

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410229

研究課題名(和文) 自己折りたたみ特性を持つ感温性多層ゲルの開発 - 2Dから3Dへ

研究課題名(英文) Development of the thermosensitive multi-layer gel with a self-folding property
-From 2D to 3D-

研究代表者

飯澤 孝司 (IIZAWA, Takashi)

広島大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60130902

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：ポリビニルアルコールで強化したポリアクリル酸のDBU塩ゲルフィルムをn-プロピルアミン(NNA)、そしてNNAとN,N-ジメチルプロピルアミンの混合物二段階でアミド化すると、感温性の異なる二層から成るコア-シェル型ゲルフィルムが得られた。これを掘削して溝を入れたゲルフィルムは三層部分と二層部分から成る。フィルムはそれぞれの層の膨潤率の違いにより二層部分で屈曲-伸長した。掘削したゲルフィルムを最適に設計すれば、水温の変化に伴い平板と正四面体などの立体間の変形を繰り返すことができた。

研究成果の概要(英文)：A core-shell gel film consisting of two different thermosensitive layers was obtained by two-step amidation of poly(acrylic acid)-DBU salt gel film reinforced by poly(vinyl alcohol) with n-propylamine (NNA) and a mixture of NNA and N,N-dimethyl-1,3-propanediamine. When a groove was dug on the surface of the core-shell gel film, the resulting gel film consisted of two parts: trilayer and bilayer structures. The film folded or unfolded at the bilayer part by the difference in the swelling ratio of each layer. When the grooved gel film was optimally-designed, the gel film was able to repeat the deformation between the flat two-dimensional film and a three-dimensional object such as a triangular pyramid in response to water temperature change.

研究分野：化学

キーワード：感温性ゲル コア-シェル 複合材料 自己折り畳み 感温特性 屈曲-伸長特性 平板から立体形成
高分子合成

1. 研究開始当初の背景

最近、マイクロリソグラフィ技術を利用し、金属・樹脂などの固体パネルと感温性ゲルや低融点のポリ(-カプロラクトン)などの屈曲(折畳み)部からなるパターン化した平面(2D)の複合フィルムが作成されている^{1,2)}。このフィルムは、水温の昇温などの刺激により屈曲部が自動的に折畳まり自立し、3次元(3D)の形状・大きさの均一なマイクロ多面体容器を形成する。薬物等のカプセル化ばかりか、吸脱着や薬物放出機能など全く同じ機能のものを同時に大量に作成できるという特徴があり注目されている。また、リモートコントロールで体内のがん細胞等を掴み取る手術道具として利用する研究も進められている³⁾。しかしながら、そのほとんどが2Dから3Dへの不可逆的な変形のみであり、さらに機能を向上させるためには可逆的な変形が不可欠である。しかし、このようなゲルはまだ報告されていない。その原因としては屈曲部のデザインと耐久性がないためと考えられる。一方、ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPA)ゲルで代表されるC2~C3のアルキル基を持つポリ(N-アルキルアクリルアミド)(PNAA)は下限臨界溶液温度(LCST)を持ち、そのLCSTがアルキル鎖の構造により大きく異なることは良く知られている⁴⁾。これらのゲルは感温性ゲルあるいは環境応答型ゲルとして様々な応用が試みられている⁵⁾。しかしながら、これらのゲルが合成できる適応範囲は対応するモノマーがラジカル重合できる条件のみに限定されていた。我々は、縮合剤にトリフェニルホスフィン(TPP)を用いたポリアクリル酸の1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene(DBU)塩ゲル(DAA)と各種アルキルアミンの直接縮合による感温性のPNAAゲルの新規な合成を開発した(1式)⁶⁻⁹⁾。この合成法は、モノマーの重合で得られるゲルより優れた感温性を示すPNAAが得られるばかりか、これまでの手法では不可能な構造のゲルを合成することができる。例えば、この反応は、非常に特徴的な反応挙動を示し、DAAの外側から反応し、完全にアミド化した膨潤部分と全く未反応のDAAから成るコアシェル型ゲルを通り、最終的にすべてがPNAAに変換できる(図2参照)。さらに反応途中でアルキルアミンを代えながら多段で反応させることにより、重合法では合成できない優れた特性と多層構造を有するゲルが合成できる。しかしながら、円筒形のコアシェル型ゲルでは、対称なためそれぞれの層の膨潤率が異なっても大きく形状を変えることは

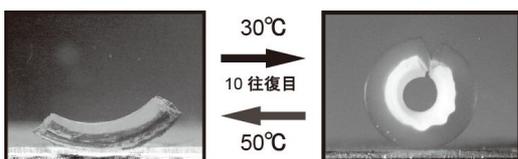


図1 半円筒形二層ゲルの変形の一例

できなかった。これを真二つに切断した非対称な半円筒形の感温性二層ゲルは、温度変化に対応して大きく屈曲・伸長することを明らかにした(図1)。しかしながら、屈曲・伸長を繰り返すと徐々にゲルの破壊が認められた(図10参照)。

2. 研究の目的

半円筒形の感温性二層ゲルの変形は線上の屈曲でしかなく、空間的に大きな変形ができず、応用が限定されていた。本研究では、半円筒形を平板(フィルム)に拡張し、可逆的に平板(2D)から正多面体などの立体(3D)へ変形可能な自己折りたたみ特性を持つ感温性多層ゲル板(図3)の開発を検討する。

これを達成するため本研究では、(1)PVA存在下でアクリル酸(AAc)のラジカル重合により、PVAで強化したセミIPNポリアクリル酸ゲル(IPN-PAA)を合成する。これをDBUで中和することによりセミIPN-DAAフィルムを合成する。(2)DAAと各種アルキルアミンとの二段階のアミド化により、上下のシェル部(PNAAI)とコア部(PNAAII)の三層構造の感温性多層ゲルを合成する(図2)。得られた多層ゲルおよびそれぞれの層の膨潤・収縮の温度特性を評価する。(3)コアシェル型ゲルは対称なためそれぞれの層の膨潤率が異なっても大きく形状を変えることはない。そのため、上記の合成手法を用いて非対称な折り曲り部位を有するテストピースを合成する(図4)。そのゲルの水温変化による屈曲特性を明らかにする。(4)ここで得られた知見を基に、図2、図4に示すように、折り曲がらない対称部位中に非対称な折り曲り部位を導入した多層構造フィルムを作成する。この多層構造フィルムの水温の変化による平板(2D)-立体(3D)間の変形の繰り返しを検討する。最終的には、の平板から正四面体を形成できる多層フィルム(図3)を開発することを目的とする。

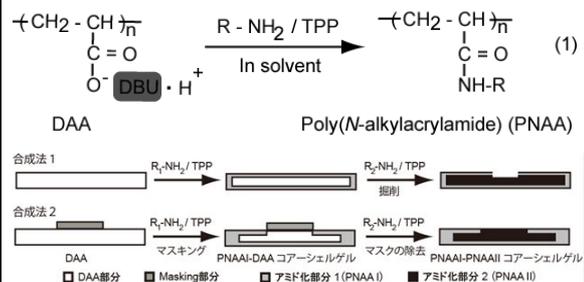


図2 非対称(折畳み)部位の導入法; 合成法1(掘削法), 合成法2(マスキング法)

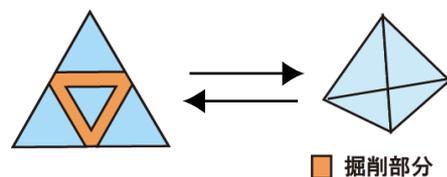


図3 平面から三次元構造物の形成 (例えば三角板から三角錐)

3. 研究の方法

3.1 コア シェル型ゲル板の合成

1 mol%の PVA でセミ IPN 化した DAA (IPN 化 DAA, 厚み: 0.88 mm) ゲルフィルムを *n*-プロピルアミン (NPA) でアミド化してシェル部を合成し、次にこの溶液にジメチルアミノプロパンジアミン (DMPDA) を加えて、未反応のコア部をアミド化する (2 式) ワンポット法により板状のコア シェル型ゲルを合成した。その代表的な例を以下に示す。

IPN-DAA を NPA 1.0 mol/L, TPP 1.0 mol/L の *N*-メチル-2-ピロリジノン (NMP) 溶液 50 mL に入れ 80 °C で反応させた。D₂/D₁ = 0.5 になる時間に、反応溶液に 20 mmol の DMPDA を新たに加えコア部が消失するまでそのまま反応を行った。反応終了後、このゲルをメタノールで洗浄乾燥することにより IPN-NNPA/NNPA-DMPA コア-シェル型ゲルフィルムあるいは半円筒形のゲルを作成した。

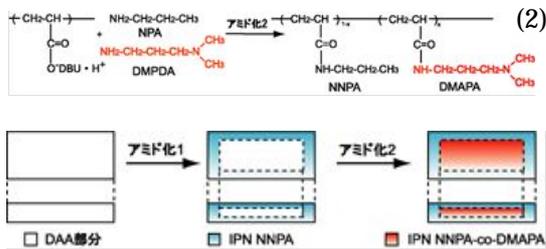


図 4 コア-シェル型多層ゲルフィルムの合成方法

3.2 円筒形の DAA ゲルのアミド化反応速度の測定

DAA および IPN 化 DAA のアミド化の様子をビデオカメラで測定した。それぞれの条件での未反応径と元のゲルの未反応径の比の経時変化を測定した。

3.3 ゲルの膨潤・収縮、転移挙動の測定

各単体ゲルの任意の温度での膨潤・収縮挙動をビデオカメラで測定した。それぞれの円筒形のゲルの外形の半径と基準となるゲルの半径の比として膨潤率を表した。

3.4 掘削法による多層ゲルの作製

乾燥したコア-シェル型ゲルフィルムは固く、フライス盤を用いて高精度で掘削することができる。図 5 のように溝を掘った。

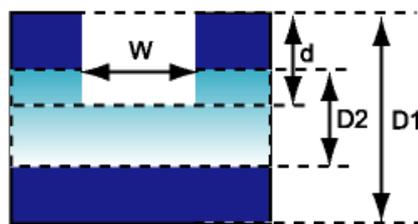


図 5 掘削部分の基準
 シェル部の膜厚 = $(D_1 - D_2) / 2D_1$
 深さ割合 = d / D_1

3.5 マスキング法による多層ゲルの作製

マスキングした DAA を *n*-ブチルアミン (NBA) で未反応のコア部分が消失するまで 1 段階目アミド化した。その後、メタノールで洗浄し完全に NBA を除去し乾燥させた。マスク下の未反応の DAA 部分をイソプロピルアミン (IPA) で 2 段階目アミド化することで、PNIPA 層と PNNBA 層の屈曲性の二層構造を持つフィルムを合成した (図 6)。また、テープ幅 $W = 10$ mm と 5 mm で作製したゲルフィルム、それぞれ B-1, B-2 を得た。

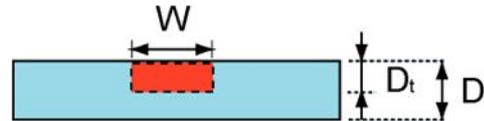


図 6 部分二層型ゲル板の膜厚定義

4. 研究成果

4.1 IPN 化 DAA ゲルフィルムの反応予測

IPN 化 DAA ゲルフィルムは、ポリビニルアルコール (PVA, ケン化度: 98 mol%, 分子量 300) 厚さ 0.88 mm と薄く、直接反応を測定するのは困難であった。そのため径の異なる円筒形の IPN 化 DAA ゲルのアミド化反応のデータを示す (図 7)。未反応部分の消失時間が直径の 2 乗に比例することから、反応は拡散律速で進むと考えられる (図 8)。この関係から、厚さ 0.88 mm の PVA 1 mol% の IPN 化

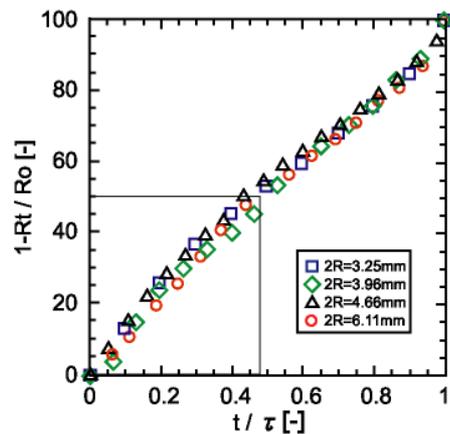


図 7 直径の異なる IPN 化 DAA ゲルのアミド化

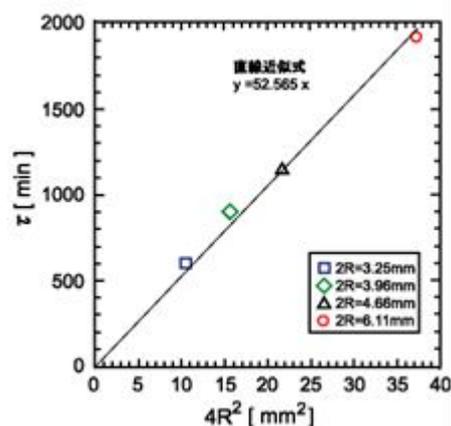


図 8 円筒形の IPN 化 DAA の直径と反応終了時間の関係

DAAゲルの反応終了時反応時間は40.7分となる。シェル層の厚さ $D_2/D_1 = 0.5$ の場合、反応時間は19分と推定できる。

4.2 NNPA - DMAPA 共重合体ゲルの転移挙動
 シェル層の PNNPA ゲルとコア層の NNPA - DMAPA 共重合体ゲルの転移挙動を図9に示す。DMAPDA を 0, 5, 10 mol%含む NPA と DMAPDA の混合物でアミド化すると、得られた NNPA-DMAPA の共重合率はそれぞれ 0, 3.9, 7.8 mol% (アミンの逆滴定から得られた DMAPA 含有率)で、それぞれ 20、30、40 付近に転移温度があることが分かった。

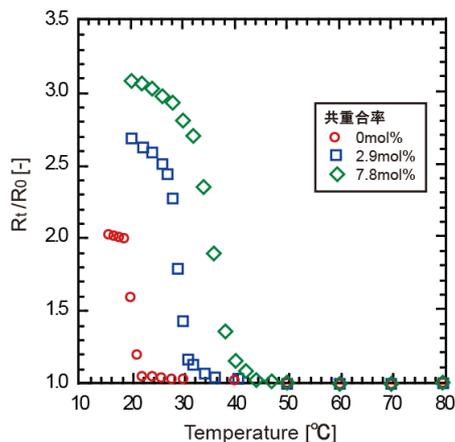


図9 NNPA - DMAPA 共重合体ゲルの転移挙動

4.3 IPN 化による様々な影響
 ゲルの IPN 化による影響について検討した。IPN-NNPA ゲルを乾燥状態から 15 の蒸留水に入れた際の膨潤挙動を測定した。転移挙動などの感温特性は IPN 化による影響はほとんど受けないのに対して、PVA 含有率が増すに従いゲルの弾性係数が増加し平衡膨潤率が低くなった。さらに、著しく収縮し易くなる特異な現象が認められた。また、IPN-NNPA/NNPA-DMAPA 半円筒形コア - シェル型ゲルフィルムを 30 -50 間で水温をスイングさせた際のゲルの屈曲-伸張挙動の測定を行った。半円筒形のゲルの屈曲-伸張を繰り返した際の屈曲時の写真(図10)から、IPN 化なしでは屈曲-伸張を繰り返すとゲルが徐々に破壊するが、PVA 含有率 1 mol% では 10 回繰り返しても 1 回目と全く変わらな

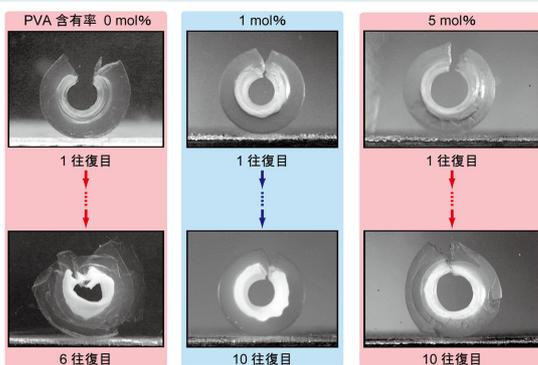


図10 半円筒形二層ゲルの繰り返し変形

かった。ただし、過剰に IPN 化すると逆に破壊が起こった。これらのことから、PVA 1 mol% くらいの少量でも、感温特性などにはほとんど影響しない反面、ゲルの繰り返し変形時の安定が著しく向上することが明らかとなった。

4.4 多層ゲル板(掘削法)の屈曲挙動 (低温 高温)

25 mm x 5 mm の 1 mol% PVA でセミ IPN 化した DAA を二段階でアミド化することによりコア-シェルゲルを合成した。これを以下の条件で掘削することによりテストピースを作製した。 $W = 1 \text{ mm}$ 、 $(D_1 - D_2)/2D_1 = 0.25$ 、 $d / D_1 = 0.5$ テストピースは NNPA 層と NNPA - DMAPA 共重合体の両層がそれぞれ膨潤するあるいは収縮する低温あるいは高温ではほとんど屈曲しない。水温を 5 から任意の温度に上げた際のテストピースの屈曲角度の変化を図11に示す。NNPA 層が収縮する 20 以上に水温を上げると掘削部分で屈曲した。屈曲角度は急激に大きくなり、28 ではほぼ 180°まで屈曲した。テストピースを 15 から 28 の蒸留水に入れると大きく屈曲し約 4 時間で屈曲平衡に達した。また、屈曲したテストピースを 15 の蒸留水に入れると 1 時間で元の状態にすばやく戻った。このことから、水温の変化に伴い掘削部分の自己折畳みと自己伸長が可逆的に起こることが判明した。

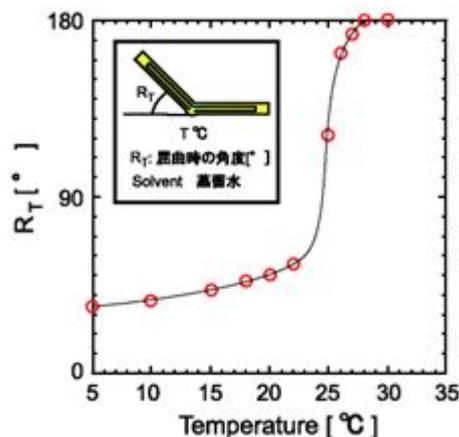


図11 水温と屈曲角度の関係(低温 高温)

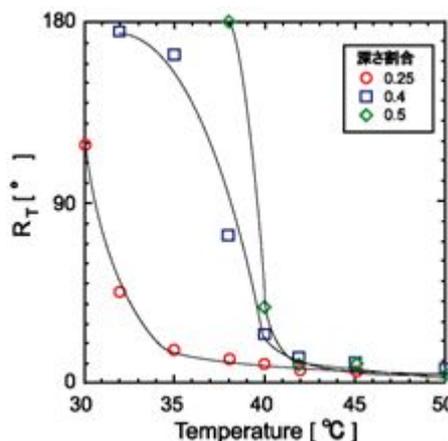


図12 水温と屈曲角度の関係(高温 低温)

4.5 多層ゲル板（掘削法）の屈曲挙動 （高温 低温）

テストピースの作製条件は $W = 1 \text{ mm}$ 、 $(D_1 - D_2)/2D_1 = 0.25$ 、 $d/D_1 = 0.25, 0.4, 0.5$ を用いた。水温を 70 から任意の温度に下げた際のテストピースの屈曲角度を測定した。高温では両層とも収縮しているため屈曲しないが、NNPA - DMAPA 共重合体が膨潤する 40 以下の温度になると急激に屈曲した (Fig. 5)。さらに、深さを深くするほど屈曲し易くなるのが分かった。 $d/D_1 = 0.4$ と 0.5 では 180° まで屈曲させることができた。

4.6 部分二層型ゲル板 B-1 の屈曲挙動

B-1 を 60 の蒸留水に入れて、温度スイングさせた時の屈曲角度の変化を測定した (図 13)。B-1 は、マスキングにより生成した二層部分の PNIPA 層のみが約 30 以下で膨潤し屈曲した。水温を上げると PNIPA 層が徐々に収縮するとともにフィルムが伸張し 60 で真直ぐになった。しかし、マスキング幅が広すぎるため鈍角でしか屈曲せず、鋭角な角度の望ましい屈曲形状をとらなかつた。一方、マスキング幅の狭い B-2 は温度スイングさせても屈曲しなかつた。これはアミド化試薬の垂直方向の拡散と同時に水平方向への拡散により屈曲部分がやせ細り、期待したような形状の屈曲部分が生成しないためと考えられる (図 14)。したがって、マスキング法では平面から立体を形成する多層ゲルを作成することは難しいと考えられる。

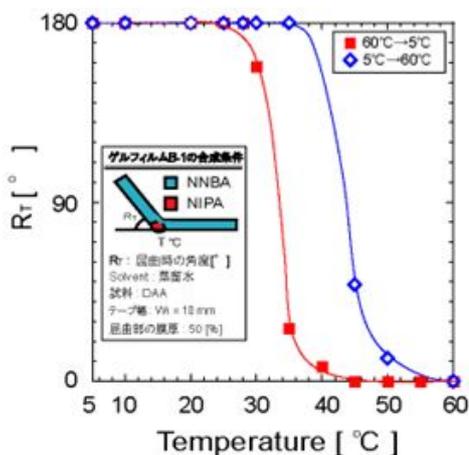


図 13 部分二層型ゲル板 B-1 の屈曲 伸張

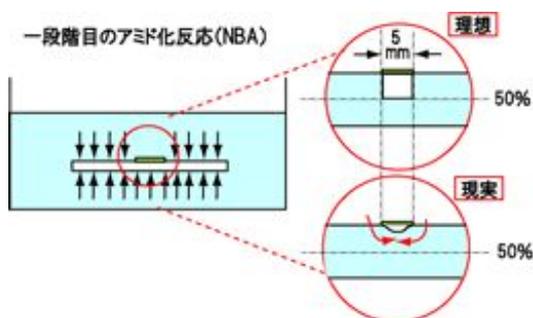


図 14 マスキング法における反応試薬の拡散と屈曲部分の形状

4.7 三角形多層ゲル板による四面体の形成

一辺 10 mm の正三角形の IPN 化 DAA ゲルフィルムを二段階でアミド化することによりコーシェル型の三角形のゲルフィルムを合成した。このゲルを図 3、図 5 のように屈曲部分を掘削することにより三角形多層ゲル板を作成した。作製条件は $W = 1 \text{ mm}$ 、 $(D_1 - D_2) / 2D_1 = 0.25$ 、 $d/D_1 = 0.5$ にした。そのゲル板を 50 から 32 の蒸留水に入れた際の屈曲挙動を測定した (図 15)。1 時間後には自己折畳みにより四面体を形成した。また、生成した四面体を 50 の蒸留水に入れると自己展開し 12 時間で元の状態に戻った。これを何度も繰り返すことが可能であった。

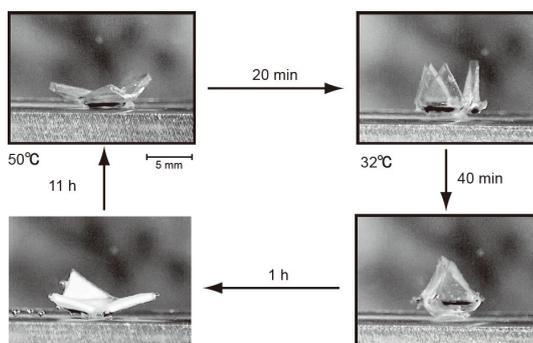


図 15 三角形多層ゲル板による四面体の形成

< 引用文献 >

- 1) C. L. Randall *et al.*, *Trend in Biotechnology*, **30**, 138 (2012),
- 2) D. J. Filipiak *et al.*, *J. Micromech. Microeng.*, **19**, 1 (2009),
- 3) N. Bassik *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 16314 (2010),
- 4) 伊藤昭二、*高分子論文集*, **47**, 467 (1990)
- 5) 「高分子ゲル」、吉田亮、共立出版 (2004)
- 6) T. Iizawa *et al.*, *Polymer J.*, **35**, 815 (2003)
- 7) T. Iizawa *et al.*, *Polymer*, **46**, 8098 (2005)
- 8) T. Iizawa *et al.*, *Polymer J.*, **39**, 1177 (2007)
- 9) T. Iizawa *et al.*, *Polymer J.*, **41**, 872 (2009)

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 2件)

S. Sakohara, Y. Kuriyama, K. Kobayashi, T. Gotoh, T. Iizawa, Adsorption and desorption of calcium ions by temperature swing with copolymer of thermosensitive and chelating components grafted on porous ethylene vinyl acetate disk, *React. Func. Polym.*, 査読有, **73**, 2013 1632-1638
T. Kawachi, T. Gotoh, T. Iizawa, S.

Sakohara, Consolidation of suspended particles by using dual ionic thermosensitive polymers with incorporated a hydrophobic component, *Separation and Purification Technology*, 査読有, **106**, 2013, 90-96

〔学会発表〕(計 12 件)

吉村俊郎、松本大輔、佐藤洋平、後藤健彦、飯澤孝司、エステル化反応を利用した新規の非対称二層ゲルの合成、化学工学会第 81 回年会、2016 年 3 月 13 日~15 日(関西大学千里キャンパス)

中田 卓、原 祥太郎、後藤健彦、飯澤孝司、多孔性 *oligo*(ethylene glycol) methyl ether methacrylate 類感温性ゲルの合成と化学物質の吸脱着特性、第 18 回化学工学学生会、2016 年 3 月 5 日(九州大学七隈キャンパス)

Takashi Iizawa, Takuya Kosaka, Takehiko Gotoh, Preparation of Self-Folding Multi-layer Gels and Their Bending Behavior, 2015 年 10 月 18 日~22 日(Pacifico Yokohama)

曾我部 将、飯澤孝司、迫原修治、マスクングによる非対称二層ゲルの合成とその屈曲特性、化学工学会第 47 回秋季大会、2015 年 9 月 9 日~11 日(北海道大学札幌キャンパス)

中原克浩、原 祥太郎、飯澤孝司、poly[tri(ethylene glycol) monomethyl ether acrylate](PTEGA)の構造制御と感温制御、第 64 回高分子年次大会、2015 年 5 月 27 日 - 29 日(札幌コンベンションセンター)

原 祥太郎、中原克浩、飯澤孝司、迫原修治、オリゴエチレングリコールモノメチルエーテルアクリレート系ゲルの構造制御と膨潤・感温特性、化学工学会第 80 回年会、2015 年 3 月 19 日~21 日(芝浦工業大学)

中原克浩、飯澤孝司、迫原修治、poly[*oligo*(ethylene glycol) methyl ether acrylate]の構造制御と膨潤・感温特性、第 17 回化学工学学生会、2015 年 3 月 7 日(徳島大学)

曾我部 将、飯澤孝司、迫原修治、マスクングによる非対称二層ゲルの合成とその屈曲、化学工学会第 46 回秋季大会、2014 年 9 月 17 日~19 日(九州大学)

佐藤洋平、飯澤孝司、エステル化反応を利用した非対称二層ゲルの合成とその感温性、第 63 回高分子討論会、2014 年 9 月 14 日 - 16 日(長崎大学)

飯澤孝司、佐藤洋平、迫原修治、エステル化反応を利用した非対称二層ゲルの合成とその感温性、化学工学会第 79 回年会、2014 年 3 月 18 日 - 20 日(岐阜大学)

飯澤孝司、小坂卓也、自己折れ曲がり特性を有する多層ゲルの合成とその屈曲特

性、第 62 回高分子討論会、2013 年 9 月 11 日~13 日(金沢大学)

飯澤孝司、山本 大、迫原修治、塩水中での poly[*oligo*(ethylene glycol) methyl ether methacrylate]ゲル類の感温特性、化学工学会第 45 回秋季大会、2013 年 9 月 16 日~18 日(岡山大学)

〔その他〕

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/polymer3/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

飯澤 孝司 (IIZAWA Takashi)

広島大学・工学研究院・准教授

研究者番号：60130902

(2) 研究分担者

迫原 修治 (SAKOH A Shuji)

新居浜工業高等専門学校・その他部局等・
校長

研究者番号：80108232

(3) 研究分担者

後藤 健彦 (GOTOH Takehiko)

広島大学・工学研究院・助教

研究者番号：10274127