

令和元年6月21日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18014

研究課題名(和文) 補修可能なヒドロゲル材料の立体造形法の開発

研究課題名(英文) Freeform fabrication of repairable hydrogel architectures

研究代表者

麻生 隆彬 (Asoh, Taka-Aki)

大阪大学・工学研究科 准教授

研究者番号：50548378

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ゲル粒子の接着によりヒドロゲル構造体の作製を作製した。得られたヒドロゲル構造体は、用いるゲル粒子の化学組成や粒径を変化させることで機械的強度を制御可能であった。また、壊れたヒドロゲル材料を修復する補修材としても利用可能であることがわかった。成形加工性の良いペーストを前駆体として用いることから、簡便に二層構造型の温度応答性アクチュエータを構築でき、温度変化に応答して迅速に湾曲した。本手法は、分子レベルからマクロスケールまでの階層的なヒドロゲルの設計を可能にするだけでなく、「補修可能なヒドロゲル材料」を「立体造形」する新たな手法として今後の応用が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、ゲル粒子の接着制御によってヒドロゲル立体造形の応用技術を創出した。本課題で開発したヒドロゲルの電気泳動接着は、電場を用いて水溶性高分子を操作し、“水溶性高分子鎖の糸”を用いて“ゲル界面を縫い合わせる”接着手法であり、まさにナノサージェリーと呼べる革新的技術である。従来困難であったヒドロゲルの立体造形を達成しうる、独創的かつ合理的設計であり、高分子材料の3次元プリンティングが躍進している現代社会において大きな波及効果が期待でき、大きなインパクトを産業界に与える。

研究成果の概要(英文)：In this study, we reported the rapid fabrication of hydrogel architectures and repair of broken hydrogels by adhesion of oppositely charged gel-particles. The mechanical strength of the hydrogel architectures was able to be controlled by changing the charge density and/or mixing ratio of larger and smaller gel-particles. The rapid repair of broken hydrogel architectures and deletion-formed hydrogels was performed by gap filling using gel-particle paste. We also prepared the bi-layered soft actuators which shows bending motion in response to temperature. The reported hydrogel architectures would be useful for repair of soft materials and fabrication of functional soft actuators with green manufacturing processes.

研究分野：機能性高分子

キーワード：ヒドロゲル 接着 立体造形 修復 アクチュエータ

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

ヒドロゲルは、高分子ネットワーク内に多量の水を含んだ高分子材料である。親水性と柔軟性を兼ね備えた性質は、人工生体材料として、さらには、環境負荷がより小さいプラスチック代替材料として、その可能性に大きな注目が集まっている。しかし、社会実装に向けての課題は、その成形加工性の低さが問題となっている。例えば、ヒドロゲルは、前駆体がモノマーやポリマーの水溶液であることがほとんどであるから、複雑な形状加工や位置選択的な分子設計は困難である。また、架橋点を持つ含水材料であるが故に、一度破壊されると修復が困難であり、汎用性高分子材料（一般的なプラスチック材料）のように、欠損した部分のみを修復することは難しい。つまり、「欠損を容易に修復可能なヒドロゲル」を「立体造形」することが出来れば、ヒドロゲル材料の応用展開は格段に向上する。自己修復ゲルは、材料の長寿命化の観点から注目を集めている。これらは、各種分子間力を利用したものが多種報告されている。しかし、作製法はモノマー溶液のラジカル重合がほとんどであるから、一つの塊として得られ、階層構造を持つ材料への展開はされていない。一方、高分子材料の立体造形は、熱可塑性樹脂を用いる3-Dプリンター技術が一般的である。ヒドロゲル合成の場合には、光重合を併用するインクジェットプリンティング法が報告されているが、化学組成を同時に制御することは難しく、これらに自己修復能が付与された研究は報告されていない。したがって、「補修可能なヒドロゲル材料」を「立体造形」する新たな手法が求められている。

2. 研究の目的

このような背景のもと、分子設計された高分子微粒子を接着制御しながら組み立てることができれば、任意の化学組成を持つヒドロゲルを立体造形できると着想した。濃厚高分子微粒子間の相互作用を制御することで、ハンドリングの良いペースト状前駆体を作製することが出来るため、溶液と比べて圧倒的に有利に階層構造の立体造形を実現可能である。さらに、微粒子の接着過程を経て三次元材料を構築するため、欠損部位の簡便な補修が実現できる。

3. 研究の方法

ゲル粒子の作製と粘弾性制御及び接着微粒子構造体の機械強度評価、接着制御を基盤とする立体造形法の確立、ヒドロゲル材料の修復能評価、接着制御を基盤とするアクチュエータの立体造形を実施した。

4. 研究成果

「ゲル粒子の作製と粘弾性制御及び接着微粒子構造体の機械強度評価」

ヒドロゲルは魅力的な材料である一方で、社会実装に向けて成形加工性や脆弱性といった克服すべき課題を有している。本研究では、高分子微粒子を接着して3次元に組織化することで、ヒドロゲル材料の立体造形することを目的とした。カチオン性とアニオン性の高分子鎖を導入したゲル粒子を作製し、外部からの電場印加によって相互作用部位を表面に提示可能な分子設計を行った。カチオン性とアニオン性のゲル粒子を任意の割合で水に分散させ、電気泳動接着法により微粒子間を3次元的に接着して、微粒子自身が網目となるヒドロゲルを作製した(図1)。電場印加により、カチオン性高分子は陰極側へアニオン性高分子は陽極側へ電気泳動される。二つのゲル界面でポリイオンコンプレックス(PIC)を形成するため、ゲル粒子同士は接着する。この接着現象が三次元的に起こるため、ヒドロゲル構造体が形成したと考えられる。このとき、ゲル粒子の架橋度を最適化するが電場印加によるゲル化には重要であることがわかった。ゲル粒子の接着によって形成するヒドロゲル構造体の力学強度は、混合するアニオン/カチオン比や異なる粒径の混合比によって制御可能であった。

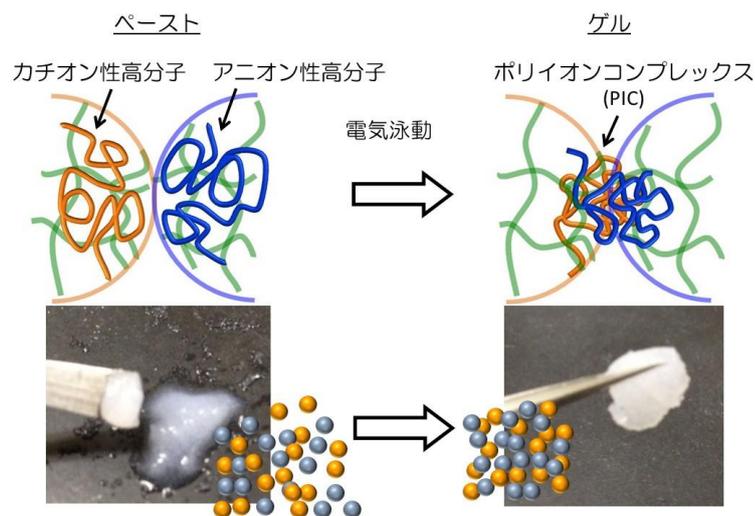


図1. 電気泳動接着法によるヒドロゲル構造体の作製

「接着制御を基盤とする立体造形法の確立」

前駆体がペースト状ゾルであり、かつ接着によって系が固化するため、高分子電解質の導入量とゲル粒子の架橋密度でイオン性高分子の電気泳動度を調整し、表面電荷密度を制御した。粘弾性測定から、ゲル粒子の混合物は刺激印加前、ゾル状態であることがわかった。したがっ

で、単純な塗布によって希望する任意の形状および組成で成形加工可能であった(図2)。これに、電場を印加すると直ちに系が固化し、ゲル状態となることがわかった。ゲル粒子が三次元的に接着して構造体を形成しているため、電場除去後も水中でゲル粒子が溶出することなく、安定であり、ピンセットでハンドリング可能であった。

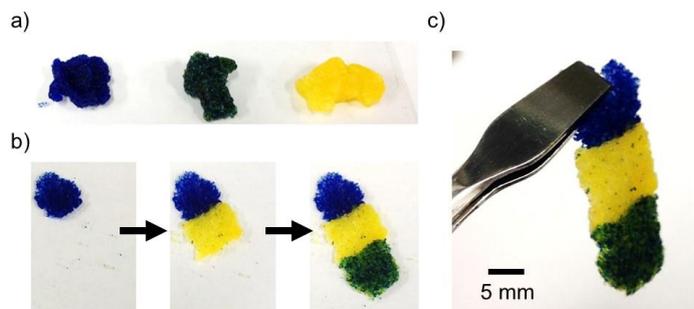


図2. 塗布と接着によるゲル構造体の作製. 三種類のペースト (a)を任意の位置に設置し (b)、電場印加により接着すると任意形状および組成のゲル構造体 (c)が作製可能である。

「ヒドロゲル材料の修復能評価」

作製したヒドロゲル構造体の修復能を評価した(図3)。ヒドロゲル構造体を切断したのち再度電場を印可したところ、再接着したが、破断強度は初期値の40%程度に低下した。しかし、ゲルペーストを充填して電場を印可し再接着したところ、破断前とほぼ同程度に修復することができた。ヒドロゲル構造体の修復だけでなく、異種ゲル材料についても同様の手法で修復できた。このことから、ゲルペーストを用いるヒドロゲルの立体造形法の開発は簡便な成形だけでなく、修復にも利用可能であることが明らかになった。

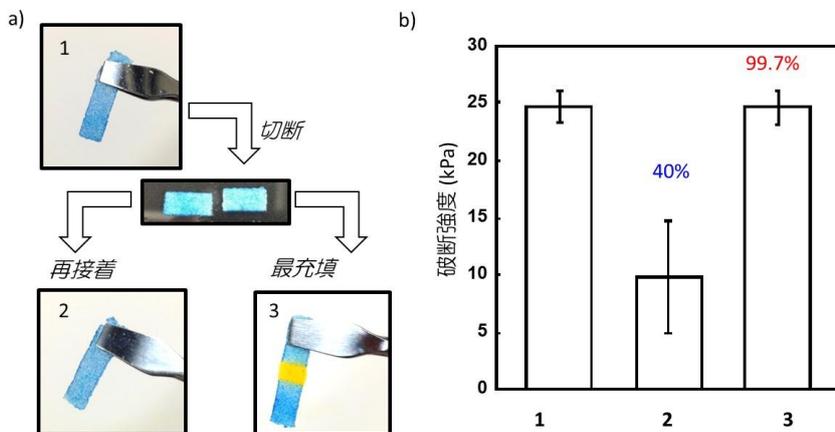


図3. (a) ヒドロゲル構造体の修復能評価, (b) 修復前後の破断強度. 1. オリジナル, 2. 切断後再接着, 3. 切断後ペーストを充填して再接着。

「接着制御を基盤とするアクチュエータの立体造形」

ゲル粒子の接着制御を基盤とする立体造形により、温度応答性アクチュエータを作製した。ゲル粒子を疎水性化することでゲル粒子に温度応答性を付与し、温度応答性ゲル粒子を作製した。温度応答性ゲル粒子は、非温度応答ゲル粒子と同様に電場印加によってゲル構造体を構築することが可能であった。温度応答性ゲル粒子から作製されたヒドロゲル構造体は、ゲル粒子のミクロなサイズ変化に伴って、マクロなサイズ変化をすることがわかった。通常、厚さ1 mm程度の温度応答性ゲルは、応答挙動が緩慢であるため、膨潤収縮に1時間程度の時間を要する。しかし、温度応答性ゲル粒子の三次元接着によって形成した構造体の応答挙動は、最小構成成分であるゲル粒子の粒径に依存するため、迅速な応答挙動を示した。成形性の良いゲルペーストを前駆体として用いることで、塗布と接着により簡便に積層構造体を作製できた(図4)。温度応答性ゲル粒子ペーストを塗布し、その上に非温度応答性ゲル粒子ペーストを塗り重ねて電場印加し、厚さ2 mmの二層構造ゲルを作製した。結果、温度に応答して迅速に湾曲する温度応答性アクチュエータを作製できることがわかった。さらに、簡便な接着プロセスによる立体造形は、複雑な形状変化を示すゲル構造体も作製可能であった。

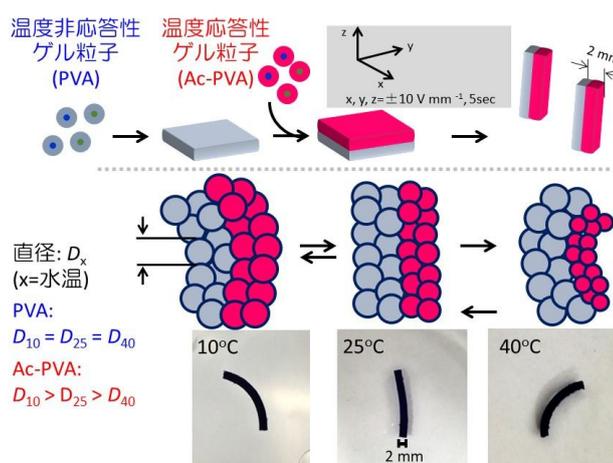


図4. 温度応答性ソフトアクチュエータの立体造形

以上の結果から、種々化学組成のゲル粒子を迅速かつ簡便に集積化し、階層構造を持つハイ

ドロゲル材料を接着過程で構築できることがわかった。本手法は、分子レベルからマクロスケールまでの階層的なドロゲルの設計を可能にするだけでなく、欠損したドロゲルを修復する手法としても有効であることがわかった。すなわち、「補修可能なドロゲル材料」を「立体造形」する新たな手法として今後の応用が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 11 件)

1. Masatoshi Kato, Taka-Aki Asoh*, Hiroshi Uyama “Electrophoretic fabrication of an active and selective wrinkle surface on hydrogels” Chem. Commun. 2019, 55, 4170-4173.
DOI: 10.1039/C9CC01307E. (査読有)
2. Zheng-Tian Xie, Taka-Aki Asoh*, Hiroshi Uyama* “Monolithic cellulose supported metal nanoparticles as green flow reactor with high catalytic efficiency” Carbohydrate Polymers 2019, 214, 195-203.
DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.03.036. (査読有)
3. Shunsuke Mizuno, Taka-Aki Asoh*, Yoshinori Takashima, Akira Harada, Hiroshi Uyama* “Cyclodextrin cross-linked polymer monolith for efficient removal of environmental pollutants by flow-through method” Polymer Degradation and Stability 2019, 160, 136-141.
DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.12.014. (査読有)
4. Zhaohang Yang, Taka-Aki Asoh*, Hiroshi Uyama* “Cationic functionalization of cellulose monoliths using a urea-choline based deep eutectic solvent and their applications” Polymer Degradation and Stability 2019, 160, 126-135.
DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.12.015. (査読有)
5. Chen Qian, Taka-Aki Asoh*, Hiroshi Uyama* “Sea cucumber mimicking bacterial cellulose composite hydrogel with ionic strength-sensitive mechanical adaptivity” Chem. Commun. 2018, 54, 11320-11323.
DOI: 10.1039/C8CC05779F. (査読有)
6. Qidong Wang, Taka-Aki Asoh*, Hiroshi Uyama* “Facile preparation of a novel transparent composite film based on bacterial cellulose and atactic polypropylene” Bull. Chem. Soc. Jpn. 2018, 91, 1537-1539.
DOI: 10.1246/bcsj.20180173. (査読有)
7. Qidong Wang, Taka-Aki Asoh*, Hiroshi Uyama* “Facile fabrication of flexible bacterial cellulose/silica composite aerogel for oil/water separation” Bull. Chem. Soc. Jpn. 2018, 91, 1138-1140.
DOI: 10.1246/bcsj.20180106. (査読有)
8. Qidong Wang, Taka-Aki Asoh, Hiroshi Uyama “Rapid uniaxial actuation of layered bacterial cellulose/ poly(*N*-isopropylacrylamide) composite hydrogel with high mechanical strength” RSC Adv. 2018, 8, 12608-12613.
DOI: 10.1039/C8RA01639A. (査読有)
9. 麻生隆彬*・宇山 浩*「バクテリアセルロースを基盤とする機能性ドロゲル」ケミカルエンジニアリング, 63(12), pp. 26-31 (2018)
<http://www.kako-sha.co.jp/volchem.html>(査読無)
10. 麻生隆彬*・宇山 浩*「バクテリアセルロースの階層構造を利用した高機能複合材料の開発」Cellulose Communications, 25 (3), pp.107-111 (2018)
<https://cellulose-society.jp/publications> (査読無)
11. 麻生隆彬*・宇山 浩「ドロゲルの接着による階層材料の立体造形」ネットワークポリマー, 39(3), pp.137-144 (2018)
<http://www.jtpia.jp/networkpolymer/>(査読有)

〔学会発表〕 (計 24 件)

1. 山本達也・麻生隆彬・宇山浩、マトリックス中でのナノ粒子形成によるドロゲル複合材料の作製、第 67 回高分子学会年次大会 (2018 年)
2. 東垣達也・麻生隆彬・宇山浩、バクテリアセルロースナノファイバーを導電性高分子で被覆した高強度ドロゲル電極の開発、第 67 回高分子学会年次大会 (2018 年)
3. 菅原章秀・麻生隆彬・高島義徳・原田明・宇山浩、セルロースファイバーとポリマーマトリックス間に超分子結合を有する複合材料、第 67 回高分子学会年次大会 (2018 年)
4. 東垣達也・麻生隆彬・宇山浩、バクテリアセルロースナノファイバーを導電性高分子で被覆した 高強度ドロゲル電極の開発、第 7 回 JACI/GSC シンポジウム (2018 年)
5. 山本達也・麻生隆彬・宇山浩、マトリックス中での粒子形成によるドロゲル複合材料の作製、第 7 回 JACI/GSC シンポジウム (2018 年)
6. 中村萌・麻生隆彬・東海林竜也・坪井泰之・宇山浩、導電性高分子材料とドロゲルの

- 電気泳動接着、第 56 回日本接着学会年次大会 (2018 年)
7. 麻生隆彬、接着制御を基盤とするヒドロゲル立体造形法の開発、第 64 回高分子研究発表会 (神戸) (招待講演) (2018 年)
 8. 中村萌・麻生隆彬・東海林竜也・坪井泰之・宇山浩、導電性高分子とイオン性ヒドロゲルの接着制御によるフォトサーマルアクチュエータの作製、第 64 回高分子研究発表会 (神戸) (2018 年)
 9. 東垣達也・麻生隆彬・宇山 浩、バクテリアセルロースナノファイバーを導電性ポリマーで被覆した高強度ヒドロゲル電極の開発、第 64 回高分子研究発表会 (神戸) (2018 年)
 10. 山本達也・麻生隆彬・宇山浩、マトリックス中での粒子形成による高強度ゲルの作製、第 64 回高分子研究発表会 (神戸) (2018 年)
 11. Taka-Aki Asoh, Hiroshi Uyama, Functional Hydrogels based on Bacterial Cellulose, The 2nd Workshop for Korea-Japan Young Scientists on Bio convergence Technology (招待講演) (2019 年)
 12. Taka-Aki Asoh, Fabrication of Functional Architectures by Hydrogel Adhesion, APSMR 2018 Annual Meeting (招待講演) (2018 年)
 13. 楊佳驥・麻生隆彬・宇山浩、バクテリアセルロースと親水性高分子からなる一軸膨潤複合ゲルの作成、セルロース学会第 25 回年次大会 (2018 年)
 14. 麻生隆彬・銭晨・東垣達也・宇山浩、バクテリアセルロースナノファイバーの表面修飾による剛性可変型ゲル材料の開発、セルロース学会第 25 回年次大会 (2018 年)
 15. Yiyang Wang, Taka-Aki Asoh, Hiroshi Uyama, Preparation and characterization of silica aerogel templated by cellulose monolith, セルロース学会第 25 回年次大会 (2018 年)
 16. 麻生隆彬・加藤雅俊・坪井泰之、座屈により発生するリンクル構造を用いたヒドロゲル接着制御法の開発、第 66 回高分子学会年次大会 (2017 年)
 17. 中村萌・坪井泰之・麻生隆彬、導電性ポリマー電極とヒドロゲルの電気泳動接着、第 66 回高分子学会年次大会 (2017 年)
 18. 加藤雅俊・坪井泰之・麻生隆彬、ゲル薄膜の膨潤に伴い形成するリンクル構造によるヒドロゲルの接着制御、第 66 回高分子学会年次大会 (2017 年)
 19. 加藤雅俊・麻生隆彬・宇山浩、ゲル薄膜の膨潤により形成されるリンクル構造制御 によるヒドロゲルの接着法の開発、第 66 回高分子討論会 (2017 年)
 20. 中村萌・麻生隆彬・東海林竜也・坪井泰之・宇山浩、導電性高分子薄膜と温度応答性高分子ゲルの接着によるフォトサーマルアクチュエータの作製、第 66 回高分子討論会 (2017 年)
 21. 菅原萌・高輪峻・麻生隆彬・高島義徳・原田明・宇山浩、超分子結合を利用したバクテリアセルロースの接着 と易解体、第 66 回高分子討論会 (2017 年)
 22. 麻生隆彬、階層ソフトマテリアルの構築に貢献するヒドロゲルの電気泳動接着、化学工学会第 49 回秋季大会 (招待講演) (2017 年)
 23. 加藤雅俊・麻生隆彬・坪井泰之・宇山浩、ゲル薄膜の膨潤を駆動力とした界面リンクル構造によるヒドロゲルの接着制御、第 63 回高分子研究発表会 (神戸) (2017 年)
 24. 中村萌・麻生隆彬・坪井泰之・宇山浩、導電性高分子ゲルとイオン性ヒドロゲルの接着制御、第 63 回高分子研究発表会 (神戸) (2017 年)

[図書] (計 1 件)

1. 麻生隆彬 (分担執筆)、刺激応答性高分子ハンドブック (宮田隆志監修)、NTS (2018)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者
なし

(2) 研究協力者
研究協力者氏名：加藤雅俊
ローマ字氏名：KATO, Masatoshi

研究協力者氏名：中村萌
ローマ字氏名：NAKAMURA, Megumi

研究協力者氏名：山本達也
ローマ字氏名：YAMAMOTO, Tatsuya

研究協力者氏名：高井 志帆
ローマ字氏名：TAKAI, Shiho

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。