

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15628

研究課題名（和文）架橋高分子の空間不均一性と力学物性の相関の解明

研究課題名（英文）Investigation of gel's mechanical properties and their spatial inhomogeneity

研究代表者

Li Xiang (Li, Xiang)

北海道大学・先端生命科学研究院・准教授

研究者番号：30759840

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：近年合成に成功した空間不均一性の極めて少ないゲルをベースに、基本ユニットや架橋剤等を変化させずに、意図的に空間不均一性を導入し、空間的な欠陥がゲルの力学物性に与える影響を評価した。意図した通りの構造欠陥を導入することに成功したことが、小角X線散乱実験によって明らかになった。また、当該ゲルに含まれる欠陥の種類、サイズ、および体積分率について詳細に求まること成功した。さらに、当該ゲルを伸長させながら小角X線散乱を実施する手法も確立し、従来不明瞭だった散乱パターンをより定量的に解析することが可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

研究室や工業的に合成されるゲルには不可避に構造欠陥が多く含まれる。多くの場合において、これらの欠陥は意図したものではなく、制御することも極めて困難である。本研究では、極めて均一な網目構造を持つゲルをベースに用い、合成手法をほとんど変えない状態で、意図的に空隙とナノ凝集を導入することに成功した。さらに、それらに基づく散乱プロファイルも明らかにできた。これらの結果は一般的なゲルの構造を解析する上で重要な知見を与える。

研究成果の概要（英文）：Based on a gel with extremely low spatial inhomogeneity that has been successfully synthesized in recent years, we intentionally introduced spatial inhomogeneity without changing the basic unit, cross-linking agent, etc. We evaluated the effect of spatial defects on the mechanical properties of the gel. Small-angle X-ray scattering experiments revealed that the structural defects were successfully introduced as intended. The type, size, and volume fraction of the defects in the gel were also determined in detail. Furthermore, a method of small-angle X-ray scattering while elongating the gel has been established, which enables a more quantitative analysis of the scattering pattern, which was previously unclear.

研究分野：高分子材料

キーワード：ゲル 小角散乱 構造欠陥

1. 研究開始当初の背景

Charles Goodyear が加硫ゴムを開発して以来、架橋高分子材料は車のタイヤから、医療用のハイドロゲル、宇宙空間での最先端樹脂材料に至るまで、実に多岐に渡る分野で利用されるようになり、架橋高分子は現代社会において必要不可欠な材料となった。架橋高分子は、基本的にはモノマーと架橋剤を共重合するか、あるいは高分子を架橋剤と結合させることで得られる。高分子は架橋反応によって徐々に繋がり、やがて巨大な3次元網目構造を形成する。この3次元網目の形成によって、架橋高分子は高分子液体(ゾル)から高分子固体(ゲル・エラストマー)へ変化し、エントロピー弾性や保水性を含む様々な機能を獲得する。物質を材料として有効に用いる上でその力学物性を知ることは極めて重要であるが、架橋高分子においては理論と現実の乖離が頻繁に報告されており、いまだに十分に理解されているとは言い難い。この乖離の要因の一つに、合成過程で偶発的に生じる網目構造の不均一性が挙げられる。高分子網目の不均一性は大きな括りで、空間不均一性・トポロジカル不均一性・結合不均一性の三つに分類される(図1)が、これらの不均一性は複雑な力学応答を引き起こし、架橋高分子の本質を覆い隠している。架橋高分子(ゴム・ゲル・樹脂を含む)の全論文(約5,190,000件, Google Scholar)の実に1/3以上(約2,420,000件)で網目の不均一性が触れており、これらの不均一性がいかに研究者を悩ませてきたのかを推し量ることができる。

架橋高分子の力学物性を正しく認識するには、真に均一な網目構造が必要不可欠である。これまでも数多な研究者がこの問題に取り組んできた。とりわけ、均一網目として、光架橋ゲル、AB型カップリングによって合成される tetraPEG ゲルや、架橋点が移動可能な環動ゲル、などが成功を収めているが、詳細な散乱実験によりこれらの架橋高分子にも相当量の不均一性が存在することが判明している。

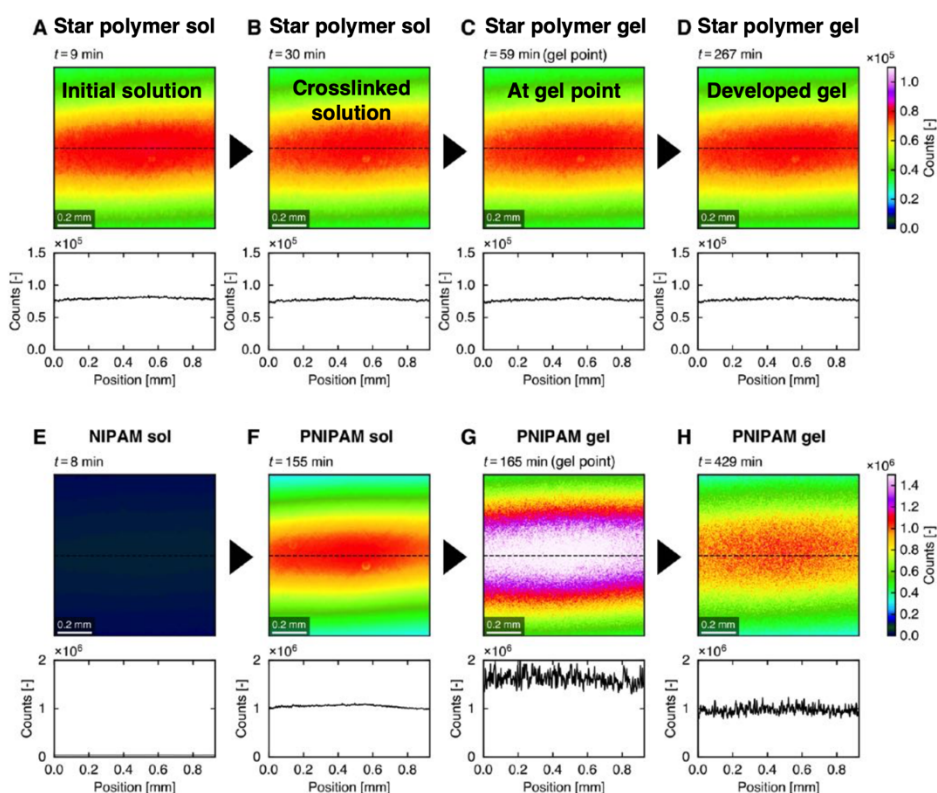


図 1. (A-D) 新たに開発した空間不均一性がほぼないゲルの架橋反応過程での 2 次元レーザースペックル像。ゲル化過程で一切変化がないことが見て取れる。また、ゲル状態でも位置依存的な散乱結果 (スペックル) が全く観測されない。(E-H) 一般的なラジカル重合反応で合成されるゲルの架橋反応過程でのスペックル像。ゲル化前後で顕著な変化が見て取れる。また、ゲル化後では、スペックルが観測された。なお、画像は 30 秒間積算したものを表示している。

申請者は、直近の研究で徹底的に不均一性の原因を突き詰め、「空間不均一性」が全く存在しない高分子ゲルの合成に世界で初めて成功した (図 1) (X. Li, S. Nakagawa, Y. Tsuji, N. Watanabe, and M. Shibayama, *Polymer Gel with a Flexible and Highly Ordered Three-Dimensional Network Synthesized via Bond Percolation*, *Sci Adv* 5, eaax8647 (2019).)。この高分子ゲルは星型ポリマーを低分子架橋剤で架橋するだけのシンプルな合成スキームで作製できる。そして、この高分子ゲルでは、これまで全ての架橋高分子で報告されている空間不均一性を示すレーザースペックル (スポット状の散乱光) が全く観測されていない。さらに、申請者は基本的な合成原料を変えずに、空間不均一性を導入できることも実証している。空間不均一性を任意に調整したこれらの高分子ゲルを用いることで、空間不均一性を基軸とした研究を展開することができ、架橋高分子を材料として用いる上での基幹的な知見が得られることが期待される。

2. 研究の目的

空間不均一性が極めて少ない新規高分子ゲルをベースに、空間不均一性を定量的に導入し、架橋高分子の力学物性に与える影響を解明する。

3. 研究の方法

1) 均一ゲルへの空間不均一性の選択的かつ定量的な導入先ほど紹介した空間均一なゲルに対して、溶媒条件やポリマー濃度を調整することで、同じ化学反応系(ポリマー・架橋剤・溶媒の種類)のまま空間不均一性を網目に導入することができる。例えば、溶媒とポリマーの親和性を低下させることで(e.g. 温度を変化させるなど)、架橋誘起凝集を促して架橋途中で密な空間不均一性を形成させることができる。一方で、ゲル化反応時の高分子濃度を重なり合い濃度以下に下げることによって疎な空間不均一性を誘発できる。これらの操作によって、架橋密度にも変化が生じるが、微小変形によって得られる線形弾性率を用いて規格化して議論すれば良い。申請者はすでにここに述べた二種類の空間不均一性を独立に高分子ゲルに導入できることを実証しているが、本研究ではより系統的にかつ定量的にこれらの不均一性の導入を目指す。空間不均一性の導入量は、高コヒーレンス光散乱測定によって得られるレーザースペックルの強度分布の分散を用いて評価できる。

2) 特定の空間不均一性を任意の量だけ導入した高分子ゲルに対して、伸張試験と散乱の同時測定による空間均一な高分子ゲルの力学物性と構造の相関の評価空間均一な高分子ゲルを一軸伸張試験機によって変形させてその力学応答(応力・歪み曲線)を測定しながら、同時に小角 X 線散乱(SAXS)、さらに高コヒーレンス光散乱を用いて網目構造の変化を観測する。力学試験から得られた機械特性(線形弾性率・応力歪み曲線の形・破断強度など)を、散乱測定から得られる網目の異方性・濃度揺らぎ、さらにはスペックル(空間不均一性)の変化と関連づけて評価していく。こ

これらの実験が無事に達成され後は、重水素化ラベルにより架橋点によりフォーカスした特集な中性子散乱実験も視野に入れている。

4. 研究成果

先に述べた方法を用いて、均一ゲル、空隙を有するゲル（負の空間欠陥）、ナノ凝集を有するゲル（正の空間欠陥）を合成した（図2）。全てのゲルにおいて、基本ユニットには4分岐のポリエチレングリコール（tetra-PEG）を用い、架橋剤には低分子の amino-PEG4-amine を用いた。製法の違いとしては、(1) 均一ゲルでは、濃度を重なり合い濃度（ c^* ）の2倍程度（ $c=2c^*$ ）、溶媒はPEGにとっての良溶媒であるアセトニトリル（MeCN）を用いたのに対して、(2) 負の空間欠陥を有するゲルでは、溶媒は良溶媒の MeCN のままで、濃度を意図的に低下させ、(3) 正の空間欠陥では、濃度は $2c^*$ 程度と高いまま維持し、溶媒を PEG との親和性が相対的に低い水に変更した。

同じ基本ユニット（tetraPEG）を用いて、合成条件を調整することで、意図的に3種類の異なる高分子の空間分布を持つゲルの合成に成功した。スキームとしては、半導体などで電子やホールをドーピングする現象と類似している。半導体とは異なり、現時点で導入された負あるいは正の空間欠陥は移動することができる。ただし、ゲルにおいて意図した空間欠陥を確実に導入できたのはこの例が初めてだと思われる（Y. Tsuji, S. Nakagawa, C. I. Gupit, M. Ohira, M. Shibayama, and X. Li, Selective Doping of Positive and Negative Spatial Defects into Polymer Gels by Tuning the Pregel Packing Conditions of Star Polymers, *Macromolecules* 53, 7537 (2020).）。

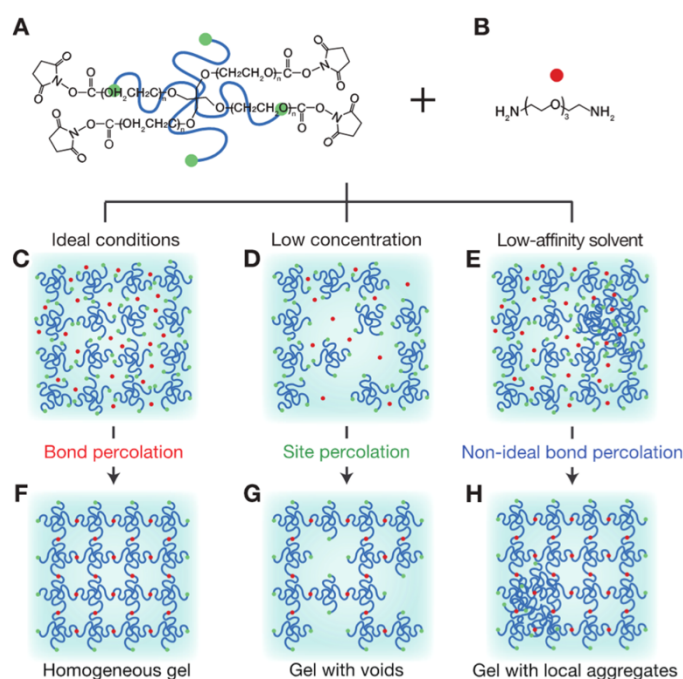


図2. 異なる空間欠陥を持つゲルの合成のイメージ図。(A)末端に活性エステル基を持つ tetraPEG、(B)架橋剤、(C,F)空間的に均一なゲルが合成されるスキーム、(D、G)空隙、つまり負の空間欠陥を持つゲルが合成されるスキーム、(E、H) ナノ凝集、つまり正の構造欠陥を持つゲルが合成されるスキーム。 Reprinted (adapted) with permission from Y. Tsuji, S. Nakagawa, C. I. Gupit, M. Ohira, M. Shibayama, and X. Li, Selective Doping of Positive and Negative Spatial Defects into Polymer Gels by Tuning the Pregel Packing Conditions of Star Polymers, *Macromolecules* 53, 7537 (2020). Copyright 2020 American Chemical Society.

当該ゲルにて、小角 X 線散乱で調べたところ、意図した空間欠陥が導入されていることが判明した。ただ、導入された空間欠陥のサイズが小さく、ゲルが元来持つ濃度揺らぎとサイズのオーダーが類似していた。そのため、通常の散乱解析では濃度揺らぎか、空間欠陥であるかの判別は難しい場合が存在した。そこで、我々は濃度揺らぎの寄与を、同等の未架橋の高分子溶液から見積、それを元に散乱プロファイル規格化した。単純に高分子濃度での規格化はこれまでも行われていたが、濃度揺らぎに適応させた高度な規格化は他では見かけない。この規格化のおかげで、揺らぎの影響をなくし、空間に静的に分布するネットワークの欠陥を顕在化させることに成功した。

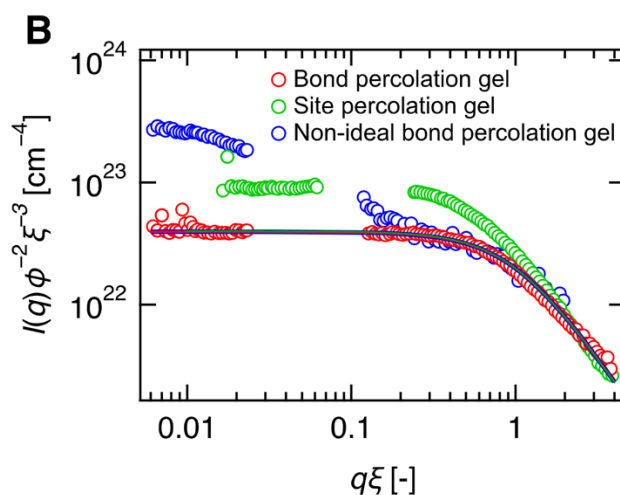


図 3. 小角 X 線散乱と静的光散乱による各ゲルの散乱プロファイル。静的散乱強度は PEG ポリマー溶液のレイリー比と X 線微分散乱断面積の比率を元に規格化している。 $I(q)$ は散乱強度、 ϕ はポリマー体積分率、 ξ は濃度揺らぎサイズである。Reprinted (adapted) with permission from Y. Tsuji, S. Nakagawa, C. I. Gupit, M. Ohira, M. Shibayama, and X. Li, Selective Doping of Positive and Negative Spatial Defects into Polymer Gels by Tuning the Pregel Packing Conditions of Star Polymers, *Macromolecules* 53, 7537 (2020). Copyright 2020 American Chemical Society.

こちらの規格化した散乱プロファイルを用いることによって、空隙、あるいはナノ凝集のサイズ・体積分率を求めることにも成功した。また、当初予定していた伸長試験と SAXS の同時測定に関しても顕著な結果が得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Tsuji Yui, Nakagawa Shintaro, Gupit Caidric Indaya, Ohira Masashi, Shibayama Mitsuhiro, Li Xiang	4. 巻 53
2. 論文標題 Selective Doping of Positive and Negative Spatial Defects into Polymer Gels by Tuning the Pregel Packing Conditions of Star Polymers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 7537 ~ 7545
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c01208	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Takashima Rikito, Ohira Masashi, Yokochi Hirogi, Aoki Daisuke, Li Xiang, Otsuka Hideyuki	4. 巻 16
2. 論文標題 Characterization of N-phenylmaleimide-terminated poly(ethylene glycol)s and their application to a tetra-arm poly(ethylene glycol) gel	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 10869 ~ 10875
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0sm01658f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ohira Masashi, Tsuji Yui, Watanabe Nobuyuki, Morishima Ken, Gilbert Elliot P., Li Xiang, Shibayama Mitsuhiro	4. 巻 53
2. 論文標題 Quantitative Structure Analysis of a Near-Ideal Polymer Network with Deuterium Label by Small-Angle Neutron Scattering	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 4047 ~ 4054
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b02695	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Li Xiang, Noritomi Takako, Sakai Takamasa, Gilbert Elliot P., Shibayama Mitsuhiro	4. 巻 52
2. 論文標題 Dynamics of Critical Clusters Synthesized by End-Coupling of Four-Armed Poly(ethylene glycol)s	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 5086 ~ 5094
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b01066	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Li X., Nakagawa S., Tsuji Y., Watanabe N., Shibayama M.	4. 巻 5
2. 論文標題 Polymer gel with a flexible and highly ordered three-dimensional network synthesized via bond percolation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.aax8647	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Li Xiang	4. 巻 53
2. 論文標題 A benchmark for gel structures: bond percolation enables the fabrication of extremely homogeneous gels	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 765 ~ 777
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-021-00479-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsuji Yui, Shibayama Mitsuhiro, Li Xiang	4. 巻 7
2. 論文標題 Neutralization and Salt Effect on the Structure and Mechanical Properties of Polyacrylic Acid Gels under Equivolume Conditions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Gels	6. 最初と最後の頁 69 ~ 69
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/gels7020069	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ohira Masashi, Katashima Takuya, Naito Mitsuru, Aoki Daisuke, Yoshikawa Yusuke, Iwase Hiroki, Takata Shin ichi, Miyata Kanjiro, Chung Ung il, Sakai Takamasa, Shibayama Mitsuhiro, Li Xiang	4. 巻 34
2. 論文標題 Star Polymer?DNA Gels Showing Highly Predictable and Tunable Mechanical Responses	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 2108818 ~ 2108818
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.202108818	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Li Xiang
2. 発表標題 Nanostructures of polymer gels; towards highly homogeneous gels, International webinar on gels and networks
3. 学会等名 International webinar on gels and networks (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Li Xiang, 中川慎太郎、辻 優衣、柴山 充弘
2. 発表標題 光・X線散乱による高均一ゲルの構造・ダイナミックスの解析
3. 学会等名 高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Li Xiang
2. 発表標題 Polymer gel with a flexible and highly ordered three-dimensional network synthesized via bond-percolation
3. 学会等名 2nd GLowing Polymer Symposium in KANTO (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Xiang Li, Masashi Ohira, Mitsuru Naito, Mitsuhiro Shibayama
2. 発表標題 Structure Analysis of ideal Physical Gel Crosslinked with Double-Helix of DNA by Small Angle Neutron Scattering
3. 学会等名 32th International Symposium on Polymer Analysis and Characterization (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Xiang Li
2. 発表標題 Structure analysis of ideal physical gel crosslinked with double-helix of DNA by small-angle neutron scattering
3. 学会等名 Gordon Research Conference Neutron Scattering (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Li Xiang, 中川慎太郎、辻優衣、柴山充弘
2. 発表標題 Bond-percolation による空間不均一性が全く存在しない高分子ゲルの創造
3. 学会等名 高分子ゲル研究討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 Highly homogeneous gels and their preparation method	発明者 Li Xiang, 中川慎太郎、柴山充弘	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、62941756	出願年 2019年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

<p>超高均一で究極に透明なゲルを創出 ゲルの状態を再定義 https://www.issp.u-tokyo.ac.jp/maincontents/news2.html?pid=9283 Researchers add order to polymer gels https://www.u-tokyo.ac.jp/focus/en/press/z0508_00085.html 究極に透明なゲルを合成・ゲルの状態を再定義 https://www.shibayamalab.issp.u-tokyo.ac.jp/research</p>
--

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
オーストラリア	Australian Centre for Neutron Scattering			