（別紙）
6.研究内容及び成果の本文

# 親油性ネットワークと親水性ネットワークの接着による オルガノハイドロゲルの立体造形

東京理科大学先進工学部
マテリアル創成工学科
麻生隆彬

## はじめに

生体は、親水性と疎水性の相反する組織が複合的に作用することで、高度な機能を発現する[1]。水を含むハイドロゲルと有機溶媒を含むオルガノゲルを接着することで、生体のような複合的な性質を持つソフトマテリアルを構築できるが、異なる性質を持つゲルを迅速に接着することは課題である[2]。我々が開発したハイドロゲルの電気泳動接着法は、カチオン性とアニオン性の高分子電解質を持つゲルに電場を印加し、電気泳動により両者を接着界面に集積させることで形成したポリイオンコンプレックス (PIC)を接着層とするゲルの接着法である[3]。PIC の形成と解離は、正電場と逆電場の印加により制御できるため、ゲルの接着と剥離を繰り返し切り替えられるとともに[4]、マイクロビーズ化したゲルを最小の構成単位として用いることで、三次元的な接着を介した任意形状の構造体を構築できることを報告している[5]。電気泳動接着法は、電場印加によってゲルの接着を誘起できる簡便な手法であり、異なるゲルどうしを接着して機能材料を得る上で有望な手法となる。しかし、オルガノゲルを構成する有機溶媒は水に比べて抵抗が高いため[6]、電気泳動接着法をそのまま適用できなかった。そこで、ハイドロゲルとオルガノゲルの接着界面で、水と有機溶媒の混和または乳化により導電性を向上させることで、電気泳動接着法を用いてオルガノゲルをハイドロゲルと接着できると考えた。特に、植物油に膨潤したオレオゲルでは、界面活性剤水溶液のプライマー処理および、ネットワークに対する両親媒性の PEG 鎖の導入により、接着界面を乳化することを着想した。本研究では、接着界面における溶媒の混和や乳化に伴う導電性向上により、カチオン性オルガノゲルとアニオン性ハイドロゲルの電気泳動接着を実現した (**図 1**)。さらに、本手法は異種材料を任意の位置で一体化できるため、フォトサーマルアクチュエーターや機能性ハイドロゲル表面を構築できた。

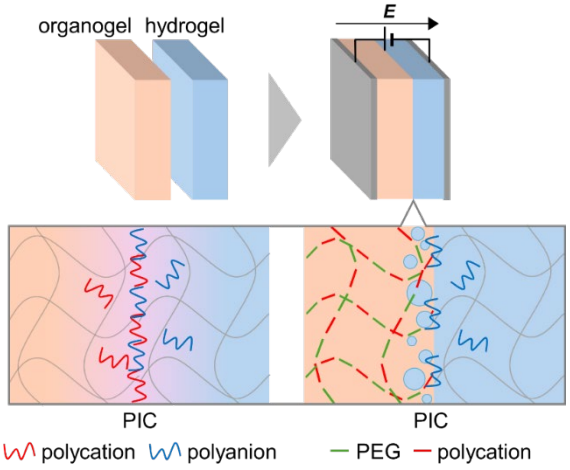



**図 1 ハイドロゲルとオルガノゲルの電気泳動接着の模式図.**

（別紙）
6.研究内容及び成果の本文

**水と混和する有機溶媒に膨潤したゲルとハイドロゲルの電気泳動接着**

アニオン性ハイドロゲルとカチオン性オルガノゲル DMAAm cationic gel を設計した（**図 2a**）。極性有機溶媒の DMSO に膨潤した DMAAm cationic gel を陽極側、アニオン性ハイドロゲルを陰極側の白金電極上に設置し、10 V mm$^{-1}$ の電場を 5 秒間印加したところ、2 つのゲルは接着した(**図 2b**)。DMAAm cationic gel に含まれる極性有機溶媒は、水に比べて導電率が低いが、接着界面で極性の有機溶媒と水が混和することで導電性が向上したため、電気泳動により接着界面に PIC を形成したことで接着したと考えられる。接着片に逆電場を印加すると、接着片は直ちに剥離した (**図 2c**)。すなわち、ゲルの接着と剥離は、正電場と逆電場の印加で可逆的に切り替えられることが示された。

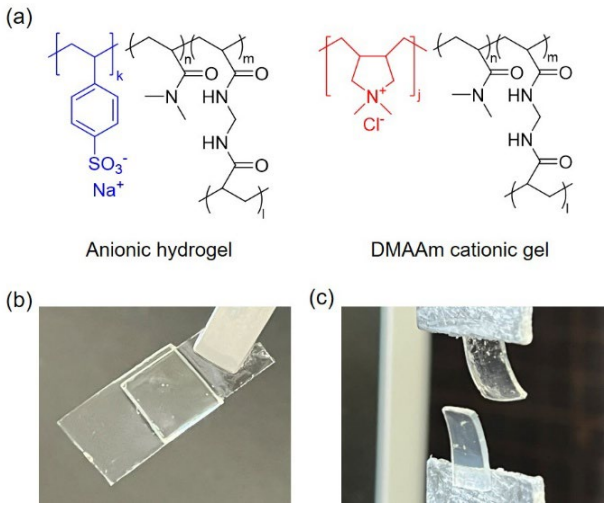



**図 2** (a) アニオン性ハイドロゲル、DMAAm cationic gel の化学構造式. (b) DMSO に膨潤した DMAAm cationic gel の接着片. (c) 逆電場印加による剥離

**水と混和しない有機溶媒（植物油）に膨潤したゲルとハイドロゲルの電気泳動接着**

電気泳動接着法を極性有機溶媒に膨潤したカチオン性オルガノゲルから、植物油に膨潤したカチオン性オレオゲル LMA cationic gel (**図 3a**)に展開するため、界面活性剤水溶液によるプライマー処理を検討した。プライマーに用いる界面活性剤は、膨潤媒体であるコーン油の構成脂肪酸としてオレイン酸が含まれることに着目し、オレイル基を有する非イオン性界面活性剤の Tween 80 を選択した。Tween 80 の 0.3wt%水溶液をプライマー処理したカチオン性オレオゲルは、電場印加によりアニオン性ハイドロゲルと接着し、界面の白濁が認められた (**図 3b**)。この白濁は、接着界面において水と油が乳化していることを示唆しており、

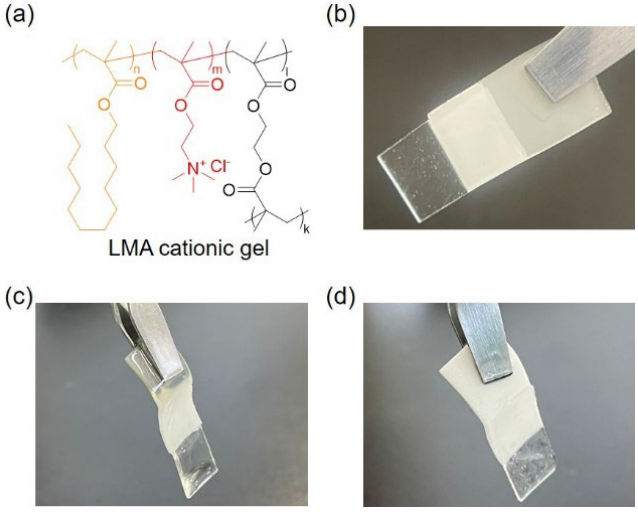



**図 3** (a) LMA cationic gel の化学構造式. (b) LMA cationic gel の接着片. 油中 (c)と水中 (d)に 3 日間浸漬した接着片.

導電性が向上したため、電気泳動による PIC の形成を誘導し、接着したと考えられる。接着した試料を、水中と油中にそれぞれ 3 日間浸漬させても剥離することはなかった (**図 3c,d**)。以上より、電場印加により接着したゲルは、電場を取り除いた後も PIC を介して接着を維持することが示された。

**オレオゲルの分子設計によるハイドロゲルとの電気泳動接着**

カチオン性オレオゲルに対して両親媒性構造を導入することで、アニオン性ハイドロゲルと接触するのみで界面を乳化する新たなアプローチへ展開できると着想した。そこで、前述の LMA cationic gel に対し、複数のエーテル結合を有するポリエチレングリコール (PEG) 鎖をネットワークに組み込んだカチオン性オレオゲル PEG-LMA cationic gel を設計した (**図 4a**)。PEG 構造を導入したカチオン性オレオゲルは、電場印加によりアニオン性ハイドロゲルと接着した (**図 4b**)。LMA cationic gel と同様に、2 つのゲルの接着界面に白濁が認められ、水と油が乳化していることが推察される。接着した試料を乾燥すると、接着片はアニオン性ハイドロゲルを内側に向けて湾曲した (**図 4c**)。アニオン性ハイドロゲルは乾燥に伴って収縮し、曲げ応力を生じる一方、油に膨潤した PEG-LMA cationic gel は乾燥することなく、PIC を接着層としてアニオン性ハイドロゲルの曲げ変形に追随することで接着が維持されたと推察される。電場印加時間や電場強度が大きくなると、接着強度が増加したことから (**図 4d**)、電気泳動を駆動力としてアニオン性ハイドロゲルとカチオン性オレオゲルの接着を制御できた。

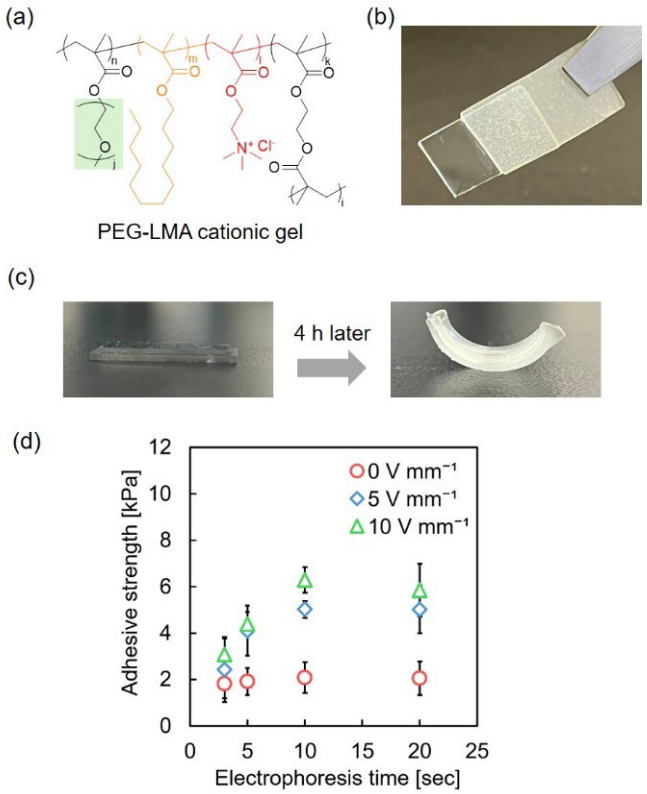



**図 4** (a) PEG-LMA cationic gel の化学構造式. (b) PEG-LMA cationic gel の接着片. (c) 乾燥前後の接着片. (d) PEG-LMA cationic gel の接着強度.

**フォトサーマルアクチュエーターの作製およびゲルの表面機能化**

また、本手法を導電性高分子ゲルに適用することで近赤外光に応答して湾曲するフォトサーマルアクチュエーターを作製可能であった（**図 5a**）[7]。接着という簡便な成形プロセス

を適用できることから、ゲルに対して部位選択的に接着することで、複雑な運動挙動を示すフォトサーマルアクチュエーターが造形できた。さらに、有機層からフッ素ポリマーを、または水層からセルロースナノクリスタルを、それぞれハイドロゲル表面に集積することも可能であり、フッ素樹脂に接着するハイドロゲル（**図 5b**）[8] や水中での防汚表面（**図 5c**）[9] の作製を可能にした。

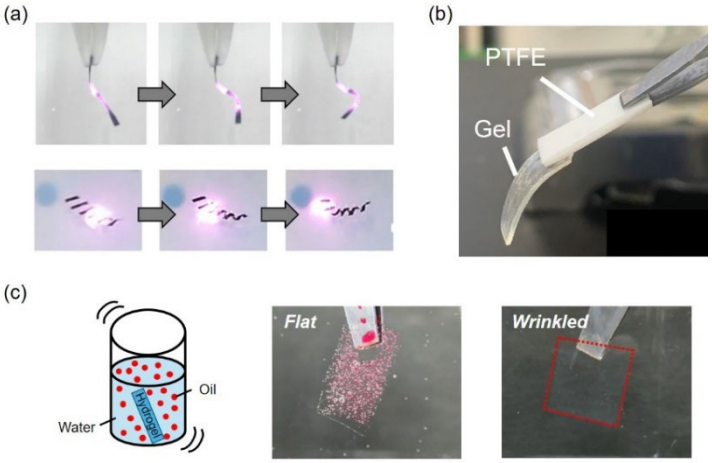



**図 5** (a) 導電性高分子ゲルと温度応答性ハイドロゲルの接着によるフォトサーマルアクチュエーターの開発. (b) フッ素樹脂とハイドロゲルの接着. (c) 防汚表面の作製.

## まとめ

本研究では、親水性ネットワークであるハイドロゲルと、親油性ネットワークであるオルガノゲル・オレオゲルとの電気泳動接着を実現し、両者を一体化したオルガノハイドロゲルの構築を達成した。水と混和する有機溶媒に膨潤したオルガノゲルでは、接着界面における水と有機溶媒の混和によって導電性が向上し、電気泳動により形成されるポリイオンコンプレックスを接着層として迅速な接着が可能であった。また、植物油に膨潤したオレオゲルでは、界面活性剤によるプライマー処理や、ネットワークへの PEG 鎖導入による界面乳化を利用することで、電気泳動接着を実現した。いずれの系においても、形成されたポリイオンコンプレックスによって接着は安定に維持され、電場条件により接着挙動を制御できた。さらに、本手法を用いて異種材料を任意の位置で接着することで、フォトサーマルアクチュエーターなどの機能性ゲルを簡便に作製できた。加えて、異なる相を利用した材料輸送により、フッ素ポリマーやセルロースナノクリスタルをゲル表面へ選択的に集積でき、接着性表面や防汚表面の創製にも展開できた。以上より、本研究で開発した電気泳動接着法は、従来困難であった親水性ネットワークと親油性ネットワークの接着を可能とし、オルガノハイドロゲルの立体造形および機能集積のための汎用的な材料設計基盤となることが示された。

## 参考文献

[1] J. Huang *et al. Polymer* **2020**, *190*, 122214. [2] T. Zhao *et al. Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1800793. [3] T. Asoh *et al. Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7793. [4] T. Asoh *et al. Soft Matter* **2012**, *8*, 1923. [5] T. Asoh *et al. Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10019. [6] H. Sun *et al. Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2101696. [7] T. Asoh *et al. Macromol. Chem. Phys.* **2026**, 227, e00004. [8] T. Asoh *et al. Macromol. Rapid Commun.* **2026**, DOI: 10.1002/marc.70414. [9] T. Asoh et al. *Adv. Mater. Interfaces* **2025**, *12*, e00555.