

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：12201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05613

研究課題名(和文) リビングラジカル重合によって接着後に「成長」可能なヒドロゲル接着システムの開発

研究課題名(英文) Adhesive hydrogel systems growing up via living radical polymerizations.

研究代表者

為末 真吾 (Tamesue, Shingo)

宇都宮大学・工学部・准教授

研究者番号：10611767

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)：本研究では、使用環境の変化に適応することのできる接着剤の開発を目指し、接着した後に様々な機能を付与することのできる接着システムの開発を行なうことを目的としている。そのための研究の第一歩目としてゼリー状の材料であるゲルを用いて、接着後に高分子反応によって接着部の機能を付与することのできるゲル接着システムの開発を行った。

接着後に機能を付与するための構造として高分子合成によく用いられているRAFT重合に着目した。RAFT重合では、ジチオカルバマートやトリチオカルバマートなど硫黄と酸素からなる構造を用いて、精密な高分子を合成することができる。本研究ではこれを利用し、接着後の接着部の機能化を行なった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、官能基トリチオカルバマートを架橋部として、ゼリー状の材料ゲルを接着することに成功した。さらに接着部であるトリチオカルバマートからRAFT重合によって、熱応答性高分子であるポリN-イソプロピルアミドを成長させることに成功した。それによって接着した後に、接着部に新しい機能として熱刺激応答性を付与することに成功した。接着部を40度以上に加熱することでポリN-イソプロピルアクリルアミドが凝集し、接着部の強度が向上することがわかった。このように接着後に構造を変化させ、機能を改変できる接着部は刻一刻と変化する環境に適応させることの容易な接着部として有益である。

研究成果の概要(英文)：In this research, we developed the adhesive system that can be adjust to the environment where the adhesive joint is used after the adhesion by using living RAFT (reversible addition/fragmentation transfer) polymerization. As the specimen for adhesion, we chose gel materials having softness and elasticity. In this research, gel materials including chloromethyl substituents adhered via the formation of trithiocarbonate groups. Poly(N-isopropylacrylamide), which is one of the temperature responsive polymer, was synthesized from the trithiocarbonate, which is used for the cross-linker between gel materials, via RAFT polymerization. The resultant adhesive joint showed thermal responsive property that the adhesive strength increased above 40 °C.

研究分野：高分子材料

キーワード：接着 ゲル 成長 環境適応材料 ソフトマテリアル

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) ゲルは、高分子や低分子が形成する3次元的なネットワークに溶媒を取り込んだ構造を有する柔らかい材料(ソフトマテリアル)である。ゲルは柔軟性と弾力を併せ持つことから工業、医学など様々な分野への利用が期待されている。例えば、水を溶媒として保持したヒドロゲルは人工皮膚や人工筋肉など生体での利用が期待されている。また、有機溶媒を保持したオルガノゲルは化粧品やドラッグデリバリー、塗料などの分野で利用が期待されている。

(2) これらのゲル材料を工業的にも医学的にも利用する際に重要なテーマとして、ゲルの接着がある。ゲルを人工筋肉などに利用する際や、塗料として利用する際にはゲル同士やゲルと他の物質との接着が必要である。そのためこれまでに様々な手法によってゲル同士やゲルと他の物質の間の接着手法の開発が行われてきた。

しかしながら、これまでのゲルの接着手法は、ゲル同士を接着した後に構造を変化させるような手法はほとんど報告されてこなかった。

2. 研究の目的

(1) 温度や湿度、光量などゲルを利用する環境は刻々と変化する。この変化は、ゲル同士やゲルとその他の基質の間の接着部を損傷させる要因となり得る。

そのため、ゲルを接着した後に構造を改変することのできる接着手法を開発し、構造や性質を変化させることのできるゲル接着手法の開発を目的として研究を行った。

(2) また、ゲル同士やゲルと基質など、ゲルの接着において、ゲルを接着後に機能化することができれば必要な場所、場面、目的に応じて、必要な機能を後から考えて付与することのできる汎用性を得られると考えられる。そこでゲルの接着後に、刺激に応じて物性を制御できる特性などの機能を付与することも目的として研究を行なった。

3. 研究の方法

(1) 接着するためのゲルをアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、そして p-クロロメチルスチレンを用いて、ラジカル重合開始剤を用いたラジカル重合反応によって合成した。その際の溶媒として、ジメチルスルホキシド(DMSO)を用いた。

合成された2枚のゲルの表面に二硫化炭素と炭酸ナトリウムの DMSO 混合液を塗布し、貼り合わせた。

(2) その結果得られたゲル接着体を N-イソプロピルアクリルアミドと光重合開始剤 2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(DMPA)の DMSO 溶液に浸漬した。浸漬後、溶液からゲルの接着体を取り出し、光を照射することによってゲルの内部に浸透した N-イソプロピルアクリルアミドを光ラジカル重合した。

4. 研究成果

(1) 本研究では、新規ゲル接着手法として p-クロロメチルスチレン基同士の二硫化炭素と炭酸カリウムの反応によってトリチオカルバマートを形成することでゲルネットワーク間の架橋を行なった。その結果、ゲル同士を接着することに成功した。(図1)

(2) 比較のため、二硫化炭素、炭酸カリウムのうち、どちらかを取り除いた溶液を塗布して接着を試みたサンプルを作製した。これらのサンプルではゲル同士の接着は確認されなかった。また、クロロメチルスチレンを含まない高分子ネットワークを持つゲルを用いて、二硫化炭素、炭酸カリウムの DMSO 溶液を塗布して、接着を試みたサンプルも同様にゲルの接着は確認されなかった。これらの比較実験の結果から、ゲルとゲルの間でトリチオカルバマートが形成されることがゲル同士の接着に必要であることがわかった。

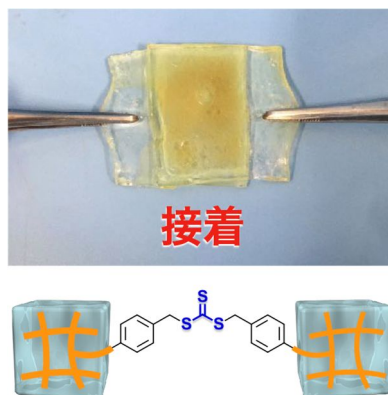


図1. 本研究で作製したトリチオカルバマート形成によって接着されたゲル接着体の写真

(3) トリチオカルバマートが生成することで架橋されたゲル接着体に対して、アリルアミンを反応させた。その結果、接着していたゲル接着体を剥離することができた。これはアミンがトリチオカルバマートと反応することでゲル同士を繋ぎ合わせていた架橋部が分解し、チ

オールとジチオカルバマートになったためであると考えられる。

(4) 接着力を90度剥離試験によって調べたところ、接着力は二硫化炭素と炭酸ナトリウムを塗布した後、二つのゲルを貼り合わせた時間に依存して、上昇していくことが確認された。これは二つのゲルの間で、トリチオカルバマートが時間の経過とともに生成されていき、二つのゲルのネットワークを架橋したためであると考えられる。

(5) 接着力の濃度依存性を調べたところ、ゲルの接着部はより多くの二硫化炭素と炭酸ナトリウムを塗布したサンプルの方が、接着力が高くなる傾向が確認された。これは塗布する二硫化炭素や炭酸ナトリウムが増えるに従って、生成されるトリチオカルバマートの量が増えるためであると考えられる。

(6) 動的粘弾性測定によって p-クロロメチルスチレン、二硫化炭素、炭酸ナトリウムによる反応で高分子間が架橋されることを、貯蔵弾性率や損失弾性率の観点からの評価を行なった。p-クロロメチルスチレンとアクリルアミドを共重合して得られた高分子に対し、二硫化炭素と炭酸ナトリウムを加え攪拌し、高分子間でトリチオカルバマートを合成したサンプルに対して動的粘弾性測定を行った。二硫化炭素と炭酸ナトリウムの濃度が高くなることによって貯蔵弾性率が向上することを確認した。これは二硫化炭素、炭酸ナトリウムが溶液中で増えることで、より多くのトリチオカルバマートが形成され、高分子間を多数の点で架橋し、結びつけたためであると考えられる。同じようにクロロメチルスチレンの量が増えることでも貯蔵弾性率が增大することが確認された。これも高分子内のクロロメチルスチレンがより多くのトリチオカルバマートを形成することができるようになったためであると考えられる。

(7) 得られた接着部の内部の溶媒を、DMSO から水へ置換したが、接着部は剥離することなく、安定に存在していた。この水へと溶媒置換した接着部を凍結乾燥した後、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。ゲルとゲルの接着している界面は、ほとんど隙間なく接着されている様子を確認することができた。

(8) 得られた接着体を熱応答性高分子の原料である N-イソプロピルアクリルアミド、光ラジカル重合開始剤である DMPEA の溶液に浸漬させ、光照射によってラジカル重合を行うことで接着部であるトリチオカルバマート部から高分子鎖ポリ N-イソプロピルアクリルアミド鎖を成長させることに成功した。成長した接着部は、N-イソプロピルアクリルアミドと反応させた時間に応じて接着強度が増すことがわかった。さらに浸漬する N-イソプロピルアクリルアミドの濃度が増すに従って、接着強度が向上することがわかった。これらの結果は、十分に N-イソプロピルアミドが、接着部であるトリチオカルバマートから、合成によって高分子鎖を長く成長させることによってゲルとゲルの間でポリ N-イソプロピルアクリルアミド間の絡み合いの効果によって強く二つのゲルのネットワークを結びつけられるようになった結果であると考えられる。

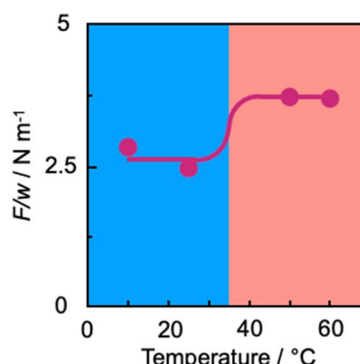


図1. ポリ N-イソプロピルアクリルアミドが接着部で成長することによって得られた接着力の熱応答性：90度剥離試験で確認した接着力の温度依存性

(9) ポリ N-イソプロピルアクリルアミド鎖を成長させた高分子接着部は40度以上に加熱したところ、接着力が向上する性質を観察することができた。(図2) これは接着部として形成されたトリチオカルバマートから成長したポリ N-イソプロピルアクリルアミドが加熱によって疎水的になり、凝集した結果、凝集力によって接着している二つのゲル同士が強く結びつけられたためであると考えられる。

このように本研究で目的としていた接着後に成長させることのできる接着手法の開発に成功した。(引用文献①)

<引用文献>

① Ueno, Y.; Nakazaki K.; Onozaki, H.; Tamesue, S. ACS Appl. Polym. Mater. 2023, 5, 983–990.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ueno Yuma, Nakazaki Hayato, Onozaki Hina, Tamesue Shingo	4. 巻 5
2. 論文標題 Adhesive Gel System Growable by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 983 ~ 990
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsapm.2c01913	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1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 上野祐真、大庭亨、為末真吾
2. 発表標題 RAFT 重合によって成長するゲル接着システムの開発
3. 学会等名 第2回高分子学会北関東地区講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

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
研究協力者	上野 祐真 (Ueno Yuma)	宇都宮大学・工学部・学生 (12201)	

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
---------	---------