

## 審査の結果の要旨

氏名 金 娟秀

化学エネルギーから変形を繰り返す筋肉のような動きへ変換するアクチュエーターは、マテリアル化学の中で今日盛んに研究され、「人工筋肉」と称されることも多い。特に刺激応答性ヒドロゲルは外部の刺激によって体積変化を起こす事が可能なため、アクチュエーターの材料として大いに注目を集めている。このヒドロゲルの体積変化には、ゲル内外での水分子の移動が不可欠であり、高分子網目構造の劣化も不可避なため、本物の筋肉のように「速く大きな変形を繰り返す」ことは、原理的に不可能である。加えて、ヒドロゲルは一般的に等方的な構造体であるため、本物の筋肉のように、特定方向に変形や力を集積することもできない。これらの限界を超えるためには「ヒドロゲルを変形させる」ための新しい駆動原理が必要である。

序論では、まず、ヒドロゲルの様々な刺激応答変形及びアクチュエーションについて、その起動原理と共に詳細に記述している。より機能性のアクチュエーション、例えば方向性のある徒歩などの動きのためには、基本的にヒドロゲルの内部構造が異方性を持つ必要がある。二次元無機ナノシートは形の異方性と外場により配向が出来る特性のため、ヒドロゲルの物性に異方性を与える事が可能である。二次元ナノシートの中で、酸化チタン無機物の層状結晶を単層剥離して得られた酸化チタンナノシートは色々な特性があり、有用な材料である。水中に分散したイオン性の酸化チタンナノシートに磁場を加えると、全てのナノシートが磁場に対して垂直な方向に配列し、ナノシート同士が互いに面と面を向き合わせてナノシート間に巨大かつ異方的な静電反発力が現れることが発見された。この水分散液をゲル化する事で、静電反発力により内部から支えられたヒドロゲル材料が得られる。この材料は、縦方向の大きな荷重に耐えつつ、横方向には容易に変形するという、通常材料では実現しにくい特異な機械的物性を示し、防振材料として優れた性能を発揮している。

本論文では、高密度アニオン電荷を帯びる二次元物質の酸化チタンナノシートに着目し、「静電的反発力でヒドロゲルを変形させる」新しい駆動原理を初めて提示した。

第一章では、イオン性ナノシートを磁場配向する偶然の発見を端緒とし、polyNIPA ヒドロゲルを「水分子の出入りにより体積変化する材料」としてではなく「内在する静電的反発力をオンオフする媒体」として利用することにより、速く、大きく、異方的で、方向性を持ったヒドロゲルの変形について述べている。N-イソプロピルアクリルアミド (NIPA) のポリマーからなるヒドロゲルは、この 20 年間、基礎・応用の両面で最も精力的に研究されてきたソフトマテリアルである。通常の NIPA ヒドロゲルは、32 °C より高温側で収縮、低温側で膨潤するが知られている。しかし、大量の水の移動を伴うこの変形は速度が遅く、等方的に起こるために力が各方向に分散し、なおかつ繰返し耐性の低いものであった。一方、一義的に配向しているナノシートを内包した NIPA ヒドロゲルでは、ある一方向において「加熱時に膨潤、冷却時に収縮」する極めて特異な特性を示した。詳細な検討の結果、ナノシート間に働く静電的反発のオンオフが、この現象の鍵であることが明らかとなった。加熱により polyNIPA の網目と水分子とが相分離すると、系全体の誘電率が上昇してナノシート間の静電反発力が増大し、ナノシートの垂直方向にヒドロゲルが伸長する。冷却時には、この逆が起こる。事実、加熱冷却時におけるヒドロゲルのナノ構造を小角 X 線散乱で追跡すると、ナノシート面間隔は、ヒドロゲル全体の変形と良く対応する。さらに興味深い応用として、ゲル中の任意の向きにナノシートを一軸配向できることを利用し、決まった方向に「歩行」するアクチュエータを作ることも出来た。例えば、斜めに配列した酸化チタンナノシートを内包する L 字型のヒドロゲルを調製し、加熱・冷却を繰り返すと、このヒドロゲルは左右非対称に伸縮する結果、決まった方向に向かって「歩行」する。すなわち、等方的な外部環境場において、均一な熱エネルギー付加から方向性を持った運動機能を生み出す「歩くインテリジェントアクチュエーター」が実現できた。

第二章では、自励振動ゲルと磁場配向ナノシートとの複合化による「時間」「空間」の同時制御について述べている。生体システムのように「自ら時空間を制御するエネルギー変換」の実現は、科学が全分野をあげて今後挑戦すべき、重要な課題である。心筋に代表される生体システムは、「燃料」の化学エネルギーを消費しながら、外部刺激によらず自らリズムを創り出し、決まった方向に力学エネルギーを出力する。生体にとっては当たり前の性質であるにも関わらず、その模倣に成功した人工システムは、現時点で皆無に近い。人工システムの殆どは、熱力学的安定状態に向かって単調収束する「静的」な系である。外部刺激に応答するアクチュエーターは、一見「動的」に思えるが、自らリズムを創るわけではなく、外部刺激を止めた時点で、「静的」になってしまう。BZ 反応

とは、Ru 触媒存在下にてマロン酸を臭素酸により緩やかに酸化する反応であるが、その過程で反応フィードバック機構が自発的に形成され、Ru 触媒は 2 価 / 3 価の間を周期的に変化する。一方で N-イソプロピルアクリルアミド (NIPA) よりなるヒドロゲルは、温度・pH・イオン強度などの外部環境に応答して、可逆的に膨潤・収縮状態を取る。そこで、BZ 反応の触媒となる Ru 錯体を共重合した NIPA ゲルを作製し、ここに反応基質 (マロン酸・臭素酸) を共存させると、系内に BZ 反応が生じ、NIPA ゲルは Ru 触媒の価数に感応する結果、ゲルはあたかも生き物のように自発的に膨潤・収縮を繰り返す。この運動は燃料を消費し尽くすまで継続される。

そこで、第二章では、上述の第一章で開発された異方性ゲルの創作方法を応用し開発した、配向したナノシートを内包する自励振動ゲル について記述している。酸化チタンナノシートは高密度で負電荷を帯びており、一方で Ru 錯体は BZ 反応を通じその正電荷数を 3 価 / 2 価でスイッチする。Ru(3 価)状態のほうが系全体のイオン強度が上昇して、ナノシート間の静電反発力が減少し、ナノシートの垂直方向にヒドロゲルが収縮する。Ru(2 価)状態には、この逆が起こり、元の形に戻る。したがって、ゲル内のネットワークに存在する Ru 触媒が酸化チタンナノシートを凝集させる力が、BZ 反応の周期に同調してスイッチすることになるため、ゲルの形状もまた、ナノシート平面に対し垂直方向に膨潤・収縮を繰り返す事が観察出来た。この変形は巨視的に異方的である点、ならびに、ゲル内外での水分子の移動を必要としない点で、従来の自励振動ゲルの動作機構とは全く異なり、大きく、速く、異方的な変形を繰り返す事が可能である。以上、本論文では、異方配向したイオン性ナノシート間に働く静電反発力をヒドロゲルを変形させる起動力として用いる事で、今までは実現出来なかった速く、大きく、異方的で、方向性を持つ、さらに自励振動変形を示すヒドロゲルについて報告している。その動きは、質・量ともに既存のヒドロゲルと一線を画し、動作原理の新概念は、当分野の研究に一石を投じるものである。

よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。