

令和 3 年 5 月 24 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15630

研究課題名（和文）構造欠陥を排除したハイドロゲルの創製と極限物性

研究課題名（英文）Fabrication and extreme property of the hydrogel free of structural inhomogeneity

研究代表者

中川 慎太郎（Nakagawa, Shintaro）

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：40806642

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）：高分子網目に多量の溶媒が含まれたポリマーゲルは、ゼリーやコンタクトレンズのように身近なところから医療用材料などにいたるまで広く使われている重要な材料である。通常、高分子網目にはさまざまな構造欠陥が含まれ、しばしばそれにより力学的な強さが損なわれる。本研究では、構造欠陥を排除したポリマーゲルの創製を目指して、高分子の形状を精密に制御した「マクロアトム」と呼ぶ構成要素から欠陥の少ない高分子網目を構築する新しい手法を確立した。得られたポリマーゲルの硬さは理論予想に近く、構造欠陥の少ない網目が得られたことが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ゲルに代表される架橋高分子は、我々の生活に欠かせない重要な材料である一方、その構造の精密な制御は困難であり、構造欠陥を完全に排除した理想的な材料はまだまだ得られていない。本研究の成果はその架橋高分子の研究極形に近づく大きな一歩であり、柔軟なゲルからより硬いゴムや熱硬化性樹脂など、幅広い架橋高分子材料の高性能化に貢献するものである。学術的にも、架橋高分子の未踏の極限物性に迫りうる手法を確立した点が意義深い。

研究成果の概要（英文）：Polymer gels, in which a network of polymer chains holding a large amount of solvent, are an important class of materials in our daily life. Polymer networks usually contain various structural defects, which often leads to mechanical weakness of the material. IN this study, a novel method to construct an almost defect-free polymer network was established. A precisely designed polymer called "macro-atom" was synthesized and mutually connected into a network. The obtained material had elasticity close to the theoretical prediction, indicating that the defects were largely suppressed.

研究分野：高分子科学

キーワード：架橋高分子 ポリマーゲル 構造欠陥 力学特性

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ハイドロゲルは少量の三次元高分子網目と多量の水からなるソフトマテリアルであり、食品や吸収材などの形で我々の身近にも存在する。ハイドロゲルは生体と同じく水を大量に含み物質透過性に優れることから、生体内を含む様々な環境で有用な材料である。しかし、一般にハイドロゲルは指で押しつぶすだけで簡単に変形し壊れてしまう、力学的に弱い材料である。自然界には同様に少量の生体高分子と多量の水からなり、優れた力学特性を示す生体組織が多く存在する。これらの生体組織に匹敵する力学特性を持続的に発揮する合成ハイドロゲルは極めて限られている。ハイドロゲルの力学的な弱さ、すなわち低い弾性率や破断応力の主な原因は、高分子網目がかつ多様な構造欠陥である。これらの構造欠陥はいずれも弾性に寄与するネットワーク鎖の数を減少させるとともに、局所的な応力集中を招き、早期の破壊の原因となる。近年、構造欠陥を低減させたゲルが報告されるようになってきたが、それでもループ等の構造欠陥を完全に排除するには至っていない。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、高分子鎖の形態の精密制御により、ゲルの構造欠陥を排除し、その極限物性に迫ることを目的とした。なお、研究開始前には研究対象をハイドロゲルに限定していたが、より一般化した知見を得るために対象をゲル全般に拡張して研究を実施した。

### 3. 研究の方法

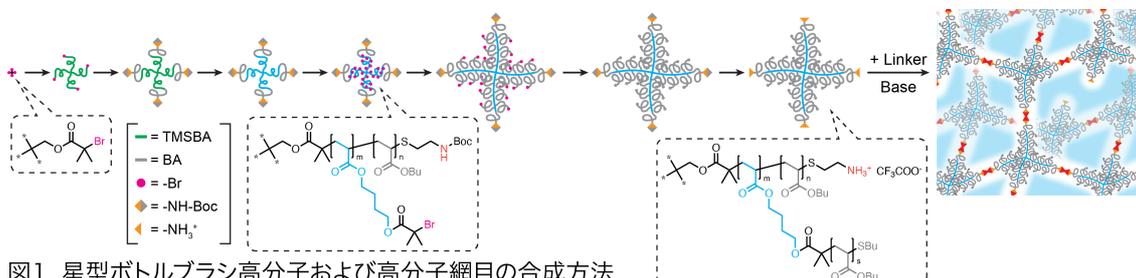
構造欠陥のない理想的な網目構造を有する材料として、共有結合結晶を考える。共有結合結晶は、原子価数・結合長・結合角が均一で、かつ結合の方向が決まっているために理想的な網目構造を組むことができる。高分子で同様の構造を実現するためには、原子の代わりに互いに結合可能な分岐高分子を用い、かつその高分子鎖の形態を剛直にする必要がある。そこで本研究では、多分岐の星型高分子の各「腕」にあたる高分子鎖がボトルブラシ高分子となった星型ボトルブラシ高分子を合成し、それらの末端どうしを結合させることで高分子網目を形成させた。ボトルブラシ高分子とは、主鎖に長い側鎖を高密度に導入した形の高分子であり、側鎖間の立体反発により主鎖の柔軟性が制限されることが知られている[1]。一方、星型高分子の末端間結合は構造欠陥の少ない高分子網目を得るための方法として知られている[2]。したがって、これらの方法を組み合わせることで、高分子鎖の柔軟性に起因する構造欠陥をも排除した高分子網目が得られると期待された。

測定手法としては、合成した高分子のキャラクタリゼーションのために  $^1\text{H}$  核磁気共鳴分光 ( $^1\text{H}$  NMR) およびサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) を用い、星型ボトルブラシ高分子のゲル化挙動および得られたゲルの力学特性評価にレオロジー測定を用いた。

### 4. 研究成果

#### (1) 主要な成果

① 構造明確な星型ボトルブラシ高分子の合成法の確立 (図 1) まず、一次構造が明確に規定された星型ボトルブラシ高分子を比較的大スケールで合成するための手法を探索した。既存のボトルブラシ高分子の合成法のうち、高い側鎖グラフト密度を容易に実現できる "grafting-from" 法に着目した。主鎖部分は、保護されたヒドロキシ基を有するアクリレートモノマー (TMSBA) の原子移動ラジカル重合 (ATRP)



により合成した。主鎖部分の末端には、Boc 基で保護されたアミノ基を有するチオール修飾剤を求核置換反応により選択的に導入した。次に、側鎖の重合法として開環重合・可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合・ATRP などさまざまな制御重合法を探索した。結果、最終段階で高分子網目を構築する際の末端間反応を妨げず、良好な分子量分布が得られる ATRP を選択した。ここではヒドロキシ基に ATRP の開始点を導入し、一般的なアクリレートモノマーである *n*-ブチルアクリレート (BA) を重合した。最終的に、主鎖部分の末端に存在する Boc-アミノ基を脱保護し目的の星型ボトルブラシ高分子を得た。合成の各段階における <sup>1</sup>H NMR 測定の結果から、各段階における重合・脱保護・修飾反応はいずれも期待通りに進行したことが確認された。SEC 測定により、最初の段階で得られた狭い分子量分布がその後の段階でほぼ完全に維持されていることが分かり、予期しない分子間カップリングや分解などの副反応が起こっていないことが確かめられた。最終生成物の星型ボトルブラシ高分子はその構造の複雑さから <sup>1</sup>H NMR による分子量算出ができなかったため、光散乱検出器を用いた SEC 測定により絶対分子量を算出した。得られた絶対分子量は推測される高分子の組成とほぼ一致した。ただし、主鎖末端へのアミノ基の導入率は 82%程度で、すべての末端に反応点を導入することはできなかった。これらの結果から、主鎖部分の末端に反応点を持ち、一次構造が明確で、分子量分布の狭い、理想的な星型ボトルブラシ高分子が得られたと結論付けた。

## ② 構造制御されたボトルブラシ高分子網目の構築

法の確立および物性評価 (図 2) ①で合成した星型ボトルブラシ高分子の主鎖末端どうしを結合させ、高分子網目を構築した。星型ボトルブラシ高分子を溶液中で二官能性活性エステルリンカーと塩基性条件下で混合したところ、比較的短時間 (10 分程度) でゲル化を観察した。リンカーまたは塩基のない高分子溶液はゲル化しなかったため、期待した通り、ボトルブラシ高分子の主鎖末端のアミノ基とリンカーの活性エステル部位が反応し結合することで網目構造が形成され、ゲル化に至ったと考えられる。レオロジー測定により得られたゲルの力学特性を評価した。せん断弾性率の実測値からゴム弾性理論などを用いて推定した末端反応率は 80%程度であり、主鎖末端へのアミ

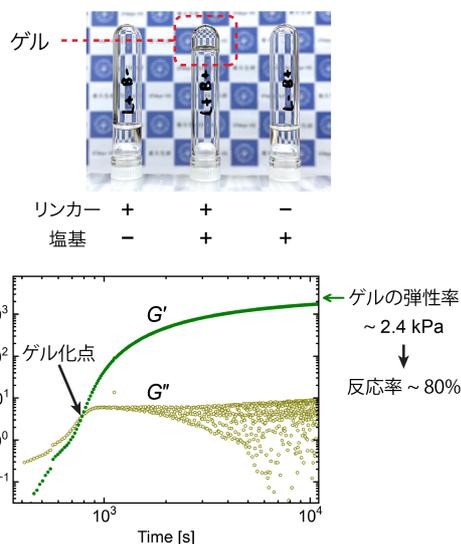


図2. 得られたゲルおよびゲル化過程の観察結果

ノ基の導入率に近い値となった。また、ゲルの網目に結合しなかった可溶成分の割合は 3.7%と極めて低く、反応率 80%での理論値である 2.6%に近かった。このことは、目的通り制御された均一性の高い網目構造を有するボトルブラシ高分子網目が形成されたことを強く示唆する。

## (2) 成果の国内外における位置づけとインパクト

高分子網目の構造欠陥を排除する試みや、構造欠陥の少ないゲルを用いた研究は国内外で精力的に行われている。本研究は、構造欠陥の完全な排除に向けた新しい分子デザイン指針を提案し、現実の材料系として具体化した点が意義深い。また、近年ではボトルブラシ高分子により構成された架橋高分子の特異な物性が注目されており[1]、構造制御されたボトルブラシ高分子ゲルの合成に初めて成功した本研究のインパクトは大きい。

## (3) 今後の展望

本研究により、高分子鎖の形態が精密に制御された高分子網目を構築する手法が確立された。この手法は、ゲルに留まらず架橋高分子全般の構造・力学特性を研究するためのモデル系として有用である。例えば、網目鎖の剛直性が網目の物性に及ぼす影響など、未解明の点が多い架橋高分子のさらなる理解に貢献できると期待される。

## 参考文献

- [1] Vatankhah-Varnosfaderani, M. et al., *Nature* **2017**, 549, 497-501.  
 [2] Li, X. et al., *Sci. Adv.* **2019**, 5, eaax8647.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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<br>Nakagawa Shintaro, Yoshie Naoko   | 4. 巻<br>10              |
| 2. 論文標題<br>Synthesis of a Bottlebrush Polymer Gel with a Uniform and Controlled Network Structure | 5. 発行年<br>2021年         |
| 3. 雑誌名<br>ACS Macro Letters   | 6. 最初と最後の頁<br>186 ~ 191 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1021/acsmacrolett.0c00791   | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>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<br>-               |

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Shintaro Nakagawa, Naoko Yoshie   |
| 2. 発表標題<br>Synthesis and Characterization of Structurally Controlled Bottlebrush Polymer Network |
| 3. 学会等名<br>48th World Polymer Congress (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2021年  |

|                                     |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>中川 慎太郎・吉江 尚子             |
| 2. 発表標題<br>構造制御されたボトルブラシ高分子網目の合成と物性 |
| 3. 学会等名<br>第70回高分子学会年次大会            |
| 4. 発表年<br>2021年                     |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>中川 慎太郎・吉江 尚子                 |
| 2. 発表標題<br>ボトルブラシ高分子からなる構造制御された高分子網目の構築 |
| 3. 学会等名<br>2021年繊維学会年次大会                |
| 4. 発表年<br>2021年                         |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>中川慎太郎, Xin Huang, 吉江尚子, Xiang Li, 柴山充弘 |
| 2. 発表標題<br>種々のビニルモノマーからなる理想ポリマーネットワークの構築          |
| 3. 学会等名<br>2020年繊維学会年次大会                          |
| 4. 発表年<br>2020年                                   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>中川慎太郎, Huang Xin, 吉江尚子               |
| 2. 発表標題<br>種々のビニルポリマーからなる理想に近い網目構造を有するネットワークの合成 |
| 3. 学会等名<br>第69回高分子討論会                           |
| 4. 発表年<br>2020年                                 |

|                                     |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>中川慎太郎                    |
| 2. 発表標題<br>ポリマーネットワークの精密構造制御        |
| 3. 学会等名<br>2020年 繊維学会秋季研究発表会 (招待講演) |
| 4. 発表年<br>2020年                     |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(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 |
|---------|---------|
|---------|---------|