

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20481

研究課題名（和文）力学刺激に応答し体積相転移するソフトマテリアルの創製

研究課題名（英文）Development of soft materials exhibiting volume phase transition in response to mechanical stimuli

研究代表者

菅原 章秀（Sugawara, Akihide）

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：50966447

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000 円

研究成果の概要（和文）：ホスト-ゲスト包接錯体を力学刺激に応答する分子スイッチとして利用し、錯体の解離を駆動力として体積相転移を示すハイドロゲルを作製する。ホスト分子 β -シクロデキストリン（ β -CD）に応答しその溶解性を大きく変化するゲスト分子アダマンタン（Ad）修飾高分子（ホスト応答性ポリマー）を合成し、これを用いてハイドロゲルネットワークを作製した。セルロース、ポリビニルアルコールへのAd修飾率を制御することでホスト応答性ポリマーの合成に成功した。一方、本高分子のAdと β -CDとの超分子結合を架橋点としたゲルはいずれも応力に応答した体積相転移は示さなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の刺激応答性ハイドロゲルは温度、pH、光、分子といった特定の外部刺激に対して応答し機能を発現する。しかし、力学刺激に応答性を示す材料はその機構の開発が難しく、他の刺激応答性ゲルと比較して報告例も非常に少ない。本研究では外力印加により犠牲的に解離するホスト-ゲスト錯体による超分子架橋に着眼することで、力学刺激をダイナミックな高分子のコンフォメーション変化に変換する機構の開発に取り組む。これは、これまで困難であった力学応答性材料の新しい設計指針として意義深い。

研究成果の概要（英文）：The objective of this project is to create soft materials that undergo volume phase transitions in response to mechanical stimuli. Hydrogels that show volumetric phase transitions are prepared by using host-guest inclusion complexes as molecular switches that respond to mechanical stimuli, driven by the dissociation of the complexes. Hydrogel networks were prepared by synthesizing adamantane (Ad)-modified polymers (host-responsive polymers), which solubility is significantly changed in response to the host molecule β -cyclodextrin (β -CD). The host-responsive polymers were successfully synthesized by controlling the modification rate of Ad to cellulose and poly(vinyl alcohol). On the other hand, none of the hydrogels using the supramolecular bonding between Ad and β -CD of this polymer as a cross-linking point showed a stress-responsive volume phase transition.

研究分野：高分子材料化学

キーワード：ハイドロゲル 超分子 力学刺激応答性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

親水性高分子が架橋され3次元網目構造を形成したハイドロゲル(ゲル)は、高含水率で高い柔軟性を有し生体組織と類似した性質を示す。刺激応答性ゲルは外部刺激に応答し体積相転移などの機能を発現するゲルであり、アクチュエーターなどの人工生体材料の開発には不可欠な材料である。この応答性は温度、pH、光といった特定の環境変化に応答する官能基を材料に導入することで付与される。一方、生物はこうした外部環境の変化だけでなく、力学刺激といった直接的に作用する物理的刺激に対しても感覚器官を介して知覚し、これに素早く応答することで自己防衛などの反応を示す。このような力学刺激に応答し体積相転移(体積変化)するソフトマテリアルが実現すれば、複雑な生物の挙動を模倣できるだけでなく、単純な刺激で機能を発現するスマートマテリアルの創製が可能となる。しかし、力学刺激に応答する化学種は極めて限定的であり、従来の官能基依存型のアプローチではその機構を構築するのは困難である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、力学刺激に応答し体積相転移するゲルを創製することである。その実現のため、ホスト-ゲスト錯体の解離を駆動力として力学刺激を化学的な刺激へと変換し、高分子のコンフォメーション変化に伴うゲルの体積変化を誘起する機構を創出する。力学刺激変換ユニットとして β -シクロデキストリン(β -CD、ホスト分子)に応答しコンフォメーション変化するアダマンタン(Ad、ゲスト分子)を導入温度応答性高分子を利用する。Ad 導入温度応答性高分子は、 β -CD を添加することで錯体形成により高分子鎖の親水性が向上するため、その下限臨界溶液温度(LCST)が上昇する。このAd 導入温度応答性高分子によりネットワークを形成し、これを β -CD 導入ネットワークで固定化することで、一定以上の力学負荷を印加した時に錯体解離により脱水和が誘起され相転移するゲルを創製する。

ホスト-ゲスト相互作用に代表される物理架橋を導入したゲルに力学負荷を印加した場合、エネルギーを吸収することで架橋点が犠牲的に解離することが知られている。さらに、申請者はこれまでの研究において β -CD と Ad との間で形成されるホスト-ゲスト包接錯体が力学刺激に応答する分子スイッチとして機能することを報告している。そこで本研究では、ホスト-ゲスト錯体を利用することで力学的なエネルギーをトリガーとして高分子のダイナミックなコンフォメーション変化を生み出す機構を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

力学刺激に応答し体積相転移するゲルを開発するにあたり、以下のハイドロゲルネットワークを設計した。まず、1次ゲルネットワークとしてAd 基導入温度応答性を利用する。このゲル中において β -CD モノマーと親水性モノマーを共重合することで2次ネットワークを合成し相互侵入高分子網目(IPNs)構造を形成したゲルを作製する。温度応答性部位として主にN-イソプロピルアクリルアミド(NIPAAm)を用い、親水性部位としてアクリルアミドなどを用いる(図1)。温度応答性ネットワークの相転移温度以上におけるゲルの収縮を抑制し、準安定状態を創り出せる親・疎水性高分子の組成およびホスト-ゲスト包接錯体の架橋率を明らかにする。また、力学応力性ゲルの印加応力と収縮挙動との相関や力学強度の変化率、適応可能温度域を解明する。

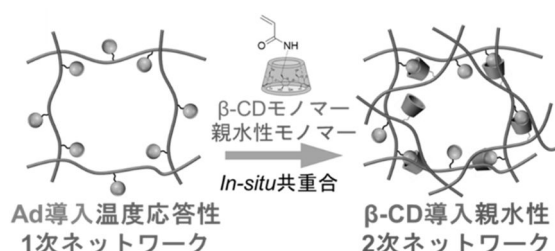


図1. 本材料のネットワーク設計

4. 研究成果

1次ネットワークとしてAd 導入温度応答性ハイドロゲルを合成した。Ad 基を有するモノマーN-adamantylacrylamide(AdAAm)は水に不溶であるため、 β -CD 誘導体とホスト-ゲスト包接錯体を形成し水に溶解することで水系での重合を実施した。NIPAAm、AdAAm および架橋剤poly(ethylene glycol)diacrylateによりハイドロゲルを作製した。続いて、 β -CD 誘導体を除去するため、競争剤である1-adamantanamine $\cdot$ HClを添加した後、脱イオン水に置換した。このようにしてAd 導入1次ネットワークを作製した。本ゲルはNIPAAmにより作製したゲル同様、温度に応答した体積相転移を示した。

続いて、1次ネットワーク存在下で親水性モノマーおよび β -CD アクリルアミドモノマーを重合することで2次ポリマーを導入したセミ相互侵入高分子網目(semi-IPNs)を形成した。親水性モノマーにはN,N-dimethylacrylamide(DMAAm)およびNIPAAmを用いた。2次ポリマーの導入によりゲルの圧縮強度が向上した。これは、ホスト-ゲスト錯体の形成およびネットワーク中の高分子分率の上昇を支持している。また、同様にしてこれらのモノマーに架橋剤を添加し重合することで2次ネットワークを導入したIPNs構造のハイドロゲルも作製した。

目的のハイドロゲルを40℃下で圧縮し、未圧縮のゲルと比較して体積相転移挙動に変化があるか評価した。その結果、いずれのハイドロゲルも応力印加の有無に関わらず顕著な収縮を示し

た。このことから、本設計では力学刺激に応答した体積相転移は実現しないことがわかった。以上の結果から、NIPAAmを主構成要素とした1次ネットワークの収縮傾向が強いことが示唆された。そのため収縮挙動を抑制した1次ネットワークまたはより強固な2次ネットワークの導入が必要であると考えた。

そこで、温度応答性1次ネットワーク側に β -CDを導入した網目を想定した。これは親水性である β -CDの導入によりネットワークの収縮傾向が抑制されると考えられるためである。また、2次ポリマーにAdを導入した。さらに、2次ポリマーをより強固にすべくセルロース、ポリビニルアルコール(PVA)にAd基を修飾した高分子を合成した(Ad-cellulose(図2), PVA-Ad)。Ad基の導入率を調整することでポリマー単体では水に不溶である一方、 β -CDが存在した場合溶解性を示す高分子を合成した。本溶解性の変化は疎水的なAd基を親水的な β -CDが包接したためであると考えられる。このようにホスト分子応答性ポリマーの合成に成功した。

さらに、これらをNIPAAmからなる1次ネットワークを導入した超分子ハイドロゲルを作製した。しかしながら、ゲルは力学刺激の印加の有無に関わらず収縮する挙動を示し、応力応答性はみられなかった。続いて、1次ネットワークには親水的なネットワークを用い、2次ポリマーの溶解性の変化を利用しゲルを収縮させることができるかを検証するため、acrylamide(AAm)、DMAAmを用いたハイドロゲルを作製した。しかし、これらのゲルは応力印加による体積変化は示さなかった。一方、これらのゲルは伸長することで白濁化する挙動を示した。さらに白濁挙動は伸長率を増大することでより顕著となった。この外観変化は力学刺激を検出する系に应用可能であると考え、検討を続けている。

さらに1次ネットワークの疎水性を向上するためにメチル化 β -CDアクリルアミドモノマーを用いたハイドロゲルを作製した。水酸基のメチル化により β -CDは疎水化される。本1次ネットワークと2次ポリマーAd-celluloseからなるハイドロゲルは超分子結合に由来する優れた靱性を示した。円柱状に成型した本ゲルを25℃で延伸した後、35℃に昇温したところ、未延伸のゲルと比較してわずかに速い収縮挙動を示した(図3)。しかし、両ゲル共に35℃で2時間静置した後は同等の収縮率となった。このため、以上のネットワーク設計では力学刺激に応答し体積相転移を示すハイドロゲルの創製は困難であることがわかった。一方で、これらの結果から、超分子結合からなる物理架橋ネットワークは力学刺激によりその構造を変化することで体積相転移をはじめとする異なる特性を発現することができる可能性を有することが示唆される。

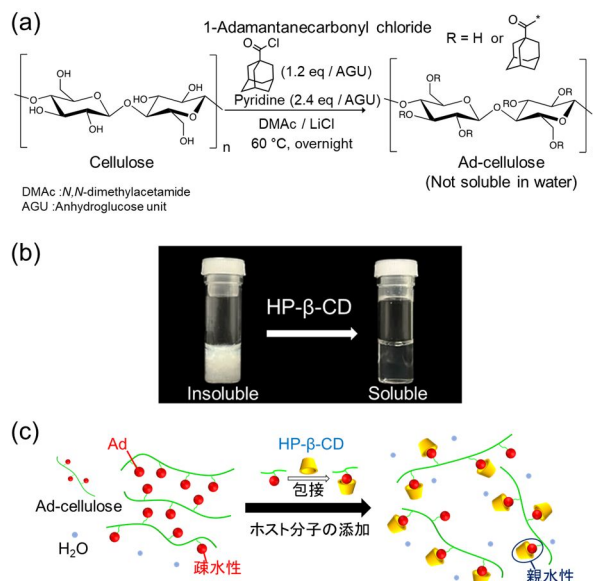


図 2. (a) Ad-cellulose の合成. (b) Ad-cellulose のホスト分子に応答した溶解性変化および (c) 溶解機構の概念図.

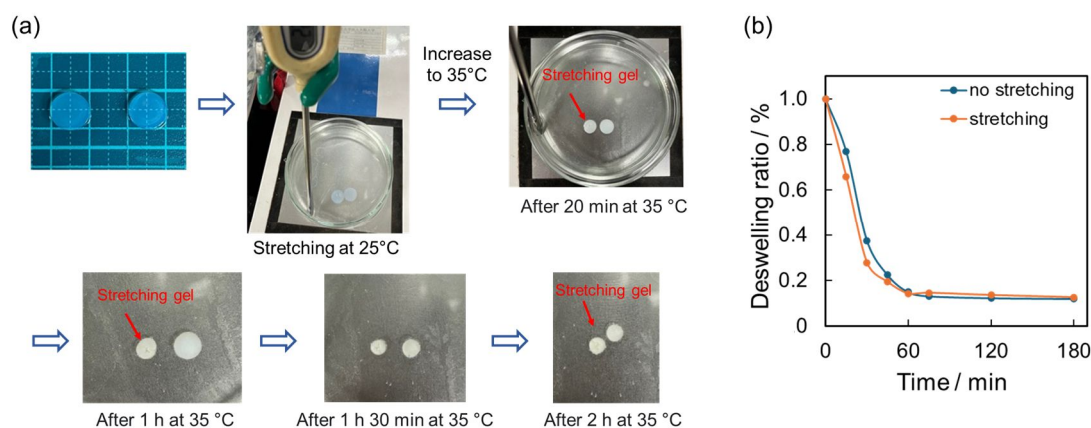


図 3. (a) 伸長、未伸長の超分子ハイドロゲルの 35 °C における収縮挙動および (b) 収縮挙動と時間との関係.

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Hajili Emil, Sugawara Akihide, Uyama Hiroshi	4. 巻 -
2. 論文標題 Application of Hierarchically Porous Chitosan Monolith for Enzyme Immobilization	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Biomacromolecules	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.biomac.4c00109	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 Roopsung Nontarin, An Thuy Le Huynh, Sugawara Akihide, Asoh Taka-Aki, Hsu Yu-I, Uyama Hiroshi	4. 巻 96
2. 論文標題 Switchable Stiffness of Composite Hydrogels Triggered by Thermoresponsive Phase-Change Particles	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 636 ~ 638
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20230094	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 Roopsung Nontarin, Sugawara Akihide, Hsu Yu - I, Asoh Taka - Aki, Uyama Hiroshi	4. 巻 44
2. 論文標題 Cellulose Nanocrystal - Based Gradient Hydrogel Actuators with Controllable Bending Properties	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Macromolecular Rapid Communications	6. 最初と最後の頁 2300205
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/marc.202300205	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 Roopsung Nontarin, Sugawara Akihide, Hsu Yu-I, Asoh Taka-Aki, Uyama Hiroshi	4. 巻 5
2. 論文標題 Shape-Stabilized Monolithic Composite for Switchable Stiffness Based on Cellulose and Poly(stearyl methacrylate)	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 4488 ~ 4497
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsapm.3c00611	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 May Myat Noe, Sugawara Akihide, Asoh Taka-Aki, Takashima Yoshinori, Harada Akira, Uyama Hiroshi	4. 巻 277
2. 論文標題 Composite hydrogels with host-guest interaction using cellulose nanocrystal as supramolecular filler	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 125979 ~ 125979
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2023.125979	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 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 菅原 章秀, 高島 義徳, 原田 明, 宇山 浩
2. 発表標題 ホスト-ゲスト相互作用を利用した応力応答性ゲルの作製
3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 矢野 将太郎, 徐 于懿, 菅原 章秀, 宇山 浩
2. 発表標題 クエン酸変性セルロースフィラーによるエポキシ樹脂の高強度化
3. 学会等名 72回高分子学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Sooyeon Noh・Akihide Sugawara・Yoshinori Takashima・Akira Harada・Hiroshi Uyama
2. 発表標題 Preparation of host-guest supramolecular hydrogels using cellulose derivatives
3. 学会等名 72回高分子学会年次大会
4. 発表年 2023年

1．発表者名 長谷川 裕視・Hajili Emil・菅原 章秀・徐 于懿・宇山 浩
2．発表標題 ポリドーバミン修飾によるキトサンモノリスの機能化
3．学会等名 72回高分子学会年次大会
4．発表年 2023年

1．発表者名 大西 理花, HORATHAL PEDIGE MADHURANGIKA. PANCHABISHINI, 菅原 章秀, 徐 于懿, 宇山 浩
2．発表標題 酸化セルロースナノファイバー/キトサン複合フィルムの作製
3．学会等名 第12回JAC1/GSCシンポジウム
4．発表年 2023年

1．発表者名 矢野 将太郎, 徐 于懿, 菅原 章秀, 宇山 浩
2．発表標題 クエン酸変性セルロースフィラーによるバイオマスエポキシ樹脂の強度向上
3．学会等名 第12回JAC1/GSCシンポジウム
4．発表年 2023年

1．発表者名 Shafinee Shafri, Akihide Sugawara, Yoshinori Takashima, Hiroshi Uyama
2．発表標題 Supramolecular mechano-responsive hydrogels driven by reversible host-guest interaction
3．学会等名 第72回高分子討論会
4．発表年 2023年

1. 発表者名 長谷川 裕視, Hajili Emil, 菅原 章秀, 宇山 浩
2. 発表標題 ポリドーバミン修飾によるキトサンモノリスの機能化
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 矢野 将太郎, 徐 于懿, 宇山 浩
2. 発表標題 クエン酸変性セルロースを用いたエポキシ複合材料の作製と物性改善
3. 学会等名 第72回ネットワーク・リマ講演討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Sooyeon Noh, Akihide Sugawara, Yoshinori Takashima, Hiroshi Uyama
2. 発表標題 Mechano-responsive supramolecular hydrogel driven by stretch induced phase separation
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 H.P.M. Panchabashini, Akihide Sugawara, Hiroshi Uyama
2. 発表標題 Fabrication of chitosan nanofiber-based sponge materials using freeze-thaw method
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 三木 涼音・徐 于懿・菅原 章秀・宇山 浩
2. 発表標題 糖とポリアニオンの対イオンとの錯形成を利用した自己修復ゲル
3. 学会等名 第71回ネットワーク・リマ-講演討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 辻田 航輝・菅原 章秀・徐 于懿・宇山 浩
2. 発表標題 導電性リンクル表面を有するハイドロゲル電極の作製
3. 学会等名 第71回ネットワーク・リマ-講演討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
---------	---------