

機関番号：12601

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2010

課題番号：19050002

研究課題名（和文） 光メカニカル機能を持つ時空間高分子材料の創成

研究課題名（英文） Development of spatio-temporal polymer materials with photo-mechanical function

研究代表者

吉田 亮 (YOSHIDA RYO)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：80256495

研究成果の概要（和文）：

我々はこれまで、化学振動反応（BZ 反応）を利用し、一定条件下で自発的に周期的リズム運動を行う新しい自励振動型の高分子およびゲルを開発した。本研究ではこの自励振動高分子にフォトクロミック部位を導入し、光異性化に伴う電荷量変化をコントロールすることでゲルの膨潤・収縮を制御し、かつ化学反応波の伝播方向制御を試みた。光照射により収縮するようなフォトクロミック機能を自励振動ゲルに付与し、膨潤収縮振動の時空間制御を行った。これにより、輸送方向が時空間的に任意に制御可能な新しい物質輸送表面の実現を目指した。

研究成果の概要（英文）：

We have developed polymer and gels with autonomous self-oscillating function by utilizing the Belousov-Zhabotinsky reactions. Under the coexistence of the reactants, the polymer undergoes spontaneous cyclic soluble-insoluble changes or swelling-deswelling changes (in the case of gel) without any on-off switching of external stimuli. By introducing photochromic site into the self-oscillating polymer, self-oscillating mechanical motion of the gel can be controlled by photo-irradiation. For example, direction of chemical wave that generates peristaltic motion of the gel can be controlled. Through these studies, design of novel mass-transport surface has been attempted.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成 19 年度	8,700,000	0	8,700,000
平成 20 年度	8,700,000	0	8,700,000
平成 21 年度	9,100,000	0	9,100,000
平成 22 年度	8,700,000	0	8,700,000
年度			
総計	35,200,000	0	35,200,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学 高分子・繊維材料

キーワード：フォトクロミズム、高分子ゲル、振動反応、機能性表面、アクチュエータ

1. 研究開始当初の背景

我々はこれまで、化学振動反応（BZ 反応）を利用し、一定条件下で自発的に周期的リズム運動を行う新しい自励振動型の高分子およびゲルを開発した。このような自律的運

動を生体模倣アクチュエータへ応用する研究として、微細加工により、ゲル表面に微小な突起がアレイ状に配列した「人工繊毛」が作製された。化学反応波の伝播に伴い表面突起が周期的に変動する様子が観測され

た。さらに、尺取り虫のように周期的な屈曲運動を繰り返しながら自ら歩くアクチュエータゲルも作製されている。また、ゲルの蠕動運動を利用することにより、化学反応波の伝播と共に表面に添加した物質を自動輸送する新しい機能性表面を構築することができる。マイクロ/ナノ輸送システムとしての汎用化に向け、トライボロジー理論に基づくゲルの表面設計やポリマーブラシ表面の創製を行っている。一方、沈殿重合法によりサブミクロンオーダーの自励振動ゲル微粒子を作製し、時空間機能を持つ新たな機能性ゲル微粒子への展開が試みられている。特に、相転移温度付近においてゲル微粒子が膨潤収縮とともに自律的に分散・凝集する現象を見出した。微粒子分散液の粘度が自励振動する現象も観察されている。さらに生体環境になるべく近い条件で機能を発現するような分子設計・網目構造設計を行うとともに、高分子鎖の可逆的錯形成を伴う新たなメカニズムに基づく自励振動も実現している。

BZ 反応の周期や振幅は反応物濃度や温度に依存するため、それらを変化させることでゲルの振動リズムが制御できる。とくに、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の光感受性を利用すると BZ 反応自体の光制御が可能である。光励起分子 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ が BZ 反応に新たな反応経路をもたらし、アクティベーター (HBrO_2) を生成して自己触媒反応を促進したり、インヒビター (Br) を生成して抑制したりするためである。これらの反応は相反するが、溶液の組成を変えることでどちらかの効果を支配的にすることが可能である。振動数 (周期)・波長の制御、振動の on-off 制御、振動発生源 (ペースメーカー部位) の位置制御が可能になり、運動リズムの制御ができる。これまでに、溶液組成変化とともに光照射強度変化により振動・振幅の制御、自励振動の on-off スwitchングが可能であることが示された。

2. 研究の目的

本研究ではこの自励振動高分子にフォトクロミック部位を導入し、光異性化に伴う電荷量変化をコントロールすることでゲルの膨潤・収縮を制御し、かつ化学反応波の伝播方向制御を試みた。これにより時空間性を持った材料変形や各種生物様運動機能の光制御等、新しい光メカニカル機能材料の構築を目指した。

具体的には、光照射により収縮するようなフォトクロミック機能を自励振動ゲルに付与した。このゲル膜上に光をパターン照射すると、表面に化学反応波の伝播が可能な膨潤領域がレリーフ状態として残る。自励振動に伴う化学反応波の伝播によりレリーフ表面上に自発的な蠕動運動が生じるので、このレ

リーフ上に物質を添加すると、回路パターンに従って自動的に物質が搬送される。レリーフは任意の回路状にパターンニングが可能であり、また暗所下で膜全体を膨潤状態に戻して再びパターンニングすれば書き換えも可能であることから、輸送方向が時空間的に任意に制御可能な新しい物質輸送表面の実現が期待される。本研究期間においてこのような光制御システムの構築を行った。

3. 研究の方法

従来の自励振動高分子に、光照射により開環-閉環異性化するスピロベンゾピラン (Sp) 側鎖を導入した三元系高分子 $\text{poly}(\text{NIPAAm-co-Ru}(\text{bpy})_3\text{-co-Sp})$ を合成した。HCl 溶液中において光照射前後における LCST 変化を調べ、BZ 反応環境下でフォトクロミズムを発現させるための検討を行った。次に $\text{Poly}(\text{NIPAAm-co-Ru}(\text{bpy})_3\text{-co-Sp})$ を化学架橋したゲルを作製し、酸化および還元状態における平衡膨潤度の温度依存性を測定するとともに、暗所下および光照射下における膨潤度変化を測定した。有意なゲルの蠕動運動振幅、および光照射による有意な収縮変化を得るための最適なゲル組成、溶液条件を探索した。この条件下でゲルを BZ 反応基質混合溶液に浸し自励振動を生起させ、暗所下および光照射下での化学反応波の伝播挙動を解析した。

4. 研究成果

$\text{Poly}(\text{NIPAAm-co-Ru}(\text{bpy})_3\text{-co-Sp})$ の HCl 溶液中において光照射前後における LCST 変化を調べ、強酸性環境下において Mc から Sp への光異性化に伴い LCST が低温側にシフトすることを確認した。さらに、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ を酸化および還元状態に保持した状態で暗所下および光照射下でのポリマー溶液透過率変化を測定した。酸化状態では還元状態より LCST が上昇すること、酸化・還元状態共に、光照射により LCST が低下することを確認した。この結果は、当初の指針通り自励振動の光照射による on-off 制御が可能であることを示している。実際ポリマー溶液においては、光照射により自励振動は停止し、光照射を止めると再び振動を開始することが確認された。これらの結果を踏まえ、さらにゲル系への展開を試みた。自励振動ゲル膜を作製しフォトマスクを通じてパターン光照射を行った結果、表面にレリーフ上の収縮領域を作することに成功した。

さらに実際に BZ 反応をゲル内部で起こし、光照射による収縮に伴う化学反応波の伝播挙動の変化について解析を進め、BZ 反応環境下でフォトクロミズムを発現させるための検討を行った。ゲル中の化学反応波の伝播速度を各温度で測定した結果、18°C を境に低

温側では温度上昇に伴い伝播速度が増加し、高温側では低下した。また、25°C以下では光照射の有無に関わらずゲル内部でBZ反応が起こるのに対し、27°C以上ではゲルが完全に収縮し基質の流入が強く抑制されるため反応が生起しなかった。26°C近傍では、光照射したゲルではBZ反応が確認されないのに対し、光非照射のゲルではBZ反応が生起しており、光によるon-offモードのスイッチングが可能であることがわかった。

このように、光メカニカル機能を持つ時空間高分子材料の創製に向けて、本研究実施期間に以下の成果を得た。(i) フォトクロ部位(Sp)を導入した自励振動高分子を作製し、BZ環境下でのLCST測定によりRu(II)/Ru(III)およびSp/Mc変化による親疎水性変化を確認した。さらにフォトクロミズムによる自励振動のon-off制御を高分子溶液系で実現した。(ii) Spを導入した自励振動ゲルを作製し、光異性化によりゲルの体積変化を誘起することに成功した。膨潤度測定を通じ、光照射の有無により振動領域から振動抑制領域に分岐する温度領域、最適なゲル組成、溶液条件を明らかにした。これにより、光照射によるフォトクロミズムの発現によりゲルが収縮し振動が停止することを確認した。(iii) ゲル膜への光照射による化学反応波伝播回路のパターニングを行った。暗所下および光照射下での化学反応波の伝播挙動の解析を通して、レリーフ上のみならず化学反応波を伝播させる条件が明らかにされた。以上、ゲルを用いた光メカニカル機能の時空間制御の可能性が示された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 26 件)

- 1) O. Kuksenok, V.V. Yashin, M. Kinoshita, T. Sakai, R. Yoshida and A.C. Balazs : “Exploiting gradients in cross-link density to control the bending and self-propelled motion of active gels”, *J. Mater. Chem.*, in press.
- 2) R. Yoshida : “Self-oscillating polymer gel as novel biomimetic materials exhibiting spatio-temporal structure”, *Colloid and Polymer Science*, in press.
- 3) R. Yoshida : “Design of self-oscillating gels and application to biomimetic actuators”, *Sensors*, **10**, 1810-1822 (2010).
- 4) M. Hidaka and R. Yoshida : “Self-oscillating gel composed of thermosensitive polymer exhibiting higher LCST”, *J. Controlled Release*, **150**, 171-176 (2011).

- 5) T. Ueno, K. Bundo, Y. Akagi, T. Sakai and R. Yoshida : “Autonomous viscosity oscillation by reversible complex formation of terpyridine-terminated poly(ethylene glycol) in the BZ reaction”, *Soft Matter*, **6**, 6072-6074 (2010).
- 6) R. Yoshida : “Development of self-oscillating polymers and gels with autonomous function”, *Polym. J.*, **42**, 777-789 (2010).
- 7) Y. Murase, M. Hidaka and R. Yoshida : “Self-driven gel conveyor: Autonomous transportation by peristaltic motion of self-oscillating gel”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **149**, 272-283 (2010).
- 8) R. Yoshida : “Self-oscillating gels driven by the Belousov-Zhabotinsky reaction as novel smart materials”, *Adv. Mater.*, **22**, 3463-3483 (2010).
- 9) D. Suzuki and R. Yoshida : “Self-oscillating core/shell microgels”, *Polym. J.*, **42**, 501-508 (2010).
- 10) R. Yoshida : “Design of self-oscillating gels and application to biomimetic actuators”, *Sensors*, **10**, 1810-1822 (2010).
- 11) H. Taniguchi, D. Suzuki and R. Yoshida : “Characterization of autonomously oscillating viscosity induced by swelling/deswelling oscillation of the microgels”, *J. Phys. Chem. B*, **114** (7), 2405-2410 (2010).
- 12) R. Yoshida, T. Sakai, Y. Hara, S. Maeda, S. Hashimoto, D. Suzuki and Y. Murase : “Self-oscillating gel as novel biomimetic materials”, *J. Controlled Release*, **140**, 186-193 (2009).
- 13) D. Suzuki, H. Taniguchi and R. Yoshida : “Autonomously oscillating viscosity in microgel dispersions”, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (34), 12058-12059 (2009).
- 14) Y. Murase, R. Takeshima and R. Yoshida : “Design of mass transport surface using self-oscillating gel”, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, **34** (2), 171-174 (2009).
- 15) Y. Murase, S. Maeda, S. Hashimoto and R. Yoshida : “Design of a mass transport surface utilizing peristaltic motion of a self-oscillating gel”, *Langmuir*, **25** (1), 483-489 (2009).
- 16) 吉田 亮 : “光メカニカル機能を持つ時空間高分子ゲルの設計”, *光化学*, **40** (1), 57-60 (2009).
- 17) S. Shinohara, T. Seki, T. Sakai, R. Yoshida and Y. Takeoka : “Photoregulated wormlike motion of a gel”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 9039-9043 (2008).
- 18) D. Suzuki and R. Yoshida : “Effect of

- initial substrate concentration of the Belousov-Zhabotinsky reaction on self-oscillation for microgel system”, *J. Phys. Chem. B*, **112** (40), 12618-12624 (2008).
- 19) S. Shinohara, T. Seki, T. Sakai, R. Yoshida and Y. Takeoka : “Chemical and optical control of peristaltic actuator based on self-oscillating porous gel.”, *Chem. Commun.*, 4735-4737 (2008).
 - 20) D. Suzuki and R. Yoshida : “Temporal control of self-oscillation for microgels by cross-linking network structure”, *Macromolecules*, **41** (15), 5830-5838 (2008).
 - 21) Y. Hara and R. Yoshida : “Self-oscillating polymer fueled by organic acid”, *J. Phys. Chem. B*, **112** (29), 8427-8429 (2008).
 - 22) S. Maeda, Y. Hara, R. Yoshida and S. Hashimoto : “Peristaltic motion of polymer gels”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 6690-6693 (2008).
 - 23) R. Yoshida : “Self-oscillating polymer and gels as novel biomimetic materials”, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **81** (6), 676-688 (2008).
 - 24) S. Maeda, Y. Hara, R. Yoshida and S. Hashimoto : “Control of dynamic motion of a gel actuator driven by the Belousov-Zhabotinsky reaction”, *Macromol. Rapid Commun.*, **29**, 401-405 (2008).
 - 25) S. Tateyama, Y. Shibuta and R. Yoshida : “Direction control of chemical wave propagation in self-oscillating gel array”, *J. Phys. Chem. B*, **112** (6), 1777-1782 (2008).
 - 26) D. Suzuki, T. Sakai and R. Yoshida : “Self-flocculating/self-dispersing oscillation of microgels”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 917-920 (2008).
- [学会発表] (計 37 件)
- 1) R. Yoshida : “Self-oscillating gels as novel smart materials”, High Polymer Research Group Conference (Apr. 17-21, 2011, Pott Shrigley, UK)
 - 2) 光永 怜央、清野 紘史、吉田 亮 : “フォトリソミズムによる自励振動ゲルの光メカニカル機能制御”、第 60 回高分子学会年次大会 (H23.5, 大阪)
 - 3) R. Yoshida : “Self-oscillating polymer gels as novel biomimetic materials”, International Conference on Biomaterials Science (ICBS 2011) (Mar. 15-18, 2011, Tsukuba, Japan)
 - 4) 吉田 亮 : “機能性高分子ゲルの新しいバイオミメティック材料としての展開”、H22 北東北ナノメディカルクラスター研究会主催スプリングキャンプ (H23.3, 秋田県産業技術総合研究センター)
 - 5) 吉田 亮 : “高分子ゲルの新しい機能性材料としての展開”、次世代マイクロ化学チップコンソーシアム第 17 回研究会 (H23.1, 東京大)
 - 6) 吉田 亮 : “新規バイオミメティック材料としての自励振動ゲル: 時空間機能のデザイン”、第 6 回 LSW シンポジウム ソフト&ウェットマターのデザイン 新素材から生物まで (H23.1, 北海道大学)
 - 7) R. Yoshida : “Self-oscillating polymer and gels as novel functional materials”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010) (Dec.15-20, 2010, Honolulu, USA)
 - 8) R. Yoshida : “Self-oscillating polymers and gels as novel biomimetic materials”, 6th international symposium Stimuli-responsive Materials 2010 (Oct. 26-27, 2010, Hattiesburg, USA).
 - 9) K. Okeyoshi, R. Mitsunaga, K. Kiyono, T. Yamamoto and R. Yoshida : “Photoregulation of mechanical motion for self-oscillating gel”, The 6th International Symposium on Organic Photochromism (ISOP2010) (Oct. 17-21, 2010, Yokohama, Japan).
 - 10) R. Yoshida : “Self-oscillating polymer gels as smart materials”, Non-linear Dynamics and Self-Organization in Chemical Systems workshop (Oct. 18-20, 2010, Bordeaux, France).
 - 11) 吉田 亮 : “高分子ゲルのバイオミメティック材料としての新展開”、九州大学先端物質化学研究所ナノバイオセミナー (H22.9, 九州大)
 - 12) R. Yoshida : “Self-oscillating gels as novel biomimetic materials”, US-Japan workshop on “Reconfigurable Multifunctional Systems: Bio-Inspired and Materials & Morphing Structures” (Sep. 8-9, 2010, Sapporo, Japan).
 - 13) 吉田 亮 : “時空間機能をもつ自己組織化マテリアルとしての高分子ゲル”、応用数学連携フォーラム第 13 回ワークショップ (H22.8, 東北大)
 - 14) 吉田 亮 : “高分子ゲルのバイオミメティック材料としての新展開”、第 37 回高分子学会湘南地区講演会 (H22.6, 住友ベークライト(株)基礎研究所)
 - 15) R. Yoshida : “Novel biomimetic polymer gel: “Self-oscillating” gel”, International Symposium on Polymer Chemistry, PC2010 (Jun. 2-6, 2010, Suzhou, China).
 - 16) 清野 紘史、山本 達也、吉田 亮 : “フォトリソミズムによる自励振動ゲルの光制御”、第 59 回高分子学会年次大会 (H22.5, 横浜)

- 17) 吉田 亮：“高分子ゲルの新しいバイオミメティック材料としての展開”、日本医工学治療学会第 26 学術大会 (H22.4, 東京)
- 18) 清野紘史、山本達也、吉田 亮：“LCST 変化を誘起するフォトクロミック部位を導入した自励振動高分子の作製と振動の光制御”、第 21 回高分子ゲル研究討論会 (H22.1, 東京)
- 19) R. Yoshida : “Novel biomimetic polymer gel: “Self-oscillating gel””, 2010 RIKEN Conference, Soft Materials & Interfaces (H22.1, Harima, Japan)
- 20) R. Yoshida : “Self-Oscillating Gel as Novel Smart Materials”, GelSympo2009 (8th International Gel Symposium) Polymer Gels: Science and Technology as Advanced Soft Materials (Dec. 2-4, 2009, Osaka, Japan).
- 21) 吉田 亮：“自励振動ゲルの創製とバイオミメティック材料としての展開”、第 31 回日本バイオマテリアル学会大会 (H21.11, 京都)
- 22) R. Yoshida : “Development of self-oscillating gel for novel biomimetic materials”, Japan-America Frontiers of Engineering Symposium (JAFOE) (Nov. 9-11, 2009, Irvine, USA).
- 23) R. Yoshida : “Self-oscillating gel as novel biomimetic materials”, International Symposium on Engineering Neo-Biomimetics -Toward Paradigm Shift for Innovation- (Oct.1-2, 2009, Tokyo, Japan)
- 24) 吉田 亮：“自律応答機能を有する高分子ゲルの創製”、第 58 回高分子討論会 Wiley 賞受賞講演 (H21.9, 熊本)
- 25) 山本達也、吉田 亮：“LCST 変化を誘起するフォトクロミック部位を導入した自励振動ゲルの作製と振動誘起の光制御”、第 58 回高分子討論会 (H21.9, 熊本)
- 26) 吉田 亮：“ゲルの新機能創出：時空間構造を持つ 4 次元マテリアルの創製”、09-1 高分子学会講演会 主題＝高分子科学、私のマイルストーン (H21.7, 東京)
- 27) 山本達也、吉田 亮：“フォトクロミズムによる自励振動ゲルの光制御”、第 58 回高分子学会年次大会 (H21.5, 神戸)
- 28) R. Yoshida : “Self-Oscillating Gel as Novel Biomimetic Materials”, 8th International Symposium on Frontiers in Biomedical Polymers (FBPS'09) (May 20-23, 2009, Mishima, Japan).
- 29) R. Yoshida, T. Sakai, Y. Hara, S. Maeda, S. Hashimoto, D. Suzuki and Y. Murase : “Self-oscillating gel as novel biomimetic materials” , 14th International Symposium on Recent Advances in Drug Delivery Systems (Feb. 15-18, 2009, Salt Lake City, USA).
- 30) 吉田 亮：“時空間機能を持つ自励振動ゲルの創製”、日本材料学会高分子材料部門委員会主催・第 65 回高分子材料セミナー (第 149 回高分子材料部門委員会) (H21.2, 京都)
- 31) R. Yoshida : “Self-oscillating gels as smart materials”, The IUMRS International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA2008) (Dec.9-13, 2008, Nagoya, Japan).
- 32) R. Yoshida : “Self-oscillating gel as smart materials”, Third International Conference Smart Materials, Structures & Systems (CIMTEC), (Jun.8-13, 2008, Sicily, Italy).
- 33) 吉田 亮：“自励振動高分子の設計と時空間機能材料への展開”、(財)長野県テクノ財団主催・新材料活用研究講座 (H20.3, 信州大学)
- 34) R. Yoshida, M. Kinoshita, T. Sakai, Y. Hara, S. Maeda and S. Hashimoto : “Design of Self-Oscillating Polymer and Gel for Biomimetic Materials” (The 235th ACS National Meeting, April 6-10, 2008, New Orleans, USA).
- 35) 吉田 亮：“高分子ゲルを用いた人工バイオマシンの創製”、(財)神奈川科学技術アカデミー主催・平成 19 年度教育講座「バイオメディカルにおける化合物・システムデザインコース」(H20.2、(財)神奈川科学技術アカデミー)
- 36) R. Yoshida : “Self-oscillating gel as novel biomimetic materials”, The 18th Symposium of the Materials Research Society of Japan (Dec.8-9, 2007, Tokyo, Japan).
- 37) R. Yoshida : “Design of novel biomimetic gels with temporal structure”, The 10th Pacific Polymer Conference (PPC10) (Dec. 4-7, 2007, Kobe, Japan)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年月日 :

国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
<http://cross.t.u-tokyo.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉田 亮 (YOSHIDA RYO)

研究者番号：80256495

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：