

# 超分子相互作用の制御を介して分解性を向上させたプラスチックに代替可能なゲル材料の開発

## Development of Gel Materials with Enhanced Biodegradability via Control of Supramolecular Interactions as Alternatives to Plastics

研究代表者 広島大学先進理工学研究科 助教 LEE JI HA\*

Ji Ha Lee

In recent years, there has been a global acceleration towards plastic alternatives due to the non-biodegradability of plastics. The ultimate goal of this study is to contribute to the realization of a plastic-free society by developing gel materials that can serve as alternatives to plastics, possessing mechanical properties (tensile strength: 40 MPa, elastic modulus:  $3 \times 10^6$  Pa, elongation at break: 0.7%) and easy biodegradability. Specifically, the aim is to develop gel materials that simultaneously exhibit covalent bonds for anticipated enhancement of mechanical properties and non-covalent bonds for facile degradation through supramolecular interactions.

### 要旨

近年、プラスチックの非分解性の観点から世界的に脱プラスチック化が加速している。本研究の最終目的は、プラスチックに代替可能な機械的特性(引張強度:40MPa以上、弾性力(強度): $3 \times 10^6$ Pa以上、破断伸び(伸縮性):0.7%以上)を有し、かつ分解が容易なゲル素材を開発し、脱プラスチック社会の実現に貢献することである。具体的には、機械的特性の向上が見込まれる強固な結合(共有結合)と分解が容易な超分子相互作用による弱い結合(非共有結合)を同時に有するゲル素材の開発を目指す。手法として、ゲル構造の誘導が容易なカリックスアレーン(カップ型に配置されたベンゼン環と4つのヒドラジンを有する化合物)と架橋剤としてアルキル鎖を有するスチルベンを用い、外部刺激(光異性化反応、UV露光時間制御)を通じて強固な共有結合を誘導し、ゲルを合成する。さらに、合成したゲルに水を添加することで、アルキル鎖同士の非共有結合(水素結合)を誘導する。その後、誘導された水素結合を外部刺激(溶媒交換:有機溶媒)によって切断し、ゲルネットワーク構造を崩壊させることで、ゲルに分解性を付与する。

#### 1. まえがき

近年、プラスチックの非分解性による環境問題が深刻化し、世界各地でプラスチックの代替や使用量削減の動きが活発化している。特に、プラスチック廃棄物が海洋や陸地環境に深刻な影響を与えており、これらの問題に対する関心が急速に高まっている。

このような状況下で、プラスチックを排除した社会を実現するためには、迅速な対策と代替ソリューションの研究開発が喫緊の課題となっている。本研究では、高強度とリサイクル性という trade-off の関係にある特性を両立可能な超分子ゲル材料の合成手法確立を目的として、光刺激により結合-開裂可能な動的共有結合と制御容易な水素結合を併用することで、リサイクル性を持つ高強度超分子ゲル材料を創成を目指す。

### 2. 実験方法

#### 2.1 ゲルの合成方法

以前に報告した手順に従い<sup>(1),(2)</sup>、ヒドラジン-カリックス[4]アレーン誘導体(化合物1)とアルデヒドを有するスチルベン誘導体(化合物2)を合成した。化合物1(2.5 mg, 3.51  $\mu$ mol)および化合物2(3.3 mg, 6.93  $\mu$ mol)を、それぞれ50  $\mu$ Lおよび200  $\mu$ LのDMSOに溶解した。これらの1、2の溶剤をベルジャータイプのオープン100°Cで30分間加熱した。1および2の各溶剤を10 x 10 mmの石英セルに混合し、ベルジャータイプのオープンで60から100°Cまで24時間加熱して、ゲル試料を形成した。

#### 2.2 紫外線照射

手持ち式UVランプ(Handy UV Lamp、アソネ株式会社)を使用して、波長365 nmのUVを3時間照射した。

#### 2.3 レオロジー測定

レオロジー特性は、AR-2000ex(TA Instruments, Ltd.)を使用して行いました。ゲル試料は標準レベルに従

ってレオメータープレートに載せられました。直径 20 mm の平行板が使用されました。ゲルとプレートの間隙は 1.0 mm で、実験は 25°C で行われました。歪み掃引試験は、振動振幅を表面せん断歪みの 0 から 500%まで増加させることによって行われました。周波数掃引試験は、0.6283 から 62.83 rad s<sup>-1</sup>まで行われました。

### 3. 実験結果と考察

20–100°Cでゲルを合成したところ、20–40°Cではゲル化せず、60–100°Cでゲル化した。そのため、60–100°Cで合成したゲルを用いてレオロジー測定を行った。図1に各合成温度におけるゲルのレオロジー測定の結果の温度による比較を示す。

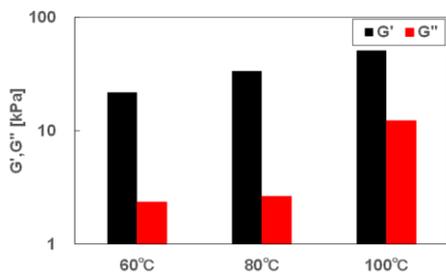


図1. 各合成温度におけるゲルの貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' の比較

化合物 1 と化合物 2 のモル比が 1 : 2 (100°C) の条件下で合成したゲルに紫外線照射試験は 4 種の紫外線照射条件で行った。また、比較として紫外線照射なし (No) のゲルも用いた。図2に各紫外線条件での紫外線照射 3 h 後のゲルの写真を示す。

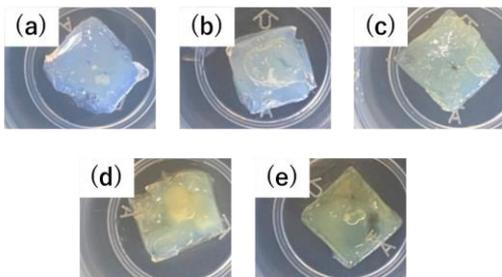


図2. 各紫外線条件におけるゲルの状態: 紫外線波長 (a) No (b) 365 nm (c) 254 nm (d) 365 nm から 254 nm (e) 254 nm から 365 nm

図2より、紫外線 254 nm を照射したゲルでは、紫外線照射によってゲルの色が、白から黄色に変化していることが分かった。この色の変化から、紫外線 254 nm 照射によって trans 状態のスチルベンアルデヒドが、スチルベンアルデヒド同士が二重結合する [2+2] 光環化反応によって構造が変化したと考えられる。レオロジー測定結果 365 nm 光波長照射後、ゲルの弾性と粘性が (G' = 39680, G'' = 6309 から G' = 71720、

G'' = 12680) に約 2 倍増加することを確認した (図3)。これは予想通り 2+2 付加環化反応によりゲル内部架橋が進行することにより機械的強度を増加させた。254 nm 光波長照射では、黄色に色変化やゲルが目視で確認できるように弱くなることを確認した。これにより、光照射波長を制御してゲルの機械的強度を増減させることができることを確認した。ゲルのリサイクル性を確認するために溶媒交換を行った。水との溶媒交換は、ゲルの弾性と粘性値が UV 照射後とは逆に減少することを確認した (G' = 22230, G'' = 2109)。完全に水に分解することに失敗したが、機械的強度が減少することを確認し溶媒交換が機械的強度に影響を及ぼすことがわかった。

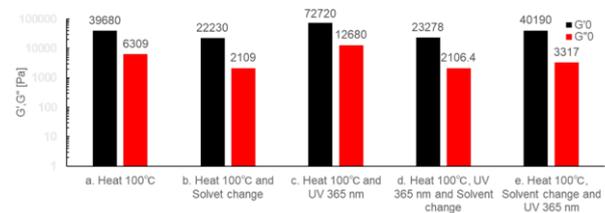


図3. 紫外線照射におけるゲルの貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' の比較

### 発表論文

Ji Ha Lee et al., Controllable Rheological Properties of UV-Responsive Calix[4]arene Gel for Drug Encapsulation and Release, Chem. Comm., 2024 投稿中

### 国際学会発表実績

1. Hiroya Tsubota, Akihiro Yabuki, Ji Ha Lee: Controlled Release of Drug-encapsulated Protein Films with Surfactant, The 13th SPSJ International Polymer Conference (IPC2023), Sapporo Convention Center, Hokkaido, Japan, 2023/7/18–21, 21P025a, 2023/7/21 ポスター発表
2. Michiya Arafuka, Akihiro Yabuki, Ji Ha Lee: Controlled drug release from protein gels by salt addition, The 13th SPSJ International Polymer Conference (IPC2023), Sapporo Convention Center, Hokkaido, Japan, 2023/7/18–21, 21P027a, 2023/7/21 ポスター発表

### 参考文献

- (1) Ji Ha Lee et. al., nature comm., 2015, 6, 6650.
- (2) Ji Ha Lee et. al., ACS Nano, 2017, 11, 4155.