

令和 2 年 5 月 23 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K19146

研究課題名(和文)高温で強靱化するアイソコリックゲルの創製

研究課題名(英文) Isochoric Hydrogels Possessing Thermal Hardening and Toughening

研究代表者

野々山 貴行 (Nonoyama, Takayuki)

北海道大学・先端生命科学研究院・准教授

研究者番号：50709251

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：プラスチック製品を加熱すると柔らかくなるように、一般的に高分子材料は低温で硬く(ガラス状態)、高温で柔らかく(ゴム状態)なる。この一般的な高分子とは逆に低温で柔らかく、高温で硬くなる高分子ゲルを世界で初めて創製した。本高分子ゲルは、食品添加物にも使用されるような汎用性のある安価で無毒な原料から簡単に作製でき、室温付近の比較的低い温度では柔らかく伸びやすいが、ある温度以上で急激に硬くなる。この現象は、高分子の温度応答性相分離を利用している。これまでのゲルの相分離は、構造をガラス化するほど強くはなかった。好熱菌のタンパク質が高温でも安定化している機構を導入することで、極めて強い相分離を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、高分子製品は広く利用されているが、高温で軟化することで性能が低下する課題が多くある。この高温で軟化する性質は、高分子の普遍的な性質であるが、本相分離ゲルが示す昇温過程におけるゴム-ガラス転移は、これまでの高分子の常識を覆す逆の温度応答現象であり、これらの高分子製品が抱える課題を一気に解決できる可能性を秘めている。また、相分離現象は、大きな吸熱を伴うため、昨今の地球温暖化防止対策として、太陽からの輻射熱を吸収し構造に溜め込むことで、省エネ型の熱吸収材として利用できる。このように、本研究は、高分子の新規基礎研究開拓だけでなく、その新奇な性質を利用したこれまでにない応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Polymer materials are generally hard (glass state) and soft (rubber state) at low and high temperatures respectively, so that plastic products become soft when heated. Contrary to this intrinsic property of polymers, we have created the world's first polymer gel that is soft at low temperatures and hard at high temperatures. This polymer gel can be easily prepared from versatile, inexpensive and non-toxic raw materials that are also used for food additives. It is soft and stretchable at relatively low temperatures near room temperature, but it rapidly harden so much above a certain temperature. This phenomenon utilizes the temperature-responsive phase separation of polymers. Previously, the gel phase separation was not strong enough to vitrify the structure. A very strong phase separation was achieved by introducing a mechanism whereby the thermophile protein is stabilized even at high temperatures.

研究分野：高分子科学、ゲル、バイオセラミックス、バイオマテリアル

キーワード：ゲル 相分離 ガラス転移

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ペットボトルやビニール袋などのプラスチック製品は、高温で柔らかくなる。一般的に高分子は、軟化点であるガラス転移温度を境にして、低温で硬いガラス状態、高温で柔らかいゴム状態になる。この性質を利用して、高分子製品は高温の柔らかい状態で成形加工されている。一方で、高温で軟化する性質は、強度を必要とする構造材料としては温度の上昇とともにその強度が低下するため、この温度依存性は、高分子製品の課題の一つとなっている。これを解決するような、高温で硬くなる高分子は作製できないだろうか。

2. 研究の目的

本研究では、一般的な高分子の性質とは逆の、低温で柔らかく、高温で固くなる新奇高分子ゲルの創製を目的とする。この現象のために、高分子の温度応答性相分離を利用する。高分子-溶媒及び高分子-高分子の混合系では、温度にตอบสนองして二相に相分離する系が存在する。特に高温側で相分離する下限臨界共溶温度(LCST)を持つ系は、高温側で材料を強硬化させることができる。これまでに LCST を持つゲルや溶液は多く研究報告があるが、相分離の度合いが弱く、高温での強度上昇はそれほど大きくなかった。強い相分離を形成させるために、高温環境で適応した好熱菌のタンパク質の構造に着目した。温泉源や海底熱水鉱床などに生息する好熱菌のタンパク質は、ヒトのような常温環境で生活している生物のものとは比べて、分子内静電相互作用部位や疎水性相互作用部位を多く持ち、これらの相互作用によって高温でも変性しない安定な構造を形成している(図1)。また、クーロンの式で表されるように、静電相互作用の強度は、環境の誘電率に反比例する。すなわち、多くの疎水基が周囲に存在する環境では、誘電率が低いため、それによって静電相互作用が水環境と比べて増強されている。これらのシナジー効果を高分子ゲルに導入することで、強い相分離達成を試みた。

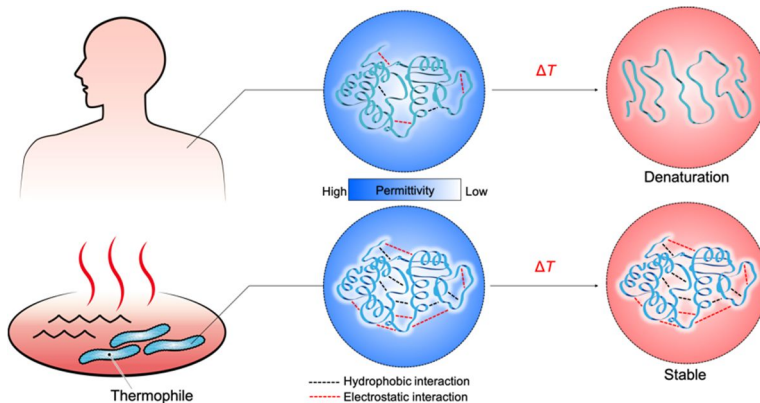


図1 ヒトと好熱菌のタンパク質構造相違の概念図。

3. 研究の方法

アクリル酸、架橋剤、光開始剤を溶解させたゲル化溶液をガラスモールドに流し込み、アルゴン雰囲気下でラジカル重合よりポリアクリル酸(PAAc)ゲルを合成した。得られた PAAcゲルを酢酸カルシウム(CaAc)水溶液に平衡まで浸すことで PAAc-CaAcゲルを得た。使用したポリマー及び塩はどちらも安価で食品添加物にも使用されるほど安全性が高く、また作製方法も極めて簡単である。ピュアな PAAcゲルは、温度応答性相分離を示さないが、CaAcイオンが PAAc側鎖のカルボキシル基に配位することで、イオン結合部位と末端疎水部を有する構造を形成する。この親水・疎水部位を一つの側鎖に有する構造は、高温で LCST 型の相分離を形成しやすいことがよく知られている。

4. 研究成果

本ゲルは、室温付近では柔らかく伸縮性を有するが、加熱すると、ある温度以上で白濁して相分離構造を形成し、さらに弾性率が最大1,800倍に瞬時にジャンプした(図2)。約1mmの厚さのシートで10kgの重りを持ち上げることができる。もちろん常温に戻すと元の柔らかいゴム状態に戻り、何度でも本現象を繰り返し起こすことが可能である。この現象を粘弾性測定及び示差熱分析から評価したところ、ゲルの構造は高温側でガラス化していることが明らかとなった。これは、一般的な高分子とは逆の、低温でゴム状態、高温でガラス状態を示す世界で初めての例である。また、これまでの相分離現象と異なり、相分離前後で体積変化がほとんど認められないことが示された。このゴム-ガラス転移、高速応答及び体積不変は、図3を用いて説明できる。相分離前において、高分子側鎖の一部は酢酸カルシウムと結合した相分離誘起基を形成する一方で、本来のカルボキシル基も共存している。温度を上昇させ

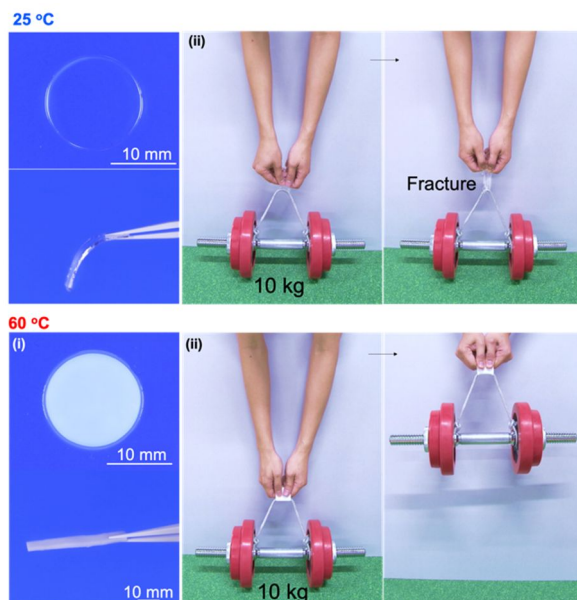


図2 相分離前後のゲルの写真。

ると、ある臨界温度 (T_{dem}) 以上では、相分離誘起基周囲の水分子は、エントロピー増大のために脱水和して水分子同士で凝集する (高分子希薄相)。このとき、相分離誘起基同士は疎水性相互作用で凝集し、局所的な高分子の濃度が上昇する (高分子濃厚相)。この濃厚相では、ポリアクリル酸にとって可塑剤である水分子が排除され、比較的疎水的な高

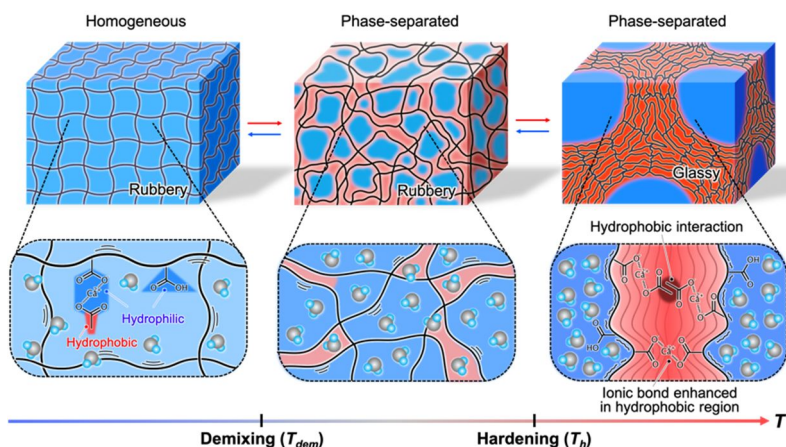


図3 ゴム-ガラス転移を示す相分離現象の概念図。

分子の分率が上昇するため、環境の誘電率が減少し、分子間イオン結合が増強される。この正のフィードバックにより、濃厚相がより水を排して凝集し、最終的にはほぼ高分子のみとなるため、可塑剤である水がほとんどいなくなり、高温側でガラス状態になる。また、一般的な相分離ゲルと異なり、相分離後も親水的なカルボキシル基が存在するため、脱水和された水をゲルの系外に排出する必要がなく、ゲルな内部に水のクラスターを形成することができる。この水分子の移動は、極めて短時間で達成できるため相分離の応答が速い。また、水が系外に排出されないため、体積が一定に保たれる。

この高温で硬くなる現象を利用して、スポーツの衝突や交通事故で発生する熱を利用したスマートプロテクターを開発した。本ゲルとガラス繊維布を複合化した材料は、常温では柔らかく、身体の動きを邪魔しないが、事故などで発生する大きな摩擦熱で硬化し、身体を保護することができる。また、この相分離は大きな吸熱反応を伴う。それを利用して、太陽からの輻射熱を吸収し、室内の温度上昇を抑制する省エネ型の熱吸収システムとして応用可能である。以上より本研究は、高分子の新奇現象の基礎研究開拓だけでなく、それを利用した新たな応用の可能性も秘めている。

本研究は、材料分野で権威ある Advanced Materials (IF=25.8) に掲載され、バックカバーにも採択された。また、世界 10 カ国で 37 件のプレスリリース及び報道された。さらに応用を見据えて国内及び国際特許の出願を完了している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 10件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Ye Ya Nan, Frauenlob Martin, Wang Lei, Tsuda Masumi, Sun Tao Lin, Cui Kunpeng, Takahashi Riku, Zhang Hui Jie, Nakajima Tasuku, Nonoyama Takayuki, Kurokawa Takayuki, Tanaka Shinya, Gong Jian Ping	4. 巻 28
2. 論文標題 Tough and Self-Recoverable Thin Hydrogel Membranes for Biological Applications	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Advanced Functional Materials	6. 最初と最後の頁 1801489 ~ 1801489
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.201801489	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 Takahashi Riku, Shimano Kouichi, Okazaki Haruka, Kurokawa Takayuki, Nakajima Tasuku, Nonoyama Takayuki, King Daniel R., Gong Jian Ping	4. 巻 5
2. 論文標題 Tough Particle Based Double Network Hydrogels for Functional Solid Surface Coatings	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Advanced Materials Interfaces	6. 最初と最後の頁 1801018 ~ 1801018
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/admi.201801018	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 Hishimura Ryosuke, Onodera Tomohiro, Hontani Kazutoshi, Baba Rikiya, Homan Kentaro, Matsubara Shinji, Joutoku Zenta, Kim WooYoung, Nonoyama Takayuki, Kurokawa Takayuki, Gong Jian Ping, Iwasaki Norimasa	4. 巻 47
2. 論文標題 Osteochondral Autograft Transplantation Technique Augmented by an Ultrapurified Alginate Gel Enhances Osteochondral Repair in a Rabbit Model	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The American Journal of Sports Medicine	6. 最初と最後の頁 468 ~ 478
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI:10.1177/0363546518817527	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 Kiyama Ryuji, Nonoyama Takayuki, Wada Susumu, Semba Shingo, Kitamura Nobuto, Nakajima Tasuku, Kurokawa Takayuki, Yasuda Kazunori, Tanaka Shinya, Gong Jian Ping	4. 巻 81
2. 論文標題 Micro patterning of hydroxyapatite by soft lithography on hydrogels for selective osteoconduction	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Acta Biomaterialia	6. 最初と最後の頁 60 ~ 69
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actbio.2018.10.002	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 Tsujimoto Takeru, Sudo Hideki, Todoh Masahiro, Yamada Katsuhisa, Iwasaki Koji, Ohnishi Takashi, Hirohama Naoki, Nonoyama Takayuki, Ukeba Daisuke, Ura Katsuro, Ito Yoichi M., Iwasaki Norimasa	4. 巻 37
2. 論文標題 An acellular bioresorbable ultra-purified alginate gel promotes intervertebral disc repair: A preclinical proof-of-concept study	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 EBioMedicine	6. 最初と最後の頁 521 ~ 534
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ebiom.2018.10.055	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 野々山貴行、グン剣萍、安田和則	4. 巻 38
2. 論文標題 高強度・高靱性ダブルネットワークゲルの開発とソフト人工軟骨への応用	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 月刊機能材料	6. 最初と最後の頁 51-59
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 Mito Kei, Haque Md. Anamul, Nakajima Tasuku, Uchiyumi Maki, Kurokawa Takayuki, Nonoyama Takayuki, Gong Jian Ping	4. 巻 128
2. 論文標題 Supramolecular hydrogels with multi-cylindrical lamellar bilayers: Swelling-induced contraction and anisotropic molecular diffusion	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 373 ~ 378
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2017.01.038	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 Mredha Md. Tariful Islam, Kitamura Nobuto, Nonoyama Takayuki, Wada Susumu, Goto Keiko, Zhang Xi, Nakajima Tasuku, Kurokawa Takayuki, Takagi Yasuaki, Yasuda Kazunori, Gong Jian Ping	4. 巻 132
2. 論文標題 Anisotropic tough double network hydrogel from fish collagen and its spontaneous in?vivo bonding to bone	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Biomaterials	6. 最初と最後の頁 85 ~ 95
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.biomaterials.2017.04.005	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 Ilyas Muhammad, Haque Md. Anamul, Yue Youfeng, Kurokawa Takayuki, Nakajima Tasuku, Nonoyama Takayuki, Gong Jian Ping	4. 巻 50
2. 論文標題 Water-Triggered Ductile?Brittle Transition of Anisotropic Lamellar Hydrogels and Effect of Confinement on Polymer Dynamics	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 8169 ~ 8177
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.7b01438	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 Fukao Kazuki, Nonoyama Takayuki, Kiyama Ryuji, Furusawa Kazuya, Kurokawa Takayuki, Nakajima Tasuku, Gong Jian Ping	4. 巻 11
2. 論文標題 Anisotropic Growth of Hydroxyapatite in Stretched Double Network Hydrogel	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 12103 ~ 12110
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.7b04942	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 Mredha Md. Tariful Islam, Guo Yun Zhou, Nonoyama Takayuki, Nakajima Tasuku, Kurokawa Takayuki, Gong Jian Ping	4. 巻 30
2. 論文標題 A Facile Method to Fabricate Anisotropic Hydrogels with Perfectly Aligned Hierarchical Fibrous Structures	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 1704937 ~ 1704937
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.201704937	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 Haque Md. Anamul, Mito Kei, Kurokawa Takayuki, Nakajima Tasuku, Nonoyama Takayuki, Ilyas Muhammad, Gong Jian Ping	4. 巻 3
2. 論文標題 Tough and Variable-Band-Gap Photonic Hydrogel Displaying Programmable Angle-Dependent Colors	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 55 ~ 62
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.7b01443	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 -

〔学会発表〕 計94件（うち招待講演 9件 / うち国際学会 18件）

1. 発表者名 Takayuki Nonoyama
2. 発表標題 Spontaneous Osteogenesis Penetration into Soft Material: A Simple & Natural Approach to Fix Materials in Body
3. 学会等名 APSBMS 2018 Annual Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takayuki Nonoyama
2. 発表標題 Thermoresponsive Hydrogel Possessing Reversible Super Modulus Jumping
3. 学会等名 Bangladesh Chemical Congress 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野々山貴行
2. 発表標題 関節軟骨にならう機能性ハイドロゲルの創製
3. 学会等名 18-1バイオ・高分子研究会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 深尾一城、野々山貴行、中島祐、黒川孝幸、グン剣萍
2. 発表標題 X線散乱法によるDouble Networkゲルの延伸過程における内部構造の評価
3. 学会等名 第27回ポリマー材料フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takayuki Nonoyama, Yong Woo Lee, Kumi Ota, Keigo Fujioka, Jian Ping Gong
2. 発表標題 Hydrogel Possessing Thermo Reversible Robustizing
3. 学会等名 82nd Prague Meeting on Macromolecules - Polymer Networks and Gels 2018 and 24th Polymer Network Group Meeting (PNG2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomas Sedlacik, Takayuki Nonoyama, Jian Ping Gong
2. 発表標題 Double Network Cryogels
3. 学会等名 82nd Prague Meeting on Macromolecules - Polymer Networks and Gels 2018 and 24th Polymer Network Group Meeting (PNG2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 yuji Kiyama, Takayuki Nonoyama, Tasuku Nakajima, Takayuki Kurokawa, Jian Ping Gong
2. 発表標題 Direct Observation of Single Polymer Strand Based on Double Network Strategy
3. 学会等名 82nd Prague Meeting on Macromolecules - Polymer Networks and Gels 2018 and 24th Polymer Network Group Meeting (PNG2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryo Namba, Takahiro Matsuda, Tasuku Nakajima, Takayuki Nonoyama, Takayuki Kurokawa, Jian Ping Gong
2. 発表標題 Toughening Soft Composite Materials by Introducing Sacrificial Bonds
3. 学会等名 Japan-Korea Joint Symposium on Polymer Science 2018 (JKJS2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tsuyoshi Okumura, Riku Takahashi, Daniel R. King, Tasuku Nakajima, Takayuki Nonoyama, Takayuki Kurokawa, Jian Ping Gong
2. 発表標題 Toughening Soft Composite Materials by Introducing Sacrificial Bonds
3. 学会等名 Japan-Korea Joint Symposium on Polymer Science 2018 (JKJS2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Wei Cui, Daniel R. King, Tao Lin Sun, Liang Chen, Yiwan Huang, Takayuki Nonoyama, Takayuki Kurokawa, Jian Ping Gong
2. 発表標題 Tough Soft Composites from Elastomers and Fabrics
3. 学会等名 Japan-Korea Joint Symposium on Polymer Science 2018 (JKJS2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryuji Kiyama, Takayuki Nonoyama, Tasuku Nakajima, Takayuki Kurokawa, Jian Ping Gong
2. 発表標題 TEM Observation of Nano-Scale Hydrogel Network Structure
3. 学会等名 First International Conference on 4D Materials and Systems (M01 Gel Symposium 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryo Namba, Takahiro Matsuda, Tasuku Nakajima, Takayuki Nonoyama, Takayuki Kurokawa, Jian Ping Gong
2. 発表標題 Self-Toughening of Double Network Hydrogels By Using Bond Rupture-Induced Radical Polymerization
3. 学会等名 First International Conference on 4D Materials and Systems (M01 Gel Symposium 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuki Suzuki, Takayuki Nonoyama, Lei Wang, Masumi Tsuda, Ryuji Kiyama, Kazunori Yasuda, Jian Ping Gong
2. 発表標題 Isotope Microscopic Evaluation of Osteogenesis Penetration into Hydrogel
3. 学会等名 Bioceramics30 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takayuki Nonoyama, Ryuji Kiyama, Susumu Wada, Lei Wang, Masumi Tsuda, Nobuto Kitamura, Kazunori Yasuda, Takayuki Kurokawa, Shinya Tanaka, Jian Ping Gong
2. 発表標題 Area-selective Osteoconduction of Hap-patterned Tough Hydrogel by Acidic Gel Stamping
3. 学会等名 Bioceramics30 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tsuyoshi Okumura, Riku Takahashi, Daniel R. King, Tasuku Nakajima, Takayuki Nonoyama, Takayuki Kurokawa
2. 発表標題 Applying the Double Network Principle on the Macroscale to Toughen Soft Materials
3. 学会等名 MRS Fall 2018 Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Wei Cui, Daniel R. King, Tao Lin Sun, Liang Chen, Yiwan Huang, Takayuki Nonoyama, Takayuki Kurokawa, Yoshiyuki Saruwatari, Jian Ping Gong
2. 発表標題 Extremely Tough Soft Composite from Elastomers and Fabrics
3. 学会等名 IPC2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 深尾一城、野々山貴行、中島祐、黒川孝幸、グン剣萍
2. 発表標題 X線散乱法によるDouble Networkゲルの延伸過程における内部構造の評価
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 奥村剛士、高橋陸、Daniel R. King、中島祐、野々山貴行、黒川孝幸、グン剣萍
2. 発表標題 ダブルネットワーク原理をマクロスケールに拡張した複合材料の創製及び物性制御
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 榎村尚宏、田中香月、木山竜二、野々山貴行、グン剣萍
2. 発表標題 高分子電解質とバイオミネラル間の静電相互作用を利用した高靱性ゲルの創製
3. 学会等名 33rd Summer University in Hokkaido・2018年度北海道高分子若手研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野々山貴行、鈴木裕貴、木山竜二、王磊、津田真寿美、安田和則、田中伸哉、永田康祐、藤田龍介、坂本直哉、垾本尚義、グン剣萍
2. 発表標題 骨形成に再利用される合成HAp系インプラントの同位体顕微鏡観察
3. 学会等名 セラミックス協会第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 奥村剛士、高橋陸、Daniel R. King、中島祐、野々山貴行、黒川孝幸、グン剣萍
2. 発表標題 巨視的な犠牲結合を有するソフト複合材料の高靱性化
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 深尾一城、野々山貴行、中島祐、黒川孝幸、河井貴彦、グン剣萍
2. 発表標題 一軸延伸過程におけるダブルネットワークゲルのin-situ小角X線散乱
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 難波遼、松田昂大、中島祐、野々山貴行、黒川孝幸、グン剣萍
2. 発表標題 機械刺激が誘起するDNゲルの自己強靱化
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤岡慶伍、野々山貴行、郭宏磊、Guo Hui、中島祐、黒川孝幸、グン剣萍
2. 発表標題 温度依存性がない物理ゲルの創製
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鈴木裕貴、野々山貴行、王磊、津田真寿美、木山竜二、安田和則、グン劔萍
2. 発表標題 同位体顕微鏡法による高靱性ゲルへの骨再生進展の評価
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野々山貴行、李英祐、太田玖美、藤岡慶伍、グン劔萍
2. 発表標題 弾性率超転移を示す可逆的温度応答性ハイドロゲルの創製
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋由葵子、松田昂大、中島祐、印出井努、野々山貴行、黒川孝幸、グン劔萍
2. 発表標題 DNゲルのヒステリシス解析による単一高分子鎖の挙動抽出
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 木山竜二、野々山貴行、中島祐、黒川孝幸、グン劔萍
2. 発表標題 新規高分子鎖ナノスケール直接観察法を用いたハイドロゲル表面構造解析
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名	Muhammad Ilyas, Md Anamul Haque, Youfeng Yue, Takayuki Kurokawa, Tasuku Nakajima, Takayuki Nonoyama Jian Ping Gong
2. 発表標題	Anisotropic Bilayer-hybrid Gels: Fabrication and Water Induced Rubbery-Glassy Transition
3. 学会等名	第67回高分子討論会
4. 発表年	2018年

1. 発表者名	Tomas Sedlacik, Ryuji Kiyama, Takayuki Nonoyama, Tasuku Nakajima, Jian Ping Gong
2. 発表標題	Preparation of tough porous gels using double network principle and cryogelation
3. 学会等名	第67回高分子討論会
4. 発表年	2018年

1. 発表者名	Wei Cui, Daniel R. King, Tao Lin Sun, Liang Chen, Yiwan Huang, Takayuki Nonoyama, Takayuki Kurokawa, Yoshiyuki Saruwatari, Jian Ping Gong
2. 発表標題	Extremely Tough Soft Composites from Elastomers and Fabrics
3. 学会等名	第67回高分子討論会
4. 発表年	2018年

1. 発表者名	櫻村尚宏、田中香月、木山竜二、野々山貴行、ゲン剣萍
2. 発表標題	高分子電解質と生体無機物間の物理結合を利用した高靱性ゲルの創製
3. 学会等名	ゲルワークショップイン札幌
4. 発表年	2018年

1. 発表者名 鈴木裕貴、野々山貴行、王磊、津田真寿美、木山竜二、安田和則、グン剣萍
2. 発表標題 同位体顕微鏡法による高靱性ゲルへの骨再生進展の評価
3. 学会等名 ゲルワークショップイン札幌
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤岡慶伍、野々山貴行、郭宏磊、Guo Hui、中島祐、黒川孝幸、グン剣萍
2. 発表標題 広い温度範囲で力学物性が変化しないハイドロゲルの創製
3. 学会等名 ゲルワークショップイン札幌
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 奥村剛士、高橋陸、Daniel R. King、中島祐、野々山貴行、黒川孝幸、グン剣萍
2. 発表標題 巨視的な網目構造を犠牲結合として導入した高靱性ソフト複合材料の創製
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryuji Kiyama, Takayuki Nonoyama, Tasuku Nakajima, Takayuki Kurokawa, Jian Ping Gong
2. 発表標題 Nano Scale TEM Observation of Hydrogel Surface
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazuki Fukao, Takayuki Nonoyama, Tasuku Nakajima, Takahiko Kawai, Jian Ping Gong
2. 発表標題 In-situ X-ray Scattering Study of Double Network Gels under Uniaxial Stretching
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 深尾一城、野々山貴行、中島祐、河井貴彦、グン剣萍
2. 発表標題 in-situ小角X線散乱による一軸伸長時におけるダブルネットワークゲルの構造変化の評価
3. 学会等名 第32回日本放射光学会・放射光科学合同シンポジウム (JSR2019)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鈴木裕貴、野々山貴行、王磊、津田真寿美、木山竜二、安田和則、グン剣萍
2. 発表標題 同位体顕微鏡観察による高靱性ゲル内への骨再生進展の評価
3. 学会等名 第30回高分子ゲル研究討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中香月、野々山貴行、木山竜二、深尾一城、グン剣萍
2. 発表標題 セラミックスを犠牲結合部位としたハイドロゲルの高靱性化
3. 学会等名 第30回高分子ゲル研究討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 奥村剛士、高橋陸、黒川孝幸、Daniel R King、中島祐、野々山貴行、グン剣萍
2. 発表標題 巨視的な犠牲結合の導入によるソフト材料の高靱性化
3. 学会等名 第53回高分子学会北海道支部研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 櫻村尚宏、田中香月、深尾一城、木山竜二、野々山貴行、グン剣萍
2. 発表標題 高分子電解質とバイオミネラル間のイオン結合を利用した高靱性ゲルの創製
3. 学会等名 第53回高分子学会北海道支部研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中香月、野々山貴行、木山竜二、深尾一城、グン剣萍
2. 発表標題 セラミックスを犠牲結合部位としたハイドロゲルの高靱性化
3. 学会等名 第53回高分子学会北海道支部研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 難波遼、松田昂大、中島祐、野々山貴行、黒川孝幸、グン剣萍
2. 発表標題 メカノケミカル重合反応によるDNゲルの自己強靱化
3. 学会等名 第53回高分子学会北海道支部研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 櫻村尚宏、田中香月、深尾一城、木山竜二、野々山貴行、グン剣萍
2. 発表標題 水酸アパタイトと高分子電解質間のイオン結合を利用した高靱性ハイドロゲルの創製
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年 年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野々山貴行
2. 発表標題 生体融合型ゲル-バイオセラミックス複合マテリアルの創製
3. 学会等名 2017年度北海道高分子若手研究会（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takayuki Nonoyama
2. 発表標題 Soft Ceramics -Double Network Tough Hydrogels Meet Bioceramics
3. 学会等名 ASAM-6（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 野々山貴行
2. 発表標題 バイオセラミックス - 高強度ゲル複合によるバイオ・メカニカルアドバンテージ
3. 学会等名 マテリアルゲノム時代の材料設計支援技術発表会「顕微インデンテーション法とは～新規な力学物性評価技術～」（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takayuki Nonoyama
2. 発表標題 Soft Ceramics : Fusion of Tough gel and Bioceramics
3. 学会等名 The 18th RIES-HOKUDAI International Symposium on 極[Kyoku] (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takayuki Nonoyama
2. 発表標題 Fusion of Double Network Tough Hydrogel and Bioceramics
3. 学会等名 Pure and Applied Chemistry International Conference 2018 (PACCON2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Riku Takahashi, Zi Liang Wu, Md. Arifuzzaman, Takayuki Nonoyama, Tasuku Nakajima, Jian Ping Gong
2. 発表標題 Controlling Superstructures of Rigid Polyelectrolytes in Oppositely Charged Hydrogels via Programmed Internal Stress
3. 学会等名 The 2nd International Symposium for Advanced Gel Materials & Soft Matters (ISAGMSM) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高橋陸、キングダニエル、孫桃林、野々山貴行、中島祐、黒川孝幸、グン剣萍
2. 発表標題 低融合点金を用いた機能性ハイドロゲル複合材料の創製
3. 学会等名 第66回高分子年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 奥村剛士、高橋陸、Daniel R. King、中島祐、孫桃林、野々山貴行、黒川孝幸、グン劔萍
2. 発表標題 ダブルネットワーク原理をマクロスケールに拡張した新規複合材料の創製
3. 学会等名 第66回高分子年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 野々山貴行、太田玖美、李永祐、中島祐、黒川孝幸、グン劔萍
2. 発表標題 高温で高強度・高靱性化するアイソコリックハイドロゲルの創製
3. 学会等名 第66回高分子年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中島祐、Md. Tariful Islam Mredha、黒川孝幸、野々山貴行、グン劔萍
2. 発表標題 人工腱を目指した強配向・高強度生体高分子ゲルの創製
3. 学会等名 第66回高分子年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 李永祐、野々山貴行、中島祐、黒川孝幸、グン劔萍
2. 発表標題 自己修復性を有する高温で強靱化する新規アイソコリックゲルの創製
3. 学会等名 第66回高分子年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 鈴木裕貴、野々山貴行、木山竜二、和田進、北村信人、黒川孝幸、安田和則、グン劔萍
2. 発表標題 ゲル - 骨組織相互侵入構造による高強度接着
3. 学会等名 2017年度北海道高分子若手研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 藤岡慶伍、野々山貴行、太田玖美、李永祐、黒川孝幸、グン劔萍
2. 発表標題 高温で高強度、高靱化するアイソコリックゲルの創製
3. 学会等名 2017年度北海道高分子若手研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 猪飼拓真、高橋陸、Daniel R. King、中島祐、野々山貴行、黒川孝幸、グン劔萍
2. 発表標題 遷移金属イオン架橋による強靱なハイドロゲルの創製
3. 学会等名 2017年度北海道高分子若手研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中島健介、Mohamad Alaa Terkawi、濱崎雅成、Hend Alhasan、黒川孝幸、柴田優輝、野々山貴行、中島祐、岩崎倫政、グン劔萍
2. 発表標題 DNゲルのマクロファージによる抗炎症性評価法の確立
3. 学会等名 2017年度北海道高分子若手研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 谷川聖、仙葉慎吾、津田真寿美、王磊、野々山貴行、黒川孝幸、グン剣萍、田中伸哉
2. 発表標題 高分子ゲルによる神経幹細胞の分化制御の解析
3. 学会等名 第50回北海道病理談話会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 野々山貴行、和田進、木山竜二、鈴木裕貴、北村信人、津田真寿美、黒川孝幸、田中伸哉、安田和則、グン剣萍
2. 発表標題 天然骨組織と合成ハイドロゲルとの相互侵入構造の解析
3. 学会等名 セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田中香月、野々山貴行、木山竜二、深尾一城、グン剣萍
2. 発表標題 バイオセラミックスを犠牲結合部位としたハイドロゲルの高靱化
3. 学会等名 セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Liang Chen, Taolin Sun, Kunpeng Cui, Daniel R. King, Takayuki Nonoyama, Tasuku Nakajima, Takayuki Kurokawa, Yoshiyuki Saruwatari, Jian Ping Gong
2. 発表標題 Tough and Self-Healing Elastomers Based on Sacrificial Bonds Concept
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 村川航平、孫桃林、Daniel R. King、野々山貴行、中島祐、黒川孝幸、グン剣萍
2. 発表標題 ポーラス構造を有する強靱な高分子電解質複合体ゲルの創製と機能発現
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 奥村剛士、高橋陸、Daniel R. King、中島祐、孫桃林、野々山貴行、黒川孝幸、グン剣萍
2. 発表標題 巨視的な二重網目構造を有する高強度・高靱性複合材料の創製及び制御
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kunpeng Cui, Taolin Sun, Liang Chen, Yanan Ye, Takayuki Nonoyama, Tasuku Nakajima, Takayuki Kurokawa, Jian Ping Gong
2. 発表標題 Toughening Mechanism of Polyampholytes Hydrogels
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 難波遼、松田昂大、中島祐、野々山貴行、黒川孝幸、グン剣萍
2. 発表標題 破断誘起ラジカル重合による自己強靱化DNゲルの創製
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 井上あかね、Haque Md. Anamul、黒川孝幸、中島祐、野々山貴行、グン剣萍
2. 発表標題 多彩な構造色を有する二分子膜ゲルの構造精密制御と配向分析
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Muhammad Ilyas, Md Anamul Haque, Youfeng Yue, Takayuki Kurokawa, Tasuku Nakajima, Takayuki Nonoyama, Jian Ping Gong
2. 発表標題 Water Triggered Ductile-Brittle Transition of Anisotropic Lamellar Hydrogels
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yanan Ye, Kunpeng Cui, Huijie Zhang, Taolin Sun, Tasuku Nakajima, Takayuki Nonoyama, Takayuki Kurokawa, Hiroyuki Ishitobi, Osamu Ito, Jian Ping Gong
2. 発表標題 Structure Transition in Triblock Copolymer Gels: the Effect of Chain Architecture and Concentration on Mechanical Properties
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田中香月、野々山貴行、木山竜二、深尾一城、グン剣萍
2. 発表標題 セラミックスを犠牲結合としたハイドロゲルの高靱化
3. 学会等名 ゲルワークショップ イン 松山
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 奥村剛士、高橋陸、Daniel R. King、中島祐、孫桃林、野々山貴行、黒川孝幸、グン剣萍
2. 発表標題 マクロ二重網目構造を有する複合材料の創製
3. 学会等名 ゲルワークショップ イン 松山
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 村川航平、孫桃林、Daniel R. King、野々山貴行、中島祐、黒川孝幸、グン剣萍
2. 発表標題 多孔質構造を有する複合材料の創製
3. 学会等名 ゲルワークショップ イン 松山
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 難波遼、松田昂大、中島祐、野々山貴行、黒川孝幸、グン剣萍
2. 発表標題 破断誘起ラジカル重合による自己強靱化DNゲルの創製
3. 学会等名 ゲルワークショップ イン 松山
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 井上あかね、Haque Md. Anamul、黒川孝幸、中島祐、野々山貴行、グン剣萍
2. 発表標題 多彩な構造色を有する二分子膜ゲルの構造精密制御と配向分析
3. 学会等名 ゲルワークショップ イン 松山
4. 発表年 2017年

1. 発表者名	Muhammad Ilyas, Md Anamul Haque, Youfeng Yue, Takayuki Kurokawa, Tasuku Nakajima, Takayuki Nonoyama, Jian Ping Gong
2. 発表標題	Tough Functional Hybrid Gel Thin Film
3. 学会等名	ゲルワークショップ イン 松山
4. 発表年	2017年

1. 発表者名	Liang Chen, Taolin Sun, Kunpeng Cui, Daniel R. King, Takayuki Nonoyama, Tasuku Nakajima, Takayuki Kurokawa, Yoshiyuki Saruwatari, Jian Ping Gong
2. 発表標題	犠牲結合に基づく高強度、高機能、自己修復性エラストマーの創製
3. 学会等名	ゲルワークショップ イン 松山
4. 発表年	2017年

1. 発表者名	Yanan Ye, Kunpeng Cui, Huijie Zhang, Taolin Sun, Tasuku Nakajima, Takayuki Nonoyama, Takayuki Kurokawa, Hiroyuki Ishitobi, Osamu Ito, Jian Ping Gong
2. 発表標題	Structure Transition in Triblock gel
3. 学会等名	ゲルワークショップ イン 松山
4. 発表年	2017年

1. 発表者名	Kunpeng Cui, Taolin Sun, Liang Chen, Yanan Ye, Takayuki Nonoyama, Tasuku Nakajima, Takayuki Kurokawa, Jian Ping Gong
2. 発表標題	Toughening Mechanism of PA Hydrogels
3. 学会等名	ゲルワークショップ イン 松山
4. 発表年	2017年

1. 発表者名 難波遼、松田昂大、中島祐、野々山貴行、黒川孝幸、グン劔萍
2. 発表標題 破断誘起ラジカル重合による自己強靱化DNゲルの創製
3. 学会等名 第7回CSJ化学フェスタ2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 村川航平、孫桃林、ダニエル R. キング、野々山貴行、中島祐、黒川孝幸、グン劔萍
2. 発表標題 ポーラス構造を有する強靱な高分子電解質複合体ゲルの創製と機能発現
3. 学会等名 第7回CSJ化学フェスタ2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 黒川孝幸、小池智、平井悠司、大園拓哉、野々山貴行、中島祐、グン劔萍
2. 発表標題 ハイドロゲルの潤滑におけるリンクル表面形状の効果
3. 学会等名 第65回レオロジー討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 野々山貴行、太田玖美、李永祐、藤岡慶伍、黒川孝幸、グン劔萍
2. 発表標題 高温で高強度・高靱性化するアイソコリック相分離ゲルの創製
3. 学会等名 第29回高分子ゲル研究討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 李永祐、野々山貴行、中島祐、黒川孝幸、グン剣萍
2. 発表標題 体積相転移の無いLCSTと可逆的熱硬化能を有する新規ハイドロゲルの創製
3. 学会等名 第52回高分子学会北海道支部研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井上あかね、Haque Md. Anamul、黒川孝幸、中島祐、野々山貴行、グン剣萍
2. 発表標題 ずり流動場での二重膜ハイブリッドゲルの合成とその異方構造解析
3. 学会等名 第52回高分子学会北海道支部研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 奥村剛士、高橋陸、Daniel R King、中島祐、孫桃林、野々山貴行、黒川孝幸、グン剣萍
2. 発表標題 巨視的なダブルネットワーク構造を有する複合材料の創製及び物性評価
3. 学会等名 第52回高分子学会北海道支部研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中香月、野々山貴行、木山竜二、深尾一城、黒川孝幸、グン剣萍
2. 発表標題 バイオセラミックスを犠牲結合としたハイドロゲルの高靱化
3. 学会等名 第52回高分子学会北海道支部研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 難波遼、松田昂大、中島祐、野々山貴行、黒川孝幸、グン剣萍
2. 発表標題 メカノケミカル重合反応による自己強靱化DNゲルの創製
3. 学会等名 第52回高分子学会北海道支部研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 猪飼拓真、高橋陸、キングダニエル、中島祐、野々山貴行、黒川孝幸、グン剣萍
2. 発表標題 半剛直性高分子を用いた強靱・異方的ダブルネットワークゲルの創製
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2018年冬季研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 奥村剛士、高橋陸、Daniel R. King、中島祐、孫桃林、野々山貴行、黒川孝幸、グン剣萍
2. 発表標題 巨視的なダブルネットワーク構造による複合材料の高靱性化
3. 学会等名 帝人21世紀フォーラム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 難波遼、松田昂大、中島祐、野々山貴行、黒川孝幸、グン剣萍
2. 発表標題 メカノケミカル重合反応による自己強靱化DNゲルの創製
3. 学会等名 帝人21世紀フォーラム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 木山竜二、野々山貴行、中島祐、黒川孝幸、グン剣萍
2. 発表標題 無機粒子複合化によるハイドロゲル高分子鎖の新規直接観察法の開発
3. 学会等名 セラミックス協会2018年年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 深尾一城、野々山貴行、古澤和也、黒川孝幸、中島祐、グン剣萍
2. 発表標題 伸長下高強度ハイドロゲル内におけるハイドロキシアパタイトの異方的結晶成長
3. 学会等名 セラミックス協会2018年年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 野々山貴行、黒川孝幸、安田和則、グン剣萍	4. 発行年 2018年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 14
3. 書名 ゲル化・増粘剤の使い方、選び方 事例集（第12章その他の医療材料へのゲルの応用とゲル化技術 第2節 硬くて柔らかくてよく伸びるダブルネットワークゲルの開発と生体との関わり）	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 体積相転移を示さないLCSTを有する温度応答性ゲル及びその製造方法	発明者 野々山貴行、グン剣萍、李永祐、太田玖美	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2017/045768	出願年 2017年	国内・外国の別 外国

〔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
---------------------------	-----------------------	----