

# 研究報告書

## 「自励振動高分子を用いた機能性表面の創製」

研究期間：平成 19 年 10 月～平成 23 年 3 月

研究者：吉田 亮

### 1. 研究のねらい

研究者はこれまで、心臓の拍動のように一定条件下で自発的に周期的リズム運動を行う新しい自励振動型の高分子およびゲルを開発した。TCA 回路のように循環する反応回路を持つ化学振動反応(BZ 反応)をゲル内で引き起こし、その化学エネルギーを力学エネルギーに転換する分子設計を行うことにより、高分子鎖の自励的な伸縮振動、およびゲルの膨潤収縮振動を生み出すことに成功した。これら時間構造を持つ自励振動高分子ゲルを空間的に分布させ、自発的に生じる化学反応波の伝播(振動子が空間的な広がりを持ったときに振動のリズムが波として伝播する現象)と共に、表面に物質を自動的に輸送し集積化する。添加のタイミングや波の伝播挙動をコントロールすることにより、最終的に欲しい組織構造を作り上げる搬送システムとして、新しい時空間機能性表面の構築を目指す(図 1)。

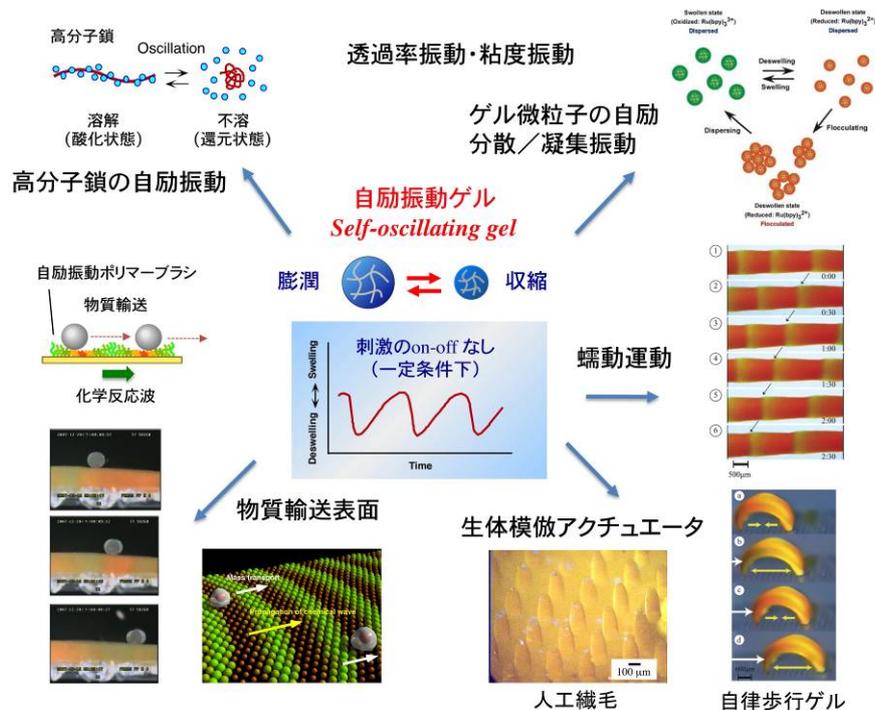


図 1 自励振動高分子の時空間機能材料としての展開

### 2. 研究成果

#### 1. バルク材料としての振動表面特性

自励振動高分子ゲルを用いた新規な物質輸送型機能性表面の構築のため、自励振動ゲルシートを用いて化学反応波の伝播挙動を解析し、バルク材料としての振動表面特性を明らかにするとともに理論的モデル化を行った。自励振動ゲルと輸送対象物質の相互作用、および自励振動ゲルの表面形状が輸送に与える影響に関して検討した。

従来の自励振動ゲルの膨潤収縮振幅は数%と小さく、また膨潤収縮応答速度も遅いため実際には物質を輸送することが困難であった。そこで新たな構成成分として 2-アクリルアミ

ド-2'-メチルプロパンスルホン酸を共重合させることでゲルの膨潤度を上げ、また、重合溶媒を貧溶媒にすることでゲルの物理構造を制御し、膨潤収縮特性の改善を試みた。これによって、化学反応波が伝播する際にゲルの膨潤収縮の振幅が増大し、大きなゲルの蠕動運動を引き起こすことが可能となった。

実際にモデル輸送物質として円柱状のポリアクリルアミドゲルを作製し、化学反応波が伝播している自励振動ゲル上に添加したところ、円柱状ゲルは回転しながら化学反応波の伝播方向に輸送された。この輸送現象は剛性円柱と弾性平面に対する Hertz の接触理論によってモデル化が可能であり(図 2)、自律的なコンベアゲルの設計の指針が示された。

さらに自励振動ゲルの蠕動運動を利用した物質輸送を制御するために、自励振動ゲルの表面形状に関して検討した。これまで用いてきた平面シート状の自励振動ゲルでは、輸送方向は等方拡散的であり、円柱以外の物質を輸送することは困難であった。これに対し、ポリジメチルシロキサンを鋳型として用いて表面に溝を有する自励振動ゲルを作製し、輸送方向の制御に成功した(図 3)。また、接触面積を増加させ、円柱のみならずゲル微粒子を同一方向に複数並列輸送可能な自励振動ゲル表面を設計した。弾性力学に基づいて添加物質と溝を有する表面の接触状態をモデル化し、自励振動ゲルの表面形状設計の指針を得た。

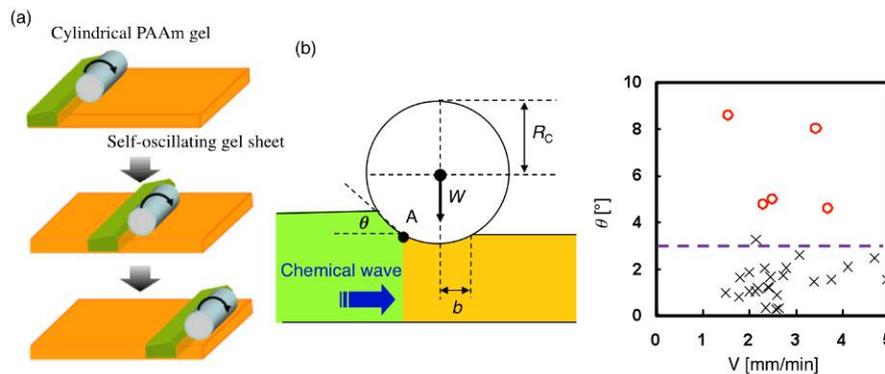


図 2 (a) 蠕動運動するゲル膜表面上での物質輸送の概念図 (b) (右) 波の伝播速度と波面傾斜角度をパラメータとした輸送領域の相図 (○) 輸送可、(×) 輸送不可 (左) 蠕動運動表面上を回転する円筒状ゲルのモデル ( $R_c$ =曲率半径、 $W$ =PAAm gelの荷重、 $b$ =接触半幅)

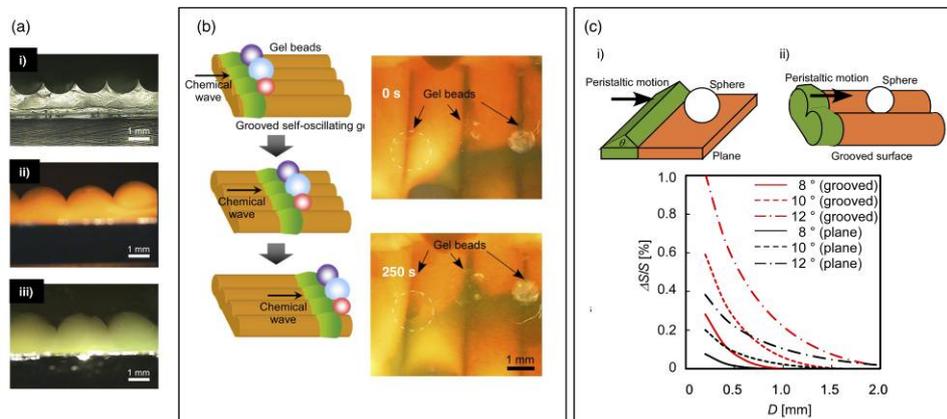


図 3 (a) (i) PDMS鋳型、(ii) 溝状表面を有する自励振動ゲル(Ru(II)還元状態)、(iii) 溝状表面を有する自励振動ゲル(Ru(III)酸化状態)に対する断面写真 (b) 蠕動運動するゲル表面上で微粒子輸送概念図 (左) および溝状表面上でのpoly(AAm-co-AMPS)ゲル微粒子の輸送(外液:  $[MA] = 62.5\text{mM}$ ,  $[NaBrO_3] = 84\text{mM}$ ,  $[HNO_3] = 0.894\text{M}$ ,  $18^\circ\text{C}$ ) (c) (上) 添加物質と自励振動ゲル表面形状のモデル図; (i) 平膜表面に置かれた球 (ii)

隣接した円筒間の溝に置かれた球（下）球の直径および波面傾斜角度に対する蠕動運動時の接触面積の増加率（溝状表面：赤線、平膜：黒線、波面傾斜角：8, 10 および 12°）

### 3. 今後の展開

一方、自励振動ゲル微粒子をナノ振動子として基板上にアレイ化した表面の創製に向けて、沈殿重合により自律的に体積振動する単粒子分散のゲル微粒子を作製し、その振動挙動を詳細に解析した。特に、ゲル微粒子の相転移温度付近において自律的に分散・凝集する現象を見出した。ゲル微粒子の架橋密度や温度・粒子濃度を変化させることによって、振動周期や振幅を制御することが可能であり、その詳細なメカニズムを波形解析により明らかにした。また微粒子分散液の粘度が自励振動する現象を見出すとともに、錯形成を伴う新たなメカニズムに基づく自励振動も実現しており（図 5）、今後の機能流体としての展開が期待される。

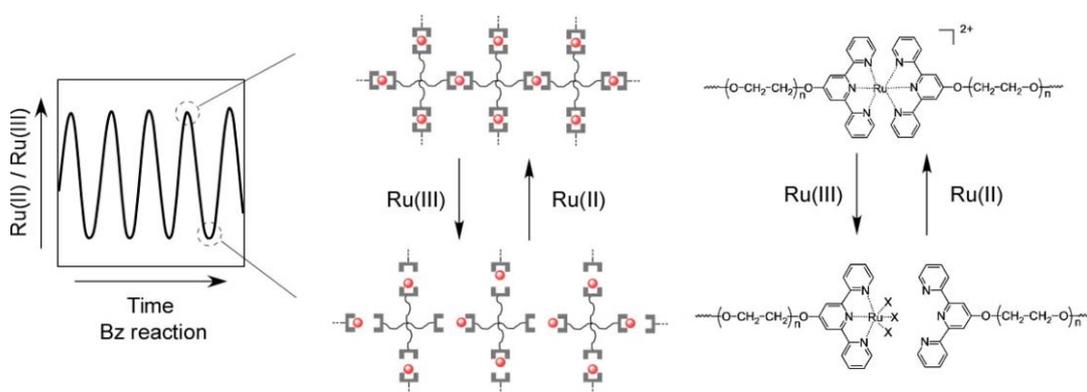


図 5 Terpyridine 末端修飾 PEG 鎖の可逆的な錯形成を利用した BZ 反応中での粘度振動

### 4. 自己評価

当初の目標は、自励振動する高分子鎖やナノゲル微粒子をナノ振動子として利用して、物質をプログラマティックにビルドアップする機能性基板を設計・構築することであった。高分子を基板上にグラフト、あるいはナノゲル微粒子をアレイ化して基板上に配列しようと計画した。化学反応波の伝播と共に、表面に添加したナノ微粒子や生体分子、細胞等を自動的に輸送し、順番に集積化する。最終的に任意のナノ組織構造を作り上げるナノ搬送システム（ナノコンベア）」として、新しい機能性表面を構築することを目標とした。

実際の成果としては、バルク材料としての振動表面特性解析がメインとなり、表面グラフト基板と自励振動ゲル微粒子に関しては合成とその挙動解析および一部の機能評価にとどまった。輸送物質に関してもモデル理論化はできたものの実際にナノ組織構造を作り上げるところまでは至らなかった。しかし本研究期間で得られた成果・知見は、今後の分子設計・システム設計に対しての重要な指針となるものであり、次世代自励振動型高分子／ゲルの設計および機能創出に向けて重要な基盤となることは間違いないと考えている。

### 5. 研究総括の見解

ゲルの中で化学振動反応（BZ 反応）を行わせることにより、ゲルが周期的リズムで伸縮振動を繰り返すことを見出した。これを手がかりにして、自立歩行や物質輸送能を備えたゲルの調製に成功した。ゲルの機能化に新しい可能性を示す研究成果として高く評価できる。さらなる展開を期待する。

## 6. 主要な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. R. Yoshida : “Self-oscillating gels driven by the Belousov-Zhabotinsky reaction as novel smart materials”, <i>Adv. Mater.</i> , <b>22</b> , 3463–3483 (2010).
2. Y. Murase, M. Hidaka and R. Yoshida : “Self-driven gel conveyor: Autonomous transportation by peristaltic motion of self-oscillating gel”, <i>Sensors and Actuators B: Chemical</i> , <b>149</b> , 272–283 (2010)
3. T. Ueno, K. Bundo, Y. Akagi, T. Sakai and R. Yoshida : “Autonomous viscosity oscillation by reversible complex formation of terpyridine-terminated poly(ethylene glycol) in the BZ reaction”, <i>Soft Matter</i> , <b>6</b> , 6072–6074 (2010).
4. R. Yoshida : “Development of self-oscillating polymers and gels with autonomous function”, <i>Polymer J.</i> , <b>42</b> , 777–789 (2010).
5. Y. Murase, S. Maeda, S. Hashimoto and R. Yoshida : “Design of a mass transport surface utilizing peristaltic motion of a self-oscillating gel”, <i>Langmuir</i> , <b>25</b> , 483–489 (2009).
6. R. Yoshida, T. Sakai, Y. Hara, S. Maeda, S. Hashimoto, D. Suzuki and Y. Murase : “Self-oscillating gel as novel biomimetic materials”, <i>J. Controlled Release</i> , <b>140</b> , 186–193 (2009).

### (2) 受賞

平成 21 年度高分子学会 Wiley 賞

「自律応答機能を有する高分子ゲルの創製」

### (3) 招待講演

#### 【国際】

- 1) R. Yoshida : “Self-oscillating polymers and gels as novel biomimetic materials”, 6th international symposium Stimuli-responsive Materials 2010, Oct. 26–27, 2010, Hattiesburg, USA.
- 2) R. Yoshida : “Self-oscillating polymer gels as smart materials”, Non-linear Dynamics and Self-Organization in Chemical Systems workshop, Oct. 18–20, 2010, Bordeaux, France.
- 3) R. Yoshida : “Self-oscillating gels as novel biomimetic materials”, US-Japan workshop on “Reconfigurable Multifunctional Systems: Bio-Inspired and Materials & Morphing Structures”, Sep. 8–9, 2010, Hokkaido, Japan.
- 4) R. Yoshida : “Novel biomimetic polymer gel: “Self-oscillating” gel”, Jun. 2–6, 2010, International Symposium on Polymer Chemistry, PC2010, Suzhou, China.
- 5) R. Yoshida : “Development of self-oscillating gel for novel biomimetic materials”, Japan-America Frontiers of Engineering Symposium (JAFOE), Nov. 9–11, 2009, Beckman Center, Irvine, USA.

#### 【国内】

- 1) 吉田 亮: 高分子ゲルのバイオミメティック材料としての新展開, 第 37 回高分子学会湘南地区講演会, 6/18, 2010, 住友ベークライト(株)基礎研究所
- 2) 吉田 亮: 高分子ゲルの新しいバイオミメティック材料としての展開、日本医工学治療学会 第 26 学術大会, 4/3, 2010, 東京
- 3) 吉田 亮: 自励振動高分子ゲルの創製とバイオミメティック材料への展開, 第 31 回日本バイオマテリアル学会大会, 11/16–17, 2009, 京都
- 4) 吉田 亮: 自律応答機能を有する高分子ゲルの創製, 平成 21 年度高分子学会 Wiley 賞受賞講演, 9/17, 2009, 熊本
- 5) 吉田 亮: ゲルの新機能創出: 時空間構造を持つ 4 次元マテリアルの創製, 09-1 高分子学会講演会 主題=高分子科学、私のマイルストーン, 7/10, 2009, 東工大百年記念館

(4) 学会発表

【国際】

- 1) R. Yoshida : “Self-Oscillating Gel as Novel Smart Materials”, GelSympo2009 (8th International Gel Symposium) Polymer Gels: Science and Technology as Advanced Soft Materials, Dec. 2-4, 2009, Kansai Univ., Osaka, Japan.
- 2) R. Yoshida : “Self-Oscillating Gel as Novel Biomimetic Materials”, 8th International Symposium on Frontiers in Biomedical Polymers (FBPS' 09) May 20-23, 2009, Mishima, Japan.
- 3) R. Yoshida, T. Sakai, Y. Hara, S. Maeda, S. Hashimoto, D. Suzuki and Y. Murase : “Self-oscillating gel as novel biomimetic materials”, 14th International Symposium on Recent Advances in Drug Delivery Systems, Feb. 15-18, 2009, Salt Lake City, USA.
- 4) R. Yoshida, M. Kinoshita, T. Sakai, Y. Hara, S. Maeda and S. Hashimoto : “Design of Self-Oscillating Polymer and Gel for Biomimetic Materials”, The 235th ACS National Meeting, April 6-10, 2008, New Orleans, USA.

【国内】

- 1) 日高未央、村瀬陽子、吉田 亮: 自励振動ゲルの蠕動運動を用いた物質輸送システム構築のための表面設計、第 59 回高分子討論会、9/15-17、札幌、etc.