

令和 4 年 5 月 26 日現在

機関番号：24201

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05602

研究課題名（和文）有機/無機微粒子構造を架橋ドメインとする新規機能性ゲルの精密設計

研究課題名（英文）Precision design of novel functional polymer gels with organic/inorganic nanoparticle structure as crosslinked domains

研究代表者

伊田 翔平（Ida, Shohei）

滋賀県立大学・工学部・講師

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）：ゲルの高機能化には、構造を高度に制御して2種の成分を巧みに複合化することが重要と考えられる。本研究では、さまざまな機能をもつ有機あるいは無機微粒子構造体を架橋部位（架橋ドメイン構造）に持つゲルを、リビングラジカル重合法を用いて種々設計した。得られたゲルは熱応答強靭化や高い圧縮特性など、設計した構造に由来する特徴的な性質を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

異なる性質を持つ構成成分を巧みに組み合わせることにより、それぞれの性質の「いいとこ取り」によってゲルに特異的な性質を与えることができる。本研究ではゲルの特性に大きな影響を与える架橋部位に、さまざまな有機もしくは無機微粒子状構造を導入する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、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 develop a novel functional gel, a precision design of nanostructure in a network consisting of two constituents with different properties would be important. In this project, we designed a variety of hydrogels having organic/inorganic nanostructure as crosslinking sites. The product gels exhibited unique properties derived from the structure such as thermoresponsive mechanical toughening and high compressive properties.

研究分野：高分子科学

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

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

高分子ゲルは固体的性質と液体的性質を併せ持つユニークな特徴のために様々な分野での応用が期待されているものの、力学的強度の低さや膨潤に伴う性質変化が課題となっている。ゲルの高機能化には、高分子網目構造を精密に構築するとともに、異なる性質を有する構造を組み込むことが重要となる。たとえば親水性有機高分子と疎水性無機高分子を組み合わせたコンタクトレンズは高い保水性と酸素透過性を両立している。このようにゲルの構造を高度に制御して2種の成分を巧みに複合化することにより、膨潤特性の制御や力学特性の向上など、さらなる高機能化が期待できる。特に、線状高分子と比較して、ゲルは架橋構造を持つことが最大の特徴である。つまり、ゲルの架橋構造をいかに設計するかが高機能化に向けた焦点となる。

### 2. 研究の目的

上記背景を基に本研究では、機能性有機あるいは無機微粒子構造体を架橋部位（架橋ドメイン構造）に持つゲルの設計および機能開拓を目的とした。ここでは、異なる性質を持つ架橋ドメインとこれらを繋ぐ高分子鎖（リンキング鎖）が効果的かつ協奏的に機能するように、網目構造を高度に制御することが求められる。つまり、架橋ドメインおよびリンキング鎖のサイズやゲル内部における空間的配置を精密に設計し、実現することが重要となる。

### 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) 有機高分子マイクロゲル構造を架橋ドメインとするゲルの設計と機能開拓

架橋された高分子微粒子（マイクロゲル）構造を架橋ドメインとして組み込んだ。具体的な手法としてまず、精密合成したトリブロックポリマーの外側ブロックのみを架橋することで目的の構造を持つゲルの設計を試みた。さらにこの手法から発展させ、二官能マクロ開始剤を用いた重合誘起自己組織化法を利用した合成手法を新たに開発した。また、多分岐星型ポリマーを架橋剤として活用する手法についても考案し、特異的な構造を有するゲルを設計した。得られたゲルについて、膨潤特性や力学特性について調べた。

#### (2) 剛直な無機化合物を架橋剤に用いた末端架橋によるゲルの設計と機能開拓

剛直で硬い無機微粒子を架橋ドメインとして導入し、末端架橋法によるゲルの合成を試みた。得られたゲルについて、力学特性を中心に機能評価を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 有機高分子マイクロゲル構造を架橋ドメインとするゲルの設計と機能開拓

##### 1-a: 温度応答性マイクロゲル構造を架橋ドメインとするゲル

モノマーに親水性の *N,N*-ジメチルアクリルアミド (DMAAm)、温度応答性を与える *N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPAAm)、反応性部位となるモノマーとしてコハク酸イミドエステル基を有するアクリレートモノマーを用い、可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合により、外側のブロックに反応性部位を持つ温度応答性/親水性/温度応答性 ABA 型トリブロックポリマーを精密合成した。合成条件を種々変えることで分子量や組成の異なるポリマーを得た。続いて、エチレンジアミンを架橋剤として反応させることによってゲルを得た (図1: Route A)。このゲルは、両親媒性構造に基づく興味深い膨潤特性を水中で示すだけでなく、室温での温度変化に対して空气中でマクロな体積変化を起こすことなく力学特性を変化するという、新奇な応答性を示した。

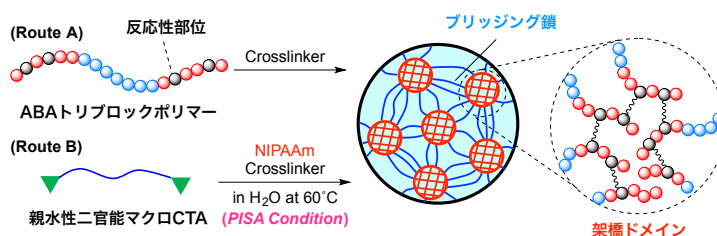


図1: 温度応答性架橋ドメインを持つゲルの合成法

しかしこの手法で得たゲルは力学特性が低いものであった。この原因として、合成法上の制約により有機溶媒中でゲル合成を行った後、水に溶媒置換を行う必要があり、過膨潤が生じやすいことが挙げられる。そこで新たな合成手法として、水中で直接合成を可能とする、重合誘起自己組織化 (Polymerization-Induced Self-Assembly; PISA) 法を活用したものを考案した (図1: Route B)。この新たな合成法を用いて種々の組成を有するゲルを合成し、小角 X 線散乱測定を行ったところ、明確なピークが観測され、加熱に対してピーク位置を変えずに強度を増大さ

せた (図 2a)。これは、ゲル内部に形成された温度応答性架橋ドメインが比較的均一に分散し、加熱に対して凝集することなく単一で膨潤/収縮していることを示している。この効果により、このゲルは空気中での加熱に対して顕著に力学特性を変化させた (図 2b) また、この力学特性はトリブロックポリマー系よりも高いものであった。さらに最近では、このゲルが温度応答後も透明性を保つことに着目し、蛍光分子との複合化も着手した。ナノカーボン材料であるカーボンドットと複合化させることにより、温度変化に対して力学特性を変化させるだけでなく、発光特性も同時に変化することを見出している。

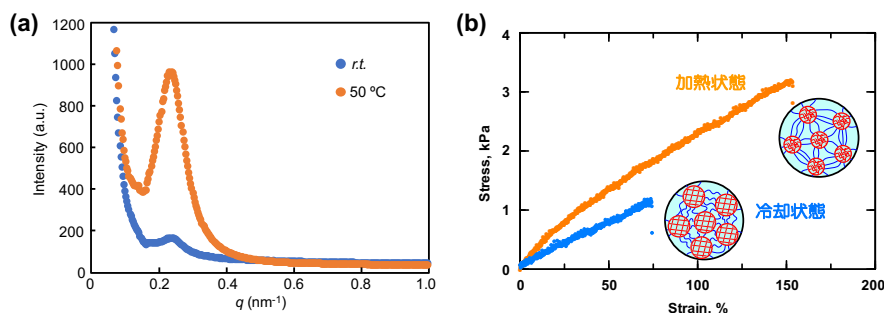


図 2 : PISA 法を用いて合成した架橋ドメインゲルの SAXS 測定および一軸引張試験結果

### 1-b: コア架橋型星型ポリマーを架橋点とするゲル

別種の架橋ドメイン構造として、温度応答性の多分岐星型ポリマーに注目してゲル合成に関する検討を進めた。まず、マクロ CTA と架橋剤の反応によって得られる多分岐星型 PNIPAAm が通常の直鎖状ポリマーとは大きく異なる応答性を発現することを新たに見出した。また、この星型ポリマーはコアに残存二重結合を有することから、これを架橋剤として用いてアクリルアミドの重合を行うことで、架橋点周囲に自由末端を持つ PNIPAAm が密集した特異構造をもつゲルを得た。このゲルは従来のアクリルアミドゲルよりも大幅に高い圧縮応力を示すとともに、熱に反応して強硬化する挙動を示すなど、特徴的な架橋構造に基づく特異的力学特性を示すことを明らかにした。

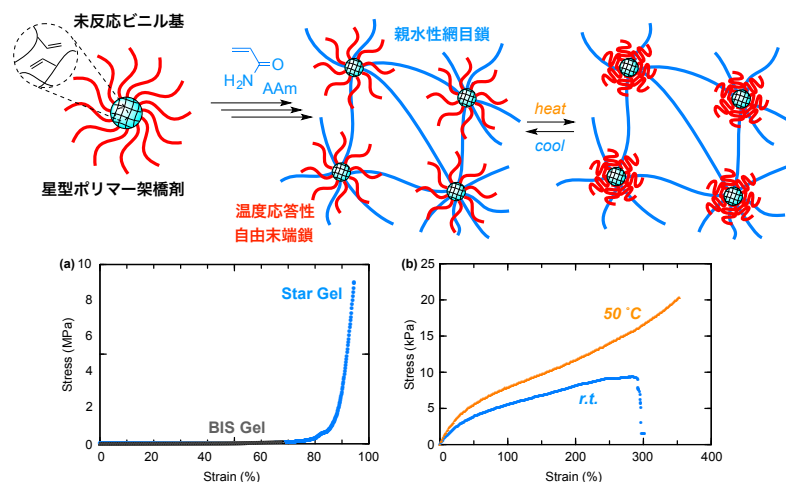


図 3 : 星型ポリマー架橋剤を用いて合成したゲルの特性

さらに複数のモノマーから成るゲルについて、より基礎的な知見を得ることが重要と考え、簡便なラジカル共重合によって得られるゲルの連鎖配列と膨潤特性の相関を詳細に調べた。

### 2. 剛直な無機化合物を架橋剤に用いた末端架橋によるゲルの設計

両末端に反応性部位を有するテレケリックポリマーを精密合成し、無機架橋剤としてかご型シルセスキオキサンを用いた末端架橋によりゲルを得た。このゲルは熱処理に伴って不可逆的に力学特性を変化する新奇な応答挙動を示した。種々の組成や架橋剤分率を有するゲルを作り分け、物性に与える影響について評価を行った。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8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 Morimura Miki, Ida Shohei, Oyama Masatoshi, Takeshita Hiroki, Kanaoka Shokyoku	4. 巻 54
2. 論文標題 Design of Hydrogels with Thermoresponsive Crosslinked Domain Structures via the Polymerization-Induced Self-Assembly Process and Their Thermoresponsive Toughening in Air	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 1732 ~ 1741
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c02569	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 伊田翔平	4. 巻 94
2. 論文標題 精密ラジカル重合を用いた機能性ヒドロゲルの設計：自己修復性と熱応答強靱化	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本ゴム協会誌	6. 最初と最後の頁 46 ~ 51
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 Ida Shohei, Toyama Yuri, Takeshima Sayuri, Kanaoka Shokyoku	4. 巻 52
2. 論文標題 Thermoresponsive core cross-linked star-shaped poly(N-isopropylacrylamide) for reversible and controlled aggregation of nanoscale molecular units	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 359 ~ 363
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-019-0285-1	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 Ida Shohei, Morimura Miki, Kitanaka Hironobu, Hirokawa Yoshitsugu, Kanaoka Shokyoku	4. 巻 10
2. 論文標題 Swelling and mechanical properties of thermoresponsive/hydrophilic conetworks with crosslinked domain structures prepared from various triblock precursors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 6122 ~ 6130
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9PY01417A	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 伊田翔平	4. 巻 54
2. 論文標題 精密ラジカル重合の活用とモノマー連鎖配列制御に基づく高分子ヒドロゲルの設計と機能化	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 塗装工学	6. 最初と最後の頁 367-376
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 Ida Shohei, Nishisako Daiki, Fujiseki Ayaka, Kanaoka Shokyoku	4. 巻 17
2. 論文標題 Thermoresponsive Property of Polymer Hydrogels Induced by Copolymerization of Hydrophilic and Hydrophobic Monomers: Comprehensive Study from Monomer Sequence and Water Affinity	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 6063-6072
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1SM00596K	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 Ida Shohei, Toda Shogo, Oyama Masatoshi, Takeshita Hiroki, Kanaoka Shokyoku	4. 巻 42
2. 論文標題 Multiarm Star Crosslinked Hydrogel: Polymer Network with Thermoresponsive Free End Chains Densely Connected to Crosslinking Points	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecular Rapid Communications	6. 最初と最後の頁 2000558 ~ 2000558
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/marc.202000558	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 Ida Shohei, Okuno Takahiro, Morimura Miki, Suzuki Kazumasa, Takeshita Hiroki, Oyama Masatoshi, Nakajima Keiji, Kanaoka Shokyoku	4. 巻 -
2. 論文標題 Structure-Property Correlation of Crosslinked Domain Hydrogels Exhibiting Thermoresponsive Mechanical Toughening and Hybridization with Photoluminescent Carbon Dots	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	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) 10.1039/D2PY00423B	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28件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 戸田翔伍、伊田翔平、大山雅寿、竹下宏樹、金岡鐘局
2. 発表標題 高密度に刺激応答性自由末端鎖が結合した架橋構造を持つヒドロゲルの設計
3. 学会等名 第32回高分子ゲル研究討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森村光稀、伊田翔平、大山雅寿、竹下宏樹、金岡鐘局
2. 発表標題 空気中で熱応答して力学特性を変化するヒドロゲル：水中高温RAFT重合によるドメイン構造誘起形成に基づく機能化
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shohei Ida
2. 発表標題 Design of Amphiphilic Polymer Hydrogels with Crosslinked Domain Structure
3. 学会等名 第69回高分子討論会日韓合同シンポジウム（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 戸田翔伍、伊田翔平、大山雅寿、竹下宏樹、金岡鐘局
2. 発表標題 コア架橋型温度応答性多分岐星型ポリマーが架橋点として均一に組み込まれたヒドロゲルの合成と応答特性
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 正田天希、伊田翔平、金岡鐘局
2. 発表標題 熱により不可逆的に力学特性が変化するヒドロゲル：かご型シルセスキオキサン架橋剤を用いた新規ヒドロゲルの設計と特性
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森村光稀、伊田翔平、大山雅寿、竹下宏樹、金岡鐘局
2. 発表標題 水中高温RAFT重合による架橋ドメイン構造を持つヒドロゲルの設計と空気中における感温力学特性
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊田 翔平
2. 発表標題 高分子ヒドロゲルの網目構造設計：精密重合の利用とモノマー配列に着眼した機能化
3. 学会等名 2019年度高分子学会北陸支部富山地区講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森村 光稀、伊田 翔平、大山 雅寿、竹下 宏樹、金岡 鐘局
2. 発表標題 温度応答性ヒドロゲルの空気中での熱応答特性：重合誘起自己組織化を利用した架橋ドメイン構造の構築とゲルの機能化
3. 学会等名 第31回高分子ゲル研究討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 竹島 さゆり、伊田 翔平、金岡 鐘局
2. 発表標題 多分岐構造を有するマイクロゲル核星型ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)の特異的温度応答挙動と凝集体形成制御の可能性
3. 学会等名 第31回高分子ゲル研究討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 疋田 天希、伊田 翔平、金岡 鐘局
2. 発表標題 かご型シルセスキオキサン架橋剤を用いた末端架橋により合成した温度応答性均一ゲルの力学特性
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 戸田 翔伍、伊田 翔平、金岡 鐘局
2. 発表標題 ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)自由末端鎖を架橋点付近に高密度に組み込んだヒドロゲルの特性
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊田 翔平、森村 光稀、戸田 翔伍、金岡 鐘局
2. 発表標題 RAFT重合を用いて架橋ドメイン構造を設計したヒドロゲルの合成と特性
3. 学会等名 第67回レオロジー討論会
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 戸田 翔伍、伊田 翔平、金岡 鐘局
2. 発表標題 温度応答性自由末端鎖を高密度に有する星型ポリマーを架橋点に持つポリアクリルアミドゲルの合成と特性
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森村 光稀、伊田 翔平、金岡 鐘局
2. 発表標題 RAFT重合誘起組織化を利用した架橋ドメイン構造を有するヒドロゲルの設計と空気中における熱応答特性
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊田 翔平、森村 光稀、戸田 翔伍、金岡 鐘局
2. 発表標題 RAFT重合を用いて架橋ドメイン構造を設計したヒドロゲルの力学特性
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊田 翔平
2. 発表標題 精密重合化学を基盤とした機能性ヒドロゲルの構造設計
3. 学会等名 第169回粘着研究会例会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊田 翔平
2. 発表標題 精密重合化学の観点に基づいた高分子ゲルの構造設計と機能化
3. 学会等名 高分子愛媛地区懇話会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shohei Ida
2. 発表標題 Design of Crosslinked Domain Structure for Improved Function of Thermoresponsive Polymer Hydrogels
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry Yangon (ICPAC Yangon) 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 疋田 天希、伊田 翔平、金岡 鐘局
2. 発表標題 かご型シルセスキオキサンを架橋剤とした温度応答性均一ゲルの合成と特性
3. 学会等名 第65回高分子研究発表会(神戸)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 戸田 翔伍、伊田 翔平、金岡 鐘局
2. 発表標題 高密度の温度応答性自由末端鎖に囲まれた架橋点からなるポリアクリルアミドゲルの合成と特性
3. 学会等名 第65回高分子研究発表会(神戸)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森村 光稀、伊田 翔平、金岡 鐘局
2. 発表標題 空気中で温度応答力学特性を示す架橋ドメイン構造を有するヒドロゲルの設計
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 奥野 敬裕、伊田 翔平、鈴木 一正、竹下 宏樹、金岡 鐘局
2. 発表標題 力学特性および発光挙動が同時に変化する温度応答性架橋ドメインゲルの精密設計
3. 学会等名 第33回高分子ゲル研究討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊田 翔平
2. 発表標題 精密ラジカル重合を用いた刺激応答性架橋高分子の設計
3. 学会等名 第33回散乱研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊田 翔平、金岡 鐘局
2. 発表標題 動的ナノ架橋ドメインの導入に基づく高分子ヒドロゲルの機能創成
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 奥野 敬裕、伊田 翔平、鈴木 一正、大山 雅寿、竹下 宏樹、金岡 鐘局
2. 発表標題 熱応答強靱化を示す温度応答架橋ドメイン含有ゲルへの蛍光物質導入による機能化
3. 学会等名 第67回高分子研究発表会（神戸）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中 雄大、伊田 翔平、金岡 鐘局
2. 発表標題 カチオン性ヒドロゲルの温度応答膨潤特性：側鎖疎水性アンモニウムカチオンの構造とモノマー配列の効果
3. 学会等名 第67回高分子研究発表会（神戸）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊田 翔平
2. 発表標題 精密ラジカル重合の活用とモノマー連鎖配列に着目した高分子ヒドロゲルの動的機能創成
3. 学会等名 第67回高分子研究発表会（神戸）（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 戸田 翔伍、伊田 翔平、大山 雅寿、竹下 宏樹、金岡 鐘局
2. 発表標題 星型ポリマー架橋ゲル：多官能架橋と高密度な刺激応答性自由末端鎖がもたらす特異性
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

滋賀県立大学研究者総覧（伊田翔平）  
[http://db.spins.usp.ac.jp/html/100000224\\_ja.html](http://db.spins.usp.ac.jp/html/100000224_ja.html)  
個人HP  
<https://sites.google.com/view/idashohei/home>  
滋賀県立大学工学部材料科学科高分子機能設計分野ホームページ  
<http://www.mat.usp.ac.jp/polymer-chemistry/index.html>  
滋賀県立大学研究者総覧（伊田翔平）  
[http://db.spins.usp.ac.jp/html/100000224\\_ja.html](http://db.spins.usp.ac.jp/html/100000224_ja.html)

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