

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：13101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17865

研究課題名(和文) 傷の治りを告げる自己発言型ソフトマテリアルの開発

研究課題名(英文) Creation of self-expressing soft materials telling healing their injury.

研究代表者

為末 真吾 (Tamesue, Shingo)

新潟大学・自然科学系・助教

研究者番号：10611767

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：人類を含む生物は傷の回復具合を痛みの減少などで知ることができ、その治りの具合を他者に言葉や他の表現として伝えることができる。このように自身にかかるストレスや傷の治り具合などを表現し、他者に伝えることのできる自己発言材料の開発を目指した。まず自己発言材料に使用する相互作用として層状無機化合物マイカがカチオンを取り込むインターカレーションに注目した。このインターカレーション能を利用して簡便かつ強固にヒドロゲルどうしを接着できることを発見した。現在はこれらを利用して自己発言材料の開発に取り込んでいる。また、光刺激によって凝集し、優れた熱応答性を発現するマイクロゲルの開発も行った。

研究成果の概要(英文)：Livings including our human being can know healing of injuries from the decrease of pain, and can express that by pronouncing and other expression. In this research, we aimed to create self-expression materials which can tell others their healing of injuries and stress like our livings. As the first fruit of this research, we succeeded to create a novel adhering hydrogel system utilizing intercalation property of layered inorganic compound, mica. Recently, we have tried to create self-expression materials utilizing this interactions. As the other fruit, we created a light responsive microgel aggregating system and confirmed that the microgel aggregate shows excellent response to heat as a self-expressing material.

研究分野：高分子化学

キーワード：高分子 高分子材料 ソフトマテリアル ヒドロゲル 自己発言材料 自己修復材料

### 1. 研究開始当初の背景

人間は痛みや感情の起伏を、相手に伝えるために言語や顔の表情などを用いて表すことができる。このような自身の状態、感情を他者に伝えることのできる材料を作り出すことができれば、自己修復材料などで傷の痛みがどの程度治ったかを物性評価を行わずとも見た目だけで確認することができると考えられる。また外部からのストレスがどの程度かかっているかも自己発言できる材料を作り出すことができれば、センサーなどに利用可能な優れた材料を作り出せると考えられる。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、人間の感情表現の様に自身の状態を色調変化、蛍光強度変化などで傷の治り具合や外部からのストレスを表す自己発言材料の開発を高分子構造や高分子間に働く相互作用の観点から分子設計し、創り出すことを目的としている。

そのためにまず研究目的の第一段階として簡便かつ優れた高分子間に利用可能な相互作用の探求を目的として研究を行った。次に外部からの刺激によって凝集し、新たな機能を発現する自己発言材料の開発を目的として研究を行った。

### 3. 研究の方法

本研究では、以下の(1)～(4)の方法によって新たな高分子間に利用可能な相互作用を利用して自己発現材料の開発を行った。

#### (1) 相互作用の探求

材料を設計、作製する上で用いる高分子間に働く相互作用を過去の研究文献などを利用して、高分子間の相互作用として用いることのできる相互作用を探索し、(2)の分子設計に利用した。

#### (2) 相互作用を利用した高分子構造の設計

探求の結果、利用を考えた相互作用を元にした高分子構造とそのため合成手法の設計を行った。

#### (3) 高分子を構成する原材料の合成と高分子材料の作製

材料設計した高分子の原材料となる化合物の合成を行い、NMR や質量分析によって純度の確認を行った。さらにこれらを用いて実際に高分子材料の作製をラジカル重合などによって行った。

#### (4) 得られた高分子材料の機能評価

得られた高分子材料の機能評価を引張り試験、レオロジー、電子顕微鏡観察、蛍光スペクトル測定、吸収スペクトル測定、赤外吸収スペクトル測定などから評価した。

### 4. 研究成果

本研究では以下の通り、自己発言材料の作成に関して、以下の様な成果が得られた。

#### ① 自己発言材料の開発に向けた強固なヒドロゲル接着システムの開発

自己発言材料の開発には、優れた自己修復システムの開発が必要となる。そこでまず本研究目標を達成するため、ヒドロゲルの自己修復に使用可能な新たな相互作用の探索を行った。具体的には層状無機化合物の持つインターカレーション能である。層状無機化合物のマイカは層間にナトリウムカチオンを有している。このナトリウムカチオンは交換することが可能で、新しくカチオンを加えることで内部に取り込まれているカチオンを新たなカチオンに置き換えることのできる性質(インターカレーション能)を有している。

このマイカの持つインターカレーション能を自己発言材料の開発に利用していくため、まずカチオンを高分子ネットワーク中に側鎖として有するヒドロゲルを作製した。このヒドロゲル表面に層状無機化合物であるマイカの分散液を塗布し、ゲルどうしを密接に接触させることによってカチオン側鎖をマイカへのインターカレーションによって架橋、ヒドロゲルどうしの接着に利用した。(図1)

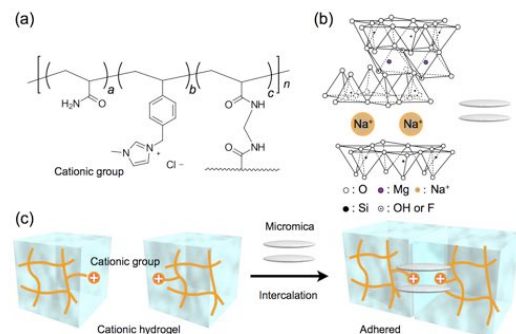


図1. 接着に用いた(a)ヒドロゲルの構造と(b)マイカの構造、(c)本手法におけるインターカレーションを利用したヒドロゲル間の接着

またこの接着システムでは多数のカチオンが一つのマイカによって架橋される多点相互作用によって架橋されているために、わずか1.6 mgのマイカを利用して接着したゲルであっても10 kgの負荷にも耐えられる強靱な接着力を確認することができた。(図2)

現在、これらの相互作用を利用して刺激に応じて自己発言する材料を開発している。

#### ② マイクロゲルの光刺激をトリガーとする接着と凝集、新たな機能の発現

*N*-Isopropylacrylamide (NIPAM) を主原料として、pH 応答性部位を有するカチオン性モノ

マーとアニオン性モノマーをそれぞれ有する2種類の大きさ数 $\mu\text{m}$ 程度のマイクロゲル

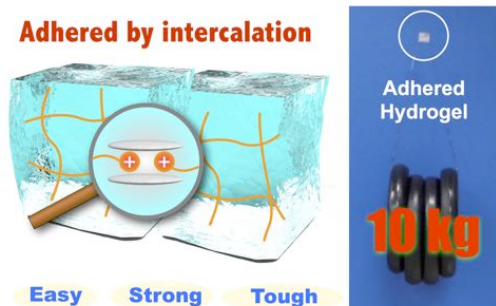


図2. 本手法によって接着したヒドロゲルの接着強度試験の写真

を沈殿重合法によって作製した。得られた2種類のゲル微粒子を混合した水分散液に光をトリガーとしてプロトン放出するニトロベンズアルデヒドを加えた。この混合分散液に光を照射したところ、ニトロベンズアルデヒドからのプロトンの放出によって分散液のpHが減少し、それに伴ってマイクロゲルが静電相互作用によって凝集することがわかった。

さらに光を照射するエリアをマスクングによって制限することによって照射された分散液の部分のみが凝集することがわかった。そこで星型や丸型、四角型などにマスクングした状態で分散液に光照射を行ったところ、それぞれマスクされた形に凝集体の形を制御することに成功した。(図3)

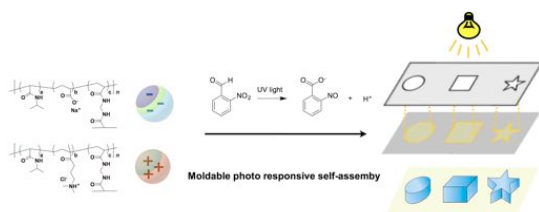


図3. ニトロベンズアルデヒドの光プロトン放出反応を用いたカチオン性マイクロゲル、アニオン性マイクロゲルの光刺激による集合制御の模式図

凝集の結果得られたマイクロゲルの集合体はこれまでのバルクのゲルに比べてはるかに素早い熱に応答した体積収縮などの機能を発現していることがわかった。

このように外部からの光刺激に応じて優れた熱応答性を発現できる自己発言材料の開発に成功した。(図4)

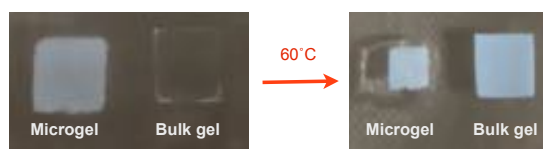


図4. マイクロゲル集合体とバルクゲルの熱刺激応答性の比較

## 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7件)

(1) “Highly Tolerant and Durable Adhesion between Hydrogels Utilizing Intercalation of Cationic Substituents into Layered Inorganic Compounds”, Shingo Tamesue, Kento Yasuda, Shingo Noguchi, Tetsu Mitsumata, and Takeshi Yamauchi, ACS Macro Letters, vol. 5, pp. 704-708, 2016. (査読有り)

(2) “Preparation and photoelectric properties of C60- poly(ethylene glycol) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Composite gel by low-temperature organic-solvents processed.”, Huiqiu Zhang, Masaru Ichinose, Hideaki Takahashi, Shingo Tamesue, Tetsu Mitsumata, Norio Tsubokawa, Masayuki Yagi, Hidetoshi Kobayashi, and Takeshi Yamauchi, Polymer Journal, vol. 48, pp. 163-168, 2016. (査読有り)

(3) “Photo-triggered microgel aggregation using o-nitrobenzaldehyde as aggregating power source.”, Shingo Tamesue, Shinji Abe, Tetsu Mitsumata, Norio Tsubokawa, and Takeshi Yamauchi, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, vol. 54, pp. 1317-1322, 2016. (査読有り)

(4) “Preparation of Porous Poly(pyrrole) Utilizing Agar Particles as Soft Template and Evaluation of Its Actuation Property.” Kentaro Obata, Shingo Tamesue, Kumi Hashimoto, Tetsu Mitsumata, Norio Tsubokawa, and Takeshi Yamauchi, Macromolecular Materials and Engineering, vol. 300, pp. 766-771, 2015. (査読有り)

(5) “Preparation of Poly(N-isopropylacrylamide) Terminated Carbon Nanotube and Its Aggregation Properties in Response to Infrared Light and Heating.”, Shingo Tamesue, Suguru Hasegawa, Ryota Ishizaki, Kumi Hashimoto, Tetsu Mitsumata, Norio Tsubokawa, and Takeshi Yamauchi, Polymer Journal, vol. 47, pp. 709-712, 2015. (査読有り)

(6) “Easy Preparation of Graphene-based Conducting Polymer Composite via Organogel”, Rie Yamazaki Kuwahara, Takashi Oi, Kumi Hashimoto, Shingo Tamesue, Takeshi Yamauchi, and Norio Tsubokawa, Colloid and Polymer Science, vol. 293, pp. 1635-1645, 2015. (査読有り)

(7) “Easy preparation and characterization of conducting polymer-low molecular weight organogel system”, Rie Yamazaki Kuwahara, Hodaka

Yamagishi, Kumi Hashimoto, Shingo Tamesue, Takeshi Yamauchi, and Norio Tsubokawa, Polymer, vol.61, pp.99-107, 2015. (査読有り)

[学会発表] (計8件)

(1) 「Highly Tolerant and Durable Adhesion between Hydrogels Utilizing Intercalation of Cationic Substituents into Micromica as Inorganic Host - Organic Guest Interactions.」, Shingo Tamesue, Nature Inspires Creativity Engineerings, Nice (France), 2016.12.18

(2) 「無機ホスト分子への有機ゲスト分子の取り込みを利用したヒドロゲルの強固な接着」, 為末真吾, 安田健斗, 野口真吾, 三俣哲, 坪川紀夫, 山内健, 日本化学会96回春季年会, 同志社大学(奈良), 2016.3.27

(3) 「Preparation of porous Poly(pyrrole) utilizing agar particles as soft template and evaluation of its actuation property.」, Shingo Tamesue, Kentaro Obata, Kumi Hashimoto, Tetsu Mitsumata, Norio Tsubokawa, and Takeshi Yamauchi, PACIFICHEM2015, Hawaii (USA), 2015.12.18

(4) 「チオウレア結合を利用した水と油からなるソフトマテリアル間の接着」, 小野純平, 野口真吾, 為末真吾, 三俣哲, 坪川紀夫, 山内健, 平成27年度北陸地区高分子若手研究会. 北陸先端大学院大学(石川), 2015.11.13

(5) 「無機ホストへの有機ゲスト分子の包接を利用したソフトマテリアルの強固な接着」, 安田健斗, 野口真吾, 為末真吾, 三俣哲, 坪川紀夫, 山内健, 平成27年度北陸地区高分子若手研究会, 北陸先端大学院大学(石川), 2015.11.13

(6) 「ネットワークの制御による機能性高分子ゲルの作製」, 為末真吾, 野口真吾, 小野純平, 安田健斗, 三俣哲, 坪川紀夫, 山内健, 第65回ネットワークポリマー講演討論会, 新潟大学(新潟), 2015.10.9

(7) 「ポリマーネットワーク構造に依存した刺激応答性超分子結合によるゲル物性への影響の「逆転」」, 野口真吾, 為末真吾, 木村悠航, 三俣哲, 坪川紀夫, 山内健, 第64回高分子学会年次大会, 北海道大学(北海道), 2015.5.28

(8) 「静電相互作用による刺激応答性ゲル微粒子の集積化と形状制御」, 阿部晋士, 平野智弘, 橋本久美, 為末真吾, 三俣哲, 坪川紀夫, 山内健, 第64回高分子学会年次大会, 北海道大学(北海道), 2015.5.28

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

為末 真吾 (TAMESUE, Shingo)

新潟大学・自然科学系・助教

研究者番号: 10611767

### (2) 研究協力者

野口 真吾 (NOGUCHI, Shingo)

安田 健斗 (YASUDA, Kento)

阿部 晋士 (ABE, Shinji)