

高分子材料設計学研究室

<スタッフ>高島 義徳 (教授) 以倉 峻平 (特任助教) 山岡 賢司 (特任助教)

<研究のキーワード>

- (1) 特殊ネットワーク構築 (2) 材料機能創製 (3) 機能解析
 (4) 可逆性架橋 (5) 可動性架橋 (6) 力学・応答機能創製

<令和6年度の主な研究活動概要>

高分子材料の機能は、架橋設計に応じて多様に展開できる。本研究室では、独自の架橋設計による機能創製を試みており、令和6年度は、以下の4項目の高分子材料を作製し、新たな材料機能の創製を試みた。

(1) 可逆性架橋ゲルの粘弾性挙動の制御¹

β -Cyclodextrin (β CD)とAdamantane (Ad)が形成するホスト-ゲスト錯体を架橋点に導入したゲルの粘弾性挙動を制御することで、強靱性や自己修復性を向上できた。ホスト-ゲスト錯体を可逆性架橋として導入したゲルを、水/グリセリン混合溶媒の溶媒組成を変えて作製した(図1a)。溶媒のグリセリン濃度(c_g)が増加すると、鎖の流動に由来する粘弾性挙動が観察された(図1b)。 c_g が増加すると β CDとAdの会合定数が低下し、鎖の運動性が向上したためである。鎖の運動性を高くすることで、自己修復性を向上させることに成功した(図1c)。

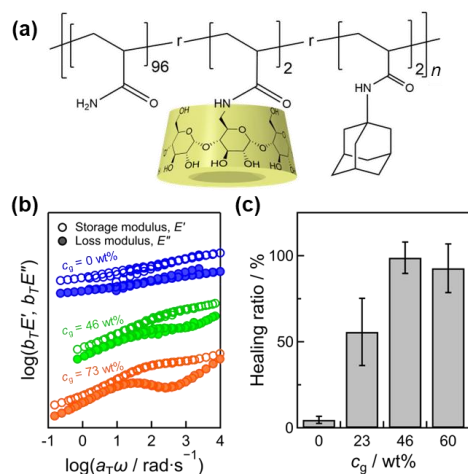


図1. 可逆性架橋ゲルの(a)化学構造。(b)粘弾性挙動と(c)自己修復性のグリセリン濃度(c_g)依存性。

(2) 環状分子添加による酵素反応分解の制御²

環境低負荷な生分解性高分子の分解性の制御は高分子の資源循環において重要である。Poly(ϵ -caprolactone-co-urethan) (PCL-PU, 図2a)にCyclic phenylene sulfide(c[n]PS, 図2b)を添加することでBuffer中の酵素反応分解性を制御した。c[n]PSの空孔にPCL-PUが貫通した擬口タキサン構造(図2c)を作製することで分解速度が低下した(図2d)。添加したc[n]PS間の π - π 相互作用によって酵素によるPCLのエステル結合の分解が抑制された(図2e)。環状分子の添加量と超分子構造の形成によって生分解性高分子の分解速度を制御することに成功した。

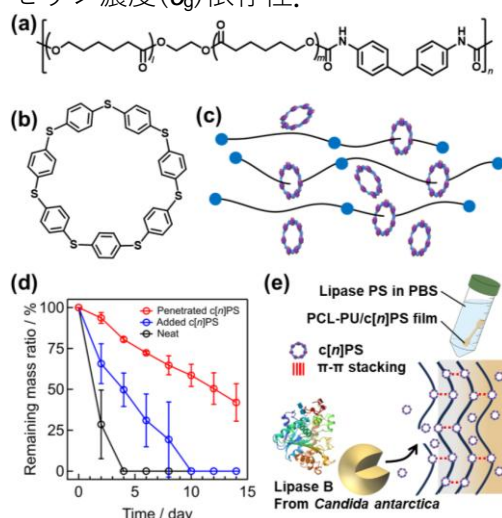


図2. (a) PCL-PUと(b) c[n]PSの化学構造。(c)擬口タキサン構造と(d)酵素反応分解実験の模式図。(e) PCL-PUの分解性に及ぼすc[n]PSの影響。

(3) 可動性架橋を用いた再利用可能な粘着材料³

粘着剤は柔軟なアクリル酸エステル共重合体に化学架橋を導入することで最適な粘着特性となるよう設計される。しかし架橋によって溶解性を失い、回収・リサイクルが困難であった。化学架橋の代わりに可動性架橋を導入することで、粘着剤としての実用強度と溶剤への溶解を両立することに成功した。アセチル化βCDモノマー(TAcβCD)と Ethyl acrylate (EA)からなる可動性架橋粘着剤(M-PEA-TAcβCD, 図 3a)は、マイクロゲルとして溶媒に溶解した。溶解した M-PEA-CD は、乾燥後からみあいと可動性架橋を再形成して溶解前と同じ粘着特性を示した(図 3b)。優れた粘着特性は 10 回以上維持し、溶解と再形成を繰り返すことでリサイクル粘着剤を実現した(図 3c)。

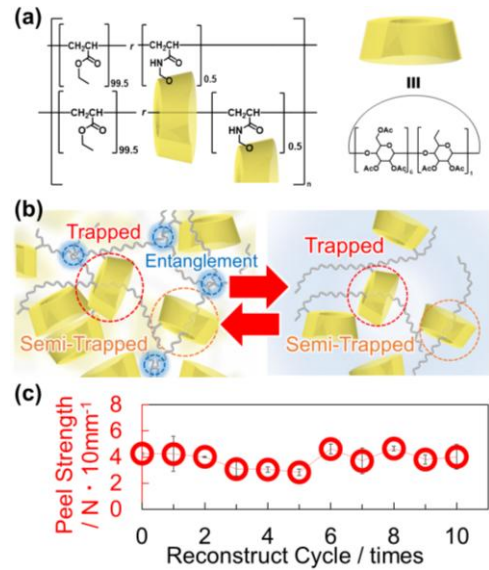


図 3. M-PEA-CD-TAcβCD の(a)化学構造, (b)乾燥・溶解時の模式図および(c)リサイクル粘着特性。

(4) 可動性架橋を用いた光刺激応答性の易解体接着材料⁴

近年、高い接着安定性と易解体性を兼ね備える接着剤の開発が求められている。

可動性架橋高分子材料に UV 照射により酸を発生させる光酸発生剤を混合することで、光刺激により架橋点を切断可能な高分子材料を作製した。EA と酸分解性の結合を有するアセチル化γCDモノマー(TAcγCD)を光酸発生剤である Bis(cyclohexyl sulfonyl) diazomethane (BCSD)存在下で塊状重合することで、光分解性可動性架橋材料(PEA-TAcγCD/BCSD)を得た(図 4a)。PEA-TAcγCD/BCSD は、可動性架橋の導入により直鎖高分子(PEA)と比べて、高いヤング率とタフネスを示した。また、UV 照射により可動性架橋点を切断することでヤング率が大きく減少した(図 4b)。PEA-TAcγCD/BCSD を同種または異種基板と接着させ、UV 照射により接着強度を低下させることに成功した(図 4c)。可動性架橋の導入に加え、光刺激での切断により、高い接着安定性と易解体性を両立した。

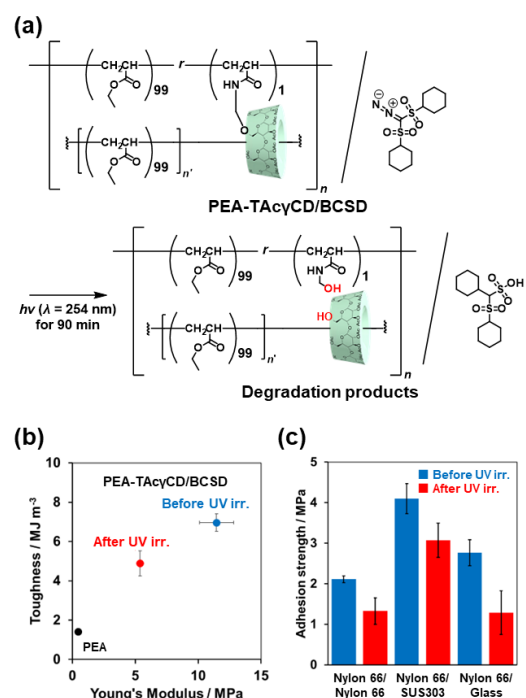


図 4. (a) PEA-TAcγCD/BCSD の化学構造. (b) UV 照射前後の力学物性の変化. (c) UV 照射前後の接着強度の変化。

<参考文献>

1. Yamaoka, K.; Ikura, R.; Takashima, Y.; et al., *Polym. J.* **2024**, *56*, 1031-1039.
2. Ding, Y.; Ikura, R.; Yamaoka, K.; Takashima, Y.; et al., *ACS Macro Lett.* **2024**, *13*, 1265-1271.
3. Kosaba, S.; Ikura, R.; Yamaoka, K.; Takashima, Y.; et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2024**, *16*, 25393-25403.
4. Matsumura, Y.; Yamaoka, K.; Ikura, R.; Takashima, Y.; et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2025**, in press.