

令和 4 年 6 月 28 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15341

研究課題名(和文)サーモトロピックな高密度グラフト高分子を用いた配向網目ハイドロゲルの創製

研究課題名(英文) Design and synthesis of anisotropic hydrogels by thermotropic polymers with densely grafted sidechains

研究代表者

小野田 実真 (Onoda, Michika)

名古屋大学・工学研究科・学振特別研究員(CPD)

研究者番号：00801119

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：高密度側鎖を有するグラフト高分子として知られるボトルブラシポリマー(BBP)をビルディングブロックに有する高分子ネットワーク材料(ゲル・エラストマー)を合成し、その物理特性について詳細に評価した。結論として、BBP材料は高い力学強度・低膨潤性・迅速なゲル化・高い架橋効率・迅速な網目崩壊といった機能を付与できることが明らかになった。以上より、BBPはインジェクタブルゲルや自己修復材料といった機能を目指した機能性高分子材料のビルディングとして有用である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ボトルブラシポリマー(BBP)は、近年合成が行われるようになった比較的新しい高分子材料で、これをもとにネットワーク材料を創製した系はこれまでほとんど報告がなかった。本プロジェクトはBBPのゲル・エラストマーの機能を創出した最初の研究のうちの一つであり、特に、迅速なゲル化・非膨潤特性といった機能は本研究によってはじめて明らかになった。これら機能はインジェクタブルゲルなどのバイオ・医療応用にとって極めて重要であり、本研究はBBPゲルという一分野を開拓する極めて重要な成果である。

研究成果の概要(英文)：Bottlebrush polymer is known as a graft polymer with densely grafted side chains. In this project, we prepared polymer network materials (gel and elastomer) using bottlebrush polymers as building blocks. As a result, we clarified that the BBP network materials could have high mechanical strength, low swelling ratio, rapid gelation kinetics, high cross-linking efficiency, and rapid network collapse. These findings indicate that BBP is beneficial for applying injectable gels and self-healing materials.

研究分野：高分子材料

キーワード：高分子ゲル ボトルブラシポリマー エラストマー

1. 研究開始当初の背景

一般に、高分子ゲルの内部構造の制御は困難であり、その内部では意図せずして高分子鎖が無数に絡まり合った状態で存在し、架橋には無数の粗密が存在してしまうことが少なくない。こうした事実は、高分子ゲルの力学強度を限定してしまうほか、狙った機能を創出するに至らず、応用領域を狭める要因となる。

ところで近年、ボトルブラシポリマー(BBP)と呼ばれる新たな高分子材料が報告され始めた。BBPとは、高分子側鎖が高密度に修飾されたグラフト高分子の一種であり、高密度側鎖間での排除体積効果によりエンタングルメントしない、異方的な形状を取り得る、などの特徴がある。このBBPをビルディングブロックに用いたゲルを設計すれば、これまでにない特性をもつ高分子ゲルが創製できると期待される。

2. 研究の目的

BBPをビルディングブロックに持つ高分子ネットワーク材料(ゲル・エラストマー)を設計し、そのユニークな物性を明らかにする。また、得られた知見をもとに網目の空間配列を制御する方法を考案し、優れた高分子材料の創製を実現する。BBP自体が材料として新しくこれまでにゲルを創製した例自体がほとんど存在しないため、基本的な材料設計指針・合成手法の確立を最初のターゲットとする。

3. 研究の方法

BBP研究は日本ではまだ途上であるが米国では活発に行われている。特殊構造高分子ゆえの合成・評価に関するノウハウを習得し研究を加速するため、本研究は米国・マサチューセッツ工科大学のRobert J. Macfarlane研究室との共同研究として実施する。

目的のBBPは、まずノルボルネン修飾高分子を合成し、これをマクロモノマーとして開環メタセシス重合を適用することにより合成した。更に、高分子側鎖に適当な架橋性官能基を導入することによりBBP間での架橋反応を可能にし、目的のゲルを得た。得られたゲルは平衡膨潤度評価・粘弾性測定等により各種物性を評価し、BBPゲルやBBPエラストマーの特異な力学物性について明らかにした。

4. 研究成果

4-1: BBPゲルの基本物性の解明 (Chem. Mater. 2021, 33, 5748.)

まず、BBPゲルの基本物性について調査することを目的に、架橋性側鎖末端を有するPoly(ethylene glycol) (PEG)ベースのBBPをFigure 4-1-1に従って合成した。

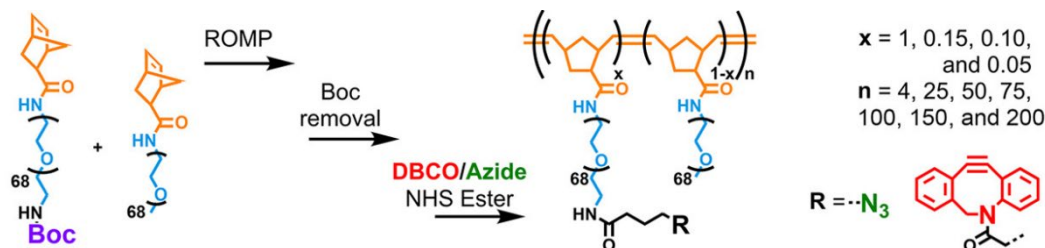


Figure 4-1-1. Synthesis of PEG BBP building blocks

BBP側鎖末端は azide (N_3) または dibenzocyclooctyne (DBCO) で修飾されており、これら二種類の BBP を混合すると N_3 / DBCO 間で Copper-free “Click” 反応が生起することから BBP 間を架橋することができる。得られたゲルの物性を評価したところ、側鎖の官能率がわずか 15% 程度であっても 4 分岐 PEG と同等の力学強度を有することが明らかになった (Figure 4-1-2)。BBP 側鎖は伸長しており排除体積効果も大きいことから弾性率の大きなビルディングブロックを形成していることがその理由と考えられる。

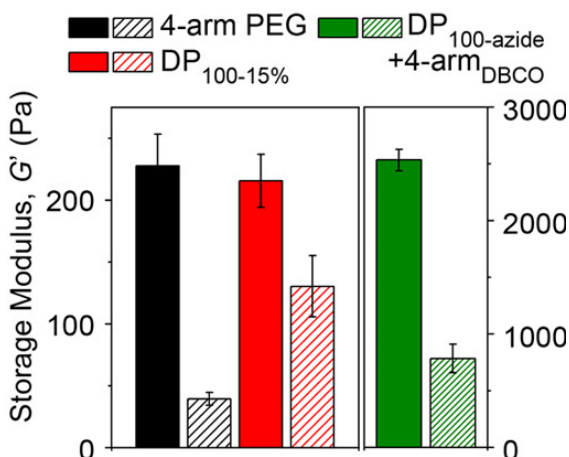


Figure 4-4-2. G' of BBP gels

4-2: 非膨潤性の BBP ゲル (*Adv. Sci.*, 2021, 8, 2100968)

4-1 で明らかになったように、BBP ゲルは側鎖が伸長していることにより特異な力学応答を示す。更に我々は、BBP 側鎖が十分に伸張しているのであれば「(1)膨潤しないであろう・(2)重なり合い濃度が低く、極めて低濃度でゲル化するはずであろう」という仮説を立て、これらについて調査することにした。高分子側鎖は同じく PEG を用いたが、末端間架橋反応には **Hydrazone** 架橋を採用した(**Figure 4-2-1**)。得られたゲルの物性について評価したところ、わずか 0.7 wt% でゲル化したほか、ゲル化速度は 4 分岐構造高分子と比べ最大で 1000 倍以上も加速することが分かった(**Figure 4-2-2**)。更に得られたゲルはほとんど膨潤しなかったことから、インジェクタブルゲルとして有用であると考えられた。

Chain-end Functionalized Brush Polymers

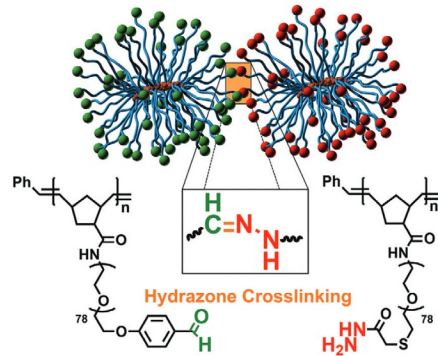


Figure 4-2-1. Concept of this work

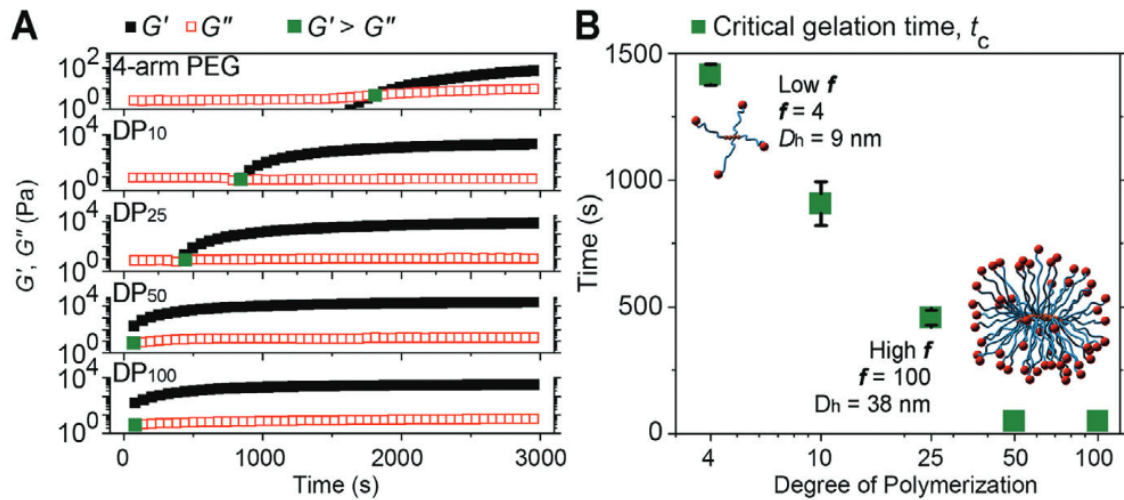


Figure 4-2-2. Gelation kinetics of BBP hydrogels

4-3: 超分子結合性 BBP エラストマーのダイナミクス

4-1,4-2 より、BBP をビルディングブロックとして用いたゲルは伸長した側鎖の影響により速やかにゲル化するなど、速度論的にユニークな物性を示すことが分かってきた。そこでさらに、BBP ネットワークの動的な網目の形成過程について詳細に評価するべく、架橋方式を **Imidazole-Zn(II)** の錯形成に基づく動的架橋に変更し、レオロジー特性について詳細に評価することを試みた。高分子側鎖には室温以下のガラス転移温度をもつ Poly(*n*-butyl acrylate) (PnBA) を採用し、**Figure 4-3-1** に従って合成を行った。

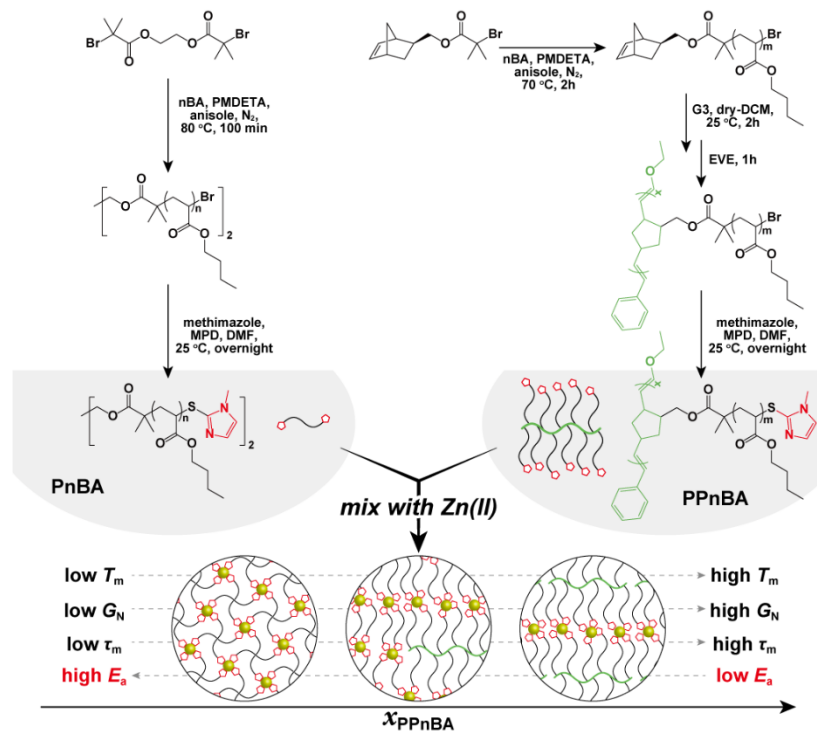


Figure 4-3-1. Synthesis of BBP and concept of this work

BBP (PPnBA)の高分子側鎖と同等の鎖長を有するリニアな高分子(PnBA)も合成し、PnBA と PPnBA の混合比を変更しつつネットワーク形成させることにより、BBP エラストマーの物性を明らかにすることを試みた。

結論として、BBP 混合比(x_{PPnBA})の増大に伴い力学強度が増大した一方、溶融の活性化エネルギーは低下することが明らかとなった。本事実、 x_{PPnBA} の増大に伴って架橋効率や架橋密度は増大した一方、動的架橋点(Imidazole 基)の数密度が減少したことを示している。以上のことから、BBP をビルディングブロックに有するゲル・エラストマーは効率のよい網目の組み換えが可能となり、室温自己修復材料などにとって有望であることが示唆された(Figure 4-3-2)。

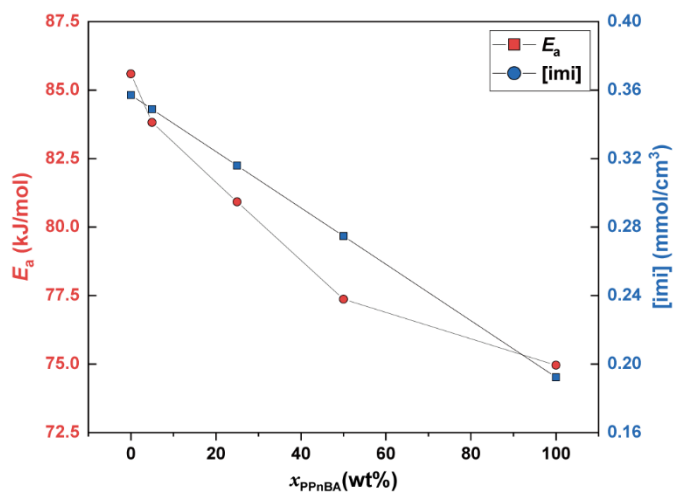


Figure 4-3-1. Activation energy as a function of x_{PPnBA} .

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Onoda Michika, Jia Fei, Takeoka Yukikazu, Macfarlane Robert J.	4. 巻 18
2. 論文標題 Controlling the dynamics of elastomer networks with multivalent brush architectures	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 3644 ~ 3648
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2sm00328g	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 該当する

1. 著者名 Jia Fei, Kubiak Joshua M., Onoda Michika, Wang Yuping, Macfarlane Robert J.	4. 巻 8
2. 論文標題 Design and Synthesis of Quick Setting Nonswelling Hydrogels via Brush Polymers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Science	6. 最初と最後の頁 2100968 ~ 2100968
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/advs.202100968	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 該当する

1. 著者名 Jia Fei, Song Jake, Kubiak Joshua M., Onoda Michika, Santos Peter J., Sano Koki, Holten-Andersen Niels, Zhang Ke, Macfarlane Robert J.	4. 巻 33
2. 論文標題 Brush Polymers as Nanoscale Building Blocks for Hydrogel Synthesis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 5748 ~ 5756
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/ACS.CHEMMATER.1C01585	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

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Michika Onoda, Fei Jia, Yukikazu Takeoka, and Robert J. Macfarlane
2. 発表標題 A versatile approach to fabricate structure-controlled three-dimensional polymer networks by bottlebrush polymers
3. 学会等名 PACIFICHEM 2021 (国際学会)
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	マクファーレン ロバート (Macfarlane Robert)	マサチューセッツ工科大学	
研究協力者	竹岡 敬和 (Takeoka Yukikazu)	名古屋大学	
研究協力者	ジア フェイ (Jia Fei)	マサチューセッツ工科大学	

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		
米国	マサチューセッツ工科大学		