

自己修復性ホストゲスト架橋ヒドロゲルの高性能化



企業レポート

大崎 基史*

Developing the Self-healing Ability of Hydrogels Cross-linked by Host-Guest Interactions

Key Words: Host-Guest Inclusion Complex, Self-healing Polymeric Material, Hydrogel, Supramolecular Science, Macromolecular Science

はじめに

一般的に高分子素材はセラミック等の硬い材料とは対照的な“伸びる材料”であり、金属や材木類と比べてもより柔軟な機械特性を示す。このため、衝撃吸収や繰り返し変形が必要な箇所に多用されるが、製品寿命の短いものが多く、使い捨てを前提とした用途が専らであった。一方で、SDGsをはじめとする世界的潮流においては、安定的な資源循環やCO₂排出の抑制が推進されてきており、21世紀の第2四半期を迎えた今、高分子材料もまた重要な転換点にあるといえる。

高分子材料の破壊における分子論的メカニズムは古くから知られており、その原因の多くは、ポリマー鎖やその間をつなぐ架橋の不可逆な破壊に帰することが多い。この問題を解決する手段として、非共有結合(本稿で述べるホストゲスト包接錯体を含む)による可逆な架橋で構成される高分子材料が見いだされた。これらの材料は従来のもより強靱になったばかりでなく、自己修復機能を発現するまでに至り、上記の社会課題にも資するものとして、高分子科学の一大トピックとなっている。¹⁾

ホストゲスト相互作用による強靱な自己修復材料

環状多糖のシクロデキストリン(CD)はホスト分子として機能でき、ゲスト分子(有機低分子)をその環の中に包接して錯体を形成する。この包接錯体の

形成は可逆的である。図1のように、このホストゲスト包接錯体をポリマー鎖間の架橋に用いて、ホストゲスト相互作用で形成された高分子材料を得ることができる。こうして得たポリマー材料は、外力による変形に対して特によく伸び、強靱となった。ホストゲスト錯体がポリマーネットワーク構造の分子運動の自由度を高め、その結果、特定のポリマー鎖への局所的な応力の集中・破壊が起りにくく、強靱化につながったと考えられる。

さらにこの材料は、切断傷を含む材料の損傷を回復する自己修復機能も示した。たとえば図2(A)のように、自己修復材料を短冊形に成型してから、これらを中央部で切断した。ここで生じた新生切断面同士をそのままくっつけて静置すると、自然に再接

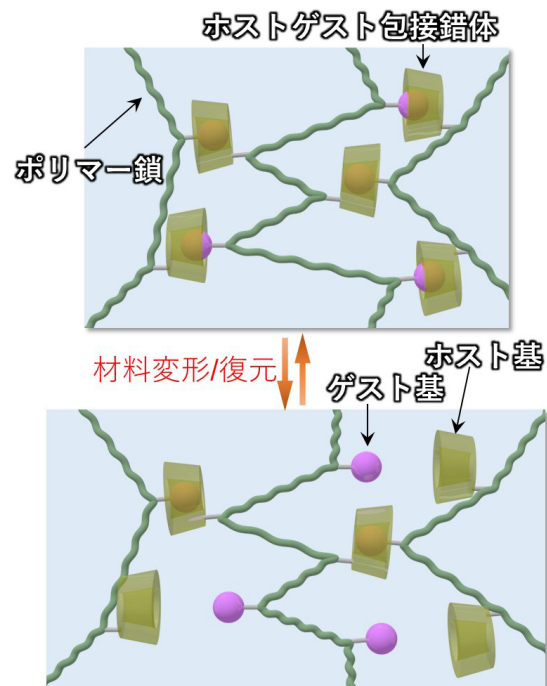


図1 ホストゲスト包接錯体で架橋された高分子材料の模式図。無負荷の状態(上)を外力で変形した状態(下)としても、可逆な架橋構造が材料全体の強靱さを生み出している。



* Motofumi OSAKI

1981年4月生まれ
大阪大学 大学院理学研究科
高分子科学専攻 博士後期課程(2009年)
同専攻、特任講師を経て
現在、(株)ユシロ 主査 博士(理学)
TEL: 0467-75-0175
FAX: 0467-75-0157
E-mail: motofumi-osaki@yushiro.co.jp

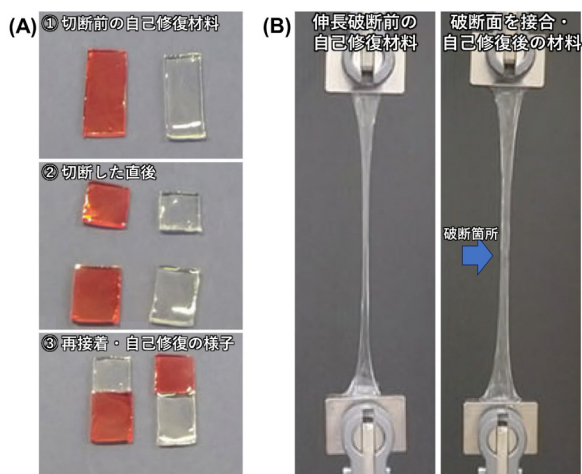


図2 シクロデキストリンを用いた各種のホストゲスト自己修復材料。(A) 試験片を切断後に再接合して自己修復する様子。(B) 破断・自己修復前後の材料の伸長試験

着して、時間の経過とともに力学特性も元の強度値へと回復した。他の多くの非共有結合性の分子間力もそうであるように、ホストゲスト相互作用の結合エネルギーは、共有結合と比べてはるかに小さい。したがって、外力にて材料が破壊されるときは、ポリマー鎖(共有結合)の切断ではなく架橋部(包接錯体)の解離が起きていると考えられる。材料切断で生じた新生面には、解離したホスト基とゲスト基が露出している。この新生面を再接触させることで、ホスト基とゲスト基が再び包接錯体を形成し、自己修復機能を発現していると考えられる。ホスト基とゲスト基の結合によって再接着できるので、図2(A)の写真のように元の部材と異なるヒドロゲル同士を再接着することもできる(判別のために、写真では一方を色素で着色してある)。

力学強度・自己修復機能の含水率依存性

材料の力学物性を調べていくと、CDを用いたホストゲストヒドロゲルにおいては、ゲルの含水量が



図3 ホストゲスト材料の再接着・自己修復における含水量依存性。(A) 低い含水量。強く結合する不凍水のみがあり、分子運動性が低い。(B) 中間的な含水量。錯体形成に大きく寄与する中間水が現れる。(C) 高い含水量。運動性の高い自由水が支配的。

強靭性や自己修復機能に影響していることが分かった。ヒドロゲル中の水分子は、みな同様ではない。たとえば、ポリマーネットワークを構成する分子単位(ポリマー鎖、ホスト基、ゲスト基)と相互作用して強く結びついている水分子(不凍水と呼ばれる)と、相互作用せずにネットワークの間隙を自由に運動している水分子(自由水)とに区別できる。これら両者の中間的な、弱い結びつき挙動を示す「中間水」と呼ばれる水分子も存在する。

この三種の水分子は、ヒドロゲルに対する示差走査熱量計(DSC)測定で判別できる。同じ化学組成のホストゲスト架橋ポリマーを作り、そのヒドロゲルの含水量を変化させた。DSC測定により、このヒドロゲル中の三種類の水の構成比を定量したところ、低い含水量ではポリマー分子に強く結びついた不凍水が支配的である。高い含水量では、ポリマー分子とはまったく相互作用しない自由水が圧倒的に多数となる。さらに、本ヒドロゲルに特徴的な結果として、40 wt.%と中ほどの含水量のときには、不凍水と自由水が同程度に現れるだけでなく、中間水の存在量が極大値を示すことが分かった。

これらのゲルの力学強度を、伸長試験にて調べたところ、中間水量が極大となった中程度の含水量のホストゲストヒドロゲルが、最も高い破壊エネルギー(伸長してゲルを破断するのに要した仕事)の値を示した。また、破断したヒドロゲルを上述の手順で自己修復してから、再度の伸長試験をしたところ、中程度の含水量のヒドロゲルが自己修復能(破壊エネルギー値の回復)も最大値を示した。中間水は、ヒドロゲルの強靭性と自己修復機能の双方にとって、キーとなる要素だったのである。

種々の比較実験や分子モデルによる検討から、中間水が極大となる含水率のヒドロゲルでは、ホスト基のCDにとって、ホストゲスト相互作用が最も効

果的に機能できる水分子の環境が形成されていることが分かり、これが物性・自己修復能の最大化に寄与していた(図3)。²⁾

ホストゲストヒドロゲルの溶媒極性による挙動変化

ポリマーネットワーク構造のさらに詳細な挙動を観察するために、今度は含溶媒量を一定として、溶媒の組成をパラメーターとして変化させた。ここでは、水に対して相対的に低極性のグリセリンを加えていき、溶媒極性(水/グリセリン比)の力学特性への影響を検討した。

一般にCDそのものは、共存する水分子の性質を駆動力として、ゲスト分子と包接錯体を形成する。このホストゲストヒドロゲルにおいても、水の量が最大の高極性溶媒において高い力学性能を示すと思われたが、自己修復による強度の回復は、中間的な溶媒極性において最大の強度回復を示した(図4)。

それぞれの溶媒極性でのヒドロゲルの分子ネットワークの運動性を動的粘弾性測定(DMA)にて検討したところ、「可逆的な架橋を有する絡み合いモデル」によって上記の自己修復挙動を説明可能であることが分かった。すなわち、溶媒極性が低いときは、ホストゲスト相互作用が弱まり、上記モデルでのポリマー鎖の運動性が向上する。他方、溶媒極性が高いときは、ホストゲスト相互作用等が強く作用し、ポリマー鎖の運動性は低下する。高い分子運動性は、切断面の自己修復時には、ポリマーネットワーク鎖の相互貫入を促進する。そして、切断面での相互貫入の早さは、切断時に解離したホストゲスト包接錯体が再度錯形成をするにあたって、有利にはたらく。もし分子運動性が低すぎると、ポリマー鎖の相互貫入が不十分となり、再度の錯体形成が切断面のごく最表層(ポリマー鎖の運動可能範囲より浅い領域)だけにとどまってしまう。以上のことから、自己修復機能の発現には、ホストゲスト相互作用のみの強さだけでなく、ポリマー鎖の適度な運動性の高さも必要であるといえる。

このように、溶媒の極性もまた、ポリマーネットワーク中におけるホストゲスト相互作用による錯形成・架橋、すなわち、自己修復機能の発現において重要な要素であることが分かった。この結果は、自己修復性ヒドロゲルのミクロな分子挙動とマクロな機能発現とを直接に関連付ける貴重な知見となった。³⁾

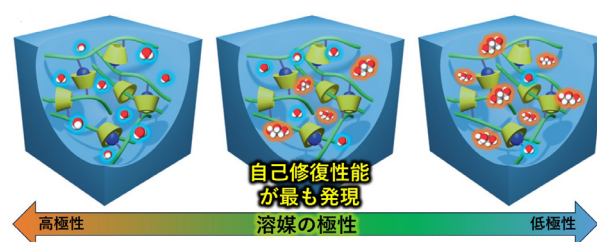


図4 ホストゲスト材料の溶媒極性と自己修復性能。

おわりに

本稿では、自己修復性を有したホストゲスト材料、とりわけCDを用いたホストゲストヒドロゲルの強靱性や自己修復機能といった巨視的性質について、微視的な分子論に立ち入った検討例を紹介した。特に近年は、種々の分子間相互作用による新材料の開発は、より精巧なものへと発展を続けている。たとえば、ホスト分子のCDの形状は環であり、その環の中をポリマー鎖が貫通することもできる。このような分子デザインもまた、自由で高い分子運動性を有したポリマー材料として、力学強度や機能の面でさらに注目を集めている。これらの新材料にも、社会実装にそれほど時間を要さないであろうものも多数含まれている。⁴⁾

今回紹介した事例の一部では、大学と企業の共創による成果が大きな役割を果たしている。応用・実用を重視する社会実装フェーズの研究にあっても、“何故か”を追求する基礎の姿勢は研究の強固な基礎体力となると、本稿執筆を通じてあらためて思い起こされた次第である。あらゆる産業分野においてイノベーションが求められる昨今において、このような大学と企業の共創によって生まれた研究シーズの社会実装が、今後もより盛んに推進されていくものと考えられる。

参考文献

- 1) G. Sinawang, M. Osaki, Y. Takashima, H. Yamaguchi, A. Harada, “Supramolecular self-healing materials from non-covalent cross-linking host-guest interactions” *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 4381-4395.
- 2) M. Osaki, S. Yonei, C. Ueda, R. Ikura, J. Park, H. Yamaguchi, A. Harada, M. Tanaka, Y. Takashima, “Mechanical Properties with Respect to Water Content of Host-Guest

- Hydrogels”, *Macromolecules* **2021**, *54*, 8067-8076.
- 3) K. Yamaoka, R. Ikura, M. Osaki, H. Shirakawa, K. Takahashi, H. Takahashi, Y. Ohashi, Y. Takashima, “Viscoelastic behaviors for optimizing self-healing of gels with host-guest inclusion complexes”, *Polym. J.* **2024**, *56*, 1031-1039.
- 4) R. Ikura, J. Park, M. Osaki, H. Yamaguchi, A. Harada, Y. Takashima, “Design of self-healing and self-restoring materials utilizing reversible and movable crosslinks”, *NPG Asia Mater.* **2022** 14:10.

