

高温で瞬時に約 2,000 倍硬くなる高分子ゲルを開発

～交通事故やスポーツ時に身体を保護するスマートプロテクターや熱吸収材としての応用に期待～

ポイント

- ・加熱すると瞬時に 2,000 倍近く硬さがジャンプする高分子ゲルを開発。
- ・一般的な高分子の性質とは逆の、低温で柔らかいゴム状態、高温で硬いガラス状態を示す。
- ・温度にตอบสนองして硬くなるスマートプロテクター等の応用に期待。

概要

北海道大学大学院先端生命科学研究院の野々山貴行特任助教、^{グン} 龔 ^{チュンビン} 剣萍教授らの研究グループは、高温で瞬時に約 2,000 倍硬くなる新規高分子ハイドロゲルを開発しました。

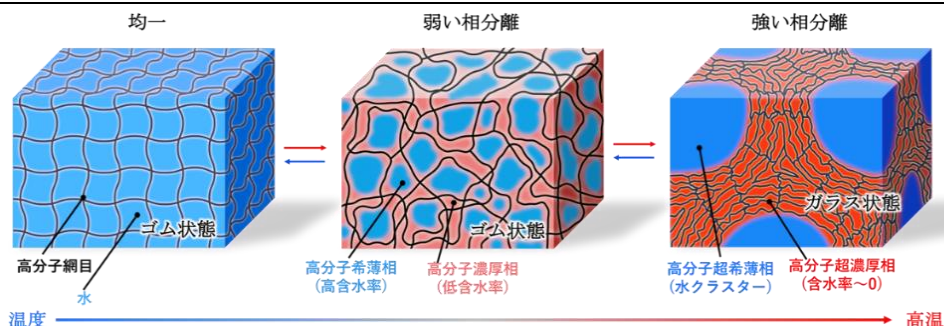
ビニール袋やペットボトルなどのプラスチック製品を加熱すると柔らかくなるように、一般的に高分子材料は低温で硬く（ガラス状態）、高温で柔らかく（ゴム状態）なることが常識でした。研究グループは、一般的な高分子とは逆に低温で柔らかく、高温で硬くなる高分子ゲルを世界で初めて作製しました。

本高分子ゲルは、食品添加物にも使用されるような汎用性のある安価で無毒な原料から簡単に作製でき、室温付近の比較的低い温度では柔らかく伸びやすいが、ある温度以上で急激に硬くなります。身近なもので例えると、柔らかい食用ゼリーが硬いプラスチックへ瞬時に変わるほどの劇的な変化に相当します。硬い状態でも冷やすと元の柔らかい状態へ戻るため、急激な硬化を何度でも繰り返し引き起こすことが可能です。また、硬化する温度はゲルの調製条件で広くチューニング可能で、目的温度に合わせた材料を設計できます。

この高温で硬くなる性質を利用して本高分子ゲルとガラス繊維布を複合した材料は、交通事故やスポーツのアクシデントの際に発生する大きな摩擦熱にตอบสนองして硬くなり、身体を保護するスマートプロテクターとしての応用が期待できます。実際に、アスファルト表面に荷重を掛けて高速で引きずったところ、ゲル繊維複合体が摩擦熱で硬くなり、ほとんど壊れないことが実証されています。また、硬くなる際に大きな熱吸収を伴うため、本高分子ゲルは昨今の酷暑対策となる熱吸収材としての応用も期待できます。窓ガラス等に本高分子ゲルを貼っておくと、太陽からの熱の一部を吸収し、室内の温度上昇を抑える効果が確認されています。

本研究成果は、高温で硬くなる新規温度応答性高分子の基礎研究及び温度応答型スマート材料の応用研究の促進にも貢献することが期待されます。

なお、本研究成果は、2019 年 11 月 18 日（月）公開の Advanced Materials 誌に掲載されました。



温度上昇による高分子ゲルの相分離の模式図

【背景】

一般的な高分子は、温度の上昇とともに硬いガラス状態から柔らかいゴム状態へ変化し、この転移温度はガラス転移温度*¹と呼ばれます。身近な例として、プラスチック製品が室温付近で硬く、加熱すると柔らかい状態になることに相当します。研究グループは、通常の方法とは逆に「温度の上昇とともにゴム状態からガラス状態へ変化」する材料を実現するためには、高温で強い相分離*²を引き起こす高分子ハイドロゲルを用いると可能ではないかと考えました（1 ページ目図）。

これまでも、高温で相分離を示す高分子ゲルは多く報告されていますが、高分子濃厚相がガラス化するほどの強い相分離は達成されていませんでした。研究グループは、この強い相分離を達成するために好熱菌のタンパク質の構造に着目しました（図 1）。

好熱菌は、温泉源などに生息する高温環境に適応した生物の一種で、最高で 125°C の環境でも活動できます。好熱菌を構成するタンパク質は、人間のような常温環境に生きる生物のものと比較して、多くのイオン結合部位や疎水性相互作用部位を有するため、高温でも変性しないようになっています。特に、イオン結合の強度は疎水的な環境ほど強くなることが知られています。この原理を利用し、相分離したゲルの高分子濃厚相にイオン結合が取り込まれるような分子を設計したところ、濃厚相のガラス化に成功しました。これは「水分をたっぷり含んだ柔らかい米が乾燥して硬くなる現象」がミクロスケールで起こっていると考えると想像しやすいです。

【研究手法】

汎用性のある安価で無毒なポリアクリル酸ゲルを高分子重合により合成し、得られたゲルを同じく安価で毒性のない酢酸カルシウム水溶液に浸すだけの非常に簡単な方法で作製しました。

【研究成果】

ゲルは高分子の 3 次元網目構造からなり、その網目の中に多量の水分子が保持されています。得られた高分子ゲルは、低温では透明で柔らかいゴム状態ですが、温度を上げると相分離してミクロな領域で高分子が濃厚な相と希薄な相の 2 相に分かれます。そのため、瞬時にゲルが白濁し極めて硬いガラス状態に変化します（図 2）。

図 2 にあるように、厚さ 1mm 程度のシート状ゲルでは低温で重りを持ち上げることはできませんが、高温の相分離後では 10kg の重りを持ち上げることが可能で、硬さの変化は最大で 1,800 倍に達します。これは柔らかい食用ゼリーが硬いプラスチックへ変化することに相当します。また、この温度応答は完全に可逆的のため、一度低温に温度を戻せば急激な硬化を何度でも繰り返し引き起こすことが可能です。さらに、ポリアクリル酸ゲルと酢酸カルシウムの濃度によって、相転移温度を 40~100°C の範囲でチューニング可能です。

研究グループは、高温で硬くなる性質を利用して、2 つの実用的なデモンストレーションを行いました。一つ目は、交通事故やスポーツのアクシデントを想定した、摩擦熱で硬くなり身体や衣服を保護する熱応答型のスマートプロテクターです。本高分子ゲルとガラス繊維布を複合した材料を、時速 80km で 5 秒間荷重を掛けてアスファルト表面に押し付けて引きずったところ、摩擦熱で硬くなりほとんど壊れませんでした。

もう一つは、熱吸収材としての応用です。本高分子ゲルは相分離時に大きな吸熱反応を伴うため、本高分子ゲルを貼った窓に対し熱光源から光を照射すると、相分離構造形成に熱の一部が消費されます。これにより、室内の温度上昇を本高分子ゲルがない状態と比べて 15°C 程度低く抑えることに成功したことから、室内の温度上昇を低減する省エネ型の空調システムへの応用が期待できます。

【今後への期待】

本高分子ゲルは、高分子固有の性質である昇温に伴う「ガラスーゴム転移」とは逆の「ゴムーガラス転移」を示す初めての例で、今後もこのような新規温度応答性高分子の基礎・応用研究に発展に貢献することが期待できます。また、安価な材料で簡単に作製できるため、社会実装しやすいと考えられ、温度応答性スマート材料としての実用も期待されます。

論文情報

論文名	Instant thermal switching from soft hydrogel to rigid plastics inspired by thermophile proteins (好熱菌タンパク質に触発された柔らかいハイドロゲルから硬いプラスチックへの即時熱スイッチング)
著者名	野々山貴行 ^{1,2} , 李 永祐 ³ , 太田玖美 ³ , 藤岡慶伍 ³ , 洪 伟 ^{2,4,5} , 龔 劍萍 ^{1,2,6} (1 北海道大学大学院先端生命科学研究院, 2 北海道大学国際連携研究教育局ソフトマターグローバルステーション (GSS GI-CoRE), 3 北海道大学大学院生命科学院, 4 南方科技大学, 5 アイオワ州立大学, 6 北海道大学創成研究機構科学反応創成研究拠点 (WPI-ICReDD))
雑誌名	Advanced Materials (材料の専門誌)
DOI	10.1002/adma.201905878
公表日	2019年11月18日(月)(オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学大学院先端生命科学研究院 特任助教 野々山貴行 (ののやまたかゆき)

T E L 011-706-9016 F A X 011-706-9016 メール nonoyama@sci.hokudai.ac.jp

U R L <http://altair.sci.hokudai.ac.jp/g2/>

配信元

北海道大学総務企画部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール kouhou@jimu.hokudai.ac.jp

【用語解説】

- *1 ガラス転移温度 … 高分子に特徴的な温度で、これより低い温度では高分子がミクロスケールで動くことができないガラス状態と呼ばれ、材料としては硬く振る舞う。この温度より高温では、高分子が柔軟に動くことができるゴムと呼ばれ、材料は柔らかくよく伸びる。輪ゴムが常温では柔らかく、冷凍庫などで冷やすと硬くなることに相当する。
- *2 相分離 … 均一な一相の物質が二相以上に分かれる現象。本高分子ゲルでは、温度を上げることで水と高分子が一様に分布している状態から、高分子は高分子同士、水は水同士に集まった二相に分かれる現象のことである。

【参考図】

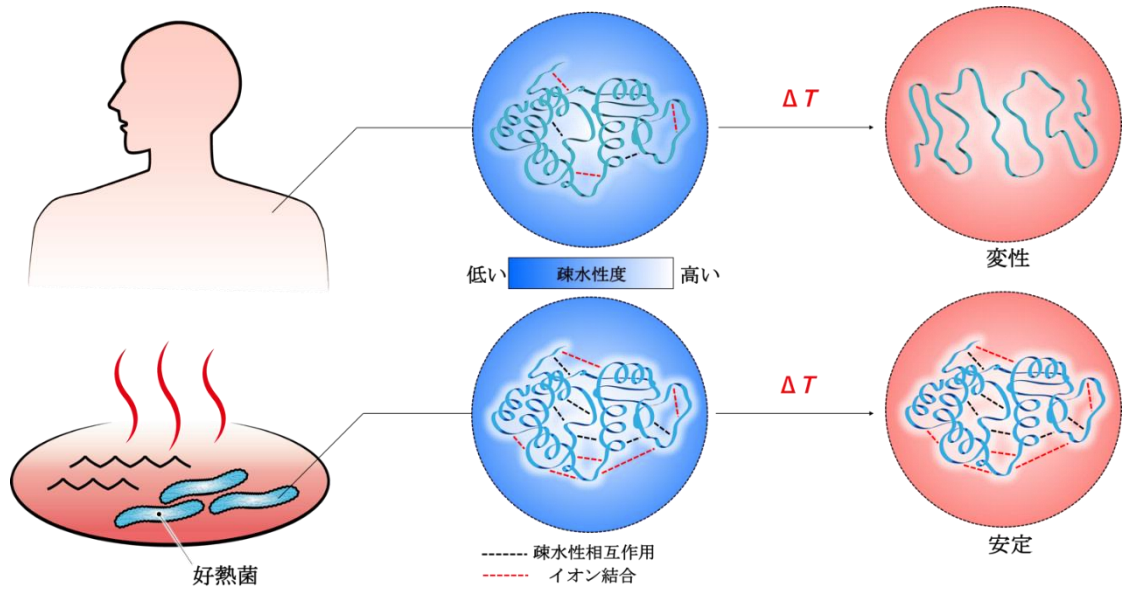


図 1. 人間と好熱菌のタンパク質構造の違い。好熱菌のタンパク質は分子内に多くの結合を有し、高温でも変性しない。

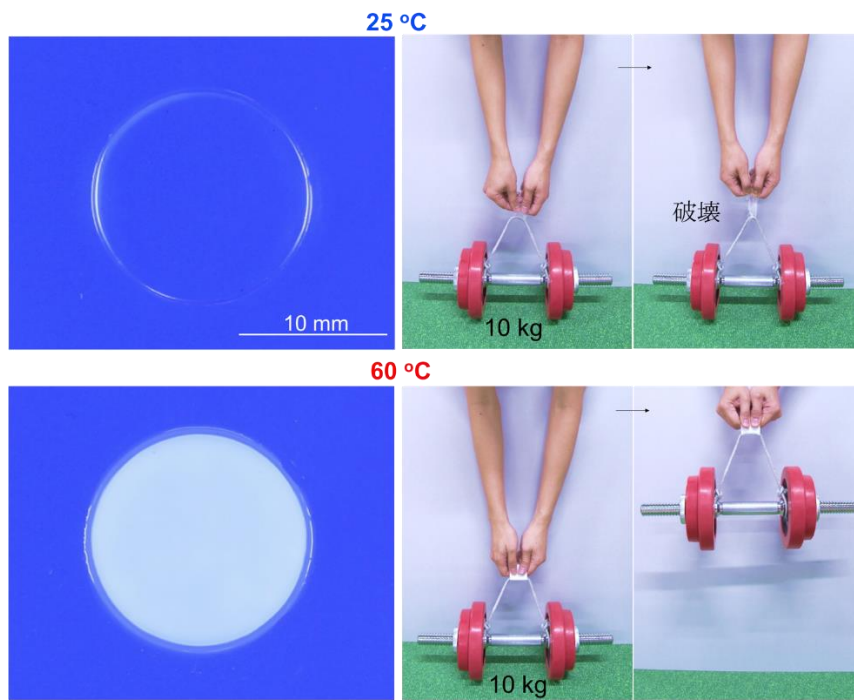


図 2. 本高分子ゲルの相分離の様子。高温では硬くなり重りを持ち上げることができる。