

公益財団法人江野科学振興財団
研究助成研究成果報告書（別紙）

令和 7 年 5 月 15 日
滋賀県立大学工学部材料化学科
講師 伊田 翔平

6. 研究内容および成果の本文

【PISA 法を用いた疎水性架橋ドメインゲルの合成と物性】

合成には申請者が開発したゲルのナノ構造設計手法である、「重合誘起自己組織化（PISA）を用いたゲル合成」を応用した¹⁾。具体的にはまず、精密ラジカル重合の一種である可逆的付加開裂連鎖移動（RAFT）重合により、トリチオカーボネート（TTC）基を両末端に持つ親水性ポリ（*N,N*-ジメチルアクリルアミド）（PDMAAm）を合成した。続いてこのポリマーをマクロ連鎖移動剤に用い、ポリエチレングリコールジアクリレート（PEGDA）架橋剤の存在下、*n*-ブチルアクリレート（BA）の RAFT 重合をジメチルスルホキシド（DMSO）中、60 °C で行うことで透明なゲル（**DG₃₀₀**）を得た（Figure 1）。BA は DMSO に可溶である一方、重合して生成するポリ BA（PBA）は不溶であることから、PISA 機構によりポリマーの成長に伴って凝集しながら架橋され、ナノサイズの PBA ドメインが均一に分散した網目構造がゲル中に形成されたと考えられる。これまでの PISA 法によるゲル合成では水溶媒を用いた系でのみ行うことができていたが、本研究により有機溶媒中での反応系が実現でき、適用可能なモノマーや得られる構造を拡張することができたと言える。

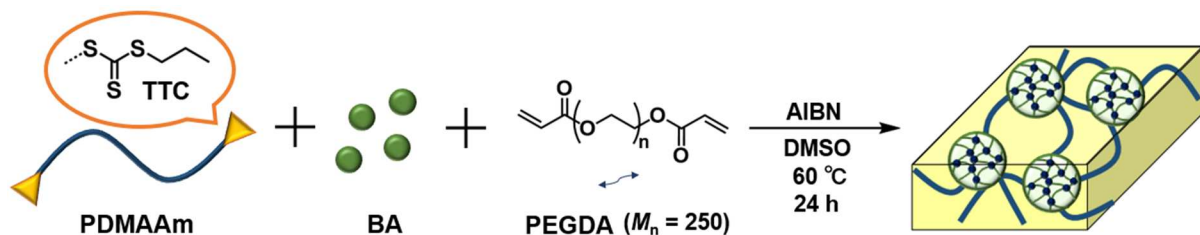


Figure 1. Synthesis of gel with hydrophobic crosslinked domains by polymerization-induced self-assembly process using RAFT polymerization in DMSO.

得られたゲルを多量の水に浸漬させることで、内部溶媒を DMSO から水に置換したところ、重量比で 1.4 倍ほどに膨潤した。さらに、調製直後の DMSO ゲルと水置換後のゲルの内部構造を小角 X 線散乱（SAXS）測定により評価すると（Figure 2）、いずれにも明確な極大ピークが見られ、内部溶媒が DMSO、水いずれの場合でも PBA 架橋ドメインが均一に分散していることがわかった。

続いて、ゲルの力学特性を一軸引張試験により評価した（Figure 3）。調製直後の DMSO ゲルは、先行研究¹⁾において同程度のモノマー／架橋剤濃度の下、水中で合成したものより高いヤング率を示した。また、溶媒を DMSO から水に置換したゲルは、膨潤していたにもかかわらず置換前とほぼ同じヤング率を示した。これはゲルの内部溶媒が水になったことで PBA 疎水性架橋ナノドメインが強く収縮し、多官能架橋点として効果的に機能しているためと考えられる。

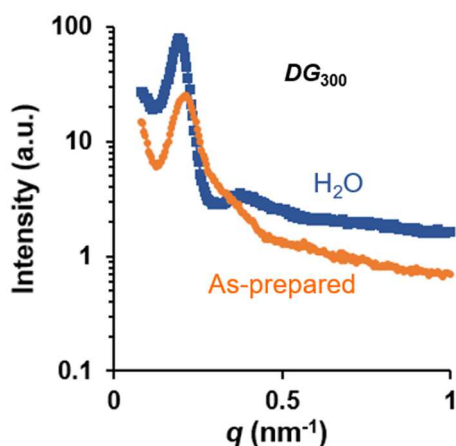


Figure 2. SAXS profiles of DG_{300} .

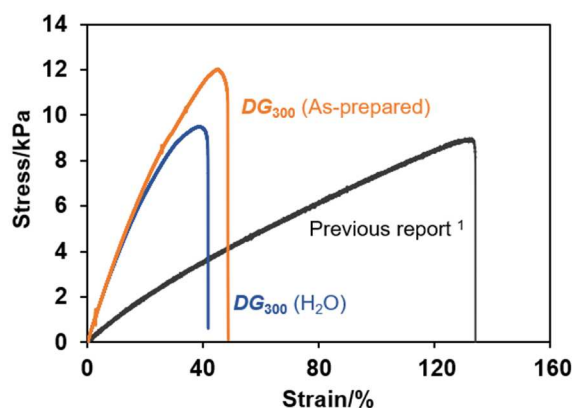


Figure 3. Stress-strain curves of DG_{300} at as-prepared state and after solvent substitution to water.

【水中での過膨潤を抑制したゲルの合成と物性】

上記のゲルでは、DMSO から水に溶媒置換した際、膨潤することによって延伸性が損なわれた。この過剰な膨潤を抑制するため、架橋ナノドメイン間を繋ぐ網目鎖の前駆体と成るマクロ連鎖移動剤中に疎水性モノマーユニットを組み込むことにした。すなわち、RAFT 重合によるマクロ連鎖移動剤の合成時に、DMAAm に加えて疎水性の BA をランダム共重合することにより、親疎水性を調整した。BA 含率 30% のマクロ連鎖移動剤を用いて、PEGDA 架橋剤存在下で BA の重合を DMSO 中で行うことによりゲル (DBG_{30}) を得た。さらに、内部溶媒を水に置換してヒドロゲルを得た。この際、ゲルを水から取り出して静置すると離水する現象が見られた。得られたゲルの力学特性を一軸引張試験にて評価したところ (Figure 4)、調製直後のゲルは約 500% と大きな破断ひずみを示した。さらに、ヒドロゲル化するとヤング率は調製直後のゲルの 2 倍程度、破断ひずみが 1.5 倍程度に増加した。このように、 DBG_{30} は、架橋ナノドメイン間を繋ぐ網目鎖中に BA ユニットを持たない DG_{300} に比べて明らかに高い強度を示していることから、網目の親疎水性を制御することにより、ゲルの力学特性を大幅に高められることがわかる。さらに引張サイクル試験を行ったところ、明確なヒステリシスが生じた。一方、低ひずみ領域で負荷 - 除荷を繰り返すと負荷時の応力ひずみ曲線は重なっていたことから、サイクル試験におけるヒステリシスは疎溶媒的な相互作用がゲル中で働いていることによるものと考えられる。

以上のことから、PISA 法を利用してゴム状ナノドメインが均一分散したヒドロゲルを合成することができ、疎溶媒的な相互作用に基づく力学特性を示すことがわかった。この力学特性は、ナノドメインやそれらを繋ぐ鎖の親疎水性の制御に基づいて設計可能であると考えられる。

【参考文献】

- 1) M. Morimura, S. Ida, M. Oyama, H. Takeshita, and S. Kanaoka, *Macromolecules*, **2021**, 54, 1732–1741.

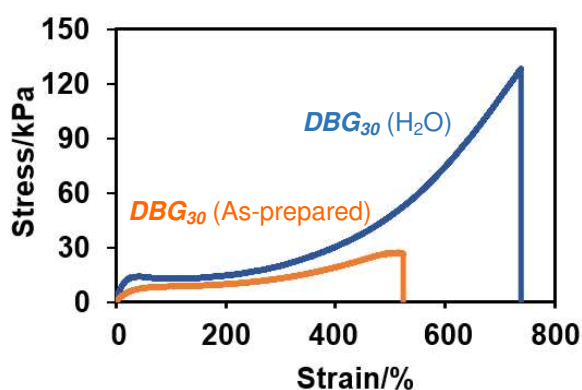


Figure 4. Stress-strain curves of DBG_{30} at as-prepared state and after solvent substitution to water.