

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 28 日現在

機関番号：13901

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2010～2014

課題番号：22107012

研究課題名（和文）有機ゲルおよび高分子を用いる融合マテリアルの動的機能の開拓

研究課題名（英文）Exploration of Dynamic Functions of Fusion Materials using Organic Hydrogels and Polymers

研究代表者

竹岡 敬和 (TAKEOKA, YUKIKAZU)

名古屋大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：20303084

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 44,400,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、有機ゲルの環境応答性および動的機能と様々な無機微粒子の光学機能および力学的性質を融合させることで、新しい光学的物性もしくは力学的物性を有する新材料の構築を目指した。これまでの成果から、環境に応じて角度依存性のない構造色が変化する構造発色性材料を開発することができた。その他にも、生物の組織を模倣して作成した構造発色性材料が生物では見られないような環境応答性を示すことを明らかにした。人工の系をナノサイズのレベルで組み合わせることで、生物の機能を凌駕するような機能材料が得られる可能性が分かってきた。

研究成果の概要（英文）：Our recent advances in the preparation of fusion materials between many types of submicrometer-sized fine inorganic particles and stimuli-sensitive soft materials such as gels have introduced exciting new possibilities for developing unprecedented new materials with optical and mechanical properties. In this study, stimuli-responsive colloidal amorphous arrays displaying various angle-independent structural colors which are one these interesting new materials were studied. Similarly to humans yearning to fly like birds and eventually developing airplanes, we may be able to develop new fusion materials for optical applications; such materials may be beyond what can be synthesized in natural systems and may someday be useful for enhancing our quality of life. We look forward to the development of materials with similar exciting functions stemming from future advances in the field of materials science.

研究分野：機能性高分子

キーワード：融合マテリアル 構造色 コロイドアモルファス集合体 ゲル

1. 研究開始当初の背景

有機材料、無機材料、それぞれの分野では、自然界では得られていない高次な機能を有する材料の開発が可能となってきた。例えば、最近十年間の日本を中心とする有機ゲル研究における新しい概念や分子設計の提案により、超高強度、刺激応答性、分子認識能などを示すスーパーゲルが開発されるようになった。また、無機分野においても、クラスターのサイズ、形状、種類をナノレベルにおいて制御することで、有機物質では得られないような高屈折率、強誘電性、環境応答性磁性を示す物質などが得られている。つまり、有機材料分野、無機材料分野といった既存の領域においては、それぞれが独立に十分な発展を示しており、自然界にある材料を越えた性質を持つものが次々と開発されている。しかし、自然界では、我々人間が決めた学問分野の垣根を越えて、様々な材料の融合により、人類が未だ成し得ないような性質を示す複合材料を作り出している。例えば、骨の内部の大部分を担う海綿骨は骨質の薄い板が配列した三次元階層構造を有しており、環境変化に対してその構造を機能的に変化させ、力学的性質のみならず、物質輸送やエネルギーの授受、化学反応にも調和した機能を示すように調節されている。そして、このような階層構造は、無機材料だけでなくタンパク質などの有機物質が関与することで、環境に応じた有機物質と無機物質の分子レベルでの緻密な融合の結果生み出されていることが分かってきた。一方、我々人間の学問分野では、依然として分野横断的な研究の融合が十分には成されておらず、有機材料と無機材料のそれぞれの有利性を最大限に利用した複合材料の構築ができていない。本研究では、有機材料と無機材料のそれぞれの分野で得た機能材料構築の知見を基に、自然界ではなし得なかったような超越的機能を示す有機-無機融合機能材料の構築を目指した。

特にこれまで研究代表者が研究を行ってきた刺激応答性有機高分子ゲルの物性を活用し、無機材料の利点を融合させた“動的機能を有する融合機能材料”の開発に取り組む。

研究代表者は、環境に応答してその体積を変化する有機高分子ゲルにサブミクロンサイズで周期的な三次元構造を導入すると、ブラッグ反射や干渉性散乱によってフォトニックバンドギャップ(PBG)を持つ(特定の帯域の光が内部を伝搬できない性質)ソフトマテリアルとなり、かつ環境に応じて体積が変化することによってPBGの位置も変化し、その結果、様々な波長の光の進行を妨げたり、一時的に光をトラップできることを示してきた。このようなチューナブルなPBGを示す材料は、センサーやディスプレイ用の材料にも利用でき、次世代の光学材料開発が期待できる。また、環境変化に伴う繰り返しの体積変化による高分子網目の劣化が生じぬように、可動性の架橋構造を導入することでカッターでも切ることのできない非常に柔軟性に富んだ有機高分子ゲルの開発にも成功した。これらの研究を通して得た知見から、光をより自在に操ることのできる高機能材料を構築するためには、有機材料では得られていない機能を示す無機ナノクラスターやナノ結晶を有機高分子ゲル内に階層的に融合することが必須であることが分かってきた。さらに、研究代表者の開発した有機高分子ゲルの柔軟性と無機材料の高弾性能を融合することで、韌性に優れた材料が得られ、かつ、その力学的挙動が環境に応じて変化する材料となることも期待できると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、有機ゲルの環境応答性および動的機能と無機微粒子の光学機能および力学的性質を融合させることで、新しい光学的物性もしくは力学的物性を有する新材料の構築を目差している(図1)。具体的には、

構造発色性や光の閉じ込め効果が外的刺激に応じて変化させることのできる材料や、ダイラタンシー性を示すソフトマテリアルの構築を行う。

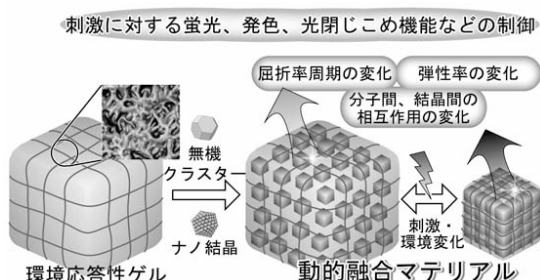


図1 刺激応答性有機ゲルと無機微粒子を融合化することで得られる新規材料。図に示した光学的物性だけでなく、ユニークな力学物性の探究にも取り組む。

3. 研究の方法

本研究では、まず、環境に応じて様々な大きさや形状の網目構造を形成する環境応答性有機高分子ゲルをテンプレートに、無機物質からなるアモルファス状集合体の形成を制御する手法の確立に取り組む。そして、有機高分子ゲルを構成する物質および網目の構造が無機物質の構造形成に及ぼす要因を調べ、本研究において目標とする環境応答型構造発色性や光の閉じ込め効果を示す構造体の形成、および、ダイラタンシー性を示す高靱性融合機能材料の構築条件を見出す。

このような融合機能材料は、有機高分子ゲル部位が、環境に応じた階層構造変化の誘導、力学的物性の向上、階層構造破損の光検知などを担い、無機物質は、高屈折率、高弾性、高発光性、高磁化能などの性質を示し、有機材料もしくは無機材料だけでは得られない力学物性、物質放出能、自己補強能、光学物性などの様々な性質を環境に応じて示す可能性があり、設定した目的以外にも様々な高機能化材料構築の可能性を見いだせる。

本課題は、主に二つのプロジェクトを、研究代表者と大学院生4名、博士研究員1名の計6名が実行し、A02 班川野（公募）、A03 班

の西原（公募）、片桐（計画）らの協力の下に取り組む。二つのプロジェクトは、最終目標は異なるが共通性が多く、どちらかのプロジェクトにおいて問題が生じた際には、もう一方のチームによる検証を行い、共同研究者らのアドバイスを受けることで、多方面からの検討も可能になる。

4. 研究成果

①環境に応じて色が変化する構造発色性材料

これまでに、無機微粒子集合系においては、粒径の揃った白色無機微粒子が形成するアモルファス集合体が、粒子の粒径に応じた特定の波長領域の光を干渉性散乱によって選択的に反射し、その位置は光を照射する方向や観測方向に依存しないことを見いだしている。また、その集合体に黒色微粒子を融合すると鮮やかな発色を示すことも見いだした（†A03 西原グループとの共同研究）。

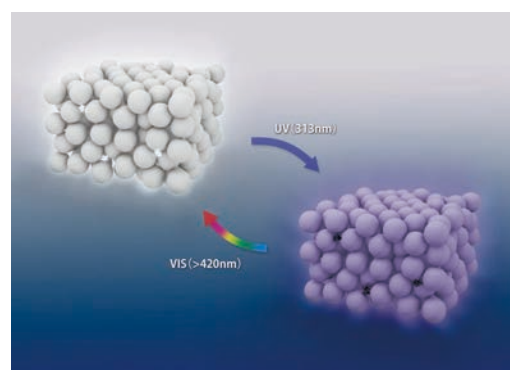


図2 照射する光の波長に応じて発色性が変化する無機微粒子集合体

これらの知見から、照射する光の波長に応じて黒色物質の量が制御できるシステムと白色無機微粒子集合体を融合すると、刺激応答性構造発色性材料が得られることを明らかにした（図2）（†A03 片桐グループとの共同研究）。

②構造発色性材料のマイクロ流路による粒子化

さらに、構造発色性材料の研究として、マイクロ流路を利用すると様々な構造発色性を示す粒径の揃った粒子が簡単に得られる方法を提案した（図3）（†A02川野グループとの共同研究¹⁾）。

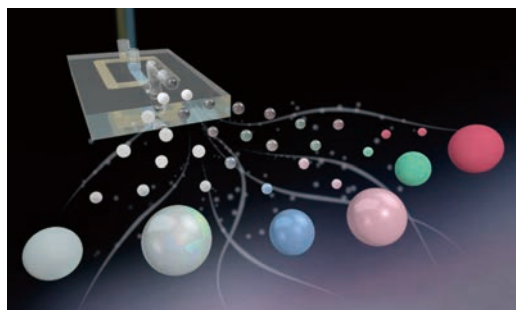


図3 マイクロ流路を利用した構造発色性粒子の作製

また、球状集合体を形成させる際に、少量の電解質を添加すると、球状集合体中のシリカ微粒子の配列が乱れ、短距離秩序のみを有する状態となる。このような球状集合体からは、光沢のない構造色が観測され、どこから見ても同じ色となることが明らかとなった。マイクロ流路を用いると、簡単に色相、彩度、明度、角度依存性の異なる構造色を示す球状集合体が簡単に得られることを明らかにした。

③環境変化に応じて動的に応答し、かつ、伸張性と靱性に優れた性質を有する刺激応答性ゲルの調製

これまでに刺激応答性ゲルの研究が盛んに行われ、様々な刺激に応じてその体積や形状を大きく変化させるゲルが調製されてきた。しかし、このような研究が始まって半世紀以上の歳月が経つが、克服すべきいくつかの問題が原因となり、未だ刺激応答性ゲルの実用化には至っていない。最も大きな問題の一つが、既存の刺激応答性ゲルの脆性である。ゲルの力学的強度を改善する試みは沢山報告されているが、そのほとんどが特殊な高分子網目構造を有するゲルであり、これらのゲルに必要とする刺激応答性を付与すると、そう簡単ではない。研究代表者は、技

術や知識の蓄積がある刺激応答性ゲルの物性を保持しながら、力学的性質を向上させることができれば、刺激応答性ゲルの応用の促進に繋がると考えた。そのためには、高分子網目の大部分を形成する高分子鎖には、従来の刺激応答性高分子鎖を利用し、架橋構造のみに改良を施すことができれば、望みの刺激応答性と必要な力学特性を兼ね備えたゲルになると思っている。本研究では、ポリロタキサンを架橋剤に用いることで、様々な刺激応答性のゲルを調製し、環境応答性および高伸張性、高靱性を示すゲルを調製することに成功した（図4）。このゲルは液体的な力学物性を示すことから、本ゲルと微粒子集合体を融合すれば、ダイラタンシー性を示すような材料となることが期待できる。

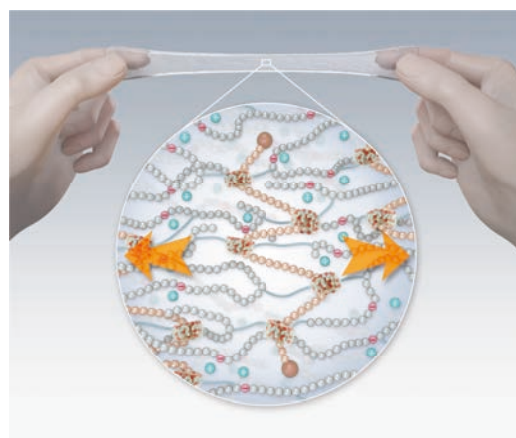


図4 ポリロタキサンを架橋剤に有する高分子網目（ゲル）

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 19 件）

- ① Midori Teshima, Takahiro Seki, Ryuji Kawano, Shoji Takeuchi, Shinya Yoshioka, Yukikazu Takeoka“Preparation of Structurally Colored, Monodisperse

- Spherical Assemblies Composed of Black and White Colloidal Particles using a Micro Flow-Focusing Device” *J. Materials Chemistry C*, **3**, 769-777 (2015). (published as a back cover picture)
- ② Yukikazu Takeoka “Fusion Materials for Biomimetic Structurally Colored Materials” *Polymer Journal*, **47**, 106-113 (2015). (Invited Review).
- ③ 竹岡敬和、“白い粒子と黒い粒子からカラフルな色をつくる” 塗装工学、**50**, 76-83 (2015).
- ④ 竹岡敬和、“高分子ゲルの靱性と伸張性の向上～架橋点が自由に動くポリロタキサン架橋剤を用いた柔軟性の高い刺激応答性高分子ゲルの構築とその物性” MATERIAL STAGE、**15**, 1-4 (2015).
- ⑤ 竹岡敬和、“コロイド粒子集合体と光との相互作用” 化学と工業、6月号 (2015). 印刷中
- ⑥ Abu Bin Imran, Kenta Esaki, Hiroaki Gotoh, Takahiro Seki, Kohzo Ito, Yasuhiro Sakai, Yukikazu Takeoka “Extremely stretchable thermosensitive hydrogels prepared by introducing polyrotaxane-based slide-ring cross-linkers and ionic groups into the polymer network” *Nature Communications*, **5**, 5124:1-8 (2014).
- ⑦ Hirashima, R., Seki, T., Katagiri, K., Akuzawa, Y., Torimoto, T., Takeoka, Y. “Light-induced Saturation Change in the Angle-independent Structural Coloration of Colloidal Amorphous Arrays” *J. Materials Chemistry C*, **2**, 344-348 (2014).
- ⑧ S. Yoshioka, Y. Takeoka “Production of colourful pigments using amorphous arrays of silica particles” *ChemPhysChem*, **15**, 2209-2215 (2014). (Invited Review)
- ⑨ 竹岡敬和、“青い色を示す鳥の羽を模倣した角度依存性のない構造発色材料” 「バイオミメティクスと自己組織化 (II)」日本ゴム協会誌、**87**, 226-230 (2014).
- ⑩ 竹岡敬和、“コロイド粒子集合体を利用した刺激応答性構造発色性材料の開発” 「光散乱制御のためのニューテクノロジー」光学、**43**, 516-523 (2014).
- ⑪ Takeoka, Y., Yoshioka, S., Takano, A., Arai, S., Khanin, N., Nishihara, H., Teshima, M., Ohtsuka, Y., Seki, T. “Producing Coloured Pigments with Amorphous Arrays of Black and White Colloidal Particles” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 7261-7265 (2013).
- ⑫ Takeoka, Y., Yoshioka, S., Teshima, M., Takano, A., Harun-Ur-Rashid, M., Seki, T. “Structurally Coloured Secondary Particles Composed of Black and White Colloidal Particles” *Sci. Rep.*, **3**, 2371-1-7 (2013).
- ⑬ Takeoka, Y. “Stimuli-Responsive Opals: Colloidal Crystals and Colloidal Amorphous Arrays for Use in Functional Structurally Colored Materials” *J. Materials Chemistry C*, **1**, 6059-6074 (2013). (Invited Review, published as a cover picture)
- ⑭ 竹岡敬和、“クリスチャンセンフィルタ一効果を利用した刺激に応じて色を変える相分離型発色材料” 「“自己組織化”がもたらす材料科学の新境地」機能材料、**33**, 32-37 (2013)
- ⑮ Gotoh, Y., Suzuki, H., Kumano, N., Seki, T., Katagiri, K., Takeoka, Y. “Amorphous Array of Poly(N-isopropylacrylamide) Brush-Coated Silica Particles for Thermally Tunable Angle-Independent Photonic Band Gap Materials” *New Journal of Chemistry*, **36**, 2171-2175 (2012). (published as a cover picture, and selected as a *NJC* hot article)

- ⑩ Hayata, Y., Nagano, S., Takeoka, Y., Seki, T. "Photoinduced Volume Transition in Liquid Crystalline Polymer Gels Swollen by a Nematic Solvent" *ACS Macro Lett.*, **1**, 1357-1361 (2012).
- ⑪ Takeoka, Y. "Angle-independent Structural Coloured Amorphous Arrays" *J. Materials Chemistry*, **22**, 23299-23309 (2012). (Invited Review, published as a back cover picture)
- ⑫ 竹岡 敬和, "コロイドアモルファス集合体が示す角度依存性のない構造発色" 化学工業、63, 57-61 (2012)
- ⑬ 竹岡敬和, "ゲル微粒子懸濁溶液が示す角度依存性のない構造色" 機能材料、32, 25-28 (2012)
- [学会発表] (計 51 件)
- [図書] (計 8 件)
- ① Y. Takeoka et al. Editor in Chief: Y. Kang, Q. M. Zhang, Photonic Materials for Sensing, Biosensing, and Display devices, Springer, in press.
- ② Y. Takeoka et al. Editor in Chief: S. Kobayashi, K. Muellen, Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials, Springer, in press.
- ③ 竹岡敬和他 8 名 "第 8 章 界面活性剤"、有機機能材料 基礎から応用まで 講談社、150-165 (2014).
- ④ 竹岡敬和他多数 ゲルテクノロジーハンドブック NTS、115-120 (2014).
- ⑤ Takeoka, Y. "Applications of Stimuli-Sensitive Inverse Opal Gels" in "Responsive Photonic Nanostructures: Smart Nanoscale Optical Materials", Edited by Yadong Yin, RSC Publishing, 2013.
- ⑥ 竹岡敬和, 第 4 章 ゲルの産業利用 第 9 節 分析、検出、センサ技術 "構造色ゲルを利用したグルコースセンサー" 「ゲル」技術情報協会、549-552 (2013)

- ⑦ 竹岡敬和, 第 3 章 架橋高分子の物性向上と機能性付与 第 2 節 力学特性の向上 "ポリロタキサンによる刺激応答性ゲルの柔軟性付与" 「架橋」技術情報協会、427-430 (2013)
- ⑧ 竹岡 敬和 "コロイド・ゲル" 最先端材料システム～自己組織化と機能材料～、共立出版、43-54 (2012)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹岡 敬和 (TAKEOKA, Yukikazu)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：20303084