科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号: 32665

研究種目: 基盤研究(B)(一般)

研究期間: 2015~2017

課題番号: 15H03870

研究課題名(和文)有機-無機複合(ナノコンポジット)ゲル基盤技術の展開と機能創出

研究課題名(英文)Development of Organic-Inorganic (Nanocomposite) Gel Technology and its functions

研究代表者

原口 和敏 (HARAGUCHI, Kazutoshi)

日本大学・生産工学部・研究所教授

研究者番号:10373391

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文):従来の弱くて脆いヒドロゲルの常識を打ち破ったナノコンポジット(NC)ゲルについて、新たな機能創出及び新材料開発を推進した。その結果、NCゲルを構成する有機(高分子)-無機(クレイ)ネットワーク構造の特徴を生かして、筋肉相当レベルの可逆的な応力発現、延伸による光学異方性発現と高度面配向、また、超高弾性率/強度および高速収縮性を併せ持つ三成分系NCゲル、異常弾性率を示す共重合NCゲル、Ptナノ粒子担持NCゲル、開始剤フリーNCゲルの開発に成功した。更に、クレイナノシートの特性を活かして、高触媒活性を示す責(卑)金属ナノ結晶複合体の開発やアルコール水溶液の異常粘度増幅などを達成した。

研究成果の概要(英文): We have studied on the creation of new functions and development of new hydrogel materials based on the modification of organic (polymer)/inorganic (clay) network structure of nanocomposite (NC) gel. Consequently, we found new functions, such as large and reversible contractive force generation, which is comparable to human muscle, due to the coil-to-globule transition of poly(N-isopropylacrylamide) derived from NaCl in the surrounding aqueous solutions, reversible changes in optical anisotropy derived from unidirectional and plane orientations of clay nanosheet, ultra-high tensile modulus/strength as well as high responsive deswelling in NC gels with clay-silica-polymer ternary network, and high catalytic activity of Pt nanoparticles contained NC gel. In addition, we achieved the synthesis of initiator-free UV-NC gel, and abnormal increase in viscosity of alcohol aqueous solution by the presence of clay nanosheets.

研究分野:機能性ゲル

キーワード: ナノコンポジット ゲル クレイ ネットワーク 力学物性 刺激応答性 自己修復 光重合

1.研究開始当初の背景

例えば、NCゲルは、従来の化学架橋ゲルの持つ本質的課題(力学脆弱性、構造不均一性、低膨潤/収縮性)の全てを一挙に解決さると共に、多くの新たな機能を発現するこに成功した。例えば、温度応答による収縮応答型滑り摩擦、pH・温度両応答型滑り摩擦、pH・温度両応答型滑り摩擦、pH・温度両応答よるでは、工工をでは、工工をは、上型をでは、などもでの、Cゲルミクロスフェア分散液合成、貴金、NCゲルミクロスフェア分散液合成、大力粒子含有NCゲル合成なども達成した。

更に、NCゲルの概念を展開して新たな展開を行った。例えば、疎水性高分子とクレイ三次元ネットワークからなる均一・透明で柔軟・タフな高クレイ含有NC材料(M-NC)、両親媒性共重合高分子/クレイによる新刺激応答性MD-NCゲル、低蛋白吸着と基材密を性を併せ持つ親/疎水性ブロックポリマー、クレイの還元能力と分散能を用いたクレイ/貴(卑)金属ナノ粒子複合体分散液などを開発。機能面でも、ネットワーク構造の詳細解析、延伸による特異的光学異方性発現、NCゲル表面での超疎水性発現、M-NCやMD-NCゲルでの幹細胞を含む多様な細胞の培養と温度応答剥離などを明らかにした。。

以上のように、従来の限界を打破し多くの機能性を発現して世界から注目されている NCゲルおよびその展開材料であるが、本質 的な役割を担っている有機(高分子)無機(クレイ)ネットワークに関して、さらなる精密 構造制御を行い、新たな高分子系や複合系に 展開することにより、多彩なヒドロゲル材料 の開発および新機能発現が期待されている。

2. 研究の目的

前述のように、NCゲル及びその関連材料の優れた物性・機能性は、その特異的な有機・無機ネットワーク構造及び外部との相互作用に基づいている。本研究では、NCゲルの核心である有機・無機複合ネットワークに起因する特異的な性質(力学、界面、光学、膨潤/収縮、刺激応答、自己修復、生体作用など)の最大化を行うと共に、新たな有機・

無機複合系(例:双性イオン構造、ブロック構造、金属酸化物ナノ構造体など)からなるNCゲル材料を合成することで、有機-無機複合ゲル研究分野の更なる深耕(新材料、機能創出)と学術的基盤の拡大を図る。

3.研究の方法

以下の4項目について研究を進めた。

- (1) N C ゲルの機能解明と機能最大化
- (2)新規NCゲルおよび新合成法の開発
- (3) N C ゲル 金属酸化物ナノ複合体の合成と機能創出
- (4) N C ゲルの応用と新分野への展開 具体的には、
- (1)では、自己修復能、光学異方性、自発的膨潤/収縮、応力発現などについて機構解明と機能最大化。
- (2)では、共重合高分子、双性イオン高分子、ブロック高分子を用いたNCゲル、および新重合法によるNCゲルの合成。
- (3)では、ゾル-ゲル法金属酸化物と高分子-クレイネットワークの融合可能性を検討。 (4)では、NCゲルの生体内応用可能性および層状剥離クレイを用いた全く新しい分野への展開について研究を推進する。

4. 研究成果

上述の背景・研究目的のもと、平成27~29年度において「有機-無機複合(ナノコンポジット)ゲル基盤技術の展開と機能創出」に関する研究を進めた。研究成果の内、特筆すべきものを以下に示す。

(1) N C ゲルの機能解明と機能最大化:

ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPA)系NC ゲルを用いて、その周囲環境を水と塩水溶液 で交互に変化させることにより、大きな収縮 応力が可逆的に発現することを見出した。N Cゲルの塩濃度変化による応力発現は、ゲル 中の PNIPA 鎖が塩により Coil-to-globule 転 移を生じることによると結論された。実験条 件の最適化により、温度応答による場合と比 べて、10倍以上の4Nを超える応力(150-200 kPa)を発現させることに成功した。(ヒト筋 肉における発現応力とほぼ同じレベル)。 NCゲルフィルムの一軸延伸による特異的 な光学異方性の発現挙動を、特に高クレイ濃 度NCゲルを中心に検討した結果、延伸に伴 いクレイナノシートが一軸配向から急速に 面配向へ変化していくこと、それにより高度 に二次元配列したクレイナノシートからな るNCゲル材料が得られること、延伸回復に 伴う高分子鎖(クレイナノシート)の可逆的 (非可逆的)変化などが明らかとなった。

上限臨界共溶温度 (UCST)型相転移を示す 双性イオン型NC(Zw-NC)ゲルの詳細な物性 検討を行い、特に、水中および塩水溶液中で の特異的な膨潤および自発的収縮挙動を明 らかにすると共に、それに及ぼす高分子組成 の影響を明確にした。

非水媒体からなるNCゲル(非水NCゲ

ル)の合成およびその機能について検討し、優れた力学物性及び大気安定性を有する非水NCゲルの合成に成功し、媒体置換を伴う非水NCゲルの形成メカニズムを明らかにした。 その他:超膨潤性、急速接着性の機能最大化に関する検討を開始した。

(2)新規NCゲルおよび新合成法の開発: アルゴンプラズマ処理を行ったクレイを 用いることで、NCゲルが開始剤フリー光重 合により合成できることを見出した。また、 プラズマ処理クレイにおける過酸化物形成 とラジカル発生を FTIR 及び ESR 測定により 明らかにした。更に、in situ 重合反応にお けるクレイの役割及び重合機構を明確にす ることに成功した。 広範囲なモノマー種に ついて共重合 NC ゲルの合成検討を行った。 その結果、特定の共重合 (NIPA - N.N-ジメチ ルアクリルアミド)系において、各ホモポリ マーNCゲルより高い強度・弾性率を示す特 異的な共重合効果が全組成領域で観察され た。また、この強化メカニズムを平衡膨潤測 定やクレイ分解分析などから明らかにした。

N C ゲルエマルジョンおよび両親媒性ブロックポリマーコーティング膜が、強い基材接着性、低タンパク吸着性と共に、優れた抗血栓性を示すことを明らかにした。また、血液凝固試験やトルク変化・導電率変化試験などによりその機構を推定した。 Zw-N C ゲルが自己修復性を示すことを明らかにした。(3) N C ゲル・金属酸化物ナノ複合体の合成と機能創出:

N C ゲルネットワーク中でゾル-ゲル(低温セラミック合成)反応を行わせることによりクレイ・シリカ・高分子三成分系N C ゲルを合成した。得られたゲルは、ネットワーク均一性を保ちながら、極めて優れた力学や性(超高弾性率/高強度)および明確なLC S T 以上での迅速な温度応与の系N C ゲルの構造モデルを提唱した。 新たな複合貴金属ナノ粒子をN C ゲルネナリカイで還元生成することに成功し、ナノ粒子の解析および触媒活性評価を進めた。

(4) N C ゲルの応用と新分野への展開:

アルコール - 水 2 成分系で従来から観測されてきた異常粘度増加現象が、少量のクレイナノシートの存在により 150~1500 倍に増幅され、水-アルコール-クレイゲルが形成されることを見いだした。更に、異常粘度の増幅に対する溶媒種の変化の影響を詳細検討し、より高度な増幅メカニズムを得ることに成功した。 N C ゲル医療分野での応用:NC ゲルの脳マシンインターフェイスとしての機能、N C ゲル上での角膜内皮細胞の培養と治療への応用可能性を明らかにした。

(5)その他

層状剥離クレイを用いたNCゲル及びソフトNCに関するこれまでの開発、構造、および機能について、世界での展開も含めて整理し、総説としてまとめた。

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14件)

- (1) <u>Kazutoshi Haraguchi</u>, Tetsuo Takada, Ryosuke Haraguchi
 Nanocomposite Gels by Initiator-Free Photopolymerization: Role of Plasma-Treated Clay in the Synthesis and Network Formation, ACS Appl. Nano Mater., 查読有, Vol.1, 2018, pp.418-425. DOI: 10.1021/acsanm.7b00264
- (2) Huan-Jun L, Haoyang Jiang, <u>Kazutoshi Haraguchi</u>
 Ultrastiff, Thermoresponsive
 Nanocomposite Hydrogels Composed of Ternary Polymer-Clay-Silica
 Networks,
 Macromolecules, 查読有,
 Vol.51, 2018, pp.529-539.
 DOI: 10.1021/acs.macromol.7b02305
- (3) <u>Kazutoshi Haraguchi</u>, Yuji Kimura, <u>Shoichi Shimizu</u>
 Reversible generation of large retractive tensile forces in isometric chemo-mechanical actuators composed of nanocomposite hydrogels and aqueous NaCl solutions, Soft Matter, 查読有, Vol.14, 2018, pp. 927-933. DOI: 10.1039/c7sm01935a
- (4) Periasamy Parikumar, <u>Kazutoshi</u>
 <u>Haraguchi</u>, Rajappa Senthilkumar,
 Samuel JK Abraham
 Human corneal endothelial cell
 transplantation using nanocomposite
 gel sheet in bullous keratopathy,
 Am. J. Stem Cells, 查読有,
 Vol.7, 2018, pp.18-24.
 DOI: 10.1039/C3CC49110B
- (5) Kazutoshi Haraguchi, Kazutaka Murata, Yuji Kimura
 Uniaxial and plane orientations of clay platelets in nanocomposite gels with different compositions during stretching and recovery, Polymer, 查読有, Vol.116, 2017, pp. 439-446.
 DOI: 10.1016/j.polymer.2016.12.023
- (6) Yuji Kimura, <u>Kazutoshi Haraguchi</u> Clay-Alcohol-Water Dispersions: Anomalous Viscosity Changes Due to Network Formation of Clay Nanosheets Induced by Alcohol Clustering, Langmuir, 查読有, Vol.33, 2017, pp. 4758-4768.

DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00764

(7) 原口和敏

- ナノコンポジットゲルの創製と展開, 高分子,査読有,
- Vol.66, 2017, pp. 601-603.
- (8) <u>Kazutoshi Haraguchi</u>, Huan-Jun Li, Yingjia Xu, Guang Li Copolymer nanocomposite hydrogels: Unique tensile mechanical properties and network structures, Polymer, 查読有, Vol.96, 2016, pp.94-103.
- (10) <u>Kazutoshi Haraguchi</u>
 Soft Nanocomposite Materials: Their design, Superior Properties, and New Characteristics (Hot topics), 高分子,查読有, Vol.65, 2016, pp.2.
- (11) <u>Kazutoshi Haraguchi</u>, Jinyan Ning, Guang Li
 Changes in the properties and self-healing behaviors of zwitterionic nanocomposite gels across their UCST transition, Macromol. Symp., 查読有, Vol.358, 2015, pp. 182-193.
 DOI: 10.1002/masy.201500041
- (12) <u>Kazutoshi Haraguchi</u> Soft nanohybrid materials consisting of polymer-clay networks, Adv. Polym. Sci., 查読有, Vol.267, 2015, pp. 187-248. DOI: 10.1007/12_2014_287
- (13) <u>Kazutoshi Haraguchi</u>, Jinyang Ning, Guang Li Swelling/Deswelling Behavior of Zwitterionic Nanocomposite Gels Consisting of Sulfobetaine Polymer-Clay Networks, Eur. Polym. J., 查読有, Vol.68, 2015, pp. 630-640. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2015.03.061
- (14) <u>Kazutoshi Haraguchi</u>, Toru Takehisa, Toshihide Mizuno, Kazunori. Kubota Antithrombogenic properties of amphiphilic block copolymer coating: Evaluation of hemocompatibility using whole blood, ACS Biomater. Sci. Eng., 查読有, Vol.1, 2015, pp. 352-362. DOI:10.1021/acsbiomaterials.Sb00079

- [学会発表](計40件) ・学会発表 計14件 記載14件
- (1) 木村悠二,原口和敏 アルコール添加によるクレイナノ粒子 分散液の異常粘度発現およびゲル形成, 第98回日本化学会春季年会, 2018.3.23,日本大学理工学部,船橋
- (2) <u>Kazutoshi Haraguchi</u>, Dharmesh Varade Platinum-polymer-clay nanocomposite hydrogels via exfoliated clay-mediated in situ reduction 5th Nano-Today Conference 2017.12.9, Kona, Hawaii, USA
- (3) 原口和敏、木村悠二 クレイ・アルコール・水分散液における異常粘度の発現, 第66回高分子討論会(高分子学会) 2017.9.27,愛媛大学 城北キャンパス
- (4) 原口和敏、武久敢 水を主成分とするヒドロゲルの物性革 新と安全な省資源材料としての展開, 第6回JACI/GSCシンポジウム 2017.7.4、東京国際フォーラム、東京
- (5) Yuji Kimura, <u>Kazutoshi Haraguchi</u> Abnormal viscosity increase and gel formation in clay aqueous dispersion by addition of alcohols, 10th International Gel Symposium (Gelsympo2017), 2017.3.7, Nihon University, Chiba
- (6) <u>Kazutoshi Haraguchi</u>
 Soft Nanocomposite Materials and
 Their Applications in Cell Harvest
 Systems and Antithrombogenic Coating
 17th Trend in Nanotechnology
 Conference 2016 (TNT2016),

2016.9.7, Fribourg University, Swiss

- (7) <u>Kazutoshi Haraguchi</u>, Dharmesh Varade Platinum-polymer-clay nanocomposite hydrogels from exfoliated clay-mediated in situ reduction, 6th International Colloids Conference 2016.6.21, Berlin, Germany
- (8) <u>Kazutoshi Haraguchi</u>, Catalytically Active Bimetallic Nanocrystals in the Presence of Clay, 6th Asian Conference on Colloid and Interface Science (ACCIS2015) 2015.11.25, Arkas Sasebo, Sasebo, Nagasaki, Japan
- (9) 原口和敏 温度応答性ナノコンポジットゲルの媒 体変化による応力発現とその制御, 第64 回高分子討論会(高分子学会) 2015.9.16,東北大学、仙台
- (10) <u>Kazutoshi Haraguchi</u>
 Structures and Characteristics of noble metal nanoparticles in nanocomposites & gels via exfoliated

clay mediated in-situ reduction, Trends in Nanotechnology International Conference (TNT2015), 2015.9.10, Diagora Congress Centre, Toulouse, France

(11) Kazutoshi Haraguchi

Zwitterionic nanocomposite gels with high mechanical toughness, controlled UCST type thermosensitivities, and unique swelling and self-healing behaviors, ACS National Meeting & Exposition (ACS Fall Meeting 2015), 2015. 8.17, Boston Convention Center, Boston, MA, USA

(12) 原口和敏、J. Ning 双性イオン型ナノコンポジットゲルの UCST における物性変化および自己修復性, 第64回 高分子学会年次大会, 2015.5.29, 札幌コンペンションセンター、札幌

・招待講演 計26件 記載20件

(1) 原口和敏

スーパーゲルが誘発するゲルの進化とイノベーション、 平成29年度川越工業高校サイエンスアカデミー

2018.2.8,県立川越工業高校,埼玉

(2) <u>Kazutoshi Haraguchi</u> Ontical Anisotropy

Optical Anisotropy in Polymer-Clay Nanocomposite Gels and Its Uniaxial and Plane Orientations During Stretching and Recovery, International Conference on Advances in Polymer Science & Technology: APA2017, (Keynote Lecture) 2017.11.24, Radisson Blu Hotel, Dwarka, New Delhi, India

(3) 原口和敏

ナノコンポジットゲルの開発と応用, 第26回ポリマー材料フォーラム(高分子学会)招待講演 2017.11.16,大阪国際交流センター、大阪

- (4) <u>Kazutoshi Haraguchi</u>
 Highly Stretchable, Mechanically
 Tough Zwitterionic Sulfobetaine
 Nanocomposite Gels with Controlled
 Thermosensitivity,
 International Conference on
 Chemistry & Material Science:
 Chemistry 2017, (Keynote Lecture)
 2017.10.18, Rome, Italy
- (5) Kazutoshi Haraguchi, Tetsuso Takada,
 Kazumoi Kubota, Toshihide Mizuno,
 Toru Takehisa
 Protein resistant and
 antithrombogenic properties of
 amphiphilic block copolymer coatings
 prepared by RAFT polymerization,

8th International Conference on Advanced Fibers and Polymer Materials: ICAFPM-2017, (Keynote Lecture) 2017.10.9, Donghua University, Shanghai, China

(6) 原口和敏

有機 / 無機融合マテリアルの物性革新 と応用展開, 第66回高分子学会年次大会 特別シ ンポジウム(招待講演) 2017.5.30,幕張メッセ,千葉

(7) <u>Kazutoshi Haraguchi</u>

Nanocomposite Gels and Soft Naocomposites with Polymer-Clay Networks,

The Polymer Society of Korea 2017, Spring Meeting: 韓国高分子学会春季 大会,(Invited Lecture)

2017.4.6, Daejeon Convention, Korea

(8) Kazutoshi Haraguchi

Novel Synthetic Route to Pt Nanoparticle/Clay Nanocomposite Systems and Their Characteristics, The 3rd Annual World Congress of Smart Materials-2017: WCSM-2017, (Invited Lecture)

2017.3.17, Bangkok, Thailand

(9) 原口和敏

ナノコンポジット型ヒドロゲルの癒着 防止材への可能性, 技術情報協会主催セミナー 2017.3.13, 日幸五反田ビル8F, 東京

(10) 原口和敏

ナノコンポジットゲルの開発と展開, 高分子学会東海シンポジウム(招待講演) 2017.1.12,名古屋国際会議場、名古屋

(11) Kazutoshi Haraguchi

Nanocomposites & Gels Consisting of Exfoliated Clay and Noble Metal Nanoparticles,

IUMRS International Conference in Asia: IUMRS-ICA2016, (Keynote Lecture)

2016.10.22, Qingdao Convention Center, Qingdao, China,

(12) 原口和敏

有機 - 無機ネットワーク構築によるヒドロゲルゴムの創製と機能,第 11 回 TPE 技術研究会公開講演会(招待講演)

2016.10.4, 東京工業大学大、東京

(13) 原口和敏

有機-無機ネットワーク構築によるナノコンポジットゲルの創製京都大学大学院工学研究科講演2016.6.17,京都大学桂キャンパス,京都

(14) <u>Kazutoshi Haraguchi</u> Creation of New Functional Soft Materials by Exfoliated Clay Minerals.

The 1st FIT-ME Symposium, (Plenary Lecture)

2016.5.16, Fukuoka Institute of Technology, Fukuoka

(15) 原口和敏

層状剥離クレイを用いたソフトナノコンポジットの開発と機能化 日本化学会第96回春季年会特別企画, (招待講演)

2016.3.27, 同志社大学京田辺, 京都

(16) Kazutoshi Haraguchi

Nanocomposite Gels and Soft Nanocomposites with Polymer-Clay Networks 251st American Chemical Society National Meeting & Exposition: ACS 2016 Spring, (Invited Lecture)

2016.3.12, San Diego Convention Center, San Diego, CA, USA

(17) Kazutoshi Haraguchi

Soft Nanocomposite Materials and Their Applications in Cell Harvest Systems and Antithrombogenic Coating,

2nd Annual World Congress of Smart Materials: WCSM-2016, (Invited Lecture)

2016.3.5, Grand Copthorne Waterfront Hotel, Singapore

(18) Kazutoshi Haraguchi

Highly stretchable, mechanically tough, zwitterionic nanocomposite gels with controlled thermosensitivities and unique swelling and self-healing behaviors International Chemical Congress of Pacific Basin Societies: Pacifichem 2015, (Invited Lecture) 2015.12.14, Hawaii Convention Center, Hawaii, USA

(19) 原口和敏

有機・無機ネットワーク構築によるゲル 材料の物性革新 - NC ゲルの合成と評価 県立佐倉高等学校 SSH 講座 2015.7.12, 県立佐倉高等学校、千葉

(20) Kazutoshi Haraguchi

Development of Soft Nanocomposite Materials and Their Applications in Cell Harvest Systems and Highly Protein-Resistant Coatings 5th Asian Biomaterials Congress: ABMC5, (Keynote Lecture) 2015.5.7, Chientan Youth Activity Center, Taipei, Chinese Taipei

[図書](計2件)

(1) 原口和敏

(株)技術情報協会,2018, 「ゲル化・増粘剤の使い方、選び方 事 例集」 ISBN: 978-4-86104-691-9-3043 総P691,(第4章 第4節, pp.243-252) ナノコンポジット型ヒドロゲルにおけ る強度・延伸性の向上

(2) 原口和敏

(株)技術情報協会,2016 「手術用シーラント材・癒着防止材の利 便化向上を目指した製品開発」 ISBN978-4-86104-631-5 総P474,(第1章第8節) ナノコンポジット型ヒドロゲルの特性 と医療材料としての可能性

6.研究組織

(1)研究代表者

原口 和敏(HARAGUCHI, KAZUTOSHI) 日本大学・生産工学部・研究所教授 研究者番号:10373391

(2)連携研究者

清水 正一(SHIMIZU,SHOICHI) 日本大学・生産工学部・教授 研究者番号:10139115

連携研究者

市川 隼人(ICHIKAWA, HAYATO) 日本大学・生産工学部・准教授 研究者番号:10351488

(3)研究協力者

高田 哲夫 (TAKADA, TETSUO) 研究協力者 武久 敢 (TAKEHISA, TORU) 研究協力者 ・ タ・- メシュ パ・ラーデ (DHARMESH, VARADE)