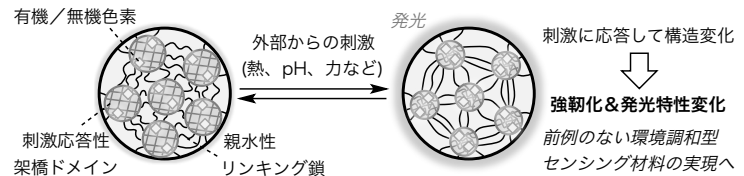


環境の変化に応答して力学特性と発光特性が変化する新規ゲル材料の開発

滋賀県立大学先端工学研究院 伊田 翔平

1. 研究背景

高分子ゲルは三次元の網目構造の内部に多量の水を含む材料であり、生体組織の多くもゲルに分類される。特に外部刺激に応答して性質を変化するゲルは、環境負荷の低い自律的センシング材料としての応用が期待される。しかし、その多くは体積変化による応答であり、水中でしか使えない。そのため次世代材料の開発に向けて、外部水の非存在下でも応答可能で、かつその応答が視覚的に認識可能なゲル材料の創出が望まれる。我々は最近、親水性網目鎖の架橋点として、温度応答性鎖のみが架橋されたナノドメインを構築することで、マクロな体積と透明性を維持したまま空气中で温度応答して力学特性を変化するゲルを開発した¹⁾。本研究ではこのゲル系に外部環境に応じて異なる発光特性を示す蛍光物質であるカーボンドット(C-dots)を組み込むことで、温度変化に対して力学特性に加えて発光挙動も同時に変化する新規応答性材料の実現を目指した(図1)。



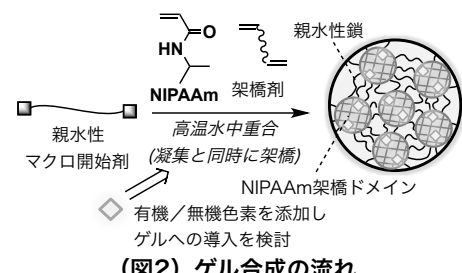
(図1) 本研究で目指す新規環境応答ゲル材料

2. 主な結果

本研究では、研究代表者らが開発した重合誘起自己組織化(PISA)法を利用した合成手法を基に目的のゲル合成を行った(図2)。具体的には下記の流れで研究を進めた。

親水性マクロ開始剤の合成

分子内に2つの重合開始点となる部位を持つ連鎖移動剤を用いて親水性の*N,N*-ジメチルアクリルアミド(DMAAm)の可逆的付加開裂連鎖移動(RAFT)重合を行った。ここで、連鎖移動剤とDMAAmの仕込み濃度を種々変えることで、分子量の異なる種々の親水性マクロ開始剤を得た。



(図2) ゲル合成の流れ

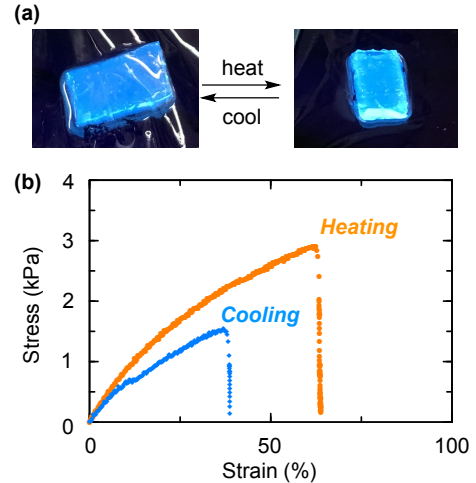
PISA法によるカーボンドット含有ゲル合成と評価

合成した親水性マクロ開始剤を用いて、温度応答性高分子を与えるモノマーである*N*-イソプロピルアクリルアミド(NIPAAm)の重合を高温の水中で行った。NIPAAmポリマーは高温で疎水的となる性質を持ち、水に不溶となるため、重合の進行とともに凝集する。この際、2つの重合反応部位を持つ架橋剤を存在させると、凝集したポリマー同士が繋ぎ合わされ、架橋が密なドメインが均一に分散した構造のゲルが得られる。これまでに、このゲルが外部に水のない状態でも温度

変化に応答し、透明性を維持しながら力学特性を変化することがわかっている¹⁾。本研究ではこの反応系に種々の色素を添加することで、架橋ドメイン中に色素が導入できるか検討した。

まず、導入する色素として、まず炭素系蛍光ナノ材料であるカーボンドットを用いた。カーボンドット存在下でも PISA 法に基づく合成手法でゲルを得ることができた。このゲルは紫外光を照射するとカーボンドットに基づく青色蛍光を発した。さらに、温度変化を与えると、加熱下で蛍光の明度が増す挙動を示した (図 3a)。また、このゲルは温度変化に対して、カーボンドット非存在下と同様に力学特性が変化した (図 3b)。以上の結果より、温度変化に対して力学特性と発光特性が同時に変化するゲルを得ることができたことがわかる。

また、将来的に導入可能な色素を拡張するため、カーボンドットの構造チューニングおよび新奇複素環有機化合物の探索も行った。現在はこれらの化合物とゲルを復号化させることによる進展を図っている。



(図3) カーボンドットを内包したゲルの発光特性および力学特性変化

参考文献

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

3. 成果発表

本研究で得られた成果の一部は、英語学術論文として英国王立化学会 (Royal Society of Chemistry) が刊行する学術誌 “Polymer Chemistry” に掲載されることが決まっている。

Shohei Ida, Takahiro Okuno, Miki Morimura, Kazumasa Suzuki, Hiroki Takeshita, Masatoshi Oyama, Keiji Nakajima, and Shokyoku Kanaoka

“Structure-Property Correlation of Crosslinked Domain Hydrogels Exhibiting Thermoresponsive Mechanical Toughening and Hybridization with Photoluminescent Carbon Dots”

Polym. Chem., **2022**, published online. DOI: 10.1039/D2PY00423B

この他、5件の学会発表を行った。

4. 謝辞

本研究を進めるにあたり、研究分担者である加藤真一郎准教授、鈴木一正講師、奥野敬裕様に感謝申し上げます。また、動的粘弾性測定によるゲルの力学物性評価にご協力いただいた滋賀県工業技術総合センターの大山雅寿様と中島啓嗣様、小角 X 線散乱によるゲルの構造評価にご協力いただいた竹下宏樹准教授に厚く御礼申し上げます。