

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：24201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24550259

研究課題名(和文) 新しい架橋法による新規な三次元網目構造を持つ高分子ゲルの創製とその性質の解明

研究課題名(英文) Preparation of polymer gels with novel three dimensional network structures by means of the newly developed Post-Polymerization Crosslinking and clarification of their properties

研究代表者

廣川 能嗣 (Hirokawa, Yoshitsugu)

滋賀県立大学・工学部・教授

研究者番号：60436722

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：新規な三次元網目構造を持つ高分子ゲルを得るために、新しい架橋法を開発した。更に、得られた新規な構造を持つゲルの性質を解明した。

新しい架橋法とは、まず、架橋点となる反応性側鎖を持つ線状高分子を合成、次に、その反応性側鎖を利用し架橋してゲルを得る方法である。得られた新規な構造を持つゲルは、三次元網目鎖の連鎖分布等において、従来のジビニル化合物共存下共重合法で得られたゲルと比べて構造的に全く異なった。また、その性質においても、架橋反応時の溶媒効果、膨潤度の温度依存性、架橋密度の制御性や官能基導入の容易性、温度変化による膨潤度の変化速度などの点で従来にない特徴を有することが判明した。

研究成果の概要(英文)：Polymer gels with novel three dimensional polymer network structures were prepared by Post-Polymerization Crosslinking (PPC), which was newly developed. The PPC consists of two steps. First step is the polymerization process to produce the linear polymer chain embedded with active ester groups as the side chain. Second step is the cross-linking process to form the three dimensional polymer network structures by the cross-linking reaction of the active ester group embedded in the polymer chain.

The polymer gel with novel three dimensional network structures is different from the conventional gels obtained by the copolymerization with small amount of divinyl compound as cross-linker in the sequential structure of monomeric units in the network chain. The novel polymer gels were found to show the distinguishing properties.

研究分野：高分子科学

キーワード：高分子 ゲル 架橋 膨潤度 感温性 活性エステル ジビニル 網目

1. 研究開始当初の背景

ビニル化合物とジビニル化合物とをラジカル重合する従来の一般的な高分子ゲル調製法は、申請者らの高分子ゲルの内部構造解析の結果、大きな問題を抱えていることが明らかになった (Hirokawa et al. *Macromolecules* 1999, Hirokawa. et al. *Macromolecules* 2008)。即ち、高分子ゲル調製に用いた架橋剤のジビニル化合物は、ビニル化合物と単純に比べて頻度因子で2倍の反応性を持っており、反応初期局所的に高濃度で高分子網目鎖に取り込まれるため、図1に示すように高度に架橋したマイクロゲルがルースな網目に結合した不均質な構造となる。このことは、ジビニル化合物を架橋剤として用いた場合不均質性は避けられない問題であり、高分子ゲルの機能性や力学的性質に大きな影響を与えると考えられる。

そこで、報告者は、網目鎖となる高分子の調製と架橋点を導入する架橋反応を独立に進めることにより、高分子ゲルの構造を容易に制御できる調製法を構築することが学術的のみならず、応用においても非常に重要であると考えに至った。

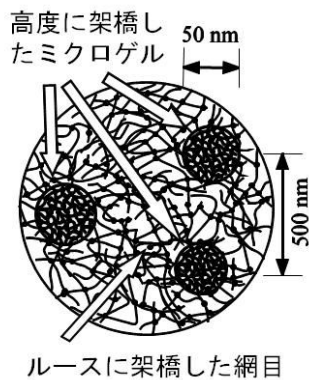


図1 ジビニル化合物を架橋剤として得られた高分子ゲルの不均質構造

2. 研究の目的

本研究は、図2に示すように、二段階で高分子ゲルを得る新規な調製法(以下「二段階調製法(後架橋法)」と呼ぶ)を構築することである。第一段階目でビニル化合物と架橋点となる活性エステル基を持つビニル化合物を共重合して線状高分子を得る。次に第二段階目でジアミン化合物を添加し、線状高分子の活性エステル基と架橋反応させて高分子ゲルを調製する。ビニル化合物としては感温性ゲルを与える *N*-イソプロピルアクリルアミド等を用い、また、架橋点となる活性エステル基を持つビニル化合物としてはアクリロイルオキシ-*N*-サクシニミド等を用いる。この方法を用いると図3に示すようなこれまでに得ることができなかった種々の三次元網目構造を持つ高分子ゲルが実現できる。

更に本研究では、得られる新規な網目構造を持つ高分子ゲルの膨潤挙動や力学的性質等の基本的な性質についても明らかにする。また、この「二段階調製法」では、第二段階目で二種類の高分子溶液を均一に混合した

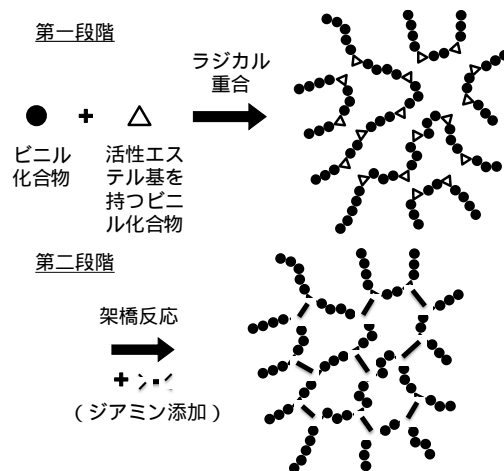


図2 「二段階調製法」：第一段階目で重合により架橋点となる官能基(活性エステル基)を持つ高分子を合成し、第二段階目でジアミンを添加すると高分子鎖の活性エステル基と架橋反応し、三次元網目が形成される。

○ビニル化合物 A △ 活性エステル基を持つビニル化合物  
●ビニル化合物 B ◐ ◑ ジアミン化合物

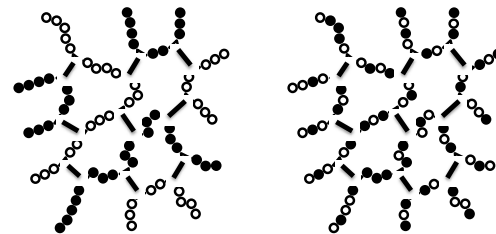


図3 「二段階調製法」で得られる種々の三次元網目構造記号は、図1と同様である。

後、例えば温度を変化させて相分離を引き起こして架橋すれば、得られる高分子ゲルに内部構造が発現すると考えられる。

3. 研究の方法

従来のジビニル化合物を用いるゲル化(「ジビニル架橋法」とは異なり、第一段階で架橋点となる反応性側鎖を持つ線状高分子を合成する。次に、第二段階で架橋を行い、三次元網目を得る(「二段階調製法(後架橋法)」)。高分子ゲルを合成するモノマーとしてアクリルアミド誘導体、反応性側鎖を持つモノマーとしてアクリロイルオキシ-*N*-サクシニミドを用いた。架橋反応は、エチレンジアミンなどの多価アミン化合物を用いて行った。

得られた高分子ゲルの膨潤度の温度依存性を測定することにより、高分子ゲルの基本的な特徴を比較した。

4. 研究成果

(1) 反応性側鎖を持つ線状高分子をエチレンジアミンで架橋反応を行いゲル化する時に用いる溶媒の極性が高いほど、ゲル化に要する時間が長くなるが、図4に示すように、得られたいずれの高分子ゲルにおいても同様の膨潤曲線を示した。このことは、ゲル化溶

媒の違いに関わらず、同様の三次元網目が形成されていると考えられる。

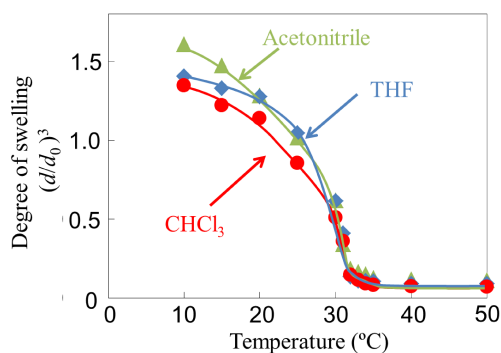


図4 後架橋反応に用いる溶媒が得られるポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)ゲルの膨潤挙動に及ぼす影響

(2) 反応性側鎖を持つ高分子鎖が、水溶性のジメチルアクリルアミドポリマー(A)、水不溶性のブチルアクリルアミドポリマー(B)、感温性のイソプロピルアクリルアミドポリマー(C)を組み合わせて、後架橋法により得られる高分子ゲルは、いずれの組み合わせにおいても、共重合法で得られる対応するモノマー組成の高分子ゲルとは全く異なった膨潤挙動を示すことが明らかとなった。

図5および6には、(A)と(B)の組み合わせにおける、共架橋法と共重合法の比較を示した。共架橋法では、膨潤度の温度依存性が見られないのに対して、共重合法では温度依存性が見られる。

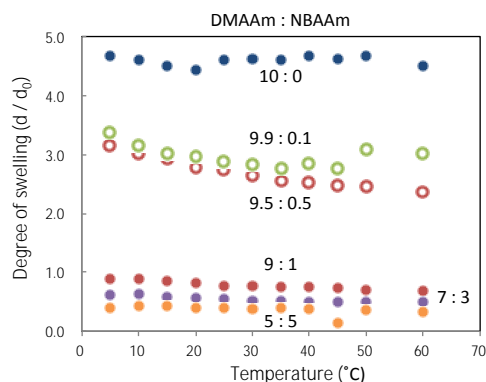


図5 (A)と(B)から後架橋法によって得られた高分子ゲルの膨潤曲線

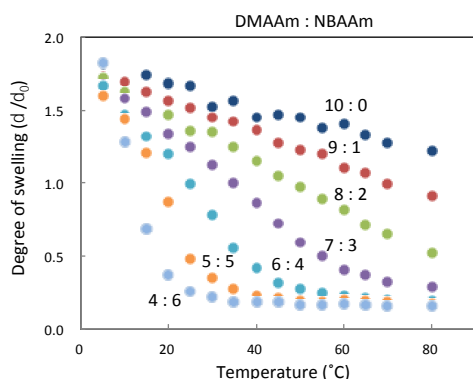


図6 ジメチルアクリルアミドとブチルアクリルアミドから共重合法によって得られた高分子ゲルの膨潤曲線

(3) 架橋剤として用いる多価アミンと官能基を持つモノアミン化合物を一緒に用いると、高分子ゲル網目鎖の架橋密度を制御できること(図7参照) また、三次元網目鎖に官能基を導入可能となった。

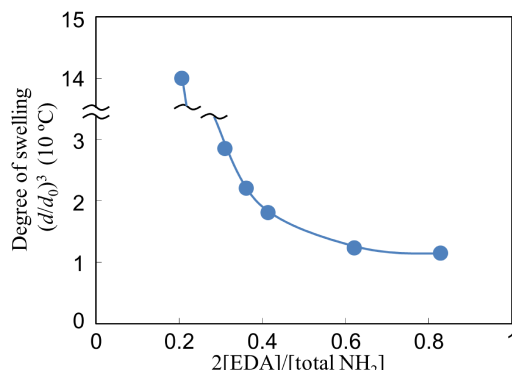


図7 架橋剤であるエチレンジアミンと修飾剤であるイソプロピルアミンの濃度を様々に変化させ、後架橋法により得たポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)ゲルの膨潤度

横軸は、アミノ基の総濃度の中でEDAのアミノ基の濃度が占める割合。エチレンジアミンが少ないほど膨潤度が大きくなり、多くなるほど膨潤度が小さくなった。

(4) (A)と(B)を組み合わせ、後架橋法で得られる高分子ゲルは、共重合法によって得られた高分子ゲルよりも、温度変化に対して高速に応答することが判明し、アクチュエーターとして機能することが明らかとなった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- (1) Shohei Ida, Ryohei Kimura, Satoshi Tanimoto, and Yoshitsugu Hirokawa, “Gel Synthesis by End-Crosslinking of Controlled Telechelic Poly(N-isopropylacrylamide) toward Homogeneous Network Structure with Self-Healing Property”, *J. Poly. Sci., Part A, Poly. Chem.*, submitted. (査読有)

〔学会発表〕(計 21 件)

- (1) Yoshitsugu Hirokawa and Shohei Ida, “Network Architecture of Thermoresponsive Polymer Gel for Application to Actuator”, EMN Meeting On Hydrogel Materials(招待講演)(国際学会)、シンガポール、2016年5月
- (2) 河端 秀和、伊田 翔平、谷本 智史、廣川 能嗣「共架橋法による高速温度応答ゲルの合成とアクチュエーターへの応用展開」第27回高分子ゲル研究討論会、発表番号19 口頭発表 東京大学山上会館、2016

年 1 月

- (3) 河端 秀和、伊田 翔平、谷本 智史、廣川 能嗣 「共架橋法による感温性ゲルアクチュエータの開発」、第 64 回高分子討論会、発表番号 3Pc029、ポスター発表、東北大学川内キャンパス、2015 年 9 月
- (4) 廣川 能嗣、伊田 翔平、河原 徹、谷本 智史、「親・疎水性バランス制御による感温性ゲルの創成」、第 64 回高分子討論会、発表番号 1L17、口頭発表、東北大学川内キャンパス、2015 年 9 月
- (5) Yoshitsugu Hirokawa, Shohei Ida, Masamitsu Yamawaki, Satoshi Tanimoto, “Precision Synthesis of Telechelic PNIPAAm for Design of Homogeneous Gels via End-Crosslinking by Thiol-Ene Reaction”, 250th American Chemical Society National Meeting and Exposition、(発表番号 POLY273) ポスター発表、ボストン(アメリカ合衆国)、2015 年 8 月
- (6) Yoshitsugu Hirokawa, Shohei Ida, Masamitsu Yamawaki, Satoshi Tanimoto, “Design of Homogeneous PNIPAAm Gels via End-Crosslinking by Thiol-Ene Reaction”, International Symposium on Ionic Polymerization (IP'15)、予稿集 p121(発表番号 22)、ポスター発表、ボルドー(フランス)、2015 年 7 月
- (7) 河端 秀和、伊田 翔平、谷本 智史、廣川 能嗣、「感温性ゲルアクチュエータへの利用を目指した高速応答ゲルの共架橋法による合成」、第 64 回高分子学会年次大会、発表番号 2C19、口頭発表、札幌コンベンションセンター、2015 年 5 月
- (8) 河端 秀和、伊田 翔平、谷本 智史、廣川 能嗣、「共架橋法により親水性ドメインを導入した感温性ゲルの応答挙動」、第 63 回高分子討論会、予稿集 pp5195-5196(発表番号 3Pa043)、ポスター発表、長崎大学、2014 年 9 月
- (9) 河端 秀和、河原 徹、伊田 翔平、谷本 智史、廣川 能嗣、「PNIPAAm と親水性高分子の共架橋法による高速温度応答ゲルの合成」、第 60 回高分子研究発表会、予稿集 p172(発表番号 Pa-28)、ポスター発表、兵庫県民会館、2014 年 7 月
- (10) 河端 秀和、河原 徹、伊田 翔平、谷本 智史、廣川 能嗣、「共架橋法による網目鎖の連鎖分布制御に基づく感温性ゲルの高速応答化」、第 63 回高分子学会年次大会、予稿集 pp1511-1512(発表番号 2Pa047) ポスター発表、名古屋国際会議場、2014 年 5 月
- (11) 伊田 翔平、桂田 章光、河原 徹、谷本 智史、廣川 能嗣、「活性エステル後架橋法を利用した温度応答性ゲルの膨潤特性制御」、第 63 回高分子学会年次大会、予稿集 pp539-540(発表番号 3E17)、口頭発表、名古屋国際会議場、2014 年 5 月
- (12) 伊田 翔平、桂田 章光、河原 徹、谷本 智史、廣川 能嗣、「後架橋法による温度応答性高分子ゲルの合成と膨潤特性制御」、第 25 回高分子ゲル研究討論会、予稿集 pp25-26(発表番号 13)、口頭発表、東京大学山上会館、2014 年 1 月
- (13) 伊田 翔平、河原 徹、石川 達也、谷本 智史、廣川 能嗣、「温度応答性ゲルの感温特性に及ぼす網目連鎖構造の影響」、第 62 回高分子討論会、*Polym. Prep. Jpn.* **2013**, *62*, 4311-4312。(発表番号 3Q01) 口頭発表、金沢大学、2013 年 9 月
- (14) 桂田 章光、伊田 翔平、谷本 智史、廣川 能嗣、「活性エステル後架橋法による PNIPAAm ゲル合成におけるアミン架橋剤の影響」、第 62 回高分子討論会、*Polym. Prep. Jpn.* **2013**, *62*, 3386。(発表番号 3Pc039)、ポスター発表、金沢大学、2013 年 9 月
- (15) 桂田 章光、辻尾 光弘、伊田 翔平、谷本 智史、廣川 能嗣、「様々なアミン架橋剤を用いた後架橋による PNIPAAm ゲルの合成」、第 59 回高分子研究発表会、予稿集 p 52(発表番号 C-4)、口頭発表、兵庫県民会館、2013 年 7 月
- (16) 伊田 翔平、河原 徹、谷本 智史、廣川 能嗣、「高分子ゲル網目鎖の連鎖分布制御による膨潤特性への影響」、第 62 回高分子学会年次大会、*Polym. Prep., Jpn.* **2013**, *62*, 1098。(発表番号 1H07)、口頭発表、京都国際会館、2013 年 5 月
- (17) 桂田 章光、辻尾 光弘、伊田 翔平、谷本 智史、廣川 能嗣、「PNIPAAm 後架橋ゲルにおける架橋剤構造の影響」、第 62 回高分子学会年次大会、*Polym. Prep., Jpn.* **2013**, *62*, 461。(発表番号 3Pa014)、ポスター発表、京都国際会館、2013 年 5 月
- (18) 伊田 翔平、河原 徹、桂田 章光、谷本 智史、廣川 能嗣、「高分子ゲルの膨潤特性に及ぼすネットワーク連鎖分布の影響」、第 61 回高分子討論会、*Polym. Prep. Jpn.* **2012**, *61*, 4415-4416。(発表番号 2S15)

口頭発表、名古屋工業大学、2012年9月

- (19) 河原 徹、桂田 章光、伊田 翔平、谷本 智史、廣川 能嗣、「水への親和性が異なるポリマーの共架橋によるゲルの調製とその評価」、第61回高分子討論会、*Polym. Prep. Jpn.* **2012**, *61*, 3998.(発表番号 1Pa087) ポスター発表、名古屋工業大学、2012年9月
- (20) 桂田 章光、伊田 翔平、谷本 智史、廣川 能嗣、「活性エステルを用いた後架橋法によるPNIPAAmゲルの合成と特性評価」、第61回高分子討論会、*Polym. Prep. Jpn.* **2012**, *61*, 3135.(発表番号 3Pd058)、ポスター発表、名古屋工業大学、2012年9月
- (21) 廣川 能嗣、桂田 章光、木村 亮平、河原 徹、藤田 裕貴、伊田 翔平、谷本 智史、「後架橋によるビニル系高分子ゲルの創成」、第61回高分子学会年次大会、*Polym. Prep., Jpn.* **2012**, *61*, 294. (発表番号 2E14)、口頭発表、パシフィコ横浜、2012年5月

〔図書〕

- (1) 廣川 能嗣、伊田 翔平、「機能性ゲルとその応用」、米田出版、2014年2月

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mat.usp.ac.jp/polymer-chemistry/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

廣川 能嗣 (Hirokawa Yoshitsugu)

滋賀県立大学工学部材料科学科 教授

研究者番号：60436722