

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420730

研究課題名(和文) 導電体ネットワークを内包した刺激応答性ハイドロゲルの構築とその応用に関する研究

研究課題名(英文) Preparation of stimuli-responsive hydrogel containing conductive network and its application

研究代表者

手塚 美彦 (Tezuka, Yoshihiko)

徳島大学・ソシオテクノサイエンス研究部・講師

研究者番号：80236976

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：ITO透明電極上にポリビニルアルコール(PVA)水溶液をスピンコートし、即座に凍結乾燥することにより、ITO電極を多孔質なPVA薄膜でコートした。この電極上にポリチオフェン誘導体などの導電性ポリマーを電析出させることにより、親水性ポリマーと導電性ポリマーとの複合膜を作製した。複合膜の均一性はPVAの親水性に大きく依存し、高けん化度のPVAフィルムでは不均一であったのに対し、低けん化度のPVAフィルムでは均一な複合膜が得られた。同様の手法を用いて両親媒性ポリマーまたはハイドロゲルと導電性ポリマーとの複合膜を作製した。電子供与性基をもつポリチオフェン誘導体はPBS中で電極活性を示した。

研究成果の概要(英文)：Composite films of polyvinyl alcohol (PVA) and conducting polymers were prepared by their electrodeposition on PVA-coated electrodes. Aqueous solution of PVA was spin-coated on ITO electrodes and then freeze-dried immediately to form macroporous PVA films. Conducting polymers such as polythiophene derivatives were electrodeposited on the PVA-coated ITO electrodes to form hydrophilic/conducting polymer composites. The homogeneity of the composite films was highly dependent on the degree of hydrophilicity of PVA; PVA with a high degree of saponification caused partial and inhomogeneous deposition of conducting polymers, while PVA with a relatively low degree of saponification yielded homogeneous composites. Composite films of amphiphilic polymers or hydrogels and conducting polymers were also prepared in the same manner. Polythiophene derivatives having electron-donating substituents were electroactive in PBS.

研究分野：機能性高分子

キーワード：ハイドロゲル 導電性高分子 電解重合 ポリチオフェン ポリビニルアルコール

### 1. 研究開始当初の背景

研究開始当初、再生医療が世界的な注目を集めており、我が国においても再生医療を次世代の日本を支える基幹産業と位置づけていた。そのためには、細胞培養や細胞マニピュレーションなど細胞工学の基盤を支える材料の開発が不可欠である。そこで本研究では細胞培養や細胞マニピュレーションに応用できる新素材の開発を目的として、導電性ポリマーと刺激応答性ハイドロゲルのハイブリッド化による導電体ネットワーク内包刺激応答性ハイドロゲルを構築することを着想した。この着想に至ったきっかけは、申請者らが新規に合成した温度応答性ハイドロゲルが形成するマクロポラス構造を発見したことである。側鎖に二種類の官能基を有するポリデヒドロアラニンは室温付近に相転移温度をもち、これを架橋したハイドロゲルは高温では疎水性となり収縮する。この疎水状態のハイドロゲルを凍結乾燥して電子顕微鏡観察したところ、他のハイドロゲルには見られない1 μm オーダーの網目構造が観察された。この網目構造の空隙はハイドロゲルの収縮過程において水をゲル内部から外に排出するチャンネルとして作用し、すばやい体積収縮を可能とする。このチャンネルを通じて導電性ポリマーを電極側からゲル内部に電解重合させることができれば、ハイドロゲル全体に導電性ポリマーのネットワークが構築された構造体を作製することが可能となる。このような構造体はハイドロゲルを筋肉、導電体ポリマーを神経とみなせば、ヒドラやイソギンチャクのような散在神経系の生物と類似した構造を人工的に造り上げたと考えることができ、細胞のような柔らかく壊れやすいものを操作するソフトアクチュエータとして応用できるのではないかと考えた。

### 2. 研究の目的

本研究では、(1)導電体ネットワークを内包した刺激応答性ハイドロゲル作製するための実験条件の確立、(2)周囲温度や電極電位などの外部刺激に対する応答性の評価、(3)微細可工によるハイドロゲルデバイス作製を目的とした。

### 3. 研究の方法

初めに、親水性ポリマーであるポリビニルアルコール(PVA)と代表的導電性ポリマーであるポリチオフェン(PT)との複合体フィルムを作製した。先に述べた複合体の構造を実現するためには、PVA フィルム内に PT が単純に分散しているのではなく、フィルム内の PT がすべて基板電極と電気的に接触している必要がある。このため、凍結乾燥により PVA フィルムを多孔質化し、その中に PT を電解重合により成長させる手法(図 1)を検討した。

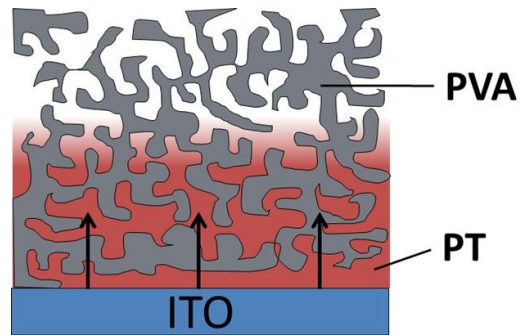


図 1. 多孔質 PVA フィルム内部への PT の電解析出

ケン化度の異なる二種類の PVA(高ケン化度:98%,低ケン化度:86~90%)を用いた。それぞれをイオン交換水中で 60 に加熱しながら攪拌し、濃度 15 wt% の PVA 水溶液を作製した。これらの溶液を ITO ガラス上にスピンコートし、即座に窒素を封入した試験管中で -50 に冷却した。これを、-5, 200 Pa の条件下で凍結乾燥した。このようにして作製した PVA コート ITO ガラスを作用電極として、チオフェン 0.25 mol/L, (Bu)<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0.1 mol/L を含むアセトニトリル中で 2.0 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) の電位を一定時間印加することで PT を電解析出させた。

同様の手法を用いて、両親媒性デヒドロアラニンポリマー及びそのハイドロゲルとポリチオフェン誘導体との複合体フィルムを作製した。電解重合溶液には、モノマーとして 3-メトキシチオフェン 35 mmol/L と 3-チオフェンエタノール 70 mmol/L, 電解質として過塩素酸ナトリウム(NaClO<sub>4</sub>) 0.1 mol/L, 溶媒に水とアセトニトリルを 3:1 の割合で混合したものを用いた。3-メトキシチオフェンと 3-チオフェンエタノールの電解共重合は、2.4 V (vs. SCE) の電位を 40 秒間印加して行った。

ITO ガラス基板上に 2.0 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) でポリチオフェン薄膜を電解析出させた後、電解還元(0.0 V)によってポリチオフェン薄膜を中性(脱ドーピング)状態にした。これに波長 1064 nm の Nd:YAG レーザー(14 ns, 0.53 J/cm<sup>2</sup>, 10 Hz)を照射した。中性状態のポリチオフェンは 1064 nm に吸収をもたないため、下地の ITO 層のみがアブレーションされる。ITO がアブレーションにより基板から放出されるエネルギーを利用してポリチオフェン薄膜を微細断片化した。

### 4. 研究成果

高ケン化度と低ケン化度の二種類の PVA 水溶液から作製した凍結乾燥フィルムを光学顕微鏡で観察したところ、両者とも類似した繊維状の様相が確認された。しかし、これらの PVA コート ITO ガラスを電極としてチオフ

エンを電解重合したところ、高ケン化度 PVA では PT の析出が部分的にしか起こらず、全体的に不均一であったのに対し、低ケン化度 PVA では図 2 に示すように ITO 電極の全面に赤色の PT が析出した。

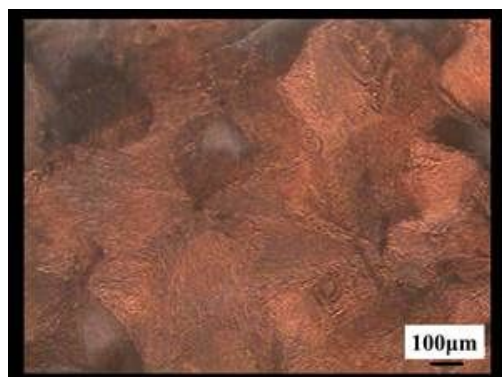


図 2. PVA/PT 複合体フィルムの顕微鏡画像

PVA のケン化度の違いにより PT の電解析出に大きな差が生じた理由として、ケン化度による PVA の凝集状態の違いが挙げられる。高ケン化度 PVA は水溶液中で凝集しやすいことが知られており、スピンコートした際に絶縁性の凝集体が ITO 表面を覆ってしまうため、その領域でのチオフェンの電解重合を妨げたと考えられる。一方、低ケン化度 PVA ではサイズの大きな凝集体は形成されず、凍結乾燥によって ITO 表面に十分な空間をもつ多孔質な PVA フィルムが形成されたと考えられる。PVA は水溶性であるため、ITO ガラス上に形成した PVA/PT 複合体フィルムを水に浸漬することで PVA だけを溶解除去することができる。図 3 は、PVA を除去した後の PT フィルムの顕微鏡画像である。直径 1 μm 以下の多数の孔が確認でき、PVA の除去によって多孔質な PT フィルムが形成されたことを示している。

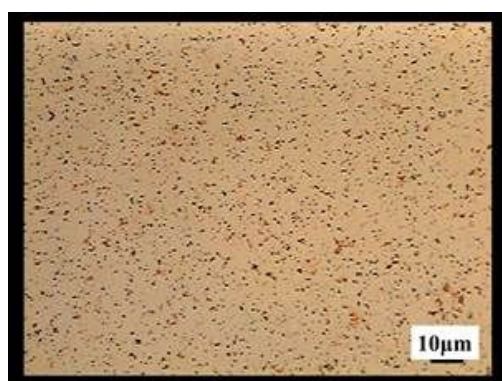


図 3. 多孔質 PT フィルムの顕微鏡画像

図 4 は、多孔質 PT フィルムの吸収スペクトルである。波長 540 nm に主鎖の

移による吸収ピークを示し、吸収端が 630 nm 付近であることから、凍結乾燥 PVA をコートした ITO 電極上に電解析出した PT の共役長は、bare な ITO 電極上に形成されたものと変わらないことが確認された。またこの多孔質 PT フィルムは電気化学的に活性であった。

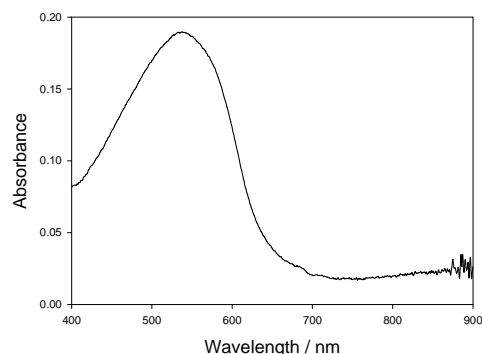


図 4. 多孔質 PT フィルムの吸収スペクトル

3-メトキシチオフェンと 3-チオフェンエタノールの共重合体フィルムは PBS 中で電気化学的に活性であり、印加電位にตอบสนองして可逆的なドーピング・脱ドーピング反応を示した。図 5 に、共重合体フィルムのサイクリックボルタモグラムを示す。電位掃引ごとにピーク電流は徐々に減少していくが、酸化波と還元波のピーク電位は変わっていないことから、このピーク電流値の減少は PBS 中での反応によるポリマーの分解ではなく、フィルムの電極からの剥離が原因と考えられる。

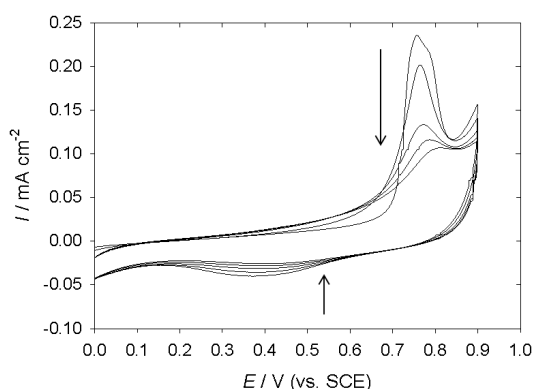


図 5. 3-メトキシチオフェン/3-チオフェンエタノール共重合体フィルムの PBS 中でのサイクリックボルタモグラム

ITO 電極上に電解析出させたポリチオフェン薄膜のレーザーアブレーションを行った結果を図 6 に示す。レーザー照射後は微細化されたポリチオフェン断片が容器底部に沈積しており、ITO を犠牲層とすることでポリチオフェン薄膜をマイクロメーターオーダーで微細断片化することができた。

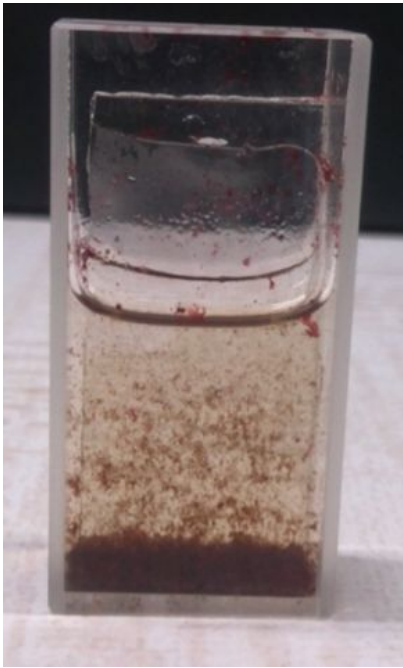


図6.レーザーアブレーションによるPTフィルムの微細断片化

#### 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 0件)

〔学会発表〕(計 3件)

上山聡喜, 手塚美彦, 橋本修一, 白金電極上に電解析出したポリチオフェン薄膜のレーザー微細断片化, 第65回高分子学会年次大会, 2016年5月25日, 神戸国際会議場・展示場(兵庫県神戸市)

川崎貴皓, 手塚美彦, 橋本修一, PBS中で電極活性を示すポリチオフェン誘導体フィルムの表面物性, 第64回高分子学会年次大会, 2015年5月27日, 札幌コンベンションセンター(北海道札幌市)

伊藤巧海, 手塚美彦, 田中均, 電解重合法によるPVA/ポリチオフェン複合フィルムの作製, 第63回高分子学会年次大会, 2014年5月30日, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)

〔図書〕(計 0件)

〔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) 研究代表者

手塚 美彦 (TEZUKA YOSHIHIKO)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス  
研究部・講師

研究者番号: 80236976