある方は眞弓（kmayumi@issp.u-tokyo.ac.jp）までご連絡ください

・一般課題申請：例年　11月に公募（年1回）

課題申請ページ　https://sites.google.com/view/issp-nsl/application/general?authuser=0