

2021 年度  
創発的研究支援事業 年次報告書

研究担当者	野々山 貴行
研究機関名	北海道大学
所属部署名	先端生命科学研究院
役職名	准教授
研究課題名	生物に習う高温でガラス化する高分子材料の創製とその学理解明
研究実施期間	2021 年 4 月 1 日～2022 年 3 月 31 日

**研究成果の概要**

高分子を特徴づける普遍的な性質の一つである「ガラス転移」とは逆の、低温で柔らかく、高温でガラス化する「逆のガラス転移」とも呼べる新しい熱応答性ソフトマテリアルを開発した。この材料は、汎用的なポリアクリル酸 (PAAc) ハイドロゲルを酢酸カルシウム (CaAc) 水溶液中で平衡膨潤させることで容易に得られる。低温・室温ではゲルは均一に水和しているが、臨界温度以上で相分離が誘起され、成長することで高分子濃厚相がガラス化すると考えられる。この PAAc-CaAc 系において、塩が高分子と相互作用することで高分子の熱力学的性状を変えていると考え、金属イオン及びアニオン種が相分離及びガラス化に及ぼす影響を評価した。PAAc ゲルは固定して、CaAc のような二価の酢酸塩を種々用意して平衡膨潤させたところ、相分離温度及びガラス化温度が変化した。これらの金属イオンと PAAc との相互作用を等温滴定カロリーメトリーから測定したところ、会合定数が小さいものは、相分離が弱く、ガラス化を認められなかった。逆に大きいものは、室温であっても構造を凍結させるほど高分子を強く拘束させ、熱応答性は見られない。中程度の会合定数の金属イオンが逆のガラス転移に重要であることが示された。アニオン種においては、全てカルシウム塩として用意し、さきほどと同様に PAAc の組成は固定した。解離度が $\sim 1$ の塩は、高分子との相互作用がなく、相分離を示さない。解離度が 1 より十分小さい塩は、塩の pKa と相分離温度は負の相関が見られた。これらの結果より、ポリマー側鎖のカルボキシル基は、金属イオンを介してアニオンと会合し、側鎖の水和状態を変化させていることが示された。