

1. 氏名	呉羽 拓真
2. 所属機関	弘前大学 理工学部 物質創成化学科
3. 研究題目	海洋分解性モデル高分子フィルムの開発と分解メカニズムの解明
4. 研究の目的:	<p>我々の生活に欠かせないプラスチック(高分子)材料が海洋に蓄積し、生態系や環境に害をもたらす「海洋プラスチック汚染」が問題となっている。そのような中、我々は、側鎖のカルボキシ基同士がカルシウムイオン(Ca<sup>2+</sup>)により架橋されたポリアクリル酸カルシウム(pCAA)フィルムが、強靱性と弾性を併せ持ち、カルシウムイオンの除去によって分解することを見出した。pCAA フィルムは難水溶性であるが、浸透圧変化やキレート剤により Ca<sup>2+</sup>が除去される事で水溶性ポリアクリル酸(pAA)となり、海水等で分解／拡散できるため、海洋での分解が未だ困難である従来の分解性高分子の課題を克服し、水環境や生態系に害のないプラスチック素材として産業界にブレークスルーをもたらす可能性を秘めている。しかし、なぜ pCAA フィルムが強靱であり、どのように分解するのかは不明確である。フィルムの強靱性は、pCAA 濃度およびイオン架橋密度で決定される。一方、これら強靱性の支配因子は、Ca<sup>2+</sup>の拡散を阻害し、分解能力を低下させてしまい、強靱性と分解性はトレードオフの関係を示すと考えられる。従って、pCAA を基軸とした高分子ネットワーク構造を制御し、その分解挙動を精密評価する基盤技術確立させ、強靱性と分解性を兼ね備えた水分解性高分子材料の設計指針が必要である。本研究は、フィルムの強靱性の支配因子である高分子濃度とイオン架橋密度が制御された種々の分解性モデルゲルネットワークを構築し、それら強靱性(力学特性)と分解性の相関関係を解明する。また、高分子鎖とイオンの運動を厳密に評価し、分解メカニズムを解明する事で、上述した課題の克服や科学的根拠に基づいた海洋分解性高分子の評価技術と設計指針を確立することが目的である。</p>
5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):	<p>本研究では、これまでの予備研究結果に基づいて主に以下 3 つのテーマを検討した。</p> <p>(1) pCAA ネットワークの水分解性を向上させ、温度により制御するため、共重合によってネットワークに取り入れる水溶性かつ温度応答性のポリオリゴエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート(以下、pOEG)の力学特性評価を行った。一般に力学特性と分解性は相反するため、力学特性を評価することは重要である。次に、(2) pOEG からなるゲルネットワークの構造評価を通じたモデル化を行い、分解に向けて構造を明確化した。そして、プローブ拡散動的散乱法(以下、プローブ DLS)を適用し、(3) pOEG ゲルネットワークの局所ダイナミクス評価により分解性の評価を行った。</p> <p>実験手法</p> <p>5-1. 試薬と装置</p> <p>モノマーであるオリゴエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート、開始剤の過硫酸アンモニウム(APS)、重合促進剤(TEMED)は富士フィルム和光純薬(株)から購入した。動的粘弾性測定は、温度調節可能なダブルギャップシリンダー付きの MCR 501 rheometer (Anton Paar)で測定した。圧縮試験はシングルコラム型材料試験機 STB1225S(A&amp;D 株式会社)にロードセル(US-2.5KN)がついた装置で測定した。小角中性子散乱法は QUOKKA (ANSTO)を用いて測定した。プローブ拡散 DLS は、DLS-8000(大塚電子株式会社)を用いた。</p> <p>5-2. ポリオリゴエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート(pOEG)ゲルフィルムの合成</p> <p>pOEG ゲルフィルムは溶媒に純水を用い、モノマー水溶液を調整した。その後、窒素ガスのバブリングにより溶存酸素を除去した後に開始剤である APS, TEMED を注入し、24 時間静置することで重合反応を完了させた。</p>

### 5-3. pOEG ゲルフィルムの動的粘弾性測定

測定セル内にゲルフィルムを合成し、一定のひずみ比( $\gamma = 2\%$ )と周波数(1 Hz)でシリンダーを回転させ、貯蔵弾性率と損失弾性率を測定した。

### 5-4. pOEG ゲルフィルムの圧縮試験による力学特性評価

As-prepared 状態のゲルフィルムの圧縮試験は、シャーレ(1.5 mL)にゲルを合成した後に、そのままゲルを取り出し、圧縮板に乗せて室温にて測定した。平衡膨潤状態のゲルにおいて、シャーレから取り出した合成ゲルを純水が入ったビーカーに入れて1週間静置し、平衡膨潤状態にした後、圧縮試験を行った。

### 5-5. 小角中性子散乱法(SANS)による pOEG ゲルネットワークのナノ構造解析

pOEG ゲルを合成後、測定セルに封入し、室温にて測定した。サンプルセルから検出器までは 8.0 m と 1.3 m の 2 つの距離で測定し、得られる1次元プロファイルをマージすることで測定できる散乱ベクトル( $q$ )範囲は 0.005~0.7  $\text{\AA}^{-1}$  となる。

### 5-6. プローブ DLS によるゲルネットワークの局所ダイナミクス評価

DLS 用の測定セル中で測定するゲルを合成した。その際、直径 50 nm のシリカ微粒子分散液を添加し、ゲル内部に分散させることでシリカ微粒子由来の散乱光強度を測定した。

6. 研究の成果と結論、今後の課題:

6-1. pOEG ゲルの動的粘弾性測定

ゲルネットワークは粘弾性体であり、動的粘弾性を測定することで分解性に関わるゲルフィルムの力学特性を評価した。まず、pOEG ゲルの骨格となる OEG モノマーは主鎖がメタクリル酸であり側鎖にエチレングリコールを有し、側鎖のエチレングリコールユニットの数が異なった3種類を用いた。MeO2MA(または Me)と表記するのはエチレングリコールを2つ有し、OEG(S)と表記するものは4または5つ、OEG(L)は19または20個のエチレングリコールを有する(図2)。

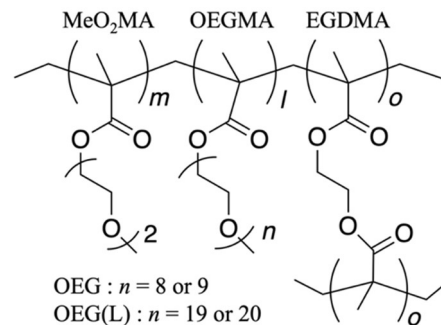


図2. pOEGゲルの化学構造

すなわち側鎖の長さや分子量が異なる。その他に、pOEG ポリマーは温度変化により水中で自身の形態をコイル状態とグロビュール状態と可逆的に変化できる下限臨界共溶温度(LCST)を有する。側鎖のエチレングリコール数によってLCSTは変わり、Meが20°C、OEG(M)が64°C、OEG(L)が100°C以上となる。よって、それぞれを任意の比で共重合することで、応答する温度を制御することができる。そこで、MeとOEGを共重合して得られるゲルの動的粘弾性を測定し、力学特性を評価した。

表1. pOEGゲルの合成条件

Code	Monomer Concentration [mM]	Copolymerization ratio of Me and OEG (OEG(L))	Me [mol%]	OEG [mol%]	OEG(L) [mol%]
Me7OEG3	800	7:3	69.5	29.5	-
Me5OEG5		5:5	49.5	49.5	-
Me3OEG7		3:7	29.5	69.5	-
OEG		0:10	0	99	-
Me7OEG(L)3		7:3	69.5	-	29.5
Me5OEG(L)5		5:5	49.5	-	49.5
Me3OEG(L)7		3:7	29.5	-	69.5
OEG(L)		0:10	0	-	99

まず、表1に示す組成で一連のpOEGゲルを水系フリーラジカル(共)重合により合成した。これらゲルは動的粘弾性装置の測定セル中で合成し、セル内の温度を上げていき、貯蔵弾性率( $G'$ )と損失弾性率( $G''$ )を一定のひずみ( $\gamma = 2\%$ )と周波数(1 Hz)において測定した。測定した一連のpOEGゲルの結果を図3に示す。

まず、全てのゲルにおいて $G'$ は昇温により増加した(図3a)。一般的に、温度応答性ゲルは高分子鎖が脱水和し、疎水性になる。さらに、疎水性相互作用により高分子同士が会合・凝集することでゲル全体の体積が減少するため、収縮状態となる。この高分子の凝集体は、物理架橋点として働き、みかけの架橋密度が増えることで $G'$ が増加する。さらに、膨潤状態( $\sim 5^\circ\text{C}$ )の $G'$ で規格化したことで、側鎖が長く、LCSTが低いMe成分と側鎖が長いOEG成分の共重合比の影響が明確となった(図3b)。

すなわち、OEG成分がゲル内に増えることで、昇温に対する $G'$ の増加量が顕著に少なくなった。

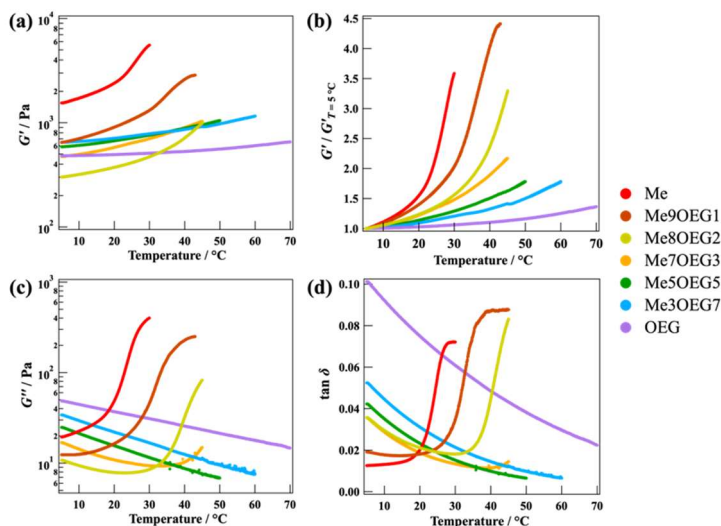


図3. pOEGゲルの(a)貯蔵弾性率 $G'$ 、(b)規格化 $G'$ 、(c)損失弾性率 $G''$ 、(d) $\tan\delta$ の温度依存性

また、 $G''$ の温度依存性に関しては、Me : OEG(S) = 7 : 3 (Table 1 : Me7OEG3 ゲル)の共重合比を境に大きく変化し、 $G''$ は減少傾向を示す(図 3c)。この共重合比による違いは、ゲルを含む粘弾性体の変形に対し、弾性と粘性のどちらが強性質として出ているのかを表す指標である損失正接( $\tan \delta = G'' / G'$ )でも顕著に現れた(図 3d)。特に、Me 成分を多く含むゲル(Me, Me9OEG1, Me8OEG2)はそれぞれの臨界温度( $T_c$ )を超えると弾性体から粘弾性体へと、その性質を変えた。一方、Me7OEG3 から OEG(S)までは単調に減少した。

これらの結果を踏まえ、Me と OEG の共重合比の影響を考察する。今回用いた Me や OEG を含む POEGMA 高分子鎖は、側鎖のエチレングリコールが周囲の水分子と水素結合することで水和する。そこで温度を LCST まで上昇させることより、水素結合が開裂し、側鎖が疎水性となる。この時、元々疎水性の主鎖(メタクリレート)に側鎖が折り畳まれるように脱水和し、ゲル内部では疎水性高分子主鎖同士が凝集した物理架橋点となるドメインを形成する。側鎖の短い Me セグメント( $n = 2$ )が多いゲルの場合、この現象が生じやすいため、 $G'$ の増加が顕著であった(図 3a,b)。また、昇温により $G''$ も増加したのはゲルに加えられたひずみがドメインの内部摩擦としてエネルギー分散されたことに起因すると考えられた(図 3c)。一方、エチレングリコールユニット数が多い OEG(S)セグメント( $n = 4, 5$ )は、その長い側鎖が立体障害となり、高分子同士の凝集を抑制することが考えられる。そのため、OEG(S)が多い、または OEG(S)のみから成るゲル内部の疎水性ドメインは物理架橋点として有効に作用しない。従って、pOEG ゲルを構成する高分子の側鎖の長さは、ゲル全体の応答温度を決定するだけでなく、力学的特性にも影響し、重要な因子であることがわかった。本成果は学術論文として認められた[Kureha, T. et al., Soft Matter 2020]。

## 6-2. pOEG ゲルの一軸圧縮特性

上述の動的粘弾性は、水膨潤するゲルの特性評価に適しているが、プラスチック材料として使用する際は、耐久性が重要となる。そこで、一般的な材料の力学耐久性の試験として用いられる圧縮試験をゲルに適用した(図 4a)。検討したゲルは動的粘弾性測定に用いた pOEG ゲルであり、動的粘弾性測定の結果から側鎖の長さ(エチレングリコール数)がゲル全体の力学物性に影響しているため、上記で検討した OEG(S)および OEG(L)に加え、側鎖のエチレングリコール数が 8 または 9 の OEG(M)も用いて、これら側鎖の長さが異なる pOEG 高分子が架橋されたゲルを評価した。図 4b に OEG(M)モノマー濃度と架橋剤濃度を変えた種々の pOEG(M)ゲルの圧縮応力-ひずみ曲線を示す。この結果はシャーレに pOEG(M)ゲルを合成し、そのまま圧縮試験をした際のものであり as-prepared 状態である。また、モノマー濃度を増加させるごとに最大圧縮応力が増加しており、耐久性が向上していることがわかった(図 4c)。これはゲル内部の高分子濃度(密度)の増加に起因すると考えられる。ただし、架橋剤濃度においては大きな差がないことから、架橋構造に関わらず高分子濃度が最も力学特性に大きな影響を与えることも明らかになった。本研究においてゲルネットワークの分解は化学架橋剤の存在によって低下してしまう。よって化学架橋剤の使用は極力避ける必要があるため、架橋剤濃度の影響が少ないことは利点となる。以上の結果は分解性ゲルネットワークの設計指針の一つとなった。

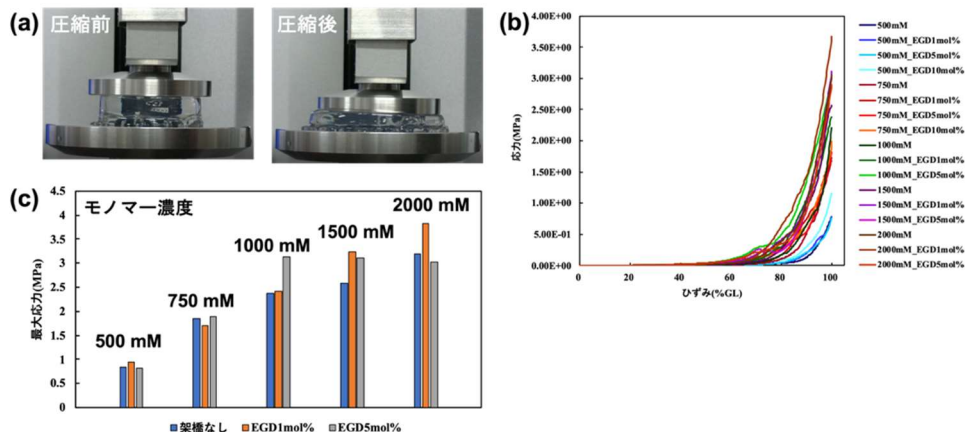


図4. pOEGゲルの圧縮試験結果：(a)試験時の外観、(b)応力-ひずみ曲線、(c)最大応力値

### 6-3. pOEG ゲルネットワークのナノスケール構造の評価

動的粘弾性や圧縮試験により pOEG ゲルの力学特性を明らかにできたが、そこから推察されるゲルのネットワーク構造を詳細にかつ分子レベルで知ることで高い力学特性を担保しつつ分解できる構造を作り出す設計指針を得る必要がある。そこで、小角中性子散乱法(SANS)により pOEG ゲルのナノ構造を評価した。適用したゲルは力学特性を評価した一連の pOEG ゲルを適用した。図 5a に Me と OEG(M) および OEG(L) を任意の比で共重合したゲルの 25 °C (as-prepared 状態) における SANS プロファイルを示す。側鎖の長い OEG 成分がゲル内部に増加するとプロファイル中にピーク(またはショルダー)が観測された。このピークは力学特性にも影響した Me リッチなドメイン構造に由来していると考え、これらピークを下記で表す双連続構造を記述する Teubner-Strey (TS) モデル[4]でフィッティングし、解析した(図 5a 中の白点線が TS モデルのフィッティング関数)。

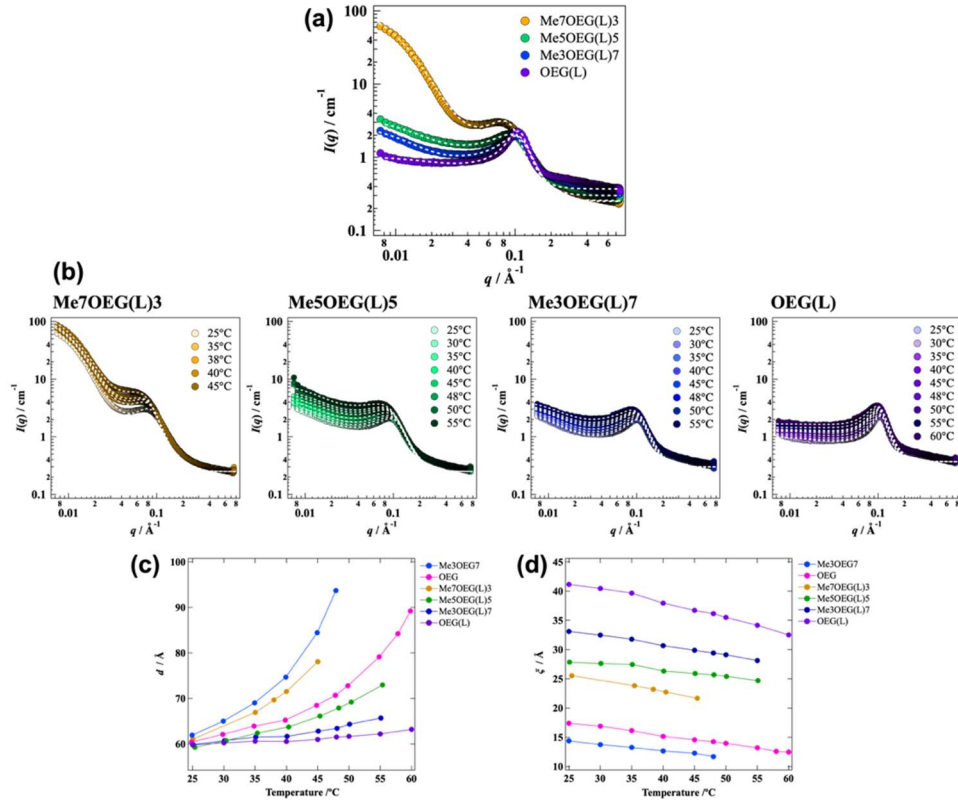


図5. pOEGゲルのSANS測定結果 : (a)25°CにおけるSANSプロファイルと(b)その温度依存性  
(c)TSモデルから算出したd値および(d)相関長ξ

$$I(q) = I_{TS} \frac{\left(\frac{8\pi}{\xi}\right)}{\left(\frac{a_2}{c_2} + \frac{c_1}{c_2} q^2 + q^4\right)} + I_{incoh} \quad (1)$$

ここで  $I_{incoh}$  と  $I_{TS}$  は バックグラウンドの強度とプレファクターであり、 $\xi$  は相関長を示し、ピークの半値幅を表す。また、パラメータ  $a_2$ 、 $c_1$  と  $c_2$  は下記の関係である。

$$\frac{a_2}{c_2} = \frac{\left[1 + \left(\frac{2\pi\xi}{d}\right)^2\right]^2}{\xi^4} \quad (2)$$

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{\left[-2\xi^2 \left(\frac{2\pi\xi}{d}\right)^2 + 2\xi^2\right]}{\xi^4} \quad (3)$$



ここから得られるパラメータ  $d$  はドメインの周期性またはドメイン間の平均距離である。また、このモデルは図 5b に示す測定したゲルの散乱プロファイルの温度依存性にも適用し、得られるパラメータ  $d$  と  $\xi$  の温度依存性を算出した(図 5c, d)。これらの結果から、ゲル内部の疎水性高分子凝集体である Me リッチドメインの周期性は  $d$  の値から約 6 nm 間隔で存在することがわかり、昇温により間隔が広がっていることがわかった。これは、ゲル内部で疎水性部位が増え、ドメイン間でさらに凝集することでドメイン成長が生じていることを示唆し、結果的に高分子鎖の塊と溶媒である水が多く存在する空間が増えていると考えられる。すなわち、マイクロ相分離が促進している。また、昇温によりプロファイル中のピークのシャープネスが減少し、相関長( $\xi$ )が減少したことから、ドメイン間の距離相関は低下し、ゲル内部でよりランダムに成長したドメインが存在していることを示した。これらの結果を踏まえ、pOEG ゲルの昇温に伴うネットワーク構造の変化をスキームとして示す(図 6)。

pOEG ゲルは大きく分けて2種類に分類でき、疎水性が高く、側鎖が短い Me リッチなゲルと反対に親水性が高く、側鎖が長い OEG 成分がリッチなゲルである。Me リッチなゲルの場合、ゲルの応答温度以下の膨潤状態においてすでに疎水性ドメインが形成しており、ランダムにゲル内部に分布していると考えられる。これは SANS プロファイルにおいてピークが生じていないことから支持できる。また、昇温によりドメイン間でさらに疎水性相互作用が生じることで会合し、ドメインが成長する。実際に、このドメインは物理架橋点となり、動的粘弾性から得た  $G'$  の増加にもつながった(図 3a)。一方、OEG 成分がリッチなゲルの場合、疎水性のドメインは親水性のエチレングリコール側鎖がクッションとなり一定の距離(周期)を持ってゲル内部に分布しており、相関性のピークが生じた。また昇温によりドメイン間の距離が離れ、ピークのシャープネスは減少したことから Me リッチゲルと同様にドメイン成長が生じていると考えられる。このナノ構造に関する成果は学術論文として認められた[Kureha, T. et al., Macromolecules 2022]。

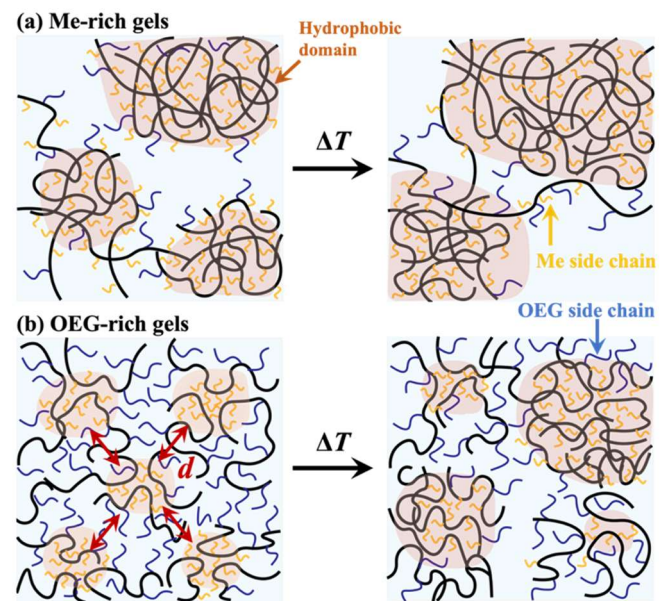


図6. pOEGゲルネットワークの温度応答性スキーム

#### 6-4. プローブ拡散動的散乱法(プローブ DLS)によるゲルの分解性に関わるネットワークダイナミクス評価

上述の検討から分解性と相反する力学特性とその起源となるナノ構造を評価し、pOEG ゲルの設計指針を得ることができた。そこで、これらゲルネットワークの分解性をダイナミクスの観点から評価した。ダイナミクス評価においては、可視光を試料に照射し、散乱してきた光の強度の時間依存性を測定することで試料の拡散係数やサイズがわかる DLS を適用した。ただし、ゲルは自身の堆積の 80%以上が溶媒(水)であるため透明である。すなわち、可視光はほとんど透過してしまい、ダイナミクスを得るために十分な散乱光強度は得られない。よって、すでに十分な散乱光強度が得られるナノ粒子分散液をプローブ(探索機)に用い、ゲルネットワーク内で拡散するナノ粒子の挙動からゲルネットワークのダイナミクスを評価した。

ここではまず 3 種の OEG からなるゲルのダイナミクスを評価した。プローブとなるナノ粒子には pOEG 鎖と相互作用しない 50 nm のシリカ微粒子を用い、ゲル合成時の溶媒である水に分散させ、ゲルの重合を行うことで、ネットワーク内に拡散させた。まず、異なるモノマー濃度で合成した pOEG(M)ゲル内部のシリカ微粒子の自己相関関数を図 7a に示す。高濃度(<600 mM)において、自己相関関数はほとんど緩和せず、シリカ微粒子がゲルネットワーク内でほとんど拡散していないことを示した。これは高濃度の高分子鎖が架橋されたことでシリカ微粒子がトラップされていることを意味する。一方、自己相関関数が緩和しているモノマー濃度領域においては、モノマー濃度の増加によりシリカ微粒子の拡散係数は減少していることから、pOEG 鎖がシリカ微粒子の拡散を阻害していることがわかった。このゲル内部におけるシリカ微粒子の拡散係数を用いて、ゲルの局所的な粘性 ( $\eta_{\text{eff}}$ ) を評価することができる。局所粘度はストークス-アインシュタインの式から得た。実際に、局所粘度はモノマー濃度の増加により上昇し、ゲルネットワークの形成を確認できる(図 7b)。本検討を分解時に適用することで、徐々にシリカ微粒子が拡散していく様子を追従できる目処がついた。現在は、分解ダイナミクスと上述の力学特性およびナノ構造と関連付けることで強靭性と分解性の関係を評価している段階である。

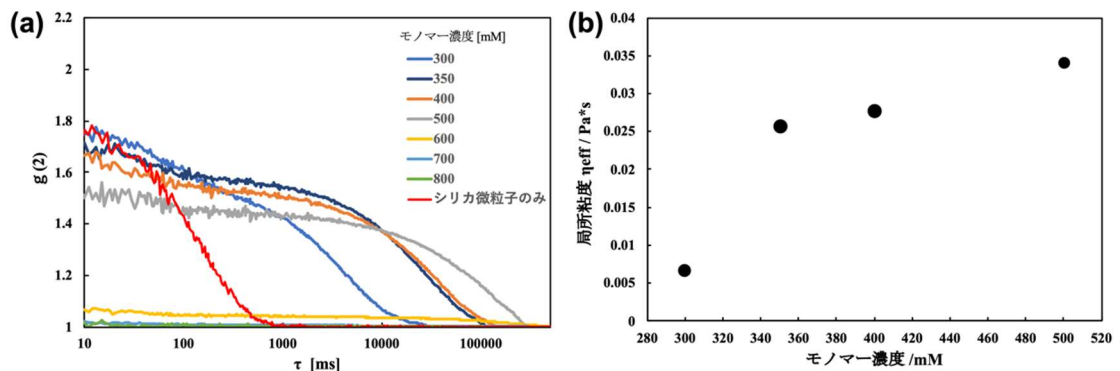


図7. プローブDLSから得たpOEGゲル中のシリカ微粒子の(a)自己相関関数、(b)局所粘度

上記のプローブ DLS 法を駆使し、一連のゲルフィルムの水分解挙動を評価し、上記検討で評価してきた強靭性と  
の相関を得ることが今後の課題である。

## 7. 成果の価値

### 7.1\_学術的価値:

本研究における成果、特にゲルフィルムの強靱性評価や関連するナノ構造解析の成果はすでに学術論文として認められており、新規性や独創性、波及効果を含め、価値が高いと考えている。特に、小角中性子散乱法を用いたナノスケールのゲルネットワークの構造解析においては、世界で最も権威ある高分子分野の研究ジャーナルであるアメリカ化学会の”Macromolecules”に受理された。本論文は、ゲル材料のナノ構造解析手法の新たな提案と外部刺激による構造変化を精度良く評価した内容であり、本研究課題においてはゲルフィルムの強靱性の起源となる構造を明らかにし、強靱なゲルフィルムの設計指針を得ることができた。

### 7.2\_社会的価値:

海洋プラスチック汚染は世界の環境問題の中でも早期解決が望まれている。その中で、本研究は水分解できる高分子フィルムを対象に、材料の強靱性と分解性が相反する関係性を炙り出し、分解性材料の設計指針を得ることで海洋プラスチック汚染問題の解決の一助になることを目標にしている。現状では、対象の高分子フィルムの強靱性がナノスケールの構造で決定することを明らかにでき、マクロな力学特性を理解するためには、ミクロな構造を理解することが重要であることを提案した。脱プラスチック化が進むとされる社会において、これから製品化されるプラスチックは分解性を備えていることが望まれるが、製品の質を担保するためには強靱性も重要となるため、本研究のコンセプトは今後さらに望まれるものと考えており、引き続き研究を深化させていく予定である。

### 7.3\_研究成果:

#### ・「研究論文(原著)」

- [Kureha, T.](#); Ohira, M.; Takahashi, Y.; Li, X.; Gilbert, E. P.; Shibayama, M. “Nanoscale Structures of Poly(oligo ethylene glycol methyl ether methacrylate) Hydrogels Revealed by Small-Angle Neutron Scattering” *Macromolecules* 55, 1844–1854, 2022.

#### ・「国際会議発表」

[Kureha, T.](#) “Scattering from microspheres and their assembly” *Pacificchem 2021*, Abstract Control ID: 3376359  
Session: Microgels and Nanogels: Fundamentals and Applications (#268), December 18, 2021 [招待]