6. 研究内容及び成果の本文

所属：弘前大学大学院理工学研究科

氏名：呉羽　拓真

研究課題：高分子側鎖を基盤とした架橋エラストマー材料の力学特性制御

1. 研究の概要

本研究では、側鎖にエチレンオキシド（EO）基を有する poly(oligo ethylene glycol methacrylate)（pOEG）を基盤として、水系で合成したハイドロゲルを乾燥させるだけで得られる溶媒フリーエラストマーを作製し、高分子側鎖の構造とエラストマーの力学特性との関係を明らかにすることを目的とした。

一般にゴム・エラストマー材料の製造には、有機溶媒を使用する合成・加工工程が含まれる場合があり、揮発性有機化合物（VOC）の排出や溶媒回収に伴うエネルギー消費が課題となる。本研究で対象とする pOEG は親水性の EO 側鎖を有するため、水中で架橋高分子ネットワーク、すなわちハイドロゲルを形成できる。一方、pOEG は比較的低いガラス転移温度を有するため、ハイドロゲル中の水を除去した後もガラス化せず、柔軟なエラストマーとして利用できる可能性がある。そこで、水系フリーラジカル重合により pOEG ハイドロゲルを合成した後、水を蒸発・除去するという簡便な工程によってエラストマーを作製した（図 1）。

さらに本研究では、EO 側鎖長の異なる pOEG を用いることで、側鎖構造そのものを新たな力学特性制御因子として利用することを試みた。その結果、長い EO 側鎖を有する pOEG では、乾燥後の側鎖が結晶化し、この結晶形成によってエラストマーの力学特性が著しく変化することを明らかにした。さらに、結晶性の長鎖 OEG と非晶性の短鎖 OEG を共重合することで結晶化度と力学特性を制御できることに加え、温度履歴による結晶化・融解を利用して、同一組成の材料の力学特性を変化させられることを見いだした。

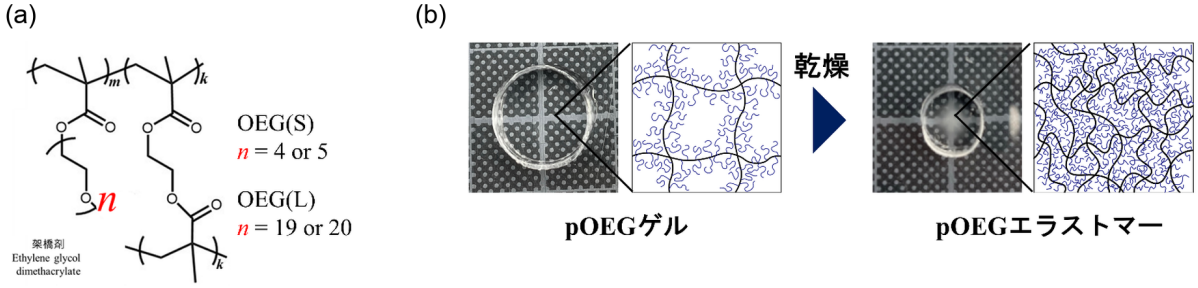


図 1　pOEG エラストマーの構造と作製方法。(a) OEG(S)および OEG(L)を用いた架橋高分子の化学構造。(b) 水系で合成したハイドロゲルの乾燥によるエラストマー化。

2. 側鎖長の異なる pOEG エラストマーの作製と力学特性

EO 側鎖長の影響を明らかにするため、短い EO 側鎖を有する OEG(S)（EO ユニット数 n = 4 or 5）と、長い EO 側鎖を有する OEG(L)（n = 19 or 20）を用いた。各モノマーを架橋剤存在下、水系フリーラジカル重合することで pOEG ハイドロゲルを合成した。その後、得られたハイドロゲルを 50 ℃で 24 時間乾燥し、さらに室温条件下で静置することで、水を除去した pOEG エラストマーを作製した。このように、有機溶媒を用いることなく、水系での重合と乾燥という簡便な工程のみでエラストマー材料を得ることができた。

得られたエラストマーについて引張試験を行ったところ、側鎖長によって力学挙動が顕著に異なった。短い側鎖を有する OEG(S)エラストマーは透明で柔軟性を示し、300 %を超える伸長性を示した。一方、長い側鎖を有する OEG(L)エラストマーは乾燥後に白濁・固化し、OEG(S)と比較して著しく高い応力を示す一方で、伸長性は大きく低下した。具体的には、OEG(S)エラストマーのヤング率と破断ひずみは 19.2 kPa、400 %に対し、OEG(L)では 67.2 MPa、3.7 %であった。この結果から、EO 側鎖長が乾燥後の pOEG エラストマーの力学特性を決定する重要な分子構造因子であることが明らかとなった（図 2）。

このような大きな力学特性の差は、単純に主鎖や架橋密度の違いから生じたものではなく、側鎖自身の集合構造に起因すると考えた。特に、OEG(L)試料では乾燥後に顕著な白濁が観察されたことから、長い EO 側鎖の結晶化が力学特性変化に関与していると推察した。

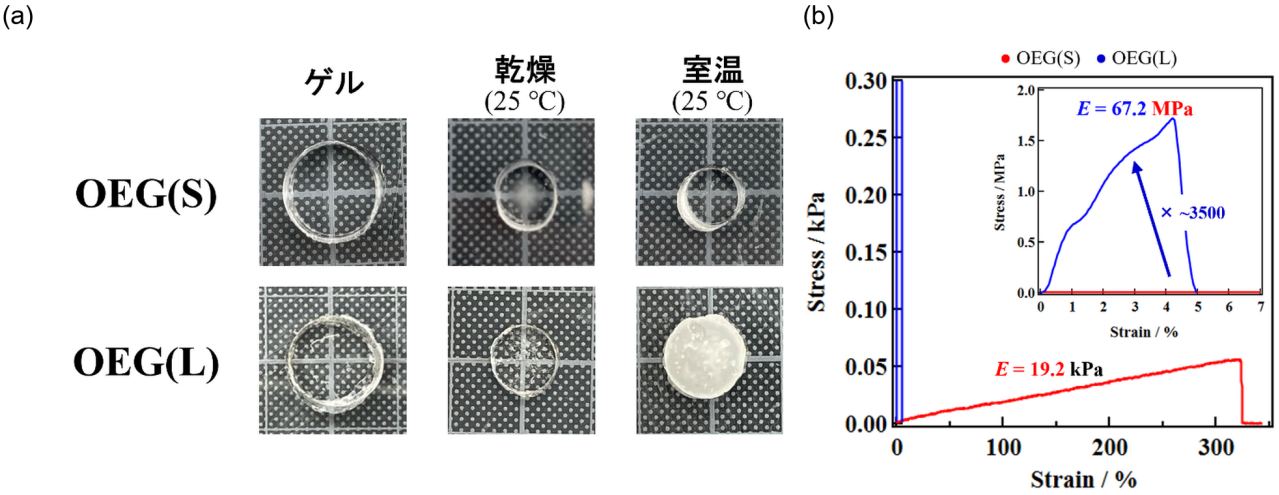


図 2　側鎖長の異なる pOEG エラストマーの外観と力学特性。(a) OEG(S)および OEG(L)試料の乾燥前後の写真。(b) 応力–ひずみ曲線。挿入図は OEG(L)の低ひずみ領域を示す。

3. 長鎖 EO 側鎖の結晶化による力学強化

OEG(L)エラストマーの固化機構を明らかにするため、X 線回折（XRD）および示差走査熱量測定（DSC）による構造解析を行った。XRD 測定の結果、OEG(L)エラストマーには結晶性の回折ピークが観測され、そのピーク位置はポリエチレングリコール（PEG）結晶の回折ピークと一致した。一方、短い側鎖を有する OEG(S)では、このような明瞭な結晶性ピークは認められなかった。また DSC 測定により、OEG(L)エラストマーでは約 40.1 ℃に融点が観測された。これらの結果から、長い EO 側鎖を有する pOEG では、ハイドロゲルから水を除去した後に EO 側鎖同士が集合し、PEG に類似した結晶構造を形成することが明らかになった（図 3）。

長い EO 側鎖によって形成された結晶ドメインは、高分子ネットワーク中に分散した物理架橋点として機能すると考えられる。共有結合による化学架橋に加えて側鎖結晶が物理的な架橋点として働くことで、高分子鎖の変形が強く拘束され、OEG(L)エラストマーが高い剛性を示したものと考えられる。一方、OEG(S)では側鎖が短く、このような結晶構造を形成できないため、低いガラス転移温度に由来する柔軟性が維持された。高分子材料の力学特性は一般に主鎖構造、架橋密度、分子量などを用いて制御されるが、本研究結果は、側鎖の結晶化能そのものを力学特性制御に利用できることを示している。

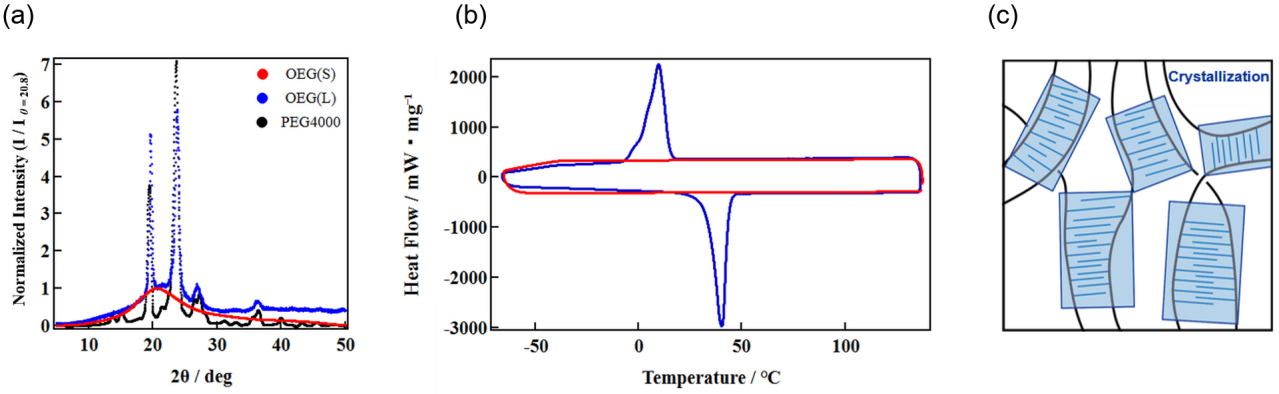


図 3　長鎖 EO 側鎖の結晶化とネットワーク補強。(a) OEG(S)、OEG(L)および PEG 標準試料の XRD パターン。(b) OEG(S)および OEG(L)の DSC 曲線。(c) 側鎖結晶による物理架橋の模式図。

4. 共重合による結晶性と力学特性の制御

次に、結晶性の OEG(L)と非晶性の OEG(S)を共重合し、p[OEG(L)-co-OEG(S)]エラストマーを作製した。これは、OEG(L)の高い剛性と OEG(S)の柔軟性を組み合わせることで、側鎖結晶化を利用しながら力学特性を連続的に制御することを目的としたものである（図 4）。

OEG(L)含有量の増加に伴って材料の剛性は全体として増加する傾向を示したが、その変化は組成に比例せず、OEG(L)比率 50～60 mol%付近で力学特性が著しく変化した。OEG(L)を多く含む試料では硬く伸びにくい挙動を示す一方、OEG(S)を多く含む試料では柔軟かつ大きく伸長する挙動が維持された。具体的には、組成の変化によって 0.012 MPa 程度の柔軟な材料から、数十 MPa の弾性率を示す硬い材料まで大きく力学特性を変えられることが示された。

さらに、XRD および DSC 測定を行ったところ、共重合組成の変化に伴って結晶性が変化し、その変化が力学特性と対応することが確認された。すなわち、OEG(L)の割合を増加させることで側鎖結晶の形成量が増え、それに伴って物理架橋点の密度が増加することで材料が力学的に強化されたものと考えられる。OEG(L)比率 50～60 mol%付近での力学特性の変化は、長鎖 EO 側鎖がある一定量以上存在することで、孤立した結晶ではなく、ネットワーク全体の力学応答に寄与できる結晶構造が形成される可能性を示している。したがって、側鎖長だけでなく、結晶形成可能な側鎖の導入量を調節することによって、架橋エラストマーの力学特性を幅広く設計できることが示された。

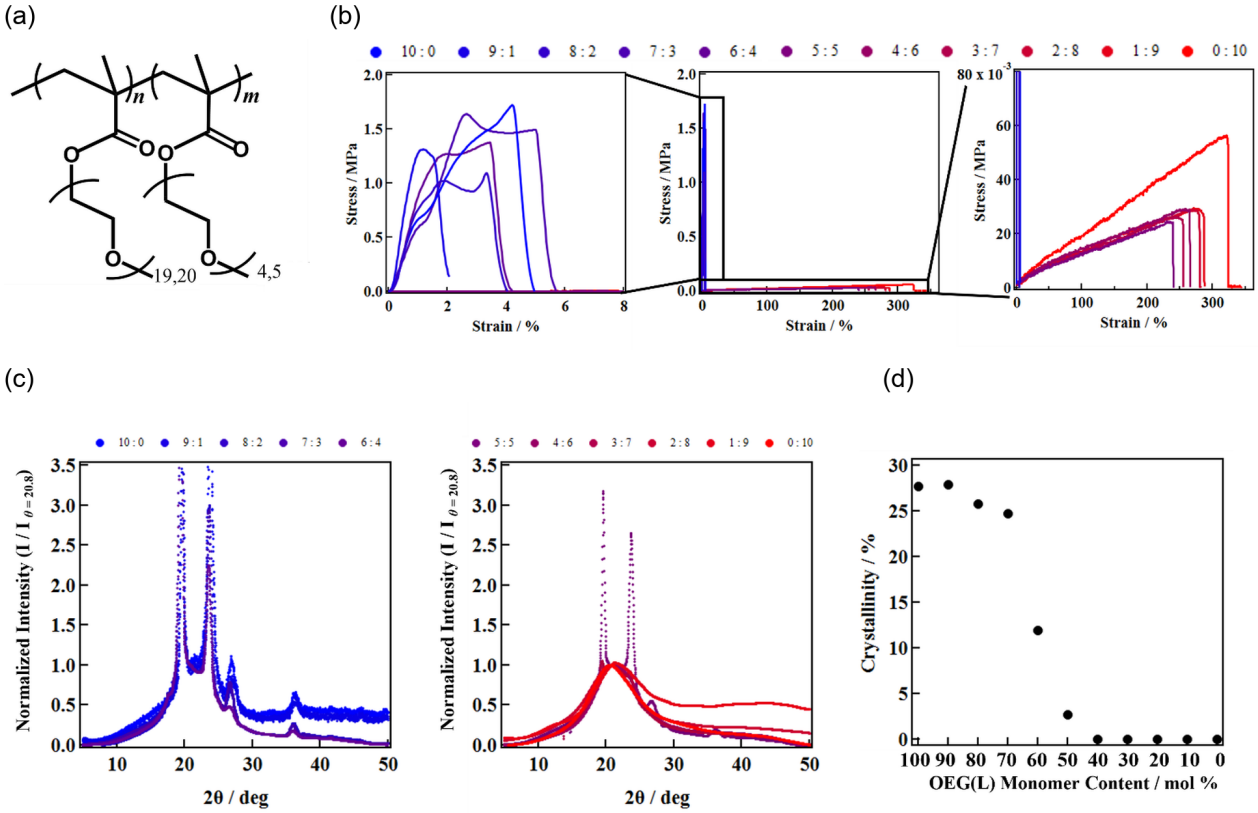


図 4　共重合による結晶性と力学特性の制御。(a) p[OEG(L)-co-OEG(S)]の化学構造。(b) 共重合比の異なる試料の応力–ひずみ曲線。(c) XRD パターン。(d) OEG(L)含有率と結晶化度の関係。

5. 熱履歴による側鎖結晶化とエラストマーの力学制御

本研究をさらに進める中で、pOEG エラストマーの側鎖結晶化は、モノマー組成だけでなく材料が受ける熱履歴によっても制御できることを見いだした。この成果は、申請当初に想定していた側鎖構造による力学特性制御を、同一の化学組成を有する材料の物性を後処理によって変化させるという新たな方向へ発展させるものである。

長鎖 EO 側鎖を含むエラストマーについて温度を変化させながら XRD 測定を行ったところ、室温付近では観察された PEG 型の結晶性ピークが、約 40 ℃では消失した。この結果は、DSC において観測された約 40 ℃の融点とも対応しており、OEG(L)側鎖がこの温度領域で結晶状態から融解状態へ移行することを示している。さらに、加熱しながらクリープ試験を行ったところ、結晶状態では変形が抑制

されていた OEG(L)エラストマーが、加熱によって結晶が融解すると大きく変形することが確認された。このことから、低温側で形成された EO 側鎖結晶が物理架橋点としてネットワークを補強し、加熱によってその結晶が融解すると物理架橋点が失われ、材料が軟化すると考えられる。

また、結晶化能を有する共重合エラストマーでは、乾燥後の静置・冷却過程において結晶化が進行し、それに伴って剛性が増大した。室温で結晶化が進行しない試料においても、低温への冷却によって結晶化が誘起され、形成された結晶は室温以上の融点を有するため、室温に戻した後も保持された。

以上の結果から、pOEG エラストマーでは、化学的な架橋構造を変化させることなく、側鎖の結晶化・融解を利用して力学特性を変化させられることが明らかになった。この結果は、熱履歴を利用した後処理によって力学特性を調整する材料設計につながる（図 5）。

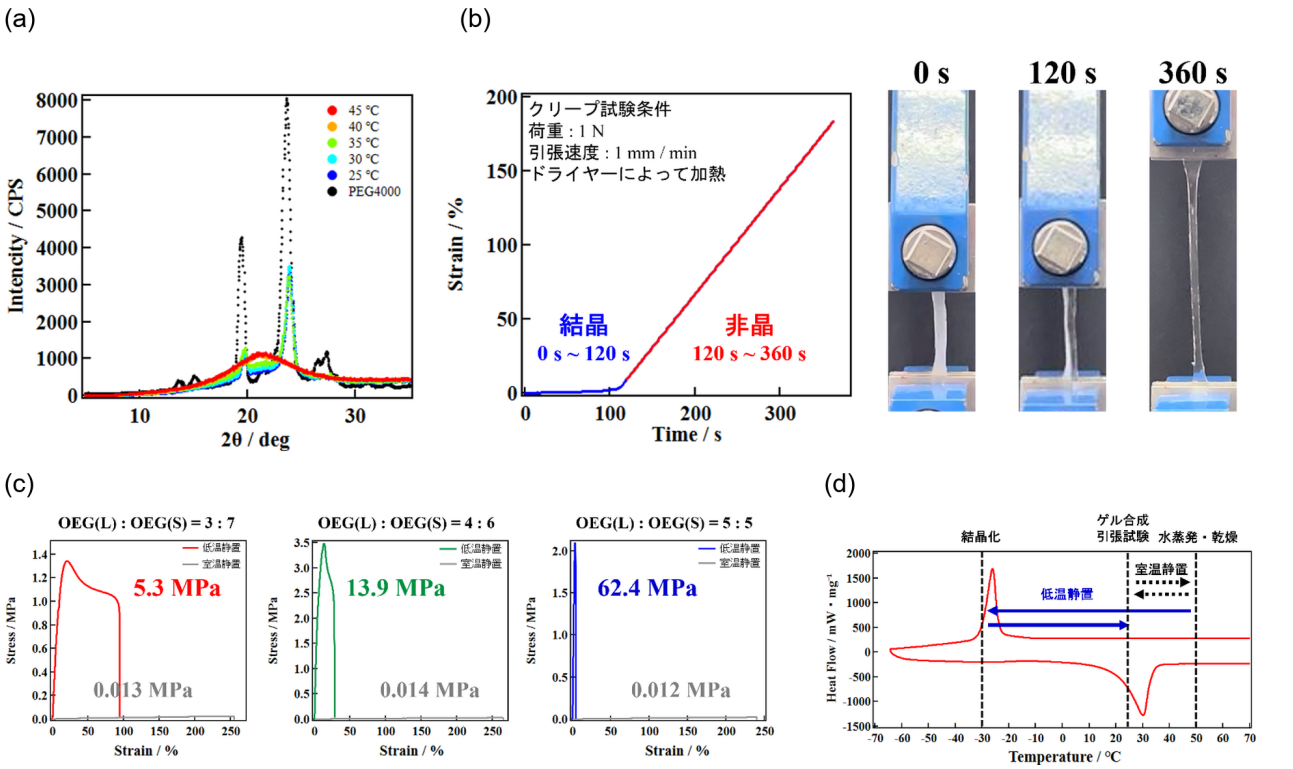


図 5　熱履歴による側鎖結晶化と力学特性の変化。(a) 温度可変 XRD パターン。(b) 加熱下でのクリープ試験と試料の変形。(c) 室温静置および低温静置後の応力–ひずみ曲線。(d) DSC 曲線に示した結晶化・融解温度域と静置条件。

本研究成果の学会発表

現在、これらの成果をまとめた学術論文の執筆を進めている。また、以下の学会発表を行った（○は発表者）。

① ○山下七星、中嶋脩汰、呉羽拓真「ハイドロゲルから作製するエラストマーの力学特性制御」

日本化学会第 106 春季年会、日本大学、千葉、2026 年 3 月 19 日、口頭発表 D342-3am-03

② ○山下七星、中嶋脩汰、呉羽拓真 “Synthesis of tough elastomer materials from hydrogels”

令和 7 年度化学系学協会東北大会、山形大学、山形、2025 年 9 月 6 日、ポスター発表 1P103

③ ○中嶋脩汰、呉羽拓真 “Controlling the mechanical properties of elastomers via long ethylene glycol side chains”

令和 7 年度化学系学協会東北大会、山形大学、山形、2025 年 9 月 7 日、ポスター発表 2P097

④ ○中嶋脩汰、呉羽拓真「長い親水性側鎖をもつエラストマーの力学特性制御」

第 15 回 CSJ 化学フェスタ 2025、タワーホール船堀、東京、2025 年 10 月 24 日、ポスター発表 P8-090

⑤ ○福士菜乃羽、山下七星、中嶋脩汰、呉羽拓真「親水性側鎖を有するエラストマーの物性と側鎖長の相関関係の解明」

日本化学会第 106 春季年会、日本大学、千葉、2026 年 3 月 18 日、ポスター発表 P1-2vn-37

⑥ ○山下七星、中嶋脩汰、呉羽拓真 “Synthesis and Toughening Strategies for Water-Based Elastomer Materials”

令和 8 年度化学系学協会東北大会、弘前大学、青森、2026 年 9 月 5 日、ポスター発表 1P074

6. 本助成を基盤とした関連研究成果と学術的展開

本助成研究では、pOEG の側鎖構造を材料物性の設計因子として捉え、ハイドロゲルからエラストマーへの展開を進めた。これと並行して、本助成期間中には、これまで進めてきた pOEG ハイドロゲルに関する研究成果を体系化するとともに、側鎖末端構造を新たな設計因子とする研究へも展開した。

まず、pOEG ハイドロゲルにおける EO 側鎖長の役割について、ゲル形成、ネットワーク構造、力学特性、温度応答性、粒子拡散に至るまでの研究成果を整理し、Polymer Journal 誌に Focus Review として発表した（T. Kureha, “Multiscale design of hydrogel networks via hydrophilic side-chain length control,” Polymer Journal, 2026, DOI: 10.1038/s41428-026-01213-1）。本総説では、EO 側鎖長を共通の分子設計因子として、分子スケールの構造から巨視的な力学・輸送特性までを統一的に整理した。本助成研究で対象としたエラストマーにおいても、側鎖長および側鎖結晶化が力学特性を支配することが明らかとなったことから、側鎖設計による架橋高分子材料の物性制御という研究概念を、含水ゲルから溶媒フリーエラストマーまで拡張することができた（報告書様式の「8. 本助成金による主な発表論文」を参照）。

さらに、側鎖の長さに加えて末端官能基に着目した研究にも展開した。従来用いてきたメトキシ末端（–OCH_3）の pOEG に対し、側鎖末端をヒドロキシ基（–OH）へ置換した pOEG ハイドロゲルを作製したところ、ヒドロキシ基間の水素結合に由来する物理架橋が形成され、共有結合架橋との二重架橋構造によって高い剛性と弾性を発現することを見いだした。この成果を Chemical Communications 誌に発表した（Y. Wakayama, T. Sakurai, T. Okabe, T. Kureha, “Supramolecularly interactive terminal side chains enhance robustness of hydrogel materials,” Chem. Commun., 2026, 62, 12668–12672）。特に、メトキシ末端からヒドロキシ末端への変更のみで力学特性が大幅に向上し、その起源が側鎖末端間の水素結合による可逆的な物理架橋であることを明らかにした（報告書様式の「8. 本助成金による主な発表論文」を参照）。

7. 研究成果のまとめ

本研究では、水系フリーラジカル重合によって合成した pOEG ハイドロゲルから水を除去するという簡便な方法により、有機溶媒を用いることなくエラストマー材料を作製できることを示した。さらに、乾燥後の pOEG エラストマーの力学特性が EO 側鎖長に大きく依存し、短い側鎖を有する OEG(S)では柔軟かつ高伸長なエラストマーが得られる一方、長い側鎖を有する OEG(L)では側鎖が PEG 型結晶を形成することで、高い剛性を示すことを明らかにした。

さらに、OEG(L)と OEG(S)の共重合により、側鎖結晶化度と力学特性を幅広く調節できることを示した。特に、OEG(L)含有率 50～60 mol%付近で力学特性が大きく変化し、側鎖結晶が物理架橋点としてネットワークを補強することが示唆された。また、加熱による約 40 ℃での側鎖結晶の融解と、低温への冷却による結晶化を利用して、材料作製後にも力学特性を変化させられることを明らかにした。

以上の成果により、申請時に掲げた pOEG エラストマーの合成、構造と力学特性の相関解明、および力学特性制御について知見を得た。関連研究では、側鎖末端官能基や分子間相互作用も架橋高分子ネットワークの力学特性に寄与することを示した。これらの結果は、側鎖長、結晶性および末端官能基を設計因子として、ハイドロゲルからエラストマーまでの構造と力学特性を調節するための指針となる。