

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 8 月 19 日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05061

研究課題名(和文) 太陽光での自律拍動を目指したゲルアクティブマターの構築と制御

研究課題名(英文) Development and control of gel active matter that autonomously oscillates under sunlight

研究代表者

成田 貴行 (Takayuki, Narita)

佐賀大学・理工学部・准教授

研究者番号：30423560

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：光-熱変換型の光応答性ゲルは、体積転移する収縮温度と膨潤温度に差(温度ヒステリシス)を持たせることで、光駆動型自律拍動ゲルへと発展できる。本研究では太陽光程度の光源下で自律拍動を行うハイドロゲルの調製を試みた。調製されたすべてのゲルにおいて疑似太陽光により速やかな温度上昇と収縮転移温度(36℃)への到達がみられ、それに伴うゲルの収縮が確認された。いくつかの特異な条件ではゲルの収縮とともにゲル温度は降下し、ゲルの再膨潤が確認された。さら小さな温度の再上昇が確認された。再膨潤後の昇温が収縮転移温度に到達しなかったためと考えられる。この結果は数値シミュレーションによって得られたものとほぼ一致した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

成果である「太陽光や排熱からエネルギーを取り出すアクティブマター」を構築したことは、光や熱エネルギーは、物質供給のできない閉じた系(物質のやり取りがなくても)でエネルギーのやり取りができるので、物質の供給手段がない・できない場所やイベントでの活用が期待できる。例えば、人間によって物質が供給できない極限空間や閉鎖空間(低温地域、工場の高温場所、宇宙空間、砂漠)や災害時の電源や供給燃料の供給が不可能なイベントで作動できる「エンジン」(動力を発生させる機関)を実現するための基礎技術を発展させるに至った。

研究成果の概要(英文)：Light-heat conversion type photoresponsive gels can autonomously oscillate by light irradiation. This is because the light-heat conversion ability of the shrunk gel is lower than normal. The temperature hysteresis of the volume transition (difference between contraction temperature and swelling temperature) is important for the gel beating. In this study, we attempted to prepare a hydrogel capable of autonomous pulsation under sunlight. We formed various gels and irradiated them with white light. In all the prepared gels, a rapid temperature rise, reaching the contraction transition temperature (36 °C), and a shrinkage of the gel were observed under an LED light. Some conditions shrink the gel and lowering the gel temperature, and then promoting re-swelling. These conditions then take the small re-raise in temperature. These re-shrinkage conditions were close to 20 °C as environmental temperature. This result was in good agreement with that obtained by the numerical simulation.

研究分野：コロイド界面化学

キーワード：自律振動 ハイドロゲル 光応答 光-熱変換

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 熱を感じて拍動する材料の創成: 当研究室では自律的に体積を振動させる粒子の調製に成功し、周期的に内包物を放出できることを報告した<sup>1)</sup>。周期的に内包物を放出できる担体は、能動的な投薬や体内時計を意識した新しい投薬法の開発に寄与できることが予想される。炎症部位は体温に対して温度が0~3℃高いので、ある温度以上で自律的に拍動するカプセルは、異常な体温を認識し、適切(周期的)に薬剤濃度をコントロールできる担体として有望である。

(2) 光を拍動に変える材料の創成: 温度応答性ゲルに顔料をコンポジットすることにより、光-熱変換型の光応答性ゲルを調製できる<sup>2)</sup>。当研究室ではこのゲルに温度ヒステリシスを組み入れることで定常光下で拍動する材料が調製できることを提案している<sup>3)</sup>。光駆動で拍動する材料は、全く新しいポンプやマイクロエンジン等に応用が期待される。

(3) 光を受けて自律スイングする材料の創成: 当研究室では定常光により体積を振動させる光駆動型自律振動材料を創造するために、温度応答性のゲルに顔料をコンポジットした光-熱変換型の光応答性ゲル<sup>3)</sup>を用いることを検討している。バイメタルからなるサーモスタット機構が位置を自律振動することにヒントを得て、転移温度の異なる光応答性ゲルを有する多層ゲルに光照射を行えば、定常光下において自律するシステムを構築できると着想した。

(4) 疑似太陽光を受けて自律スイングする材料の創成: 温度応答性ゲルである Poly N-isopropyl acrylamide (PNIPAM)ゲルに顔料をコンポジットすることで光-熱変換型の光応答性ゲルを作り出すことができる<sup>3)</sup>。当研究室では転移温度にヒステリシスをもつ場合、光照射下においてこのゲルが自律的な運動を行うことを予想している<sup>5)</sup>。温度ヒステリシスを有する光-熱変換型光応答性ゲルを調製し、このゲルが白色光下において特異な変形を示すことを確認している。

### 2. 研究の目的

(1) ある温度を境に体積を振動させる(拍動する)カプセルの調製と制御を目的としている。キトサンの飽和溶解濃度が環境温度に強く依存することを利用して、拍動の温度スイッチ性を付与することを目指した。

(2) 光を拍動に変える材料の創成の為、NIPAM-co-AAc ゲル中の解離状態を調整することで温度ヒステリシスの発現させることを目的とする。

(3) 定常光(レーザー照射)により体積を振動させる光駆動型自律振動材料を創造することを目的とする。

(4) 疑似太陽光を受けて自律スイングする材料の安定的な自律拍動に発展させるためにはゲル物性の制御を目的とする。

### 3. 研究の方法

(1) 調製したキトサン内包カプセルをいくつかの pH 溶液中で、温度を上昇させた際のカプセルの体積挙動を観察した。さらに、キトサンの純度および浸漬水溶液の環境がこの体積変化に与える影響について検討した。

(2) 温度応答性を持つ Poly N-isopropyl acrylamide (PNIPAM)に、解離性のモノマーである Acrylic acid (AAc)を添加すると、膨潤収縮比を増大させ、温度ヒステリシスの発現を目論んだ。またヒステリシスが確認できたゲルにはレーザー照射時にその面積変化挙動を確認することで、受光に伴う自励拍動の検証を行った。

(3) 転移温度の異なる光応答性ゲルからなる多層体の調製を行い、その受光時の挙動を実験及び数値シミュレーションにより検討した。

(4) ゲル内部の架橋密度がゲルの運動特性(収縮率、収縮速度等)に与える影響について検討した。

#### 4. 研究成果

(1) H 3.5 の溶液では拍動は確認できなかった。pH4.7 と 7.0 の水溶液では自律的な拍動が観察され、昇温とともに拍動周期は短くなった。キトサンは高温で溶媒へ早く溶解し、カプセル内の浸透圧の増加と膨張が速やかに行われる。結果、周期が短くなったと推察される。pH 4.0 におけるキトサン飽和水溶液を浸漬水溶液として用い、温度上昇 (28 → 40) をさせた際のカプセル写真と得られた面積の経時変化グラフを Fig. 1 に示す。28 度では見られない自律拍動が 40 度で昇温することで確認できた。つまり、浸漬水溶液の濃度を濃くすることで温度スイッチング性が向上した。キトサン飽和水溶液である浸漬溶液は、低温においてはカプセル内外の浸透圧差をなくすことで 28 度の拍動を抑制し、40 度で生じる浸透圧差が拍動を誘起させたと推察される。

(2) 一般に PNIPAM ゲルは蒸留水環境中 (pH=5.6) では約 33 で転移的に体積転移し、温度ヒステリシスは見られない。しかし、PNIPAM-co-AAc ゲルでは温度ヒステリシスが確認された (Fig. 2)。AAc の添加量の増加は、ヒステリシスの温度幅の増加と、収縮変化率の増加を促し、体積相転移を不可逆にした。AAc の添加は高分子中に AAc 由来のマイナス電荷を生み、このマイナス電荷と開始剤 APS 由来のプラス電荷がイオンコンプレックスを形成する状況を与える。再膨潤の為に、このコンプレックスを解消するために余分なエネルギーが必要であるため、ヒステリシスが観察されたと推察している。一方で、ヒステリシスを有するゲルにレーザー光を定期的に照射したところ平均周期  $T_{ave}=188s$ 、平均体積変化率  $V_{ave}=0.065$  を示す自律拍動を確認することができた (Fig. 3)。

(3) 一定出力のレーザーの受光に伴い、ゲルの末端部分の位置はスイングを繰り返した (Fig. 4)。その平均周期  $T$  は 10、20 及び 30 において、 $T_{10}=400 s/回$ 、 $T_{20}=480 s/回$ 、 $T_{30}=540 s/回$  であった。また、平均振幅  $A$  はそれぞれの温度で  $A_{10}=138 \mu m$ 、 $A_{20}=145 \mu m$ 、 $A_{30}=174 \mu m$  であり、環境温度と周期及び振幅は比例関係にあることが分かった (Fig. 5)。このゲルシステムでは、1層目のゲルが約 33、3層目ゲルが約 45 で収縮し、1層目に比べて3層目の収縮力が大きくなるように設計している。このため3層目のゲルの膨潤収縮に伴う変形力に加えて、1層目が膨潤時は同じ向きに、収縮時は逆向きに変形力が加わる。それゆえ永続的な自律振動が発現したと推察できる。系内の環境温度が低いと受光により温められたゲルの温度との温度差が大きくなり、放熱による降温が速やかに起こる。このため、振動の周期が短くなったと考えられる。

(4) NaOH 水溶液に浸漬させたゲルは浸漬前と比較して約 1.4 倍 (面積比) に大きくなった。また、粘弾性レオメーターによる測定の結果 NaOH 水溶液に浸漬させたゲルでは弾性力の低下が確認された。これはゲル内部の架橋鎖が NaOH 水溶液によって加水分解されたためと考えられる。また、このゲルに白色光を照射したところ、 $T_b:20$  において速やかな温度

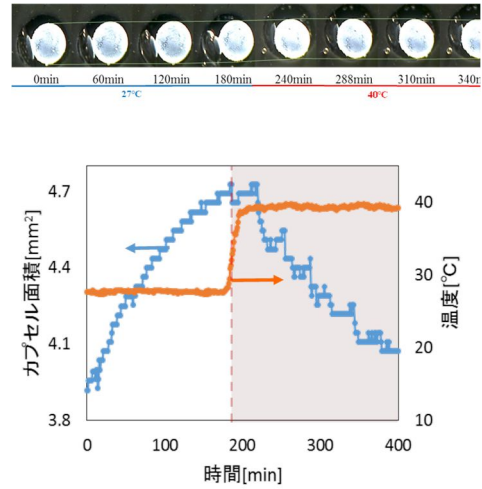


Fig. 1. Sequential images of the microcapsule (upper fig.) and time course of the capsule area (lower fig.) when the temperature was raised from 28 °C to 40 °C

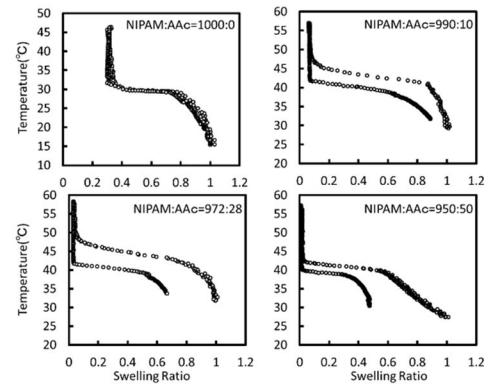


Fig. 2. Temperature-swelling ratio phase diagrams of various PNIPAM-co-AAc gels.

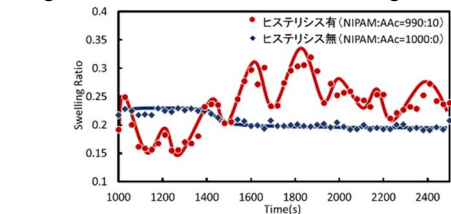


Fig. 3. Time courses of swelling area of hydrogels with temperature hysteresis (red curve) and without temperature hysteresis (blue), under laser irradiation.

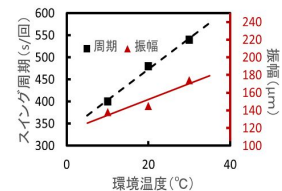
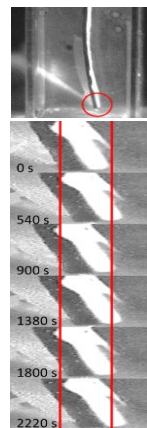


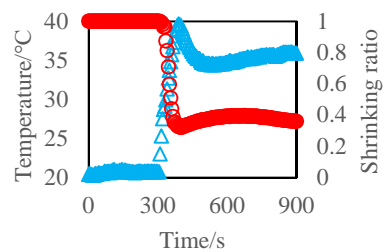
Fig.4. Swing behavior of the gel tip

Fig.5. Swing period and amplitude at the given temperature.

上昇と収縮転移温度(36 )への到達がみられ、それに伴うゲルの収縮が確認された(Fig.6)。ゲルの収縮とともにゲル温度は降下し、ゲルの再膨潤が確認されたが、再膨潤後の最大体積にはばらつきがあった。これらの条件ではその後、小さな温度の再上昇が確認されたが、 $T_b:20$  以外の条件では再収縮が確認されなかった。これは再膨潤後の昇温が収縮転移温度に到達しなかったためと考えられる。この結果は数値シミュレーションによって得られたものとはほぼ一致しており、環境温度  $T_b$  がゲルの拍動に対して与えた影響だと考えられる。

#### 参考文献

- 1) T. Narita, et al. *Chem. Commun.*, 2013, **49**(9), 919-92.
- 2) A. Suzuki, et al., *Nature*, 1990, 346, 345.
- 3) S. Nakamura, et al., *Polymer*, 2017, **116**, 534.



**Fig. 6.** Time courses of shrinking ratio (red) and the surface temperature (blue) of the prepared gel under LED light irradiation.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takayuki Narita, Katsuhiko Ariga, Toyoki Kunitake, and Yushi Oishi	4. 巻 35
2. 論文標題 Structural-Size Control of Domain from Nano to Micro: Logical Balancing between Attractive and Repulsive Interactions in Two Dimensions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 10383-10389
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.9b01627	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yudai Yamashita, Takayuki Narita, Yushi Oishi	4. 巻 69
2. 論文標題 Non-Equilibrium Phase-Separated State of (Palmitic Acid/Lignoceric Acid) Mixed Monolayer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Oleo Science	6. 最初と最後の頁 569-572
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5650/jos.ess20038	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 成田貴行・高崎夕希・本田貴浩・大石祐司	4. 巻 119(350)
2. 論文標題 pHおよび温度を感知して自律拍動する高分子カプセルの創製	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 電子情報通信学会技術研究報告	6. 最初と最後の頁 49-52
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takayuki Narita	4. 巻 4
2. 論文標題 Construction and control of gel active matter aiming at autonomous pulsation by sunlight	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Impact	6. 最初と最後の頁 18-19
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.21820/23987073.2020.4.18	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計23件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 豊川拓陽・大石祐司・成田貴行
2. 発表標題 拍動で自己推進する粒子の調製とその運動制御
3. 学会等名 令和2年度物理化学インターカレッジセミナー
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 豊川拓陽、大石祐司、成田貴行
2. 発表標題 自律拍動するカプセルを利用した自己推進粒子の調製
3. 学会等名 2020年 繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 久保田真矢、成田貴行、大石祐司
2. 発表標題 黒色顔料を含むPNIPAM-co-AAcハイドロゲルが示す光駆動型自律運動
3. 学会等名 2020年 繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高崎夕希、本田貴浩、大石祐司、成田貴行
2. 発表標題 温度感受型自律振動ポリマーカプセルの調製
3. 学会等名 2020年繊維学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 名 温度感受型自律振動ポリマーカプセルの調製 久保田真矢, 成田貴行, 大石祐司
2. 発表標題 顔料を含む温度応答性ゲルの光照射時の運動挙動
3. 学会等名 令和2年度 物理化学インターカレッジセミナー
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 豊川拓陽、大石祐司、成田貴行
2. 発表標題 カプセルの拍動を利用して自己推進する粒子の調製
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 久保田真矢、栗谷本昂希、大石祐司、成田貴行
2. 発表標題 黒色顔料を含むPNIPAM-co-AAcゲルの白色光下における体積挙動と温度変化
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 成田貴行
2. 発表標題 pHおよび温度を感知して自律拍動する高分子カプセルの創製
3. 学会等名 有機エレクトロニクス研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takuyo Toyokawa, Yushi Oishi, and Takayuki Narita
2. 発表標題 Self-propelling macro capsule driven by a pulsation
3. 学会等名 The 3rd Tri-U Saga-Daegu-Soochow University International Joint Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Momoka Yamanaka, Shunsuke Nakamura, Yushi Oishi, and Takayuki Narita
2. 発表標題 Development of photo-driven self-swing hydrogel system
3. 学会等名 The 3rd Tri-U Saga-Daegu-Soochow University International Joint Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Momoka Yamanaka, Shunsuke Nakamura, Yushi Oishi and Takayuki Narita
2. 発表標題 DEVELOPMENT AND CONTROL OF A LIGHT-DRIVEN SELF-SWING HYDROGEL SYSTEM
3. 学会等名 2019 Pusan-Gyeongnam/Kyushu-Seibu Joint Symposium on High Polymers(19th) and Fibers(17th) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masaya Kubota, Kouki Kuriyamoto, Yushi Oishi, and Takayuki Narita
2. 発表標題 Light-Induced Self-oscillation of PNIPAM-co-AAc Gel
3. 学会等名 The 3rd Tri-U Saga-Daegu-Soochow University International Joint Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 久保田真矢・栗谷本昂希・大石祐司・成田貴行
2. 発表標題 黒色顔料を含むPNIPAM-co-AAc ハイドロゲル が示す 光駆動型挙動
3. 学会等名 2019年度物理化学インターカレッジセミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masaya Kubota, Kouki Kuriyamoto, Yushi Oishi, and Takayuki Narita
2. 発表標題 Light-Induced Self-oscillation of PNIPAM-co-AAc Gels
3. 学会等名 The 9th Saga University-Liaoning University Joint Seminer (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 豊川拓陽・大石裕司・成田貴行
2. 発表標題 拍動を利用して自己推進するカプセル粒子の調製
3. 学会等名 2019年度物理化学インターカレッジセミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高崎夕希, 本田貴浩, 大石祐司, 成田貴行
2. 発表標題 キトサンの転移的溶解を利用したカプセル拍動の温度スイッチング
3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山中百華, 中村駿介, 大石祐司, 成田貴行
2. 発表標題 光駆動型自律振動ゲルシステムの構築と制御
3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 栗谷本昂希, 中村駿介, 大石祐司, 成田貴行
2. 発表標題 PNIPAM-co-AAc ゲルを用いた光駆動型自励拍動マテリアルの創製
3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Momoka Yamanaka, Shunsuke Nakamura, Yushi Oishi, and Takayuki Narita
2. 発表標題 Development of photo-driven self-swing hydrogel system
3. 学会等名 The 8th Saga University-Lioning University Joint Seminer (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Momoka Yamanaka, Shunsuke Nakamura, Yushi Oishi, and Takayuki Narita
2. 発表標題 Development of Light-driving self-swing hydrogel system
3. 学会等名 8th International Colloids Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高崎夕希, 本田貴浩, 大石祐司, 成田貴行
2. 発表標題 温度応答拍動カプセルの温度スイッチング制御の検討
3. 学会等名 第69回コロナイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 豊川拓陽, 大石祐司, 成田貴行
2. 発表標題 カプセルの拍動を利用して自己推進をする微粒子の調製
3. 学会等名 平成30 年度物理化学インターカレッジセミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuki Takazaki, Takahiro Honda, Yushi Oishi, Takayuki Narita
2. 発表標題 Preparation of Self-Oscillation Capsule Powered by Glucose
3. 学会等名 第1回環境, エネルギー科学グローバル教育プログラム (PPGA) 国際協働セミナー
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 中空コーラゲングル	発明者 2019	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-143860	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

<http://research.dl.saga-u.ac.jp/profile/ja.8a859181ed19e14a.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------