

令和 5 年 6 月 1 日現在

機関番号：84431

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2022

課題番号：18K14021

研究課題名(和文)環境応答性高分子界面活性剤と水系ラテックス間の分子認識架橋によるタフフィルム創製

研究課題名(英文) Fabrication of Supramolecular-Crosslinked Tough Film through Host-Guest Molecular Recognition between Amphiphilic Copolymer and Polymer Latex in Water

研究代表者

川野 真太郎 (Kawano, Shintaro)

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・主任研究員

研究者番号：50646198

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)：分子認識ホスト部位として β -シクロデキストリンを側鎖に有するコポリマー(または低分子ホストとして β -シクロデキストリン)を、ゲスト分子には光機能性のクマリン修飾コポリマーを用いて、水中ホスト-ゲスト相互作用を利用した超分子架橋型ネットワーク形成により、コーティング膜を作製した。超分子架橋は、非共有結合による可逆性とフレキシブルな粘弾性を有しており、コーティング膜表面の傷の生成後も高湿度環境や加温条件において傷の自己修復能を発現した。また、 β -シクロデキストリンホスト空孔内に包接されたクマリンの光二量化により、固体膜の熱物性は向上した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

環境負荷低減の観点から、有機溶剤系から水系プロセスによるコーティング膜の材料創出に加え、持続可能かつ長寿命化に寄与する機能性塗膜が求められている。今回の当該研究の遂行により、これらの要求を満たす材料の創出が期待できる。当該研究では、非共有結合性のホスト-ゲスト超分子架橋を水系プロセスから固体膜に適用した。固体膜中でもホスト-ゲスト相互作用を機能させるために、適切なガラス転移温度の制御と高湿潤環境下による疎水性相互作用を利用することで、可逆的な性質に伴う自己修復性を誘起することに成功し、学術的にも研究の進展に繋がった。

研究成果の概要(英文)：Copolymers deriving β -cyclodextrins on the side chain as molecular recognition host (or β -cyclodextrins as small molecules) and photo-functional coumarin-modified copolymers as guest molecules were applied to the formation of supramolecular-crosslinked networks through the host-guest interactions in water and the resulting coating film was prepared after the drying process. The supramolecular cross-linker has reversibility and flexible viscoelasticity which are derived from the non-covalent structures. The coating film showed self-healing ability under high humidity and/or heating conditions, even after the formation of scratches on the surface. The thermal property of the solid film was enhanced by photo-dimerization of the coumarin guests, which are encapsulated in the β -cyclodextrin host.

研究分野：Supramolecular and polymeric soft materials

キーワード：シクロデキストリン 分子認識 超分子架橋 ホスト-ゲスト化学 クマリン 光二量化 ネットワーク
ポリマー 自己修復

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

近年のコーティング膜分野では、傷復元性や自己修復能への要求の高まりに伴い、強度に加えて適切な粘弾性特性を有する新規機能性塗膜の構築が求められている。また、環境負荷低減の観点からコーティング膜の作製は、有機溶剤系から水系プロセスに移行しており、乳化重合を利用した高分子ラテックス微粒子の利用や水溶性の高分子骨格(Waterborne)からのコーティング膜形成が必要とされている。その一方で、溶剤や水に対する耐久性や機械的強度が低い点が課題である。例えば、一般的な乳化重合時に利用される低分子界面活性剤の場合、フィルム成形後も塗膜表面に残存することで、界面活性剤の表面移行により白化し、剥離や劣化が問題となっている。また、耐久性や強度向上のため、ラテックスを形成するビニルモノマーに架橋剤を添加し、化学架橋することが一般的であるが、傷がついた後の傷修復性がない。つまり、傷修復性と強度の向上はトレードオフの関係にあり、これらを克服するために、ナノスケールでの分子設計およびプロセスを基盤とした新たな水系タフフィルム(コーティング)の創出が求められている。

2. 研究の目的

フィルム劣化を抑えるため、従来用いられてきた低分子界面活性剤に代わる機能性界面制御剤として、(メタ)アクリル系水溶性高分子(または分散型のラテックス)間の新規架橋方法を用いる。本研究では、特定分子と非共有結合的に相互作用する分子認識部位を高分子側鎖へ修飾し、高分子鎖間の超分子架橋形成手法の構築を目的とした。さらに、非共有結合性の超分子架橋を水中で誘起する事に加え、その後の水の乾燥プロセスにより得られる固体膜のガラス転移温度(T_g)を室温付近に適切に制御したソフトな粘弾性と高い靱性を有する新規水系タフフィルムの作製を目的とした。超分子架橋は、非共有結合による可逆性を有することから、膜表面の傷の生成後も外部刺激に対応した傷の修復能の発現の可能性について明らかにすることも目標とした。

3. 研究の方法

分子認識架橋(超分子架橋)部位には、ホストおよびゲスト分子間のホスト-ゲスト相互作用を利用する。ホスト部位には環状オリゴ糖のシクロデキストリン(CD)を、ゲスト部位には光機能性のクマリンを用いる。当初方法では、ラテックス粒子表面でホスト-ゲスト間の界面超分子架橋を目指したが、CD空孔内部に包接されるゲスト分子の疎水性が高いと、ラテックスコア内部に入り込む等、表面へのゲスト分子の配置が難しいことがわかった。そこで、本研究では、水中で溶解可能な両親媒性の水溶性高分子を主骨格として、下記の二通りの方法で、分子認識架橋の構築を行った。

(1)クマリンゲスト修飾高分子と γ -シクロデキストリン(γ -CD)ホスト間の 2:1 超分子架橋によるネットワークポリマー作製

γ -CD は芳香族分子を二分子包接できることが、低分子化合物におけるホスト-ゲスト包接錯体形成能評価でわかっている。本研究では、クマリンをゲスト分子とする γ -CD ホスト間のホスト-ゲスト包接錯体形成能を評価し、クマリン/ γ -CD(= 2:1)間超分子架橋をベースとするネットワークポリマー(またはハイドロゲル)の作製を行った。また、 γ -CD 空孔内に二分子のクマリンを有していることから、クマリンが本来有する紫外光照射により光二量化する性質を利用し、 γ -CD 空孔内でクマリンの光二量化反応を行う事で、非共有結合性の超分子架橋から、共有結合性の化学架橋に変換することも試みた。この光二量化により、ハイドロゲルの粘弾性の向上や、この 2:1 架橋から構築される固体膜の熱物性の評価を行い、化学架橋の特性について検討を行った(図 1a)。

(2)クマリンゲスト修飾高分子と β -シクロデキストリン(β -CD)ホスト修飾高分子間の水中コンプレックス形成プロセスを経たネットワークポリマー作製

(1)で合成したクマリンゲスト修飾高分子をベースに、それと 1:1 のホスト-ゲスト超分子架橋が可能な β -CD 修飾高分子を合成した。(メタ)アクリレート系高分子の固体膜の脆性を防ぐため、高分子主骨格には T_g が室温付近または室温以下のモノマーユニットとし、 β -CD 修飾モノマーとの共重合により、ホスト修飾高分子を設計した(図 1b)。また、1:1 のホスト-ゲスト超分子架橋で得られるコンプレックス固体膜の熱物性を評価し、この固体膜の自己修復性についても評価を行った。

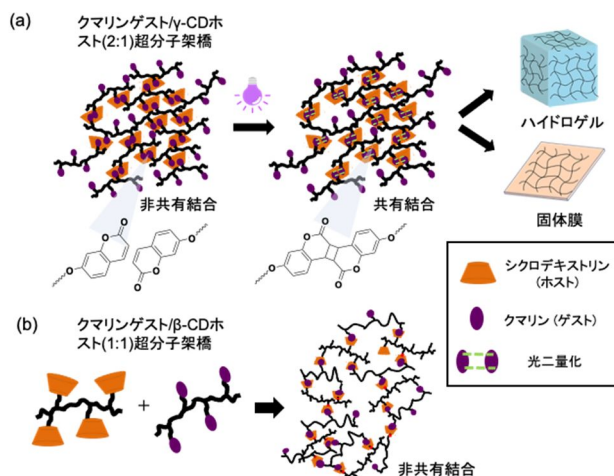


図 1. ホスト-ゲスト分子認識架橋系の分類: (a)ゲスト/ホスト(2:1)架橋, (b)ゲスト/ホスト(1:1)架橋系ネットワークポリマー。

4. 研究成果

(1)クマリンゲスト修飾高分子と γ -CD ホスト間の 2:1 超分子架橋によるハイドロゲル形成と光応答性の粘弾性制御

クマリン修飾モノマー/ γ -CD(= 2:1)間包接錯体形成能評価

ゲスト分子としてクマリン部位を有するモノマー(MABC)を2ステップで合成した(図2a)。水溶性の高いモノマーを得ることができた。このMABCが γ -CDと1:2超分子錯体を形成することを確認するため、所定の濃度のホスト溶液(γ -CD)とゲスト溶液(MABC)を調製し、各割合で混合($[\gamma\text{-CD}]:[\text{MABC}]=9:1\sim 1:9$)後、それぞれの $^1\text{H NMR}$ 測定から、 γ -CDモル分率に対して γ -CD空孔内 H_3 プロトンピークのシフト差をプロットし(Job's plot法)、包接錯体形成比を決定した。 γ -CDモル分率が0.33において極大を示し、MABCゲストが γ -CDホストと2:1で包接錯体を形成する事を確認した(図2b)。次に、MABCゲストモノマーと γ -CD間2:1包接錯体の会合定数を $^1\text{H NMR}$ 滴定より算出した。会合定数は、非線形回帰法による3次元の解析を行い、1:1および2:1錯体の会合定数 K_1 および K_2 を求めると、2:1の化学量論モデルとよく一致し、 $1.4 \times 10^5 [\text{M}^{-2}]$ の会合定数 K_2 が得られた(K_1 は $5.5 \times 10^2 [\text{M}^{-1}]$)。錯体形成は非常に強く、2:1ゲスト-ホスト包接錯体の形成がより好ましいことを示した。

クマリン/ γ -CD間2:1超分子架橋ハイドロゲルの作製と光応答性粘弾性変化

MABC/ γ -CD 2:1超分子錯体溶液を架橋剤モノマーとして、メインモノマーにメタクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチル(DMAEMA)との水中 *in situ* 重合により水を包含したハイドロゲル(ネットワークポリマー)を得ることができた(図3a)。

ゲルの動的粘弾性測定より、一定の角周波数(10 rad/sec)における歪み依存性測定(図3b)において、非共有結合性ハイドロゲル(青色)は、貯蔵弾性率(G')が損失弾性率(G'')を上回る広い線形粘弾性領域を示し、500%の歪みまで弾性体は維持された。この非共有結合性超分子架橋ゲルに対して、365 nmの紫外光を照射し、クマリン二量化による粘弾性変化を調べると、 G' (赤色)の増加が観測された。非共有結合性の超分子架橋体は共有結合架橋体に変化し、弾性率の制御が可能であった。

(2)クマリンゲスト修飾高分子と γ -CD ホスト間の 2:1 超分子架橋を経たネットワークポリマー固体膜の作製と自己修復性

(1)の項で報告したように、クマリン/ γ -CD間2:1超分子架橋によるハイドロゲルは本来目的とする固体ネットワークポリマー作製の足掛かりとして、良好な知見が得られた。(1)では、超分子錯体水溶液からの *in situ* 重合によりネットワーク形成を行ったが、重合条件によっては、モノマーの残存や、高濃度の重合条件が必要であったことから、本項では事前にクマリンゲスト分子修飾高分子を合成し(図4a左)、その後高分子ゲスト/ γ -CD(低分子)ホスト間の水中コンプレックス形成から乾燥プロセスを経た固体ネットワークポリマーの作製について報告する(図4a右)。ゲスト部位には、クマリン修飾4級アンモニウム塩(MABBCとする)をPDMAEMAメインポリマーに対して10%修飾(PDMAEMA-MABBCとする)し、それに対して0.5等量の γ -CDを加え、自己支持性の固体膜を得た。固体膜の示差走査熱量分析(DSC)より、PDMAEMA-MABBC/ γ -CD 2:1超分子架橋膜の T_g (44.8)は、 γ -CDを加えていないPDMAEMA-MABBCリニア-ポリマー(20.8)に比べて T_g は大幅に増加した。この T_g の顕著な増加は、クマリン/ γ -CD間の超分子架橋に伴う、新

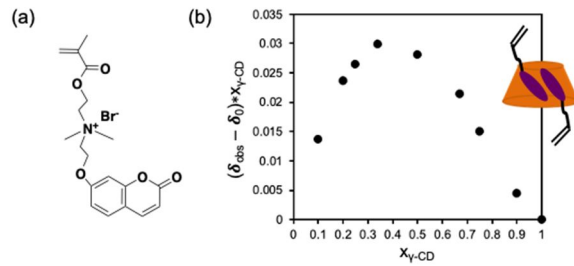


図2. (a)クマリンモノマーゲスト(MABC), (b) MABC/ γ -CD(= 2:1)包接錯体の job plot と包接錯体の模式図。

γ -CDモル分率が0.33において極大を示し、MABCゲストが γ -CDホストと2:1で包接錯体を形成する事を確認した(図2b)。次に、MABCゲストモノマーと γ -CD間2:1包接錯体の会合定数を $^1\text{H NMR}$ 滴定より算出した。会合定数は、非線形回帰法による3次元の解析を行い、1:1および2:1錯体の会合定数 K_1 および K_2 を求めると、2:1の化学量論モデルとよく一致し、 $1.4 \times 10^5 [\text{M}^{-2}]$ の会合定数 K_2 が得られた(K_1 は $5.5 \times 10^2 [\text{M}^{-1}]$)。錯体形成は非常に強く、2:1ゲスト-ホスト包接錯体の形成がより好ましいことを示した。

クマリン/ γ -CD間2:1超分子架橋ハイドロゲルの作製と光応答性粘弾性変化

MABC/ γ -CD 2:1超分子錯体溶液を架橋剤モノマーとして、メインモノマーにメタクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチル(DMAEMA)との水中 *in situ* 重合により水を包含したハイドロゲル(ネットワークポリマー)を得ることができた(図3a)。

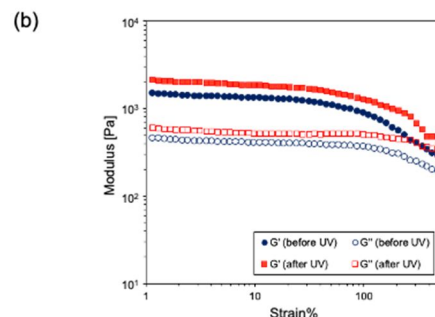
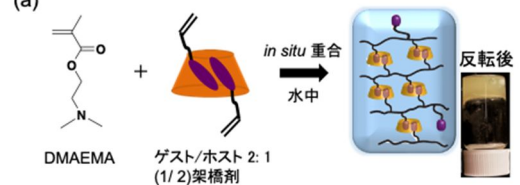


図3. (a)MABC/ γ -CD(=2:1)包接錯体の *in situ* 重合によるハイドロゲルとゲルの写真画像, (b) 紫外光照射前後の歪み依存性動的粘弾性測定。

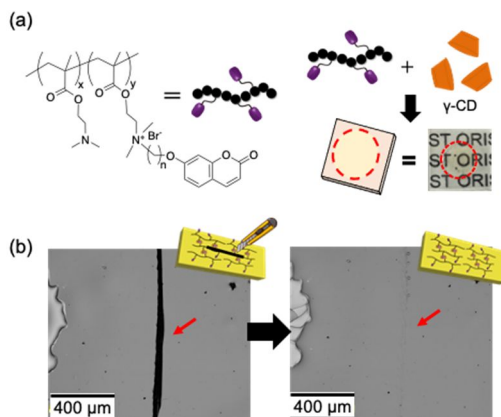


図4. (a)PDMAEMA-MABBCの化学構造とPDMAEMA-MABBC/ γ -CD 2:1超分子架橋膜, (b)傷修復前後のレーザー顕微鏡画像。

たなネットワーク形成を示唆する結果と考えられる。さらに、 γ -CD 空孔内に包接される MABBC クマリン二分子への紫外光照射による光二量化を行い、共有結合性の化学架橋膜の T_g を DSC 測定により算出したところ、さらに 56.0 まで増加した。このように、非共有結合性の架橋膜から、外部光刺激による化学架橋まで、熱物性を制御できることに成功した。

次に、PDMAEMA-MABBC/ γ -CD 2:1 超分子架橋コーティング膜をガラス基板上に作製し、薄刃で表面に傷を付けた。このコーティング膜を高湿度条件(相対湿度=80%)かつ、固体膜の T_g 以上(=50)の条件下で静置させることで、1時間以内に表面の傷が修復することが明らかになった(図 4b)。ホスト-ゲスト相互作用は、その駆動力となる疎水性相互作用から構築されることから、水分を含む流動環境下(ここでは、湿潤条件)に制御することで、ホスト-ゲスト相互作用を基盤とする修復性を誘起できると考えられる。

(3)クマリングスト修飾高分子と β -CD ホスト修飾高分子間の水中コンプレックス形成を経たネットワークポリマーの作製と自己修復性

これまで、クマリングスト/ γ -CD(低分子)間の 2:1 超分子架橋によるネットワークポリマーの作製を行ってきたが、本項では、ホスト分子側も水溶性高分子の側鎖に修飾させることで、高分子ゲスト-高分子ホスト間の 1:1 包接錯体形成を利用した超分子架橋ネットワークポリマーの作製について報告する。ホスト分子には β -CD の一級水酸基の 6 位を一置換で繋いだエチレンジアミノアクリルアミド β -CD モノマーを合成し、メインモノマーには(ポリマーが)室温よりも T_g の低いヒドロキシエチルアクリレート(HEA)を用いて重合を行い、共重合体である PHEA- β -CD (β -CD 修飾率 5%)を得た(図 5a)。(2)の項報告同様に、水中で PHEA- β -CD(ホスト)と PDMAEMA-MABBC(ゲスト; クマリングスト修飾率 5%)間の 1:1 コンプレックス化を行い、その後乾燥プロセスを経ることでコンプレックス固体膜を作製した。DSC 測定より、PHEA- β -CD/DMAEMA-MABBC 1:1 超分子架橋膜の T_g (33.5)は、それぞれ単独の PHEA- β -CD(T_g = 10)と PDMAEMA-MABBC(T_g =27.4)リニア-ポリマーに比べて増加した。今回のこの T_g の増加も、超分子架橋コンプレックス化により新たなネットワーク形成によるものと考えられる。

次に、(2)と同様に、PHEA- β -CD/PDMAEMA-MABBC 1:1 超分子架橋コーティング膜をガラス基板上に作製し(図 5b)、薄刃で表面に傷を付け、自己修復性の評価を行った。このコーティング膜を高湿度条件(相対湿度=80%)かつ、室温条件下に数分静置させるだけで表面傷は完全に修復した(図 5c)。今回合成した PHEA の高い水分子(蒸気)吸収性が、コンプレックス膜の T_g (33.5)以下の条件でさえ、高分子鎖の流動性とホスト-ゲスト相互作用を顕著に誘起していると考えられる。

以上より、水系プロセスによるホスト-ゲスト超分子架橋コーティング膜の構築により、ソフトなネットワークポリマーの自己修復性を発現できることに成功した。今後は、これら柔らかい材料の粘弾性という観点から、(超分子架橋前の)リニア-ポリマー膜と、超分子架橋ポリマーのネットワーク形成を動的粘弾性や応力緩和測定から評価できれば、弾性や靱性の違いを明らかにできると考えられる。これらの課題は、今後の研究対象として引き続き研究を行っていく予定である。

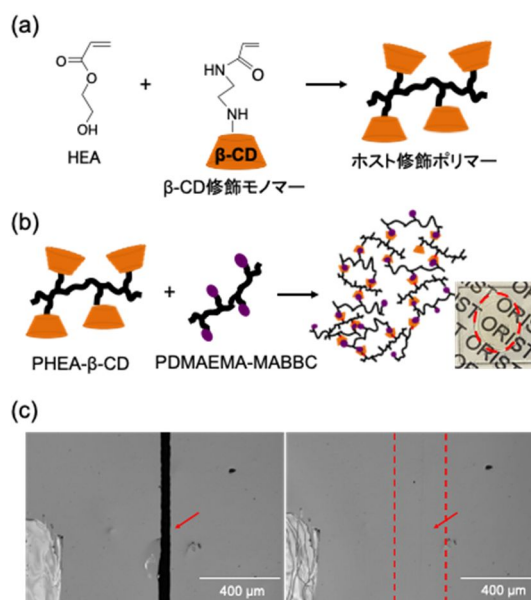


図 5. (a)PHEA- β -CD ホストポリマーの合成, (b)PHEA- β -CD/DMAEMA-MABBC 1:1 超分子架橋膜とコーティング画像, (c)傷修復前後のレーザー顕微鏡画像.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kawano Shintaro, Nakano Kohei, Sato Hirofumi, Muraoka Masahiro, Shizuma Motohiro	4. 巻 13
2. 論文標題 Photo- and thermo-responsive supramolecular polymer networks <i>via in situ</i> polymerization using homoternary macrocyclic host with coumarin monomers in water	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 5820 ~ 5828
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2py00952h	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 川野 真太郎	4. 巻 58
2. 論文標題 ホスト部位を有する刺激応答性高分子の集合構造制御	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 日本接着学会誌	6. 最初と最後の頁 282-289
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 川野 真太郎	4. 巻 96
2. 論文標題 両親媒性シクロデキストリンポリマーの乳化機能と感温性増粘特性	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 科学と工業	6. 最初と最後の頁 134-139
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Kawano Shintaro, Lie Jenni, Ohgi Ryusei, Shizuma Motohiro, Muraoka Masahiro	4. 巻 -
2. 論文標題 Modulating Polymeric Amphiphiles Using Thermo- and pH-Responsive Copolymers with Cyclodextrin Pendant Groups through Molecular Recognition of the Lipophilic Dye	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	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) 10.1021/acs.macromol.1c00265	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12件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 中野 浩平, 川野 真太郎, 佐藤 博文, 静間 基博, 村岡 雅弘
2. 発表標題 二分子ゲスト包接を利用した超分子架橋ハイドロゲルの 熱・光刺激による粘弾性制御
3. 学会等名 第19回ホスト - ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kohei Nakano, Shintaro Kawano, Hirofumi Sato, Motohiro Shizuma, Masahiro Muraoka
2. 発表標題 Fabrication of Supramolecular Polymeric Hydrogels via Homoternary Host-Guest Inclusion Complex
3. 学会等名 WCOS2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川野 真太郎, 中野 浩平, 村岡 雅弘, 静間 基博
2. 発表標題 二分子ゲスト包接による超分子架橋と光二量化を組み合わせた ネットワークポリマーの粘弾性制御
3. 学会等名 高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川野 真太郎, 中野 浩平, 佐藤 博文, 静間 基博, 村岡 雅弘
2. 発表標題 二分子ゲスト包接による超分子架橋を利用した光および温度応答性ハイドロゲルの粘弾性制御
3. 学会等名 シクロデキストリンシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川野 真太郎, 中野 浩平, 村岡 雅弘, 静間 基博
2. 発表標題 水系プロセスによる二分子包接型超分子架橋ネットワークポリマーの作製と物性制御
3. 学会等名 日本化学会年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川野 真太郎, Jenni Lie, 大木 隆誠, 静間 基博, 村岡 雅弘
2. 発表標題 Formation of Polymeric Amphiphiles Using Thermo- and pH-Responsive Copolymers with Cyclodextrins through Molecular Recognition
3. 学会等名 第18回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川野真太郎, Jenni Lie, 大木隆誠, 静間基博, 村岡雅弘
2. 発表標題 シクロデキストリンを有する刺激応答性コポリマーの脂溶性色素包接による会合形成
3. 学会等名 第37回シクロデキストリンシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川野 真太郎, Jenni Lie, 大木 隆誠, 静間 基博, 村岡 雅弘
2. 発表標題 Formation of Polymeric Assembly from Stimuli-Responsive Copolymers with Cyclodextrins through Inclusion of Lipophilic Dye
3. 学会等名 日本油化学会第60回年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中野浩平、川野真太郎、佐藤博文、静間基博、村岡雅弘
2. 発表標題 二分子ゲスト包接型超分子架橋剤を用いた水中in-situ重合による光応答性ネットワークポリマーの創製
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shintaro Kawano, Lie Jenni, Shuuto Ueda, Masahiro Muraoka, Motohiro Shizuma, Daisuke Ono
2. 発表標題 Molecular Recognition-Induced Self-association of Multi-Responsive Copolymers with Cyclodextrins
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会 (2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川野真太郎、前畑一朗、村岡雅弘、佐藤博文、静間基博、小野大助
2. 発表標題 シクロデキストリンを側鎖に有する多刺激応答性高分子の温度誘起会合形成
3. 学会等名 日本油化学会第57回年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川野真太郎、前畑一朗、村岡雅弘、佐藤博文、静間基博、小野大助
2. 発表標題 シクロデキストリンおよび両性イオン基を有する多刺激応答性コポリマーの分子認識による会合挙動
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018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
--	---------------------------	-----------------------	----

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