

整理番号	2019-J-065	報告者氏名	伊田 翔平
------	------------	-------	-------

研究課題名

相反する性質を持つモノマーの巧みな組み合わせによる高分子ゲル温度応答挙動の自在制御

<代表研究者> 機関名： 滋賀県立大学 職名： 講師 氏名： 伊田 翔平

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では高分子ヒドロゲルの温度応答性を自在に制御し、多様な体積変化挙動の実現を目指す。特に、2種類のモノマーを巧みに組み合わせることにより、単一モノマーから合成するゲルでは不可能な、応答温度および応答のシャープさの同時制御を目指す。ゲルの温度応答性には、構成する網目構造中の親水性および疎水性のバランスが重要となる。そこで本研究ではまず、汎用的な親水性モノマーと疎水性モノマーを組み合わせること得られるヒドロゲルの膨潤特性に着目し、網目の構造から生じる効果を詳細に解析した。特に、モノマーの組み合わせ方や網目中における連鎖配列に注目し、これらの変化によって生じるミクロな水和状態の評価を熱力学的側面から行った。さらに、このようにして得られた知見を基に、新規ヒドロゲル材料の開発に向けたポリマーの精密合成も試みた。これまでに本研究を通じて、下記のことがわかった。

- 交互的配列に代表されるミクロな親水性／疎水性共存構造が応答性発現に重要であること。
- 応答挙動には水の水和・脱水和挙動が重要な役割を果たしていること。
- 疎水性モノマーにある程度の「親水的性質」を付与することが重要であること

今後はゲル特有の架橋の効果を明らかにすることが重要である。また、既に着手しているように、得られた基礎的知見を基にした新規温度応答性共重合体の開発をより進展させていくことが望まれる。

## &lt;研究発表（口頭、ポスター、誌上別）&gt;

## 口頭発表

1. ○伊田翔平 「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」 2019年度高分子学会北陸支部富山地区講演会（2020年1月、富山大学）
2. ○矢野和樹、伊田翔平、金岡鐘局 「種々のビニルエーテル/無水マレイン酸交互共重合体の精密合成とその溶解特性」 第66回高分子研究発表会（神戸）（2020年7月、兵庫県民会館）  
\*新型コロナウイルス感染拡大の影響に伴い開催中止・紙面開催

## ポスター発表

1. ○伊田翔平、藤関彩加、西佐小大貴、金岡鐘局 「親/疎水性共重合ゲルの温度応答膨潤特性発現機構の熱力学的考察」 第69回高分子学会年次大会（2020年5月、福岡国際会議場）  
\*新型コロナウイルス感染拡大の影響に伴い開催中止・紙面開催

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

### 【研究の目的】

本研究では、温度応答性高分子ヒドロゲルの応答挙動の自在制御を目的とし、相反する性質を持つ2種類の汎用的モノマーを巧みに組み合わせることによって実現を目指す。温度応答性ゲルは、外部の温度変化に応答して性質が変化し、水中で可逆的に膨潤・収縮する。このマクロな体積変化を利用し、外部刺激を認識した自律的な運動や、ゲルの内部空間を用いた物質の取り込み・放出が可能である。また、重量の大部分が水で構成されているため、環境や生体にやさしい材料として期待される。これらの特徴から、環境水中で使用可能なセンシング材料やアクチュエータ、さらには生体内で使用可能な医療用分野への広がりが期待される。一方、代表的な温度応答性ゲルであるポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPAAm)ゲルのように、単一のモノマーから温度応答性ゲルを得るためには、既知の限られたモノマー種の中から選択するか、複雑なモノマー合成を必要とする。さらに、応答挙動はモノマー構造によって一義的に決まるため、応答挙動の精密設計や多様化は困難であった。

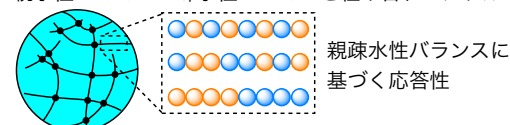
本研究では高分子ゲルの温度応答性を自在に制御し、多様な体積変化挙動の実現を目指す(図1)。特に、2種類のモノマーを巧みに組み合わせることにより、単一モノマーから合成するゲルでは不可能な、下記に挙げる点の同時制御を目指す。

(1) **応答温度**: 単一のモノマーから合成されるゲルは単一の応答温度しか持つことができない。モノマーを組み合わせることにより、幅広い温度域での応答を実現する。

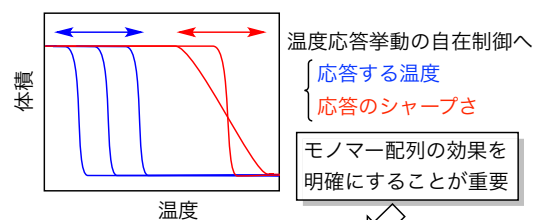
(2) **応答のシャープさ**: 単一のモノマーから得られるゲルは、ある温度で急激な体積変化を起こすのみである。本研究では、ある温度で急激に変化するものから、広い温度域でなだらかに体積変化するものまでを自在に創り分ける。

ゲルの温度応答性の発現は、構造中の親・疎水性のバランスが適切で、温度変化に対して水和挙動が変化することが重要とされる。例えばPNIPAAmゲルでは、モノマー中に親水性アミド基と疎水性イソプロピル基が共存している。このことから、ゲルの温度応答挙動制御には、ゲルを構成する網目の構造に基づいてミクロな水和状態を細かく制御することが鍵であると言える。そこで申請者は、相反する性質を持つ親水性モノマーと疎水性モノマーを巧みに組み合わせ、網目構造全体で親・疎水性バランスを取ることで応答性が発現すると考えた。同時に、ゲルの網目中でモノマーの配列を変化させると、高分子網目と水とのミクロな水和状態を変化させることができ、さまざまな膨潤挙動を実現できると考えた。そこで本研究では、ゲルを構成する2種モノマーの構造と配列が及ぼすゲルの膨潤挙動への影響を系統的に探索し、ゲルの応答挙動の基礎的原理を明らかにする。さらに、この原理に基づき、応答挙動の自在制御に向けた材料設計指針の確立を目指す。

親水性モノマーと疎水性モノマーを組み合わせたゲル



モノマー配列：ミクロな水和構造に影響



高分子ゲルの温度応答膨潤挙動の基礎的理理解明へ！  
多様な応答挙動を持つゲルの設計指針確立に寄与

図1：親水性/疎水性共重合ゲルの膨潤挙動制御

### 【結果と考察】

#### 1. 親水性/疎水性共重合ゲルの合成と膨潤特性

汎用的モノマーの中から、親水性モノマーとしてヒドロキシエチル基を持つアクリルアミド(HEAAm)およびアクリレート(HEA)、疎水性モノマーとして *t*-ブチル基を持つアクリルアミド(*t*BAAm)およびアクリレート(*t*BA)を選び、種々の仕込み濃度で、架橋剤 *N,N'*-メチレンビスアクリルアミド存在下、メタノール中で共重合することにより、ゲルを合成した。

得られたゲルの溶媒を水に置換し、水中での膨潤測定を行った。合成したゲルのうち、疎水性モノマーに tBAAm を用いたゲルでは、疎水性モノマーの含有率が増えるにしたがって、温度変化に対する膨潤度の変化量が増大した。とくに、親水性モノマーに HEAAm を用いたゲルでは両モノマーの仕込み濃度が近いとき、親水性モノマーに HEA を用いたゲルでは疎水性モノマーが 20%含まれているときに、狭い温度範囲で大きく収縮する挙動を示した (図 2a,b)。一方、疎水性モノマーに tBA を用いたゲルでは、温度変化に対して膨潤度の変化はほとんど見られなかった (図 2c)。

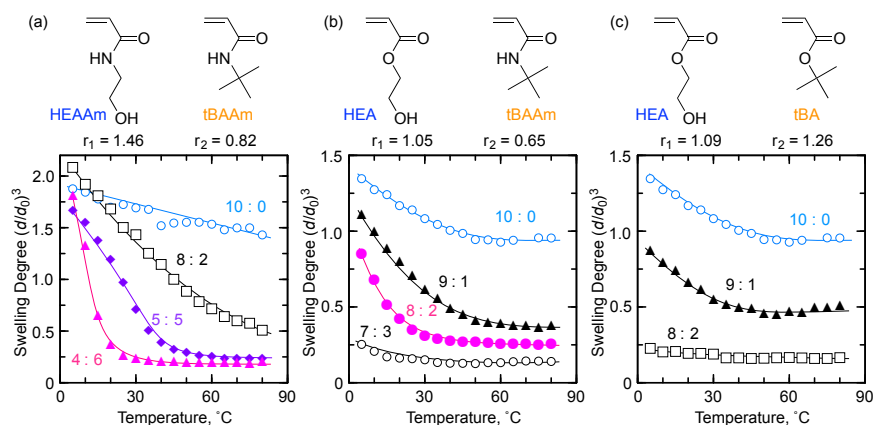


図 2：種々の共重合ゲルの水中における膨潤挙動

## 2. 共重合ゲル中におけるモノマー連鎖配列と水親和性の評価

これらの組み合わせについて、架橋剤を用いずにラジカル共重合を行い、共重合反応性比を求めた (親水性モノマーを  $M_1$ 、疎水性モノマーを  $M_2$  とし、それぞれの共重合反応性比を  $r_1$ 、 $r_2$  とする)。この結果、狭い温度範囲で体積変化を起こす温度応答性を発現する組み合わせでは、 $r_2 < 1$  となり、重合初期に疎水性モノマーの連鎖が生じにくいことがわかった (図 2 中にそれぞれの共重合反応性比を記載)。つまり、親水性-疎水性-親水性のような交互的配列ができやすいことを示している。また、親水性モノマーが優先して反応する傾向にあるとき、重合終期には残存している疎水性モノマーの連鎖が生じやすくなるが、仕込み比によってこの生成を抑えることも重要である。これらの結果は、PNIPAAm ゲルで見られるようなマイクロな親水性/疎水性共存構造が共重合ゲル中でも形成され、温度応答性の発現に寄与していることを示している。一方、HEA/tBA の組み合わせでは、両モノマーの反応性が近く、ランダム性の高い (すなわち、交互的配列ができやすい) 構造になっているにもかかわらず、膨潤度の変化は生じなかった。また、より疎水性の低いメチルアクリレート (MA) を HEA に組み合わせても、膨潤度の変化は生じなかった。これらの結果は、用いるモノマーの配列に加えて構造による影響の重要性を示している。

さらに、より詳細な親水性/疎水性共重合ゲルの膨潤特性の理解に向けて、Flory-Huggins 理論に基づく水とポリマーの相互作用パラメータ  $\chi$  を求めた。まず、HEAAm/tBAAm ゲルについて、狭い範囲の温度変化に対してシャープに体積を変化した組成比 4:6 のゲルでは、 $\chi$  は低温では 0.5 付近であり、ゲルが親水的であることを示した (図 3a)。一方、昇温すると  $\chi$  は急激に上昇した。これに対し、膨潤度がなだらかに減少した組成比 8:2 のゲルは体積が変化しているのにも関わらず、 $\chi$  の変化量は小さかった。この  $\chi$  の変化挙動には、エンタルピー項に比べてエントロピー項の寄与が大きいこともわかっており、ゲルの応答挙動が、膨潤時の水和と収縮時の脱水和によって生じる水の運動性の変化から大きく影響を受けていることが考えられる。さらに同様の挙動はシャープな体積変化を示した HEA/tBAAm ゲルでも見られた (図 3b)。これらの挙動は既に報告されている PNIPAAm ゲルの挙動と似通っており (S. W. Kim et al., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **1990**, 28, 923.)、今回合成した共重合ゲルでは PNIPAAm ゲルと同様の機構に基づいて温度応答性が発現していることを示している。

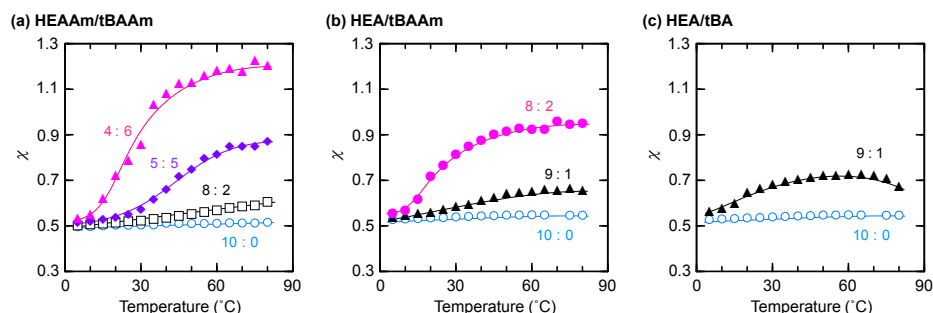


図3：共重合ゲルにおける水との相互作用パラメータ $\chi$ の変化挙動

一方、膨潤度の大きな変化を示さなかった HEA/tBA ゲルでは、tBA の導入によって低温時の $\chi$ が上昇する傾向が強く見られた (図 3c)。これは、疎水性モノマーに tBAAm を用いたときには低温時の $\chi$ があまり変化しなかったこととは対照的であり、疎水性モノマーが及ぼす水和への寄与が温度応答性の発現には重要であることを示している。

### 3. 親水性／疎水性交互共重合体の精密合成

前述の通り、共重合ゲルの膨潤挙動とモノマー連鎖配列の関係から、親水性モノマーと疎水性モノマーの交互的配列に基づくミクロな親水性／疎水性共存構造が応答性発現に重要であることがわかってきた。そこで、本研究ではモデル高分子として親水性モノマーと疎水性モノマーの完全交互共重合体を合成し、その溶解特性を評価することも試みた。モノマーの組み合わせには、古くからラジカル重合で交互的に反応することが知られているビニルエーテルと無水マレイン酸もしくはマレイミド誘導体の組み合わせに着目した。また、分子量の影響も評価するため、精密ラジカル重合法を用いた合成を試みた。現時点では分子量の制御には至っていないものの、疎水性モノマーとして長鎖アルキルビニルエーテルを用いた無水マレイン酸との交互共重合体が合成できている。この高分子中の無水マレイン酸ユニットを加水分解して親水性部位に変換したものが、長鎖アルキル基を多数含むにもかかわらず水に溶解するなど、独特の溶解特性を示すことを見出しつつある。

#### 【総括】

本研究では汎用的な親水性モノマーと疎水性モノマーを組み合わせることで発現するヒドロゲルの温度応答性に着目し、その発現機構および基礎的原理の解明と、これに基づく新規応答性材料の開発を目指している。本研究を通じて、これまで下記のことになった。

- 交互的配列に代表されるミクロな親水性／疎水性共存構造が応答性発現に重要であること。
- 応答挙動には水の水和・脱水和挙動が重要な役割を果たしていること。
- 疎水性モノマーにある程度の「親水的性質」を付与することが重要であること

以上の知見を基に、今後はゲル特有の架橋の効果を明らかにすることが重要である。また、既に着手しているように、得られた基礎的知見を基にした新規温度応答性共重合体の開発をより進展させていきたい。