

令和 3 年 6 月 23 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05242

研究課題名(和文)有機-無機複合ネットワーク構造の精密制御によるNCゲル材料・機能の新展開 -

研究課題名(英文) Developments of nanocomposite gels and their functions by precision control of organic-inorganic network structure

研究代表者

原口 和敏 (HARAGUCHI, Kazutoshi)

日本大学・生産工学部・研究所教授

研究者番号：10373391

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)：ヒドロゲルの常識を打ち破ったナノコンポジット(NC)ゲルを基盤として、新機能創出及び新材料開発を推進した。その結果、有機(高分子)-無機(クレー)ネットワーク構造の特徴を生かして、NCゲルが親水性多孔質表面を有するセラミックや高分子基材に対して瞬間且つ強力な接着挙動を示すことを見出した。また、NCネットワークをテンプレートとして貴金属複合ナノ粒子を担持したNCゲルの合成に成功した。更に、クレー分散液のpH制御や微量高分子添加による粘度極大や異常粘度変化挙動を明らかにした他、水/ハロゲン化アルコール水溶液の詳細検討により、水より低粘度を示す水溶液を147年ぶりに発見した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子ヒドロゲルは、医療・医薬・電子・土木・農業など幅広い分野で用いられる水を主成分とする材料であり、ソフトでウェットな機能性材料として期待されている。我々は、無機粘土鉱物との複合により、弱くて脆いというヒドロゲルの常識を打ち破った新たなヒドロゲル(ナノコンポジット(NC)ゲル)を開発した。本研究では、その機能性を拡大し、また、新規なNCゲルを開発することに取り組んだ。また、水溶液の詳細検討により、水より低粘度を示す水溶液を147年ぶりに発見した。

研究成果の概要(英文)：We have studied on the new functions and development of new hydrogel materials based on the modification of organic (polymer)/inorganic (clay) network structure of nanocomposite (NC) gel. Consequently, we found instant and strong adhesive behavior of NC gels toward hydrophilic porous polymer or ceramic materials. Well-dispersed, non-aggregated spherical monometallic and bimetallic nanoparticles were strongly immobilized within the polymer-clay network of NC gels. Mixed aqueous solution of a specific polymer and clay exhibited a large viscosity maximum and gelation behavior. Also, clay aqueous solution with specific pH exhibited large and complex time-dependent viscosity changes in the static state after the cessation of stirring. Further, after no real progress has been achieved for over 147 years, we discovered new aqueous solutions that exhibit much lower viscosities than water and unique viscosity-composition curves.

研究分野：ナノコンポジット、高分子ヒドロゲル、医療材料

キーワード：ヒドロゲル ナノコンポジット ネットワーク構造 刺激応答性 力学物性 粘度 医療材料

### 1. 研究開始当初の背景

近年の技術発展により「高分子ヒドロゲル」は学術的にも実用的にも益々重要な研究領域となっている。特に、従来型ヒドロゲルの諸問題を一気に解決した「高靱性ヒドロゲル」が相次いで日本で開発されて以降、日本のゲル研究が世界を牽引してきた。しかし、近年、これらを基に中国や欧米で多くの研究が行われるようになり、日本でのゲル研究の一層の発展が望まれている。特に、新規性のみでなく、足腰のしっかりした（即ち、ネットワーク構造が明確に制御された）ゲル研究が強く望まれている。

申請者は有機-無機ナノコンポジット（NC）の概念をヒドロゲルに展開し、「分散強化機構」ではなく、新たな「有機-無機ネットワーク構造」構築による新材料創製を世界に先駆けて推進した。即ち、層状剥離粘土（クレイナノシート）を有機高分子に対する超多官能架橋剤として働かせることにより、従来のヒドロゲルの欠点を一挙に解決した「ナノコンポジット型ヒドロゲル（NCゲル）」を開発した。

NCゲルは高靱性ヒドロゲルの一つで、合成容易さ、安全性、高力学物性、多機能性から最も注目されるスーパーヒドロゲルである。NCゲルは、従来の化学架橋ゲルの持つ本質的課題（力学脆弱性、構造不均一性、低膨潤/収縮性）の全てを一挙に解決すると共に、多くの新たな機能を発現することに成功した。例えば、温度応答による収縮応力発現、環境応答型滑り摩擦、pH・温度両応答、表面マイクロパターン形成、二重架橋によるオートクレーブ処理耐性や高クレイ濃度による温度不感型ネットワークの構築、新たな多孔質材料など。また、UV法でのNCゲル合成、NCゲルミクロスフェア合成、貴金属ナノ粒子含有NCゲル合成なども達成した。

一方、NCゲルの概念を展開して新たな関連材料も創製した。例えば、疎水性高分子とクレイ三次元ネットワークからなる均一・透明で柔軟・タフな高クレイ含有NC材料（M-NC）、両親媒性共重合高分子による新刺激応答性MD-NCゲル、低温側で白濁するUCST型NCゲル、低蛋白吸着と基材密着性を併せ持つトリブロックコポリマー、クレイの還元能力と分散能を用いたクレイ/貴(卑)金属ナノ粒子複合体など。機能面でも、延伸による光学異方性の発現と制御、NCゲル表面での超疎水性発現、M-NCやMD-NCゲル上での幹細胞を含む多様な細胞の培養と温度応答剥離能などを明らかにした。

以上のように、従来の限界を打破し多くの機能性を発現して世界から注目されているNCゲルおよびその関連材料であるが、本質的な役割を担っている有機-無機ネットワークに関して、さらなる精密制御を行い、新たな高分子系や複合系に展開することにより、多彩な機能を有するヒドロゲル材料への展開および機能の最大化が期待されている。

### 2. 研究の目的

前述のように、NCゲル及びその関連材料の優れた物性・機能性は、その特異的な「有機-無機ネットワーク構造」及び「外部との相互作用」に基づいている。本研究では、有機(高分子)-無機(クレイ)ネットワークの精密構造制御により、新規ゲル材料および機能最大化を実現することを目的とする。具体的には、有機-無機ネットワークおよびクレイ-高分子（又は媒体）との相互作用を独自の手法で設計・制御して、従来の延長線上にない新奇な材料開発および機能発現を目指すことで、有機-無機複合ゲル研究分野の更なる深耕と学術的基盤の拡大を図る。

### 3. 研究の方法

以下の4項目について研究を進めた。

- (1) NCゲルの機能発現および機能最大化
- (2) 多成分系ネットワークの構築による新規NCゲルの開発
- (3) 無機成分との複合によるNC複合ゲルの拡張
- (4) 媒体/クレイ間相互作用の制御による物理化学分野への展開

具体的には、

(1)では、高力学物性、自己修復能、自発的膨潤/収縮に基づく新機能の発見、機構解明、および機能最大化。

(2)では、生体関連高分子および生体関連無機材料とクレイ及びNCゲルとの複合化による新規NCゲルの合成。

(3)では、高分子/クレイネットワークを相互侵入網目として追加導入したPVA複合ゲルの合成、およびNCゲルネットワークをテンプレートとした貴(卑)金属複合ナノ粒子の合成。

(4)では、クレイ水分散液や特定水溶液での粘度(レオロジー)に関する新たな特性の探索。

### 4. 研究成果

上述の背景・研究目的のもと、平成30～令和2年度において「有機-無機複合ネットワーク構造の精密制御によるNCゲル材料・機能の新展開」に関する研究を進めた。研究成果の内、特筆すべきものを以下に示す。

- (1) NCゲルの機能発現と機能最大化：

PNIPAやPDMAAを高分子成分とするNCゲルが、親水性無機多孔質(ポーラスセラミッ

ク) および親水性多孔質(高分子メンブレン)のいずれの表面に対しても、強力な瞬間接着挙動を示すことを見出した。特に、NCゲルはこれらの面に対して Cohesive Failure を示し、レンガやコンクリート板などがNCゲル小片により接合されること、更に、接着後、接着体をわずかに乾燥することにより特に強力な接着強度が得られることを明らかにした。また、PNIPA-NCゲルは温度応答性の可逆的接着挙動を示した。これらのNCゲルの瞬間強力接着特性の発現メカニズムについても考察し、論文にまとめて投稿し、掲載された。

医療分野での応用を検討し、NCゲルが脳内インプラントデバイスのインターフェイスとして機能する可能性を明らかにした。また、NCゲル上での角膜内皮細胞の培養と治療への応用可能性を見出した。

#### (2) 多成分系ネットワークの構築による新規NCゲルの開発:

ポリビニルアルコール(PVA)ヒドロゲルを対象として研究を行い、従来、PVA水溶液を繰り返し凍結解凍することによりPVAゲルが得られることが知られていたが、該PVAゲルはオートクレーブ(AC)処理(121℃)により水溶液に戻るという大きな欠点があった。本研究において、クレイナノシートおよびそれと相互作用する他の水溶性高分子を組み合わせた三成分系PVA複合ゲルでAC処理耐性が得られることを見出した。また、該PVA複合ゲルの力学物性および透明性の制御を行なった。

新規NCゲルの合成に関しては、混合法による特定親水性高分子(例:PEG)/クレイ分散液が低ポリマー濃度(0.2 wt%)においてゲル化すること、また、同様に、幾つかの生体関連高分子(例:アルギン酸、コンドロイチン硫酸 CNa)においても、0.1~0.3wt%の低ポリマー濃度において特異的なゲル化が生じることを見出した。

#### (3) 無機成分との複合によるNC複合ゲルの拡張:

ヒドロキシアパタイト(HAp:骨成分)をNCゲルネットワークへ導入することで、高強度・高弾性率を有するHAp複合NCゲルが得られることを見出した。

貴金属化合物(白金塩など)および卑金属化合物をNCゲルと接触させることで、クレイナノシートの還元作用または弱い還元剤の添加により、有機-無機ネットワーク中に貴(卑)金属ナノ粒子を担持したNCゲルが室温で得られることを明らかにした。また、その触媒活性について評価した。

#### (4) 媒体/クレイ間相互作用の制御による物理化学分野への展開:

水ハロゲン化アルコール水溶液の検討により、水より低い粘度を示す水溶液を147年ぶりに発見した。また、その発現機構について、密度や部分モル容積の変化を含めて考察し、水溶液の構造と粘度に関する新メカニズムを提唱した。

クレイ水分散液が特定pHで約1000~2000倍の粘度極大を示すことを見出した。また、該粘度極大分散液が(攪拌を止めた)静的状態において、複雑かつ大きな時間依存粘度変化を示すことを見出し、その機構を提唱した。

#### (5) その他:

NCゲルの合成と物性および構造解析や新機能に関するこれまでの成果をまとめ、総説および本(共著)の章を執筆した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 K. Haraguchi, S. Shimizu, S. Tanaka	4. 巻 34
2. 論文標題 Instant Strong Adhesive Behavior of Nanocomposite Gels toward Hydrophilic Porous Materials	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 8480-8488
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.8b01448	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 原口和敏	4. 巻 54
2. 論文標題 有機無機ハイブリッドの新展開：ナノコンポジットゲルの多彩な機能 - 強力な瞬間接着挙動 -	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 日本接着学会誌	6. 最初と最後の頁 277-285
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 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 D. Varade, K. Haraguchi	4. 巻 12
2. 論文標題 Nanocomposite Hydrogel as a Template for Synthesis of Mono and Bimetallic Nanoparticles	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 eXRESS Polymer Letters	6. 最初と最後の頁 996-1004
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3144/expresspolymlett.2018.86	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 該当する
1. 著者名 原口和敏	4. 巻 64
2. 論文標題 新しい機能性ナノコンポジットゲルの開発	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ケミカルエンジニアリング	6. 最初と最後の頁 8-16
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 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 Kazutoshi Haraguchi, Yuji Kimura	4. 巻 94
2. 論文標題 New Aqueous Solutions with Lower Viscosities than Water	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 1185-1191
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200396	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 Kazutoshi Haraguchi, Yuji Kimura, Shoichi Shimizu	4. 巻 14
2. 論文標題 Reversible generation of large retractive tensile forces in isometric chemo-mechanical actuators composed of nanocomposite hydrogels and aqueous NaCl solutions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 927-933
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7sm01935a	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22件 (うち招待講演 17件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 原口和敏
2. 発表標題 ネットワーク再構築による高分子ゲルの自己修復性とそのメカニズム
3. 学会等名 技術情報協会セミナー (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原口和敏
2. 発表標題 ABA型トリブロック共重合体の水中での会合挙動
3. 学会等名 高分子学会 第65回高分子研究発表会 [神戸]
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原口和敏
2. 発表標題 クレイナノシートへの自己組織化的グラフトによるゲルの強靱化と多様な機能の発現
3. 学会等名 高分子学会 19-1 精密ネットワークポリマー研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原口和敏
2. 発表標題 高分子の架橋反応・メカニズムと構造・特性の制御・評価技術
3. 学会等名 情報機構セミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原口和敏
2. 発表標題 高分子の架橋
3. 学会等名 接着学会「基本を深く学ぶ接着基礎講座」（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原口和敏、清水正一、田中智
2. 発表標題 ナノコンポジットゲルの機能 強力な瞬間接着挙動 -
3. 学会等名 高分子学会68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原口和敏
2. 発表標題 水でできたゴム：ナノコンポジット（NC）ゲルの創製と展開
3. 学会等名 日本ゴム協会関西支部 第41回「サタデーセミナー」（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原口和敏
2. 発表標題 粘土鉱物を用いたヒドロゲル物性革新と新機能の開拓
3. 学会等名 広島大学デジタルものづくり教育センター講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Haraguchi
2. 発表標題 Recent Progresses in the Syntheses and New Functions of Advanced Nanocomposite Gel
3. 学会等名 The 8th Global Conference on Materials Science and Engineering (CMSE 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Haraguchi
2. 発表標題 Recent progresses in new functions of advanced nanocomposite gel
3. 学会等名 The 9th International Conference on Advanced Fibers and Polymer Materials (ICAFPM2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Haraguchi
2. 発表標題 Recent studies on the synthesis and functions of advanced nanocomposite gel
3. 学会等名 Polymer Science and Composite Materials Conference 2020 (Polymer Connect 2020) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 原口和敏
2. 発表標題 有機-無機ソフトハイブリッド材料：開発と未来への展望
3. 学会等名 第37回無機高分子シンポジウム(高分子学会)(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 原口和敏
2. 発表標題 革新的物性を有するナノコンポジット(NC)ゲル - NCゲルの合成と評価 -
3. 学会等名 県立川越工業高等学校サイエンス講座(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 原口和敏、木村悠二、清水正一
2. 発表標題 刺激応答性ナノコンポジットゲルの塩濃度変化による可逆的応力発現
3. 学会等名 第67回高分子討論会(高分子学会)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 原口和敏
2. 発表標題 高分子の架橋反応と評価および物性制御技術
3. 学会等名 R & D支援センターセミナー（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Haraguchi, Y. Kimura, S. Shimizu
2. 発表標題 Reversible generation of large retractive tensile forces in isometric chemo-mechanical actuators composed of nanocomposite hydrogels and aqueous NaCl solutions
3. 学会等名 Smart Materials and Surface Conference and Exhibition (SMS-2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Haraguchi
2. 発表標題 Nanocomposite Gels by Initiator-Free Photo-polymerization: Role of Plasma-Treated Clay in the Synthesis and Network Formation
3. 学会等名 APA International Conference on Advances in Polymer Science & Technology (APA2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Haraguchi
2. 発表標題 Recent studies on the synthesis and new functions of nanocomposite gel: Initiator-free photosynthesis, Clay-silica-PNIPAA ternary system, Large retractive tensile force generation, and Instant strong adhesion behavior
3. 学会等名 The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 原口和敏、高田哲夫、原口亮介
2. 発表標題 開始剤フリー光重合によるナノコンポジットゲルの合成およびネットワーク形成機構
3. 学会等名 第30回 高分子ゲル研究討論会（高分子学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Haraguchi
2. 発表標題 Recent Developments on the New Functions of Advanced Nanocomposite Gels
3. 学会等名 2019 Meeting of Research Group for Development and Modification of Clay Materials (RGCM) in VISTEC（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原口和敏
2. 発表標題 機能性ナノコンポジットゲルの創製と最近の展開
3. 学会等名 スーパーコンポジット研究会 第10回討論会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原口和敏
2. 発表標題 高分子の架橋反応と評価および物性制御技術
3. 学会等名 R&D支援センターセミナー（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計5件

1. 著者名 原口和敏（分担執筆）	4. 発行年 2020年
2. 出版社 東京化学同人	5. 総ページ数 496
3. 書名 基礎高分子科学 第2版（高分子学会編）	

1. 著者名 原口和敏（分担執筆）	4. 発行年 2020年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 446
3. 書名 自己修復材料、自己組織化、形状記憶材料の開発と応用事例	

1. 著者名 原口和敏（分担執筆）	4. 発行年 2018年
2. 出版社 (株)エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 864
3. 書名 刺激応答性高分子ハンドブック	

1. 著者名 原口和敏（分担執筆）	4. 発行年 2021年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 500
3. 書名 重合開始剤, 硬化剤, 架橋剤の選び方、使い方とその事例	

1. 著者名 原口和敏 (分担執筆)	4. 発行年 2021年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 270
3. 書名 刺激応答性高分子の開発動向	

〔産業財産権〕

〔その他〕

教員プロフィール (原口和敏) <a href="http://www.ic.cit.nihon-u.ac.jp/staff_professor09.php">www.ic.cit.nihon-u.ac.jp/staff_professor09.php</a>
---

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
研究 分 担 者	木村 悠二  (KIMURA Yuji)  (40717451)	日本大学・生産工学部・講師    (32665)	

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
---------	---------