

令和 2 年 6 月 26 日現在

機関番号：12201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14537

研究課題名(和文) 層状無機化合物へのインターカレーションを利用した高分子ネットワーク材料の開発

研究課題名(英文) Creation of polymer network materials utilizing intercalation properties of layered inorganic compounds

研究代表者

為末 真吾 (Tamesue, Shingo)

宇都宮大学・工学部・助教

研究者番号：10611767

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：層状無機化合物はシート状の無機化合物が何層にも重なった構造をしている。本研究では層状無機化合物層間へ様々な分子が取り込まれる(インターカレーション)を利用し、コンニャクのように水を高分子ネットワーク中に保持したヒドロゲル材料を接着することに成功した。さらにこの研究成果をもとに、ヒドロゲルを形成している高分子ネットワーク内で高分子を合成することによって、簡便かつ強固に様々なヒドロゲル材料を接着できる手法を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

コンニャクなどの水を大量に含んだ高分子、低分子からなるヒドロゲル材料は、柔軟性と弾力、そして水を大量に含むことから人工筋肉、人工軟骨などへの利用が期待されている。しかし、体内でヒドロゲルを体内で利用するためには簡便かつ強度の高く、汎用性の高いヒドロゲル同士、ヒドロゲルと生体組織間の接着手法の開発が必要である。本研究では、層状無機化合物のインターカレーションという内部に物質を取り込む性質を用いて簡便かつ強固にヒドロゲル材料の接着に成功した。そして高分子ゲルネットワークの構造を変化させ、接着強度などの比較を行い、より最適なヒドロゲル材料の構造を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Layered inorganic compounds are formed from multiple stacked inorganic layers. Many of them have unique functions, e.g. 'intercalation', via which layered inorganic compounds entrap various guest compounds into their layers. In this research, we developed some adhesive hydrogel systems using this 'intercalation' properties of layered inorganic compounds. Furthermore, we developed an adhesive hydrogel system which adheres various hydrogel materials via in-situ synthesis of linear polymers inside hydrogel networks applying these adhesive systems using intercalations.

研究分野：超分子・高分子を用いた機能性材料の研究

キーワード：ヒドロゲル 高分子ゲル 自己修復ゲル 接着 ソフトマテリアル 機能性材料

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) コンニャクやプリンなどの様に、水を媒体として含む高分子、超分子材料のヒドロゲルは高分子ネットワークや超分子ファイバーが形成するネットワーク中に水が大量に保持された構造を有する。このヒドロゲル材料は優れた弾性、粘度を持つことが多く、生体親和性の極めて高い水から形成されているため、人工筋肉や人工軟骨などの人工の生体組織への利用が期待されてきた。その際に重要になるのはいかに強靱なヒドロゲル材料を形成するかということ、いかにして簡便かつ強固な汎用性の高い方法でヒドロゲルをヒドロゲルもしくは生体組織と接着できるかである。強靱なヒドロゲル材料はこれまでに高分子の構造を精密に制御したもの、無機化合物との組み合わせたものなど様々な例が報告されてきたが、ヒドロゲルの接着についてはこれまでにあまり報告がなかった。それはヒドロゲルが水という特殊な溶媒を含んでいるためである。近年になり、無機微粒子を用いる手法など、いくつかの優れたヒドロゲル接着報告されてきた。さらに自動的に傷を修復する自己修復ヒドロゲル材料も人工皮膚などへ利用が期待されている。

(2) 一方で層状無機化合物は層状に無機化合物シートなどが重なり合ってきた物質で、それらの多くは層間に様々な物質を取り込むことが報告されてきた。この性質をインターカレーションという。例えば、インターカレーションによって有機分子を層間に取り込んだ層状無機化合物は、光材料などへ応用されるなど、インターカレーションによって形成される複合材料は様々な分野への応用がなされてきた。

### 2. 研究の目的

(1) 本研究では層状無機化合物の持つ興味深い性質「インターカレーション」を利用し、自己修復性などの機能を持った材料の開発、そして接着することのできるヒドロゲル材料や機能性ヒドロゲル材料などの開発を行うことを目的としている。そして、これらのアプローチを通して、人工組織としてのヒドロゲル材料の利用を目指してきた。

(2) 特にインターカレーションによって高分子側鎖が層間に取り込まれることによって高分子ネットワークの形成や架橋部の形成を行い、ヒドロゲルの接着や自己修復材料の開発を行うことを目的としている。さらに本研究をもとに生体組織との接着と刺激応答性を持った接着などインターカレーションを利用した構造を起源とする独特な機能の発現、機能性ヒドロゲル接着システムの開発を目指した。

### 3. 研究の方法

(1) 高分子の鎖の内部、高分子の3次元ネットワーク中にカチオン性、アニオン性などの官能基を導入した構造を持つポリマーやヒドロゲルをラジカル重合によって作製した。これらのイオン性官能基はインターカレーションによって層状無機化合物に取り込まれる。そして、1つの層状無機化合物に多数の官能基を取り込むことができるため、これをゲルネットワークとゲルネットワークをつなぎ合わせる架橋部として用いた。

(2) まず層状無機化合物へ高分子の側鎖が取り込まれるか調べるために粉末 X 線回折を行い、インターカレーション前後での層状無機化合物の層間距離の変化を評価した。さらにどの程度インターカレーションによって取り込まれるかを熱重量分析によって評価した。

(3) 得られた接着部の強度を90度剥離試験、レオメーターなどを用いて評価した。その際に、種々のリファレンスサンプルとの比較から接着部はインターカレーションによってゲルネットワーク同士が架橋され、形成されていることを確認した。さらにカチオン性、アニオン性の官能基の構造を比較することで、インターカレーションに適した構造、接着に適した構造を考察した。そして、それぞれの官能基の構造が与える接着の特徴、例えば酸・アルカリに対する耐性、塩に対する耐性などについて剥離試験やレオロジー測定などの手法によって調査した。

### 4. 研究成果

(1) アニオン性官能基を持った高分子原料として、メタクリル酸 3-スルホプロピルカリウム (SMPS)を用いた。この SMPS をヒドロゲルの高分子ネットワークを形成することによく用いられているアクリルアミドとメチレンビスアクリルアミドと過硫酸アンモニウムを開始剤とするラジカル重合によって高分子形成を行った。その結果、透明かつ十分な機械的強度を持ったヒドロゲルを得ることができた。このゲルの表面に層状復水酸化物 (LDH) の分散液を塗布し、ゲル同士を貼り合わせた。その上から密着させるために重りを乗せて1日間静置した。その結果、ヒドロゲルどうしの接着を確認した。(図1)しかしながらアニオン性官能基を持たないヒドロゲルを用いた場合や、LDH を塗布しなかった場合はヒドロゲル間の接着は確認されなかった。

(2) 接着強度を90度剥離試験によって測定した。その結果、LDHの塗布量、アニオン性官能基の濃度(密度)によって接着強度は増減することがわかった。またインターカレーションに対する阻害剤として、架橋されていないアニオンを加えた場合、もしくは予めLDHを塗布しアニオンをインターカレーションさせたヒドロゲルでは接着強度は非常に低いことが分かった。この結果はLDH層間に側鎖のインターカレーションが取り込まれることによって形成される架橋点の形成が架橋されていないアニオンや予め塗布したLDHによって阻害されたためであると考えられる。

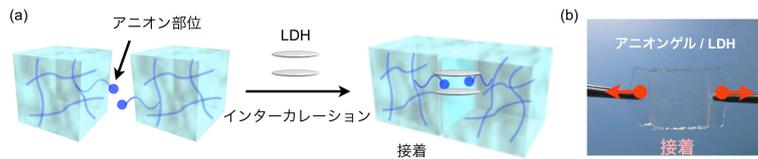


図1 (a) ゲルネットワーク中のアニオン部位の層状無機化合物LDH層間へのインターカレーションを利用したヒドロゲル接着手法の概要図と、(b) 得られたヒドロゲル接着体の写真

(3) 接着したヒドロゲルの濃度を増加させていくに従って、接着強度が大きく増大することが90度剥離試験などの結果、明らかとなった。そしてこのインターカレーションを利用した接着手法は、作製手順が非常に簡便であるにもかかわらず、最終的に10kgの重りを吊るしても接着部が剥離しないほどの接着強度を確認することができた。(図2)

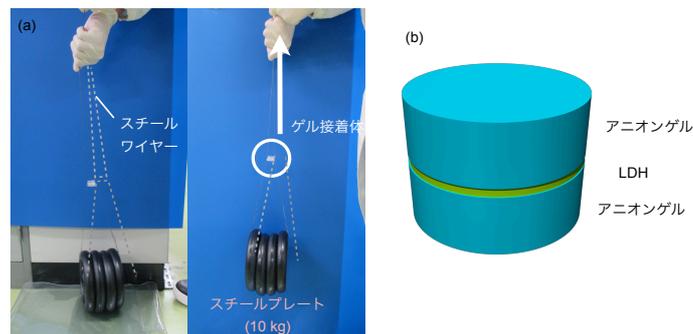


図2 (a) 本研究で開発した手法によって接着したヒドロゲル接着体を用いたスチールプレート10kgの持ち上げ実験と、(b) それに用いたヒドロゲル接着体の模式図

(4) LDHの塗布によって接着したヒドロゲル接着体をアルカリ性の水溶液中に24時間浸漬させたところ、接着部の解離が確認された。これは層状無機化合物の層間に取り込まれているアニオン性置換基と高分子主鎖の間の連結部であるエステル結合がアルカリによって加水分解を受けたためであると考えられる。しかし、過去の研究からアルカリによる加水分解にエステル結合よりも強いアミド結合を連結部に用いた場合は、アルカリに浸漬させても接着部を剥離させることはできなかった。このように接着に用いる高分子の構造が接着体の特徴に影響を与えることが明らかとなった。また、形の面から他のアニオンと比較したところ、アニオン部と主鎖の間の連結部の長さが長く、可動的な方がより本接着システムには適していることが90度剥離試験などの結果から明らかとなった。これはより連結部がより長く、可動的な方がLDHの層間にインターカレーションされやすいためであると考えられる。

(5) 接着したヒドロゲルはヘキサン、クロロホルム、メタノール、水、DMF、DMSOなどの各種溶媒に浸漬させても接着部の剥離は確認されなかった。このことからインターカレーションで形成された本研究課題で開発されたヒドロゲル接着部は、様々な溶媒中で利用できることが明らかとなった。

(6) 層状無機化合物のマイカはカチオン性の官能基を層間にインターカレーションすることが可能であり、カチオン性の側鎖を架橋することが可能である。(1)を応用し、マイカを用いたカチオン性ヒドロゲルの接着体とLDHを用いたアニオン性ヒドロゲル接着体をイオン結合で接着した4枚のゲル片から形成されたヒドロゲル接着体を作製した。このヒドロゲル接着体において、食塩存在下ではアニオン同士、カチオン同士の接着部は安定に存在していたが、カチオンゲルとアニオンゲルを静電相互作用で接着させた部分のみが剥がれる結果となった。一般的にカチオン同士、アニオン同士は静電反発のためにより剥がれやすいと考えられるが逆の結果となった。これはインターカレーションという特殊な結合様式でアニオンゲル同士、カチオンゲル同士がLDH、マイカによってそれぞれ接着されているためであると考えられる。

(7) この様に本研究課題を行なった結果、インターカレーションを利用した機能性高分子材料の開発の一環として、ヒドロゲル接着システムの開発に成功した<sup>1)</sup>。本手法は簡便かつ汎用性が高く、接着強度も高いことがわかった。さらに構造が及ぼす機能の変化についても調査を行い、より優れた材料を作り出すための構造についても知見を得ることができた。

今後は本手法を利用し、3Dプリンターなどで出力することで作製されたヒドロゲルを素材とする人工組織と生体組織の接着、人工組織同士の接着へと応用を進めていく予定である。

<引用文献>

- ① Tamesue, S.; Endo, T.; Ueno, Y.; Tsurumaki, F. *Macromolecules*, 52 卷, 2019 年, 5690 頁—5697 頁.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4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 Tamesue Shingo, Yasuda Kento, Endo Takuo	4. 巻 10
2. 論文標題 Adhesive Hydrogel System Based on the Intercalation of Anionic Substituents into Layered Double Hydroxides	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 29925 ~ 29932
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.8b09136	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 Tamesue Shingo, Noguchi Shingo, Kimura Yuko, Endo Takuo	4. 巻 10
2. 論文標題 Reversing Redox Responsiveness of Hydrogels due to Supramolecular Interactions by Utilizing Double-Network Structures	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 27381 ~ 27390
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.8b10001	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 Tamesue Shingo, Abe Shinji, Endo Takuo, Yamauchi Takeshi	4. 巻 50
2. 論文標題 Logic gate aggregation of poly(N-isopropylacrylamide) nanogels with catechol substituents that respond to body heat	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 503 ~ 510
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-018-0042-x	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 Tamesue Shingo, Endo Takuo, Ueno Yuma, Tsurumaki Fumiya	4. 巻 52
2. 論文標題 Sewing Hydrogels: Adhesion of Hydrogels Utilizing in Situ Polymerization of Linear Polymers inside Gel Networks	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 5690 ~ 5697
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b01084	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 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 為末真吾
2. 発表標題 Adhesive Hydrogel Systems Based On Intercalation Properties of Layered Inorganic Compounds.
3. 学会等名 第 2 8 回MRS-J年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 為末真吾
2. 発表標題 直鎖状高分子を用いた縫合によるヒドロゲル間の接着
3. 学会等名 第 9 9 回日本化学会春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 為末真吾
2. 発表標題 Adhesive Hydrogel Systems Utilizing various interactions
3. 学会等名 KSIEC 2 0 1 8 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 為末真吾
2. 発表標題 Adhesion between hydrogel materials utilizing various interactions.
3. 学会等名 第 2 7 回日本MRS年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 為末真吾、遠藤拓生
2. 発表標題 直鎖状高分子のin situ重合を用いた生体組織とヒドロゲルの接着
3. 学会等名 第98回日本化学会春季年会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 為末真吾	4. 発行年 2019年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 608
3. 書名 次世代のポリマー・高分子開発、新しい用途展開と将来展望	

1. 著者名 Norio Tsubokawa, Takeshi Yamauchi, Kazuhiro Fujiki and Shingo Tamesue	4. 発行年 2017年
2. 出版社 InTech	5. 総ページ数 25
3. 書名 A Novel Grafting of Polymers onto the Surface of Graphene Oxide	

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