

令和 3 年 5 月 19 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05252

研究課題名(和文)無機ナノチューブ分子秩序の刺激応答に立脚した環境応答性機能素材の創製

研究課題名(英文)Creation of environment-responsive material based on stimuli-responsiveness of molecular order of inorganic nanotube

研究代表者

敷中 一洋 (Shikinaka, Kazuhiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：00507189

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)：本研究では、ナノチューブ状円筒状無機高分子イモゴライトによる秩序構造を含有したゲル(イモゴライトゲル)を元とする多元刺激応答性素材の開発を目的とした。
研究成果として、第一に熱や交流電場の印加によるイモゴライトゲルの粘度・複屈折の変化を確認し、多元刺激応答性素材としての用途可能性を見出した。第二に平行平板内で配向構造を持つイモゴライトゲルを作成した。第三にイモゴライトの交流電場による複屈折変化がイモゴライトのゲル化・配向構造化により高速化することを見出し、液晶素材としての用途可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

得られた研究成果はイモゴライトなどのナノチューブを元とした刺激応答性素材の開発に向けた基礎的知見となると考えられる。研究成果に関連した論文・図書の出版や特許出願を実施しており、今後液晶セルとしての部材化技術の最適化に向けた取り組みなどを通じ、本研究で発見した現象の用途展開に向けた開発が発展していくと期待される。しいては環境や使用状況を学習し、形状・機能を変化する材料が創出でき、新規材料科学分野の創製や産業革新に資すると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, I aimed a creation of multi stimuli-responsive materials based on gel with ordered structure consisting of imogolite nanotube (later denoted imogolite gel). Firstly, change in viscosity and birefringence of imogolite gel were confirmed by application of heat and electric field that encourages an utilization of imogolite gel as multi stimuli-responsive material. Secondly, I prepared imogolite gel with oriented structure in narrow spacer. Finally, I found that gelation and oriented structuring of the imogolite nanotubes induced rapid changes in the birefringence of their gels.

研究分野：高分子科学

キーワード：ナノチューブ 刺激応答素材 ゲル

1. 研究開始当初の背景

本研究の学術的背景として、科研費若手研究(B) (H26～H28; 課題番号 26870179) の支援の元に応募者がおこなった「ナノチューブ状粘土鉱物イモゴライト (IG; 図 1) の水素結合性架橋による衝撃に応じ可逆的かつ高速に固 / 液転移 (チクソトロピー) を示すゲル (IG ゲル) の開発」がある (K. Shikinaka et al., *Small*, 2014, 10, 1813 etc.)。IG ゲルのチクソトロピー挙動 (相転移速度・粘弾性) は架橋点となるジカルボン酸 (DA) の化学構造に伴う分子間水素結合形成能に依存する (K. Shikinaka et al., *RSC Adv.*, 2016, 6, 52950)。よって IG や DA の特性により多様な構造・機能を付与できる。例えば、IG ゲルの高速な固 / 液転移と IG 分子の剛直性による流動配向性を利用し、センチメートルオーダーで欠陥の無い配向ネマティック構造を持つ IG ゲルが得られる (K. Shikinaka et al., *Polym. J.*, 2016, 48, 589.)。更に IG 表面アルミノール基のらせん配列 (*Makromol. Chem.*, 1985, 186, 2623.) を利用し、DA 分子への不斉炭素導入により IG のらせんと DA のキラリティーに従ったミリオーダーで欠陥の無い巨視的らせん秩序を発現させた (図 2: K. Shikinaka et al., *Langmuir*; 2016, 32, 3665.)。本成果は、ゲル中の IG ナノチューブが集団で協同運動することを意味し、その協同運動の制御により従来にはない力学的 / 電氣的刺激に高速に応答する液晶材料が創製できる。本材料は環境変化 (例: 流動刺激) による学習を通じた構造 / 応答最適化も見込める。

以上の背景を元に新規材料化学の創製に与するための本課題の「問い」として IG の分子秩序や刺激応答性に立脚した環境変化へ動的に応答する高付加価値素材の実現可能性を考えた。例えば、環境変化を通じ秩序構造化された IG の刺激 (例: 電気) 応答制御が成されれば、高速応答液晶などへの応用が可能となる。更に環境や使用状況を学習し、形状・機能を変化する材料が得られる。具体的には、複数の環境要因 (力学刺激・電気信号) を検出・判断し、self-tuning しながら機能する高付加価値素材が創出でき産業革新に資する。同時に、異方性ナノ粒子階層化機構と秩序構造の外部信号応答性およびその制御機構が解明され、新規材料科学分野をもたらす。

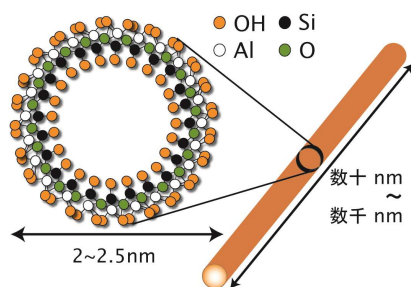


図 1: IG の構造模式図

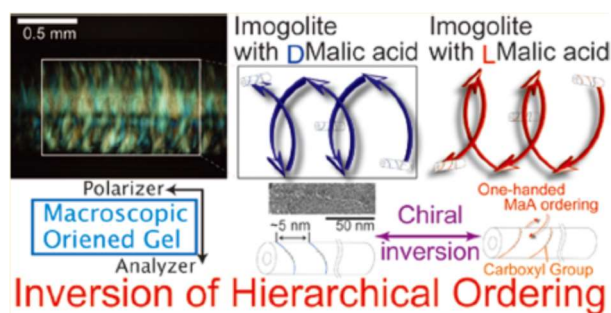


図 2: 円筒キャピラリーにおける IG 巨視的らせん秩序

2. 研究の目的

本研究では、秩序構造を持つ IG ゲルを元とした多元刺激応答性素材の開発を目的とする。例えば応募者がこれまでに開発したらせん秩序を例とした秩序構造を持つ IG ゲルは既存の液晶素材に比して高速な電場応答を示すと期待される。目的達成に向けた研究として以下を計画する。

- (1) IG ゲルの振とう・ずり以外の外部刺激に対する応答性を評価する
- (2) 秩序構造を持つ IG ゲルを平行平板間で作成する
- (3) IG ゲルの液晶素材としての機能 (電場応答性) を評価する。

3. 研究の方法

(1)に関し熱・電場による IG ゲルの物性制御の可能性を見出すために、IG ゲルの熱・電気刺激に対する粘弾性応答性を評価する。これまでの検討でずり刺激に応じた粘弾性変化 (図 3) が確認されており、ここでは貯蔵弾性率 (G') において 10^4 Pa (パスカル) オーダーの変化に伴い相転移 (固 / 液転移) が起こる。これはずり刺激によるゲル内部の IG ナノチューブ集合体の崩壊 / 再集合に起因することがわかっている。つまり本結果からずり以外での外部刺激による IG ナノチューブ集合体の構造変化を起こせば、同様の粘弾性変化 + 相転移を示すと期待される。例えばゲル内部で IG ナノチューブは水素結合を介し架橋されているため、熱刺激による分子運動変化により集合体の崩壊 / 再集合が引き起こせると考えられる。加えて IG 分散液は電場の印加 / 除去を通じた IG ナノチューブの集合 / 分散により粘性変化を示す (K. Shikinaka et al., *Colloids Surf. A*, 2014, 459, 1.) ため、ゲル内部でも電場による IG ナノチューブの分散制御が可能と考えられる。本考察から熱・電場によってもずり刺激同様の物性変化 (粘弾性変化 and/or 相転移) が引き起こせると期待される。以上を受け本検討では熱・電場などの外部信号に対する粘

弾性変化 / 相転移としての出力応答を評価する。IG ゲルの粘弾性は DA の構造により制御が可能であるため、「DA の構造 = IG ゲルの粘弾性 (粘度) / 相状態」と「温度・電場強度」の相関を評価する。以上の検討を通じ IG ゲルの電場応答性の評価と熱による物性制御可能性を検討するとともに多元的な環境変化に応答し構造・機能が最適化する高付加価値素材としての IG ゲルの利用可能性を示す。

更に(2)に関し平行平板内における秩序構造を持つ IG ゲル作成を試みる。具体的には既報の配向ネマティックを達成した実験系を参考に平行平板の厚み・IG ゲルの粘弾性・ずり (シェアストレス) 印加方法それぞれを最適化することで平行平板内における IG ナノチューブのらせん秩序化を試行し、液晶性評価試験に用いる試料セルを作成する。また IG 未架橋水分散液やらせん秩序を持たない IG ゲルについても比較対象として試料セルを作成する。

その後、(3)に関し平行平板内における IG ゲルの電場応答性 (試料セルの透過度・光学組織変化) を評価する。IG ナノチューブの作るミリオーダーで欠陥の無いらせん秩序はキャピラリーチューブ内で平均 $4.6 \mu\text{m}$ (DA 分子 = リンゴ酸) のコレステリックピッチバンドを示す。よってこれ以下の厚みを持つ平面空間内への当該 IG ゲルの充填によりねじれ配向が解消し、ねじれ弾性と基盤の配向規制力のバランスによりらせん秩序における自発分極がセルに対して垂直にそろおうと期待される。つまり特定の向きにのみ分極のダイレクタがそろった配列が許されるようになり、表面安定化強誘電性液晶としての性質を示すと見込まれる (図 4)。このような性質を持つ液晶素材は一般に用いられるツイストネマティック液晶などに比して高速な電場応答性が期待される。更に本系では基板表面処理を必要とせず流動刺激という単純な処理のみで表面安定化強誘電性液晶が達成できると予想される。本課題では DA 分子の構造・ゲルの溶媒などを系統的に変化させ電場応答性との相関を評価する。

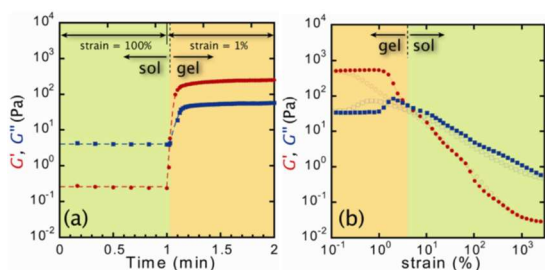


図 3: IG ゲル (DA = マレイン酸) のずり刺激に対する粘弾性挙動。(a): 急激な歪変化に対する粘弾性挙動。0 ~ 1 分においては 100%のひずみが加わっているためゲルが液化している (貯蔵弾性率 $G' <$ 損失弾性率 G'') がひずみ減少に伴い 6 秒間でゲルが固化する ($G' >$ G'')。 (b): 緩やかな歪変化に対する粘弾性挙動。ひずみ 7%程度を境に固 / 液転移 = G' と G'' の反転が起こる。ここにおいて 10^1 Pa オーダーでの G 減少が相転移に寄与している。

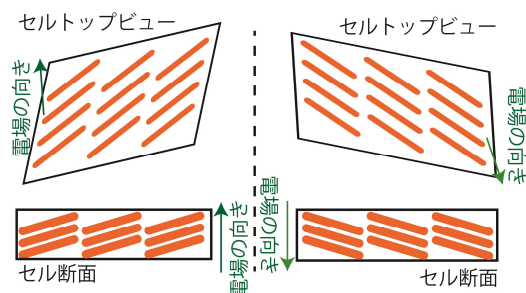


図 4: キラルを持つ DA による IG ゲル内部の IG 秩序構造が平板セル内で作ると予想される表面安定化強誘電性液晶。らせん秩序のピッチ以下の厚みで秩序構造を作るとらせん秩序が歪み、IG の二つの方向に規制された安定配向が生じると考えられる。これが図左右に示すように電場の向きに従い切り替わることで高速な分子応答を引き起こすと期待される。

4. 研究成果

2018 年度は、(1)に関連し熱・電場による IG ゲルの物性制御の可能性を見出すことを目的に、IG ゲルの熱刺激に対する粘弾性変化を評価した。具体的に、IG ナノチューブと DA (例: マレイン酸・リンゴ酸) から成るハイドロゲルについて、粘度計を用いて熱印加に応じた粘弾性変化を測定した。結果として常温において固体状態を保つ高い粘性率を示した IG ゲルについて、目視で液化する $60 \text{ }^\circ\text{C}$ における粘性率の大幅な減少を確認した。この成果は IG ゲルの力学刺激以外の熱による物性制御の可能性を示唆すると共に、多元的な環境変化に応答し構造・機能が最適化する高付加価値素材としての IG ゲルの利用可能性を示す。これに加えて、(2)に関連し平行平板内における IG ゲルの作成およびずり印加に応じた IG ナノチューブの流動による配向 (図 5) を達成した。更に 2019 年度以降の実験検討に向けた IG ナノチューブラせん秩序へ電場を印加するための顕微鏡システム・ファンクションジェネレーターなどの実験設備をセットアップした。

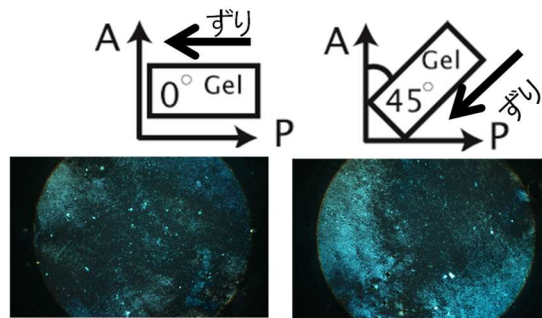


図 5:30 μm スペースを持つ平行平板内で作成された IG ゲル (DA = リンゴ酸) の偏光顕微鏡写真。検光子 (Analyzer: A) と偏光子 (Polarizer: P) に対して 45° の視野変化で像の明暗が反転しており、IG の配向が確認される。

2019 年度は(3)に関連して平行平板内における IG ゲルの電場応答性を評価した。具体的には IG ナノチューブとマレイン酸から成る IG ゲルについて交流電場印加による複屈折変化を確認した(図 6)。複屈折変化は IG ナノチューブの電場 ON-OFF に応じた凝集-分散 (K. Shikinaka et al., *Colloids Surf. A*, 2014, 459, 1.) に起因する現象と考えられる。複屈折変化に要する時間 (電場印加後に複屈折がプラトーに達するための時間) は IG 水分散液に比べ高速化した (IG 水分散液: 85 秒・IG ゲル: 17 秒)。架橋により IG ナノチューブ単体に比べ凝集-分散の際のけん引-反発力が増したため応答が高速化したと予測される (図 7)。また電場応答は IG ゲルを封入する平行平板の厚み増加に伴い遅くなった。微小空間への IG ゲルの封入がその電場応答を高速化することが示唆される。

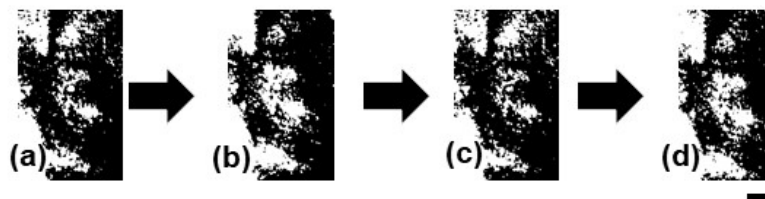


図 6:IG ゲル (DA = マレイン酸) における交流電場による複屈折変化。(a)未印加(b)印加後 1 分(c)電場停止後 1 分(d)電場再印加後 1 分の偏光顕微鏡写真。スケールバーは 200 μm 。

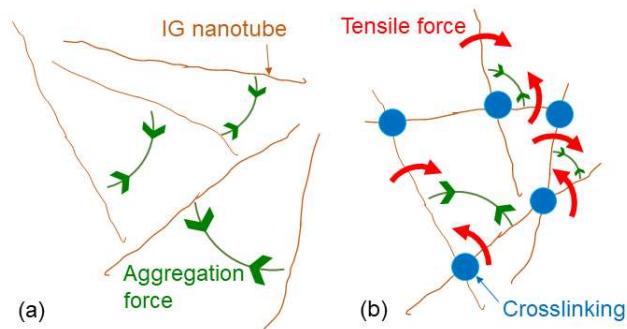


図 7: 予想される IG ナノチューブのゲル化に依る電場応答高速化機構。(a)IG 単体(b)IG ゲルにおける電場印加に依る IG 凝集過程の予測図

2020 年度は(3)に関連してらせん秩序を有する IG 構造体の電場応答性を評価した。具体的には IG ナノチューブを架橋する DA をマレイン酸から不斉炭素を持つリンゴ酸にし、電場応答性との相関を評価した。キャピラリー内において、リンゴ酸による架橋を通じ IG ゲルはミリオオーダーで欠陥の無いらせん秩序を形成する。このらせん秩序のコレステリックピッチバンドのサイズ以下 (数マイクロメートル) の厚みを持つ空間内への IG ゲルの充填によりねじれ配向が解消し、自発分極が空間に対して垂直にそろうと期待される。これは、表面安定化強誘電性液晶と

しての性質を示すと見込まれる。このような性質を持つ液晶素材は一般に用いられる液晶などに比して高速な電場応答性が期待される。実際にマレイン酸からリンゴ酸への DA 変更により IG ゲルの電場応答の高速化が確認された (電場除去後に複屈折がプラトーに達するための時間、IG+マレイン酸ゲル：32 秒・IG+リンゴ酸ゲル：23 秒)。また IG+リンゴ酸ゲルの配向 (図 5) による電場応答の高速化も確認された (電場除去後に複屈折がプラトーに達するための時間、未配向 IG+リンゴ酸ゲル：23 秒・配向 IG+リンゴ酸ゲル：8 秒)。らせん秩序を持つ IG+リンゴ酸ゲルの配向が IG ナノチューブ分子応答の高速化を引き起こしたと推察される。加えてゲルの溶媒を水からイオン液体へ変化させても IG ゲルの電場応答の高速化 (電場印加後に複屈折がプラトーに達するための時間：6.0 秒) が確認された (図 8)。イオン液体の高いイオン伝導性が複屈折変化の高速化を引き起こしたと考えられる。

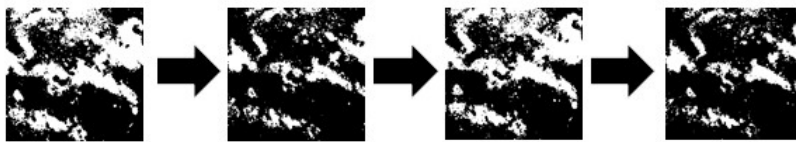


図 8:イオン液体を溶媒とした IG ゲル (DA = リンゴ酸) における交流電場による複屈折変化。(a)未印加(b)印加後 10 秒(c)電場停止後 1 分(d)電場再印加後 1 分の偏光顕微鏡写真。スケールバーは 200 μm 。

以上のように IG ナノチューブによる構造体 (IG ゲル) の熱や電場などの環境に応答した機能 (粘度・複屈折) 変化 = 多元刺激応答性を確認した。特に IG ナノチューブの電場に応じた複屈折変化は IG ナノチューブの架橋 (ゲル化) により高速化できた。分散溶媒の最適化や IG ゲルの構造秩序化による更なる電場応答の高速化も達成できた。得られた知見は IG を例としたナノチューブを元とした刺激応答性素材の開発に向けた基礎的知見となると考えられる。得られた研究成果は 5 項にもある通り、各種国際論文や図書として出版された (例：K. Shikinaka et al., *RSC Adv.*, **2020**, *10*, 9579; *Chem. Lett.*, **2021**, *50*, 217) ことから、国内外におけるインパクトがあると言える。加えて複屈折応答における研究成果は本研究期間内に特許出願しており、技術の知財化についても取り組んだ。今後液晶セルとしての部材化技術の最適化や IG 生産技術のコストダウンに向けた取り組みなどにより、本研究で発見した現象の用途展開に向けた開発が発展していくと期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shikinaka Kazuhiro	4. 巻 10
2. 論文標題 Accelerating the electrical response of solvent-dispersed imogolite nanotubes through structural organisation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 9579 ~ 9581
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ra01092h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Shikinaka Kazuhiro	4. 巻 76
2. 論文標題 Stimuli-Responsive Colloidal Assembly Consisting of Imogolite, Inorganic Nanotube	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Fiber Science and Technology	6. 最初と最後の頁 1 ~ 22
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2115/fiberst.2020-0004	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 Kazuhiro Shikinaka, Wei Qiu, Neisei Hayashi, Yosuke Mizuno, and Kentaro Nakamura	4. 巻 23
2. 論文標題 ULTRASONIC VELOCITY MEASUREMENT IN IMOGOLITE-BASED COLLOIDAL SOLUTION AND THIXOTROPIC HYDROGEL	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Clay Science	6. 最初と最後の頁 15-18
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11362/jcssjclayscience.23.1_15	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 敷中 一洋	4. 巻 75
2. 論文標題 細胞骨格構造に倣った剛直円筒状無機高分子による機能材料の創製	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 高分子論文集	6. 最初と最後の頁 387-395
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1295/koron.2018-0004	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 Shikinaka Kazuhiro, Koike Honami, Tominaga Yoichi	4. 巻 50
2. 論文標題 Phase Behavior, Ionic Conductivity, and Current-Voltage Response of Imogolite Gel Swelled in Ionic Liquid	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 217 ~ 219
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200711	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4件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Shikinaka Kazuhiro
2. 発表標題 Stimuli-responsive colloidal assembly consisting of imogolite, cylindrical clay
3. 学会等名 EUROCLAY2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年 ~ 2020年

1. 発表者名 敷中 一洋
2. 発表標題 円筒状無機高分子イモゴライトによるコロイドの電場応答性
3. 学会等名 第38 回無機高分子研究討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shikinaka Kazuhiro, Tominaga Yoichi
2. 発表標題 Thixotropic Gel Electrolyte Consisting of Imogolite and Ionic Liquid
3. 学会等名 第 1 回4Dマテリアル・システムに関する国際会議 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 敷中 一洋
2. 発表標題 円筒状無機高分子「イモゴライト」分散液における電場応答挙動
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 敷中 一洋	4. 発行年 2018年
2. 出版社 NTS	5. 総ページ数 806
3. 書名 刺激応答性高分子ハンドブック	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 液晶セル	発明者 敷中一洋	権利者 産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、2019-005355	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

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