

令和元年6月7日現在

機関番号：24201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17962

研究課題名（和文）ゲル網目のモノマー配列制御：架橋ドメイン設計による両親媒性ゲルの高機能化

研究課題名（英文）Monomer Sequence Regulation in Polymer Gels: Functionalization of Amphiphilic Gels by Design of Crosslinked Domain Structure

研究代表者

伊田 翔平 (Ida, Shohei)

滋賀県立大学・工学部・助教

研究者番号：80610740

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）：両親媒性ゲルの機能を向上させるためには、構成する2種類の高分子鎖の配置を精密に制御する必要がある。そこで本研究では、ゲルにおける高分子の繋ぎ目（架橋点）を一方の高分子鎖にのみ導入した架橋ドメイン構造を持つゲルを設計した。得られたゲルは従来とは異なる特徴的な性質を示した。また、無機化合物を架橋ドメインとするゲルの設計に向けた知見も得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

両親媒性ゲルは性質の異なる2種類の高分子鎖を組み合わせさせたゲルであり、すでにコンタクトレンズにおいて使用されるなど、有用な材料として期待される。本研究はこのような両親媒性ゲルの性質をより強く引き出すため、2種類の高分子鎖の空間的配置を設計するという新しい設計指針を提案するものである。学術的には精密重合化学を基盤とした新たなゲル化学の分野を開拓するものであり、両親媒性ゲルの有用性から産業的にも興味深いものである。

研究成果の概要（英文）：In order to improve the function of an amphiphilic polymer gels, spatial distribution of two kinds of constituent polymer chains in a network should be precisely controlled. This work designed a novel amphiphilic gel having crosslinked domain structure in which crosslinking points were incorporated into only one part of constituent chains. The obtained gel showed unique function different from a conventional gel. Moreover, we also investigated the synthesis of novel gels incorporated inorganic compounds as a crosslinked domain.

研究分野：高分子精密合成を用いた高分子ゲルの設計と機能開拓

キーワード：ゲル配列 両親媒性 刺激応答性 リビングラジカル重合 RAFT重合 架橋 ハイブリッド材料 モノマー

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

親水性高分子と疎水性高分子から構成された網目を持つ両親媒性ゲルは、2つの高分子鎖の性質を組み合わせた独特な機能を示すことが期待されている。既に、ソフトコンタクトレンズの高機能化に応用されるなど、工業的にも注目されている。両親媒性ゲルの高機能化には、2種類の性質を最大限かつ協奏的に発揮させるため、ゲル内部における2種類の高分子鎖の配置を制御することが重要と考えられる。しかし今までの両親媒性ゲルは合成手法が限られていたため、2種類の高分子がランダムに分布するのみで、溶媒中での膨潤特性をはじめとするゲルの特性制御は困難であった。

申請者はこれまでに、線状高分子におけるモノマー配列の制御に関する先駆的な研究を行った後、研究対象をゲルに広げ、溶媒親和性の異なる2種類のモノマーを組み合わせた温度応答性ゲルの開発に取り組んできた。また、精密ラジカル重合を用いたゲルの新しい架橋構造設計にも取り組んできた。以上の研究を通じ、モノマー配列制御の概念を両親媒性ゲルに拡張することによって新しい特性を有するゲルが得られると申請者は考えた。線状高分子と比較して、ゲルは架橋されていることが最大の特徴である。つまり、架橋点周辺の構造（『架橋ドメイン』）と、それらを繋ぐ『リンキング鎖』の2つに独立した機能を付与し、これらの配列（ゲル内部での配置）を制御することが重要であるとの着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、両親媒性ゲルの高機能化に向けた新たな設計指針を提唱・確立することを目的とした。具体的には、ゲルを構成する2種類の高分子鎖の性質を最大限に活かすため、異なる性質・機能を持つ架橋ドメインとリンキング鎖の精密設計に基づく新規両親媒性ゲルの合成と機能評価を行った。これにより、合成技術の乏しさから困難であった両親媒性ゲルの膨潤特性の制御および力学特性の向上の達成を目指した。

3. 研究の方法

上記の目的を達成するため、主に2つの観点から研究を行った。

(1) 制御されたトリブロックポリマーの架橋によるドメインゲルの合成

水との親和性が異なるブロックを持ち、外側のブロックにのみ反応性部位を導入したトリブロックポリマーを精密合成した。得られたトリブロックポリマーの反応性部位を用いた架橋により、架橋ドメインとリンキング鎖を持つゲルを得た。さまざまな構造を持つトリブロックポリマーを用いることにより多様な構造を有するゲルを合成し、膨潤特性および力学特性の評価を行った。

(2) 剛直な無機化合物を架橋剤とした末端架橋による新規均一ハイブリッドゲルの設計

両末端に反応性部位を有する親水性高分子を精密合成し、種々の分岐架橋剤との反応により均一な網目構造を持つゲルの合成を試みた。まず、シンプルな構造を持つ有機架橋剤との反応において反応条件の最適化のための情報を収集した。続いて、剛直な無機化合物を新たな架橋ドメインの形成ブロックと捉えて架橋剤に使い、ゲルの合成を試みた。

4. 研究成果

(1) 制御されたトリブロックポリマーの架橋によるドメインゲルの合成

まず、可逆的付加開裂連鎖移動（RAFT）重合により、親水性および温度応答性ブロックを持つABA型トリブロックポリマーを合成した。親水性モノマーに *N,N*-ジメチルアクリルアミド（DMAAm）、温度応答性モノマーに *N*-イソプロピルアクリルアミド（NIPAAm）を用い、二官能RAFT剤を用いて二段階の重合を行うことによりトリブロックポリマーを合成し、モノマーの添加順序を変えることで親水性/温度応答性/親水性と温度応答性/親水性/温度応答性の2つの配列を有するポリマーを得た。なおこのとき、外側のブロックを合成する2段階目の重合時に、側鎖に活性エステル基を有するモノマーを少量添加することにより、トリブロックポリマーの外側ブロックに架橋反応に用いることのできる反応性部位を導入した。重合はよく制御されており、目的のトリブロックポリマーが得られた。さらに、このポリマーをエチレンジアミンと反応させることにより、外側ブロックに由来する架橋ドメインを持つゲルを合成した（図1）。

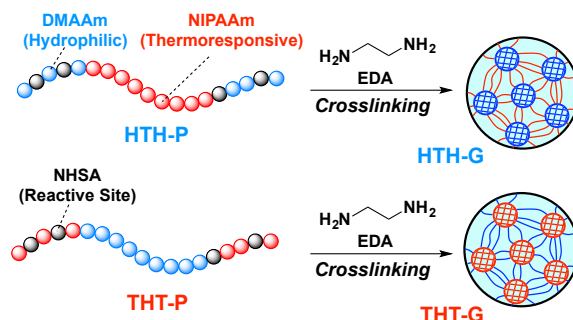


図1：トリブロックポリマーを用いた架橋ドメインゲルの合成

得られたゲルの水中での膨潤挙動を調べたところ、架橋点がランダムに配列したゲルに比べて、トリブロックポリマーから合成したゲルは低温下で大きく膨潤した (図 2)。これらのゲルがいずれも等しいモノマーおよび架橋剤濃度で合成されていることを考慮すると、トリブロックポリマーから合成したゲルが濃縮された架橋部位、すなわち架橋ドメインを有していると考えられる。さらに、これらのトリブロックポリマーゲルは温度変化に対して大きく体積変化し、温度応答性ドメインが効果的に機能していることがわかった。また、この収縮挙動は従来のゲルに比べて高速で起こることもわかった。これは、親水性ブロックに由来するドメインが、収縮時に水を効果的にゲル外に排出していると考えられる。以上のことから、トリブロックポリマーから合成した架橋ドメインゲルが、構成する 2 成分の特徴を活かした機能を有することが示された。興味深い点として、ゲルの膨潤挙動はトリブロックポリマーの配列によっても変化していることが挙げられる。すなわち、トリブロックポリマーの構造制御によって、膨潤特性の精密設計が可能になると期待できる。

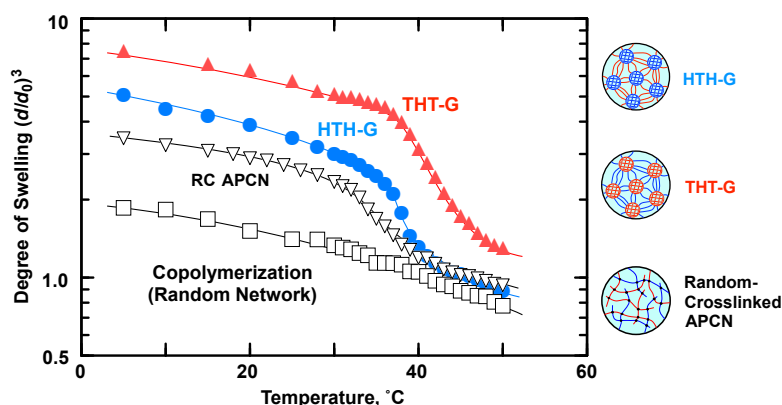


図 2 : 架橋ドメインゲルの膨潤特性

(2) 剛直な無機化合物を架橋剤とした末端架橋による新規均一ハイブリッドゲルの設計

対称的な構造を有する二官能性 RAFT 剤を用いた NIPAAm の RAFT 重合により、両末端に反応性部位を有するテレケリックポリマーを合成した。種々の RAFT 剤の設計により、末端に活性エステル基やチオール基を有するポリマーの精密合成を行うことができた。得られたポリマーを用い、アミノ基やビニル基を複数持つ分岐架橋剤との反応によるゲル化を検討した。その結果、化学的に安定なゲルを得るためには、ポリマーの分子量や反応基質の濃度に加えて、適切な溶媒の選択が重要であることがわかった (図 3)。

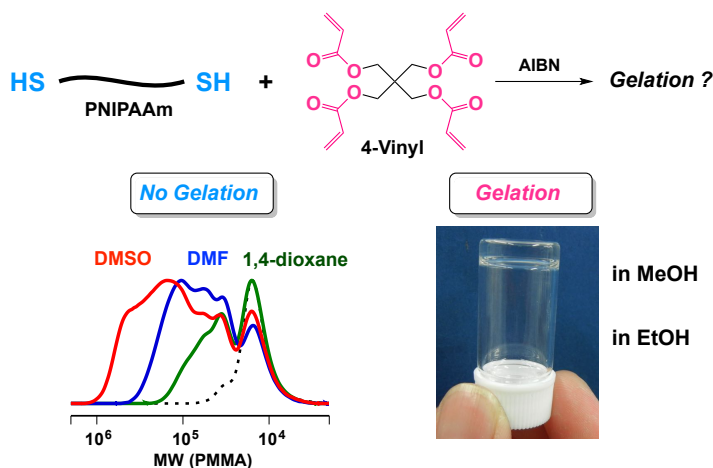


図 3 : 末端架橋によるゲル合成に及ぼす反応溶媒の効果

このようにして得られた知見を基に、剛直な構造を持つ無機化合物であるかご型シルセスキオキサン (POSS) 誘導体を架橋剤に用いたゲルの合成を検討した。POSS は内部空間を有し、添加することによって材料の熱的特性や機械的特性を向上させることが知られていることから、ゲルの特性を向上させる新たな架橋ドメインのビルディングブロックとして期待できる。POSS 誘導体およびテレケリックポリマー末端の構造をさまざまに変化させてゲルの合成を検討した結果、再現性は低いものの安定なゲルが得られることがわかりつつある。

以上の結果より、無機化合物を架橋ドメインとする新たなゲルの設計に向けた知見を得ることができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 9 件）

- 1) Shohei Ida, “Structural design of vinyl polymer hydrogels utilizing precision radical polymerization” *Polymer Journal*, **2019**, *in press*. DOI: 10.1038/s41428-019-0204-5 査読有
- 2) 伊田翔平、金岡鐘局「精密ラジカル重合法の活用による高分子ゲルの構造設計」*機能材料*, **2018**, *38*, 21-28. 査読無
- 3) 伊田翔平「精密重合化学に基づく高分子ゲルの構造設計と機能化」*マテリアルステージ*, **2018**, *18*, 31-38. 査読無
- 4) Shohei Ida, Masamitsu Yamawaki, Tatsuya Maruta, Yoshitsugu Hirokawa, “Precision Synthesis of Telechelic Poly(*N*-isopropylacrylamide) with Thiol-Termini for Construction of Homogeneous Network by Thiol-Ene End-Crosslinking” *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **2018**, *43*, 71-74. 査読有
- 5) Shohei Ida, Hironobu Kitanaka, Tatsuya Ishikawa, Shokyoku Kanaoka, Yoshitsugu Hirokawa, “Swelling properties of thermoresponsive/hydrophilic co-networks with functional crosslinked domain structures” *Polymer Chemistry*, **2018**, *9*, 1701-1709. 査読有
- 6) 伊田翔平「高分子ゲル網目構造の精密制御 -RAFT 重合の利用とモノマー連鎖に着眼した機能化-」*高分子論文集*, **2017**, *74*, 365-374. 査読有
- 7) Shohei Ida, Akimitsu Katsurada, Ryuichi Yoshida, Yoshitsugu Hirokawa, “Effect of Reaction Conditions on Poly(*N*-isopropylacrylamide) Gels Synthesized by Post-Polymerization Crosslinking System” *Reactive and Functional Polymers*, **2017**, *115*, 73-80. 査読有
- 8) 伊田翔平、富永佳子、谷本智史、廣川能嗣「親水性架橋剤を用いて得られるポリ (*N*-イソプロピルアクリルアミド) ゲルの感温特性」*高分子論文集* **2017**, *74*, 195-198. 査読有
- 9) Shohei Ida, Ryohei Kimura, Satoshi Tanimoto, Yoshitsugu Hirokawa, “End-Crosslinking of Controlled Telechelic Poly(*N*-isopropylacrylamide) toward a Homogeneous Gel Network with Photo-Induced Self-Healing” *Polymer Journal*, **2017**, *49*, 237-243. 査読有

〔学会発表〕（計 23 件）

- 1) 伊田翔平「精密重合を利用した高分子ゲルの構造設計と機能化」高分子同友会関西地区勉強会（招待講演）、2019年1月
- 2) 森村光稀、伊田翔平、金岡鐘局「感温性架橋ドメインを有するゲルの精密設計：空気中での力学特性変化」第30回高分子ゲル研究討論会、2019年1月
- 3) Miki Morimura, Shohei Ida, Shokyoku Kanaoka 「Design of crosslinking structure of amphiphilic gels based on well-controlled synthesis of triblock prepolymers toward novel thermoresponsive materials functioning in air」The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC2018), 2018年12月
- 4) Shohei Ida, Miki Morimura, Daiki Nishisako, Shokyoku Kanaoka 「Swelling Behavior of Gels in Combination of Plural Monomers: Effect of Monomer/Crosslinker Sequence on Swelling Properties」The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC2018), 2018年12月
- 5) Shohei Ida 「Thermoresponsive Swelling Properties of Designed Hydrogels with Crosslinked Domain Structure」International Congress on Pure & Applied Chemistry Langkawi (ICPAC Langkawi) 2018（招待講演）、2018年11月
- 6) 森村光稀、伊田翔平、金岡鐘局「トリブロックプレポリマーの設計に基づく両親媒性ゲルの架橋構造制御：空気中で応答する感温性ゲルの実現に向けて」第67回高分子討論会、2018年9月
- 7) 伊田翔平「End-Crosslinking of Controlled Telechelic Poly(*N*-isopropylacrylamide) toward a Homogeneous Gel Network with Photo-Induced Self-Healing」第67回高分子学会年次大会（招待講演）、2018年5月
- 8) 森村光稀、北中寛之、伊田翔平、金岡鐘局「感温性架橋ドメイン構造を有する新規両親媒性ゲルの設計」第67回高分子学会年次大会、2018年5月
- 9) 伊田翔平「精密重合技術を駆使した高分子ネットワークのデザインおよび機能化」日本セラミックス協会2018年年会サテライトプログラム「若手研究者が切り拓くハイブリッド材料」（招待講演）、2018年3月
- 10) 伊田翔平「精密ラジカル重合を用いた温度応答性ゲルの構造設計」第162回東海高分子研究会講演会（招待講演）、2017年12月
- 11) 伊田翔平「精密重合の観点から高分子ゲルを創る」平成29年度北陸地区高分子若手研究会（招待講演）、2017年11月
- 12) 伊田翔平「精密ラジカル重合を活用した高分子ゲルの構造設計」ゲルワークショップ イン松山（招待講演）、2017年9月
- 13) Shohei Ida, Yoshitsugu Hirokawa 「Precision Synthesis of Controlled Telechelic PNIPAAm with Thiol-Termini for Construction of Homogeneous Network by Thiol-Ene End-Crosslinking」The 15th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM2017), 2017年8月
- 14) Shohei Ida, Yoshitsugu Hirokawa 「End-Crosslinking of Controlled Telechelic Prepolymers Prepared

- by RAFT Polymerization toward Homogeneous and Self-Healable Gel」 The 15th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM2017), 2017年8月
- 15) 伊田翔平「網目構造設計に基づく感温性ゲルの膨潤挙動制御」第66回高分子学会年次大会(招待講演)、2017年5月
 - 16) Shohei Ida, Hironobu Kitanaka, Satoshi Tanimoto, Shokyoku Kanaoka, Yoshitsugu Hirokawa「Swelling Behavior of Thermoresponsive/Hydrophilic Polymer Conetworks with Functional Crosslinked Domains」11th International Gel Symposium, Japan (Gelsympo2017), 2017年3月
 - 17) 北中寛之、伊田翔平、谷本智史、金岡鐘局、廣川能嗣「架橋ドメインを有する新規両親媒性ゲルの精密合成と膨潤特性」第28回高分子ゲル研究討論会、2017年1月
 - 18) Shohei Ida, Hironobu Kitanaka, Satoshi Tanimoto, Shokyoku Kanaoka, Yoshitsugu Hirokawa「Structure Design of Thermoresponsive Gels via Crosslinking of Controlled Triblock Prepolymers Synthesized by RAFT Polymerization」The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC2016)、2016年12月
 - 19) 北中寛之、伊田翔平、谷本智史、金岡鐘局、廣川能嗣「両親媒性トリブロックポリマー後架橋ゲルの精密合成：プレポリマーの構造制御に基づくゲルの網目構造設計」第65回高分子討論会、2016年9月
 - 20) 伊田翔平、廣川能嗣「高分子ゲルの感温特性に及ぼすモノマー配列の効果：新規両親媒性ゲルの設計」第65回高分子討論会、2016年9月
 - 21) 伊田翔平、丸田竜也、山脇正光、谷本智史、廣川能嗣「均一網目を有するゲルの創成に向けたテレケリック PNIPAAm のチオール-エン末端架橋」第65回高分子学会年次大会、2016年5月
 - 22) 北中寛之、伊田翔平、谷本智史、廣川能嗣「感温特性の制御に向けたトリブロックポリマー後架橋ゲルの精密合成」第65回高分子学会年次大会、2016年5月
 - 23) Shohei Ida, Yoshitsugu Hirokawa「Structure Design of Thermoresponsive Polymer Gels by RAFT Polymerization」EMN Meeting on Hydrogel Materials (招待講演)、2016年5月

[その他]

ホームページ等

研究室ホームページ <http://www.mat.usp.ac.jp/polymer-chemistry/index.html>

個人ページ(滋賀県立大学研究者総覧) http://db.spins.usp.ac.jp/html/100000224_ja.html

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。