

公開

## 研究終了報告書

「層構造を持つソフトマテリアルの力学特性と革新的機能創出」

研究期間:2020年11月～2024年3月

研究者: 楽 優鳳

### 1. 研究のねらい

ナノ層構造を持つ材料は層を交互にナノオーダーで積層をかさせた構造材料で、各層の厚さ等をコントロールすることによって力学特性をドラスティックに向上させることができる。この現象は、積層することによる各異相界面に生じる格子ひずみが転位の進展を阻害することに起因する弾性率の上昇効果によるものと理解されている。例えば、自然界の貝は、炭酸カルシウムとコラーゲン等がナノスケールで規則的に積層された組織からなる。こうした組織により、炭酸カルシウムに較べて 3000 倍も高い機械強度をもつようになる。土でできた「セラミックス」は、身の周りでも食器等で広く使われていますが、半導体等の先端技術でも欠かせない材料である。しかし、軽くて、硬くて、熱にも強いセラミックスですが、割れやすいのが最大の弱点である。

人工材料または自然界の長い間進化してきた材料から、層構造が材料の力学特性に大きな影響を与えることが分かる。層構造が材料の力学特性を向上させるという一般的な原理は、金属、合金、セラミックなどの硬質材料だけではなく、ゲル、エラストマー、ポリマー、ナノ材料等のソフトマテリアルにも存在する。従って、層構造を持つソフトマテリアルの研究・機能開発は、層材料の強化の共通メカニズムへの理解や優れた機能性材料の設計及び可逆的な構造変化を生かした力学機能材料の開発にとって非常に重要である。本研究では、三種類の層構造を持つソフトマテリアル(ゲル、液晶ポリマーと金属ナノ材料)の研究に基づき、これらの構造材料から得られた知見を融合することによって、層構造、ナノ結晶構造とナノ分子運動(光誘起)がマクロな力学特性を決定する支配因子を見出す。そして、優れた力学特性を持つ新規材料の設計や、これらの特性を用いた革新的な力学機能性材料の創出を目指す。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本研究では、これまで開発した層構造を持つソフトマテリアルに基づき、層構造、ナノ結晶構造、光誘起ナノ分子運動とマクロな力学特性の作用機構の解明を行い、新たな力学特性を持つ機能性材料の創出を目指す。本研究は三つの実施項目が含まれている。実施項目 1 では、層構造を持つゲルを使用して、層造と力学特性の関係性を明らかにする。一連の異なる軟質層を持つゲルを合成した後、ゲルの力学特性(引張、ヒステリシス、エネルギー散逸、粘弾性、耐クラック性、引裂きエネルギー)を評価した。実施項目 2 では、層構造を持つ光応答性ポリマーを用いて、光刺激が材料の力学特性に与える影響について詳しく検討した。光刺激により分子構造・分子運動等の動的挙動を励起させ、力学特性の変化等を評価した。この材料は、層構造を作る分子と光応答性分子を分子配向・配列させたのち、共重合

により合成した。合成したポリマーフィルムの力学特性を引張試験機で測定した。更に、ポリマーフィルムに光を照射前後に、引張試験を行うことによって、応力ひずみ曲線を得た。得られた応力-ひずみ曲線からヤング率等のパラメータを算出した。また、ポリマーフィルムの層構造を透過型電子顕微鏡、偏光顕微鏡、X線小角散乱等を用いて分析した。実施項目3では層構造を持つ金属ナノシートの集合体に関する研究である。有機二分子層構造材料が無機金属ナノ材料の異方性成長を制御するためのソフトテンプレートとして使用することができる。この異方性成長は、あらゆる方向における結晶成長速度を制御することができることを意味する。また、有機二分子層構造だけではなく、他の有機小分子の構造のデザインにより、新しい形を持つ金属ナノ材料の合成を検討した。特に、金属ナノ粒子の成長過程と成長メカニズムの解明を行った。

## (2) 詳細

### 実施項目1 ゲルの層構造が材料の力学特性にどのように影響するのか

この実施項目では、層構造を持つゲルを使用して、層構造と力学特性の関係性を明らかにする。また、この層構造と力学特性の関係性を明らかにしたことで、より優れた機械的性質を持つ材料を設計できるだけではなく、材料の力学特性を制御することにより、特殊機能や新しい力学機能材料を創出できると考えられる。まず、一連の異なる層構造を持つゲルを合成した後、ゲルの力学特性(引張、エネルギー散逸、粘弾性、耐クラック性、引裂きエネルギー)を詳しく評価した。特に、きれいな層構造を持つゲルや層構造の均一性が低いゲルの力学特性と比較検証することで、層構造による耐クラック性がどのように向上するのかを明らかにした(論文2)(図1)。

また、積層構造を持つ材料の各層の厚さ等をコントロールすることによって力学特性をドラスティックに向上させることができる。この実施項目では、積層構造を持つソフトマテリアルの硬質層と軟質層の厚さがゲルの力学特性への影響に関する研究を行った。先ず、異なる厚さの軟質層を持つゲルを合成した。合成した後、ゲルの力学特性(引張、ヒステリシス、エネルギー散逸、粘弾性、耐クラック性、引裂きエネルギー)を評価した(論文投稿した)。架橋密度を0から14mMまで変化させて、ゲル1からゲル7まで合成して、引張試験を行った。異なる架橋剤を使用したゲルによって応力とひずみの間にはトレードオフの関係があることが確認された。対照的に、軟質層だけのゲルも同じ架橋密度の変化のゲル1から7まで合成した。この二つ種類のゲルを比較することで、軟質層はひずみに貢献し、硬質層は主に破壊

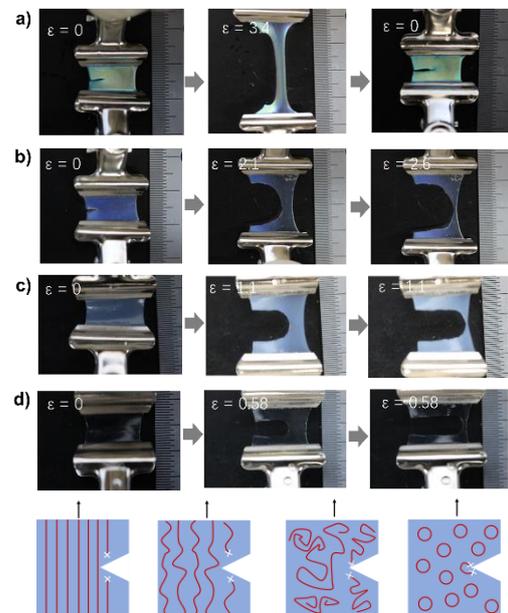


図1 層構造の均一性が高い(上)から低い(下)とナノ構造の概略図

応力と降伏点に貢献していることが分かった。また、応力緩和試験において、架橋密度変化により、ゲルの粘弾性を評価した。さらに、外部刺激による層構造を持つゲルの粘弾性のコントロール等も評価した(論文 1)。

#### 実施項目 2 光刺激が光応答性ポリマーの粘弾性にどのように影響するのか

本実施項目では、光刺激で材料の力学特性にはどんな影響があるのかを詳しく検討する。この材料の特徴は、紫外線で照射すると、ポリマーのガラス転移温度が下がり(材料が柔らかくなる)、再度可視光で照射すると、ガラス転移温度が元に戻りため、力学特性も復元する。このポリマー材料は、層構造を作る分子と光応答性分子を分子配向・配列させたのち、共重合により合成した。光刺激による分子レベルの構造変化によって、層構造やポリマー鎖の運動が起こり、材料のガラス転移温度や粘弾性が変化する。この性質を利用することによって、光制御による可逆的な接着力等力学機能材料の創出が可能となる。

合成したポリマーフィルムをいくつかの小さな断片にカットして、フィルムの力学特性を引張試験機で測定し、応力-ひずみ曲線を得た。また、光照射前と光照射後のエネルギー散逸の計算を試みた。引張速度が増加すると、トランスとシスのエネルギー散逸も増加した。さらに、得られた応力-ひずみ曲線からヤング率等のパラメータを計算した。光照射前のトランスは、光照射後のシス型よりも高いヤング率を持っていることを確認した。この光応答性ポリマーフィルムの構造を確認するため、透過電子顕微鏡で観察を行った。また、小角 X 線散乱で光照射時の観察も行った。ブロードなピークの高角側が高角にシフトすることが観測された。さらに、ポリマーフィルムの接着力をプローブタック試験で測定した。この高分子フィルムは、光照射の前後で接着力が異なるため、ボールを特定の光を照射することにより落下させることができた。

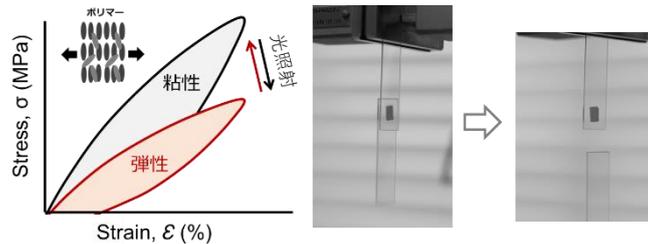


図 2 光照射後ポリマーの粘弾性(左)と粘着性(右)の制御

さらに、合成されたポリマーフィルムをいくつかの小さな断片にカットして、フィルムの力学特性(粘弾性等)をレオメーターで測定した。特に、光照射を行いながら、ポリマーの貯蔵弾性率と損失弾性率の変化を詳しく調べた。光照射がない場合、常に貯蔵弾性率の値がより損失弾性率大きな数値を示している。光照射の時、貯蔵弾性率と損失弾性率両方減少した。損失正接も計算した。光照射前、ポリマーの粘性が大きく出ますが、光照射後ポリマーの弾性に繰り越し制御していることが分かった(図2)。さらに、異なる素材や形状への接着性について詳しく検討した。

### 実施項目 3 金属ナノ材料の特徴的な構造形成メカニズムの解明

有機二分子層構造材料が無機金属ナノ材料の異方性成長を制御するためのソフトテンプレートとして使用することができる。この異方性成長は、あらゆる方向における結晶成長速度を制御

することができることを意味する。また、有機二分子層構造だけではなく、他の有機小分子の構造のデザインにより、新しい形を持つ金属ナノ材料の合成を検討した(図3)。この金属ナノ材料の合成方法は、水中で一段階法に数秒間でたくさんの均一性が高いナノ粒子が生成できた。粒子の大きさも数ナノから数百ナノまで制御することも成功した。しかし、無機金属ナノ材料の予測可能な合成を行うために、必要な有機分子の設計メカニズムはまだ不明である。ここでは、特殊な形を持つ金属ナノ粒子の合成のために、有機小分子の構造設計とそれに伴う粒子形成のメカニズムについて調べた(論文3)。

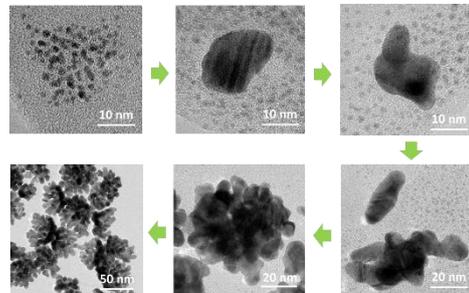


図 3 金属ナノ粒子の成長過程の構造評価(TEM)

### 3. 今後の展開

本さきがけ研究では、層構造材料の力学特性と革新的機能創出に向けた新たな材料開発を行い、これらの材料の特性を利用して、光応答する高分子薄膜の開発などに成功した。今後、各種層構造を持つソフトマテリアで得られた知見を融合することによって、これまで未解明であった層構造と力学特性機構の解明を追求していきたい。また、革新的な力学機能性(スマート接着、摩擦力制御等)を応用に関する研究開発を促進していきたい。さらに、ナノ構造材料の研究開発を高度な計算科学、革新プロセス技術、先端ナノ計測評価技術と連携しながら進めて、スマートソフトマテリア材料開発への展開を目指したい。基礎的な研究成果でも発信し続けることで、将来的に他の研究者や企業にも波及効果が期待できると考えている。

### 4. 自己評価

当初の研究目的である層構造を持つソフトマテリアの力学特性及び革新的機能創出については、一部は達成できたが、多くの技術的課題が存在することも明らかとなった。一方で、力学刺激と分子運動の関連性を明らかにし、高分子材料の力学特性を光制御することで接着性をコントロールするスマート材料を創出に成功した。また、硬質層と軟質層が交互に積層されたソフトマテリアルについては、層構造である「ミルフィーユ構造」が示す特異的な力学特性の制御と強

化機構の解明に関する研究を推進できた。今後は、さきがけ研究で得られた知見を総動員して、可視光応答するスマートソフトマテリアの創出にも再チャレンジしたい。

研究の進め方については、必要装置や消耗品について研究費を使用して準備することができた。研究実施体制については、学生を多く抱える大学とは異なり、研究所では実験補助員を雇用することで研究を推進してきた。しかし、新型コロナの状況等でもあって、思うように研究を進めにくかった点もあった。

自身の研究成果の社会・経済への波及効果について検討するため、特許を申請し、民間企業の技術者と面談やサンプルの提供などの活動に参加した。今後、さきがけ研究の交流から得られた経験を活かし、応用性高いソフトマテリアをデザイン・開発し、実用化を目指していきたい。

さきがけの領域会議の懇親会や徹底討論会活動を通して、研究者ネットワークを形成することができた。領域内研究者と他のプロジェクト申請や共同研究などを検討している。また、具体的な成果に結びつかなかった場合であってもネットワークを形成することができ、今後のさきがけ研究をさらに深化・推進していきたい。一方で、領域会議や徹底討論会において自分の研究内容を効果的に伝えられないケースが多いと感じた。今後、このような研究プロジェクトに参加する機会があれば、この点を改善したい。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 5件

1. Youfeng Yue, Yoshiko Yokota, Go Matsuba, "Polyelectrolyte-layered hydrogels with electrically tunable toughness, viscoelasticity, hysteresis, and crack resistance", *Macromolecules*, **2022**, 55, 1230-1238.

電気刺激は、生体が損傷を受けたときの形態的、生物学的、機械的機能の自己回復において重要な役割を果たすことが知られている。ここでは、電氣的に調節可能な靱性、ヒステリシス、自己回復性、耐クラック性など、ハイドロゲルの機械的特性を徐々に調節が得られることを明らかにした。

2. Youfeng Yue, Rika Hayashi, Yoshiko Yokota, "Co-self-assembly of amphiphiles into nanocomposite hydrogels with tailored morphological and mechanical properties", *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2023**, 15, 21507-21516.

一連の異なる層構造を持つゲルを合成した。積層構造を持つゲルを作製するだけでなく、層構造を持っていないゲルも合成した。ゲルの成分が 99%同じ、層構造だけ異なるゲルを創製するために、重合前の水溶液のドデシル硫酸ナトリウムの量を制御することが重要である。合成した後、ゲルの力学特性を評価した。層構造が全くないゲルや層構造の均一性が低いゲルの力学特性と比較検証することで、層構造による強度やヤング率がどのように向上するのかを解明した。

3. Youfeng Yue, Yoshiko Yokota, Takayuki Uchihashi, "Biosynthesis of highly branched gold nanoparticles through structural engineering of fatty acids", *Iscience*, **2023**, 26, 10864-10876.

有機分子の化学構造を変化させることによって、金属ナノ粒子の形態制御する方法を開発し

た。ナノ金属粒子の成長は、高速原子間力顕微鏡によって可視化された。また、有機分子をソフトテンプレートとして使用し、無機ナノ金属粒子の反応機構と成長メカニズムを解明した。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 1 件 (特許公開前のものは件数にのみ含む)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- ① 総説論文: Youfeng Yue, Jian Ping Gong, "Structure and unique functions of anisotropic hydrogels comprising uniaxially aligned lamellar bilayers", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2021**, 94, 2221-2234.
- ② 総説論文: Minghao Gao, Dennis Kwaria, Yasuo Norikane, Youfeng Yue, "Visible-light-switchable azobenzenes: molecular design, supramolecular systems, and applications", *Natural Sciences*, **2023**, 3, e220020-e220064.
- ③ 総説論文: Youfeng Yue, "Nanocomposite hydrogels for strain sensing based on optical and electrical signals: a review", *Chemical Communications*, **2023**, 59, 8894-8910.
- ④ 著作物: Youfeng Yue, "Layered structures in soft nanoarchitectonics: towards functional photonic materials", in *Materials Nanoarchitectonics from Integrated Molecular Systems to Advanced Devices*, Eds. Katsuhiko Ariga /Omar Azzaroni, Elsevier, Chapter 6, 113-132, 2023.
- ⑤ 解説記事: 楽 優鳳、「Bioinspired layered nanocomposites in soft materials」材料、第7巻 8号、591-597、2023年
- ⑥ 招待講演: 光を力に！高速で反応するフォトメカニカル材料の開発, 楽 優鳳, 第13回 CSJ 化学フェスタ 2023, タワーホール船堀(東京都江戸川区船堀 411) 、2023/10/19
- ⑦ 招待講演: Youfeng Yue, 「4th International conference on optics, photonics, and lasers」(Japan, Hiroshima) 2023/12/05
- ⑧ 招待講演: Youfeng Yue, 「International meet & expo on laser, optics and photonics」(France, Online hybrid) 2021/11/1
- ⑨ 招待講演: Youfeng Yue, 「The 2nd International symposium on water, ecology and environment」(China, Online hybrid) 2021/10/15