

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 5 月 30 日現在

機関番号：32612

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22067

研究課題名（和文）熱可逆性を有する含水率99%以上の高強度ダブルネットワークハイドロゲルの創製

研究課題名（英文）Fabrication of thermoplastic, remoldable, and mechanically-tough composite hydrogels

研究代表者

堀田 篤 (Hotta, Atsushi)

慶應義塾大学・理工学部（矢上）・教授

研究者番号：30407142

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、自然由来の材料であるセルロースと高機能ハイドロゲルの研究を融合した新しいソフトマターの研究である。ここでは、TEMPO酸化セルロースナノファイバー（tCNF）に、物理架橋で形成したデュアルネットワーク構造を通して、高強度・高透明性・高含水性を併せ持つ熱可逆性ゲルの作製を目指した。具体的には、カルボキシ基を有するtCNFとポリアクリル酸を混合し凍結させ、エチレンジアミンを導入し、水素結合により架橋させた3次元構造を実現した。その結果、物理架橋のハイドロゲルにもかかわらず、最大で173倍の膨潤性と13 kPaの貯蔵弾性率を示し、熱可逆性で高透明なハイドロゲルを作製することが出来た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液体を多く含んだポリマーであるゲルは、液体性と高透明性、それに再成形性（色々な形に何度も変えられる）というエコ機能化を有するために、環境面に関しても有望な材料として着目されている。さらに、液体が水であれば生体適合性が高くなり、医療材料などで大変有用な材料となる。しかし、液体が90%以上の材料は、液体性が際立って高くなり、もはや固体的な強度を保持することが困難となる。本研究は、水を大量に含む固体ゲル（99%の水）を作製し、強度を高く保持しながらも再成形が可能である材料創製を目指してきた。超微細構造制御をし、2つの均質な微細ネットワーク構造を導入することで、難題解決を目指した研究である。

研究成果の概要（英文）：In this research, we have developed a hydrogel with excellent mechanical property, transparency, and water absorption efficiency by introducing physical crosslinks between fiber networks of TEMPO-oxidized cellulose nanofibers (tCNF) and poly(acrylic acid) (PAA). In detail, a mixture of tCNF and PAA was made and frozen to establish physical crosslinkings through ethylenediamine. The resulting hydrogels formed a three-dimensional structure with dual fiber and molecular networks through intermolecular hydrogen bonding. As a result, we could successfully fabricate highly transparent and physically crosslinked hydrogels with the swelling rate reaching as high as 173, and the storage modulus of 13 kPa, despite the fact that the hydrogels were constructed by relatively weak hydrogen bonding.

研究分野：材料工学

キーワード：ポリマー 熱可逆性 ハイドロゲル

1. 研究開始当初の背景

TEMPO 酸化セルロースナノファイバー (tCNF) は、酸化によりセルロース表面の水酸基をカルボキシ基へ変換し、静電反発力を増大させることで細径化を可能とした木材由来のナノファイバーである。繊維径が 3~4 nm と微細であるために、比表面積が大きい。また、結晶化度が極めて高いために力学特性に優れる。さらには、官能基による親水性の付与により、tCNF で構築されるネットワークは水に対して高い膨潤性を示す。さらに、生体適合性と汎用性の高さを両立する低環境負荷の材料である。これらのため、環境や医療などのさまざまな分野への応用が期待され、その加工方法を検討し最適化した研究がなされている。

2. 研究の目的

tCNF は低環境負荷材料であることから、地球温暖化にともなう砂漠化への対策として、高含水性のハイドロゲルなどへの応用が見込まれている。しかし、tCNF 単体のハイドロゲルでは、水素結合を架橋点とすることが期待されるが、その作用が弱いためか容易に液状化してしまうことが課題であった。強固なハイドロゲルを得るには化学架橋を導入するのが一般的ではあるが、その場合、再成形が不可能であるためにリサイクル性に乏しい材料となってしまう。

本研究は、高強度・高透明性・高含水性を併せ持つ、物理架橋により構築された熱可逆性ゲルの作製を目的とした。tCNF の物理的絡み合いのみでは、脆弱なハイドロゲルとなってしまうため、tCNF と同様に水素結合を形成可能なカルボキシ基を側鎖に有するポリアクリル酸 (PAA) を混合した。また、tCNF と PAA の混合物に対して、両者の架橋材となるエチレンジアミン (EDA) を導入して、2 つのポリマーによるネットワーク構造の形成を試みた。すなわち、強固な tCNF と柔軟な PAA 分子鎖に存在するカルボキシ基と、EDA のアミノ基により形成される水素結合を物理架橋点とした熱可逆性ゲルを構築することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) tCNF/PAA/EDA ゲルの作製

高強度・高透明性・高含水性を同時に有する、物理架橋によって構築された熱可逆性ゲルの実現に向けて、tCNF、PAA、EDA の比率を変更したゲルを作製した。まず、tCNF と PAA の質量%濃度がそれぞれ 0.1、0.5、1.0 wt%になるように tCNF と PAA の水溶液を調製し、等量ずつ混合した。調製した tCNF/PAA 溶液を円筒容器に流し込み、-23°Cの冷凍庫内で 2 日間静置した。

次に、EDA の質量%濃度が 0.1、0.5、1.0 wt%になるよう EDA 水溶液を調製した。tCNF/PAA 凍結物を EDA 水溶液に投入し、4°Cの冷蔵庫内で 2 日間解凍した。再膨潤試験および構造評価のため、解凍したゲルは液体窒素で 20 分間冷却し、2 日間凍結乾燥することで乾燥体を得た。作製した試料名を、混合した tCNF 溶液の濃度により、0.1 wt%、0.5 wt%、1.0 wt%とした (表 1)。比較試料として、tCNF/PAA 0.5 wt%の凍結物をそのまま凍結乾燥させた NoEDA と、0.5 wt%の tCNF 溶液を放置して作製したヒドロゲル (tCNF-0.5) を準備した (表 1)。

表1 作製した試料の成分表

試料名	tCNF溶液	PAA溶液	EDA溶液
1.0 wt%	1.0 wt%	1.0 wt%	1.0 wt%
0.5 wt%	0.5 wt%	0.5 wt%	0.5 wt%
0.1 wt%	0.1 wt%	0.1 wt%	0.1 wt%
NoEDA	0.5 wt%	0.5 wt%	-
tCNF-0.5	0.5 wt%	-	-

※tCNF/PAAは等量混合，EDAは解凍時に使用

(2) tCNF/PAA/EDA ゲルの評価

① 化学構造解析

乾燥状態の各試料を、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) で化学構造解析を実施した。

② 再膨潤性試験

乾燥状態の各試料約 4 mg を 4 mL の水に 10 日間液浸し再膨潤させた。膨潤前後で質量を比較し、膨潤前の質量を M_d 、膨潤後の質量を M_s とし、膨潤率 Q を以下の式 (1) で算出した。

$$Q = \frac{M_s - M_d}{M_d} \quad (1)$$

③ 力学物性評価

膨潤状態の各試料と tCNF 濃度 0.5 wt% の単体ゲルに、周波数 1 Hz でひずみ応答の動的粘弾性測定を実施した。測定ひずみの範囲は 0.1 ~ 1.0% とした。

④ 内部構造解析

乾燥状態の各試料に対し、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて構造解析を実施した。

4. 研究成果

(1) tCNF/PAA/EDA ゲルの化学構造解析

各試料の FT-IR 計測結果を図 1 にまとめた。3300 cm^{-1} 付近のブロードなピークは、tCNF のヒドロキシ基によるピークであると考えられる。また、NoEDA の波形に存在している 1710 cm^{-1} 付近の PAA 由来のピークが消滅したことから、EDA のアミノ基とポリマー鎖中のカルボキシ基が結合して架橋点を構築していることが考えられる。

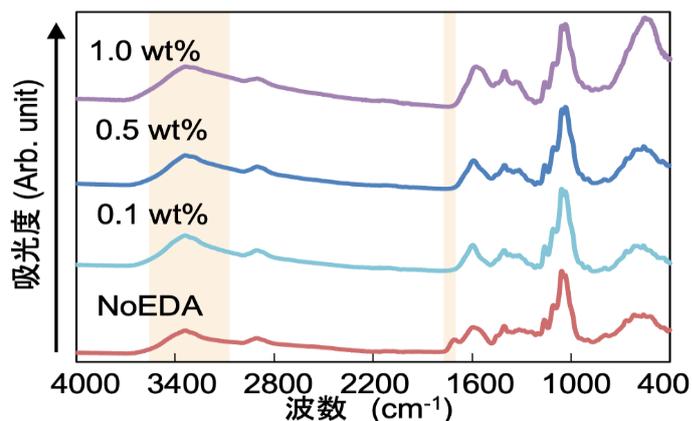


図1 作製したゲルのIRスペクトル

(2) tCNF/PAA/EDA ゲルの再膨潤性試験

図 2 に tCNF/PAA/EDA ゲルの再膨潤性試験後のサンプルを載せる。(a)~(c) の tCNF/PAA/EDA ゲルはいずれも膨潤後にはまとまった形でゲルを形成している。さらに、膨潤したゲルには透明

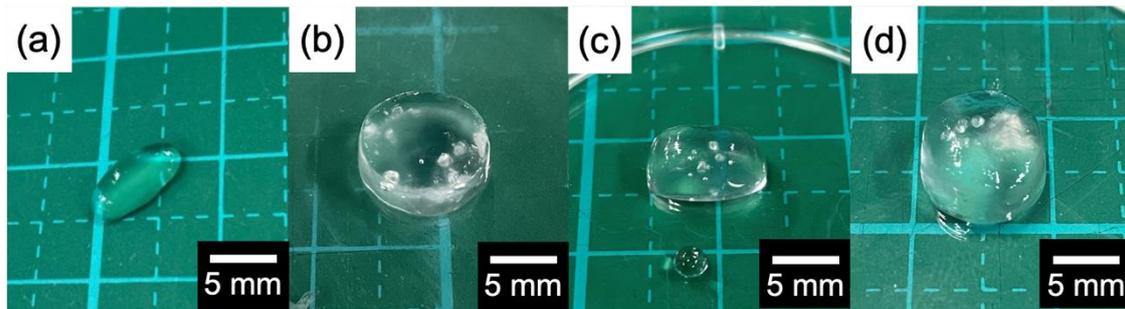


図2 膨潤後のtCNF/PAA/EDA の形態分析 : (a) 0.1 wt%, (b) 0.5 wt%, (c) 1.0 wt%, (d) No EDA

性があり、目視による確認では (a) 0.1 wt%が最も透明度が高く、(b) 0.5 wt%、(c) 1.0 wt%については部分によって白色に濁りが生じていた。この濁りが生じていた部分は、多孔質構造の密度が高くなっていて、透明になっている部分に比べて十分に吸水していないことが考えられた。一方で、(d) の膨潤した NoEDA ゲルについても、まとまった形となっていたものの、tCNF/PAA/EDA ゲルと比べて内部が全体的に白くなっていた。

試料の再膨潤性試験の結果を図3に示す。式(1)より算出された膨潤率 Q は、0.1 wt%で128、0.5 wt%で173、1.0 wt%で90となった。NoEDA ゲルでは Q が114となった。膨潤率は1.0 wt%で最小値となり、0.5 wt%で最大値となった。以上より、物理架橋で構築されたハイドロゲルであっても、極めて優れた膨潤性を実現できることが示された。

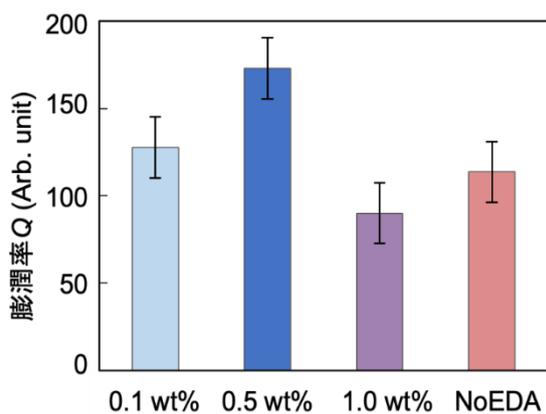


図3 tCNF/PAA/EDA, NoEDAの膨潤性

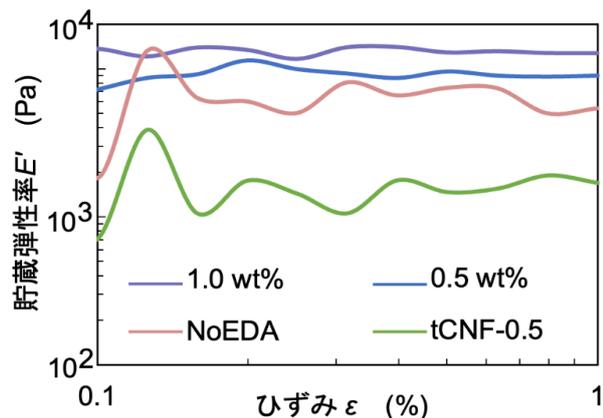


図4 作製したゲルのひずみ応答性

(3) tCNF/PAA/EDA ゲルの力学物性評価

膨潤させた試料のうち、測定に必要な大きさを切り出せたものに対して、周波数を 1.0 Hz、ひずみ領域を 0.1%~1.0%の範囲として動的粘弾性測定試験を実施した。測定結果から貯蔵弾性率 E' を比較し、図4にまとめた。1.0 wt%、0.5 wt%は、測定したひずみの範囲内において安定していた。一方で、NoEDA と tCNF-0.5 では、ひずみが小さい範囲で大きく振れていた。また、ひずみ1%で tCNF/PAA/EDA ゲルを NoEDA と比較すると、1.0 wt%が2.37倍、0.5 wt%が1.66倍の貯蔵弾性率を示すことがわかった。測定区間で貯蔵弾性率を平均した値で比較すると1.0 wt%で最大の13 kPaとなった。以上の実験結果より、EDAを導入することにより、ゲルの安定性を向上させることができることが示唆された。

(4) tCNF/PAA/EDA ゲルの内部構造分析

乾燥状態の tCNF/PAA/EDA ゲルについて、SEM により内部構造解析を実施し、図 5 に示した。いずれの濃度においても、均質な多孔質構造が確認された。高濃度ほど孔径が大きくなっていて、ネットワーク構造の骨格が太くなっていた。本研究においてはゲルの作製時に一度 tCNF/PAA 混合液を凍結させているが、このときに生じる氷結晶により形成されるポリマー希薄領域と、氷結晶によりポリマーが押出されて濃縮されたポリマー濃厚領域に相分離することが推察された。

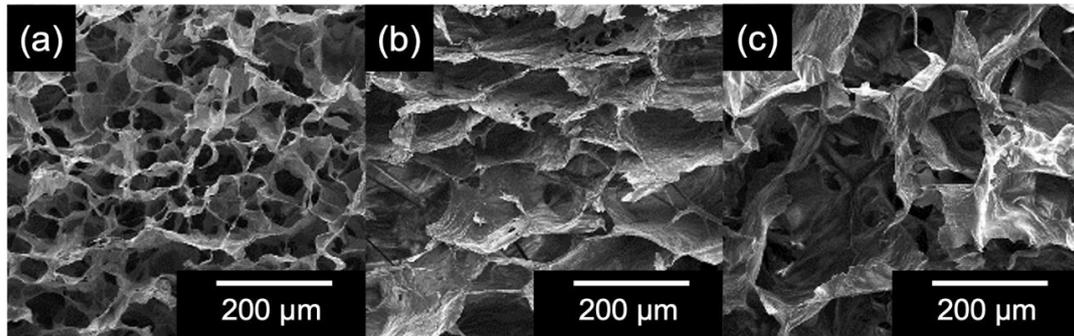


図5 tCNF/PAA/EDA の SEM 画像 : (a) 0.1 wt%, (b) 0.5 wt%, (c) 1.0 wt%

このとき、tCNF/PAA 混合液の濃度の増加によって相分離がしやすくなるために、空隙も大きくなっていったと考えられる。また、この氷領域が図 5 の SEM 画像中における多孔体の空隙部分となったことが推察された。また、凍結した tCNF/PAA 混合液に EDA を導入する際、ポリマー濃厚領域ではポリマーが存在することによる凝固点降下が生じるため、解凍される過程でポリマー濃厚領域が優先的に融解し、EDA がその領域中に選択的に拡散することを可能としたことが考えられる。本研究のような極めて希薄な濃度においても、上述のポリマー濃厚領域の形成とその領域への EDA の選択的な拡散により、形状を保持可能なレベルのハイドロゲルを物理架橋のみで構築できたと考える。

以上、本研究の成果を以下にまとめる：

- ① tCNF/PAA 混合溶液と EDA を用いることで、tCNF/PAA/EDA ゲルを作製できた。
- ② FT-IR の結果から、tCNF/PAA/EDA ゲルのカルボキシ基と EDA のアミン基の間における水素結合を確認した。これにより、水素結合による物理架橋の構築が示唆された。
- ③ 再膨潤性試験より tCNF/PAA/EDA ゲルは最大で 173 倍という高い膨潤率を示した。
- ④ 動的粘弾性測定より tCNF/PAA/EDA ゲルは 1.0wt% で貯蔵弾性率が最も高くなり、最大 13 kPa となった。
- ⑤ SEM による内部構造解析では、ゲル作製に用いた tCNF/PAA の濃度上昇にともなって網目状の骨格が太くなり、均質な多孔質構造が形成されるのを tCNF/PAA/EDA ゲル内部に確認できた。

以上より、本研究において、最大 173 倍という高い膨潤性と、13 kPa の貯蔵弾性率を示す高透明性 tCNF ハイドロゲルの作製をすることができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Ouchi Tetsu, Yamazaki Misuzu, Maeda Tomoki, Hotta Atsushi	4. 巻 7
2. 論文標題 Mechanical Property of Polypropylene Gels Associated with That of Molten Polypropylenes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Gels	6. 最初と最後の頁 99
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/gels7030099	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 Inukai Shunya, Kurokawa Naruki, Endo Fuyuaki, Maeda Tomoki, Hotta Atsushi	4. 巻 242
2. 論文標題 Morphology and mechanical property of quenched poly(L-lactide)/N,N-dimethylacetamide gels	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 124581
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.polymer.2022.124581	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 Shunsuke Tazawa, Tomoki Maeda, Masamitsu Nakayama, Atsushi Hotta	4. 巻 41
2. 論文標題 Synthesis of thermoplastic poly(2-methoxyethyl acrylate)-based polyurethane by RAFT and condensation polymerization	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecular Rapid Communications	6. 最初と最後の頁 e2000346
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/marc.202000346	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 Shunsuke Tazawa, Tomoki Maeda and Atsushi Hotta	4. 巻 2
2. 論文標題 Mechanical, thermal, and microstructural analyses of thermoplastic poly(2-methoxyethyl acrylate)-based polyurethane by RAFT and polyaddition	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Advances	6. 最初と最後の頁 1657-1664
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0MA00816H	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 Inukai Shunya, Kurokawa Naruki, Hotta Atsushi	4. 巻 137
2. 論文標題 Mechanical properties of poly(caprolactone) composites with electrospun cellulose nanofibers surface modified by 3 aminopropyltriethoxysilane	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Applied Polymer Science	6. 最初と最後の頁 48599 ~ 48599
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/APP.48599	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3件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 前田知貴, 堀田篤
2. 発表標題 sPPゲルの作製とその乾燥ゲルの構造と吸油性
3. 学会等名 次世代ポリオレフィン総合研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 I. Ota, S. Inukai, N. Kurokawa, A. Hotta
2. 発表標題 Fabrication of PLLA/dimethyl sulfoxide (DMSO) gels by quenching
3. 学会等名 The 43th JSB and 8th ABMC (Oral) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 I. Ota, S. Inukai, N. Kurokawa, A. Hotta
2. 発表標題 Controlling elastic moduli of PLLA/dimethyl sulfoxide (DMSO) gels fabricated by quenching
3. 学会等名 The 43th JSB and 8th ABMC (Poster) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 前田知貴, 堀田篤	4. 発行年 2021年
2. 出版社 三恵社	5. 総ページ数 5 (pp. 29-33)
3. 書名 next generation polyolefins 次世代ポリオレフィン総合研究 Vol. 14	

〔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 分担 者	黒川 成貴 (Kurokawa Naruki) (50837333)	慶應義塾大学・理工学部(矢上)・助教 (32612)	

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