化学反応を駆動源とする自励振動アクチュエータの開発とマイクロ流体素子への応用

産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門

原 雄介

Development of autonomous actuators and application to micro fluid devices

In this review, I introduce the function and the application field of the self-oscillating polymer system that can drive without the external stimuli under the constant temperature conditions. The driving force of the self-oscillating polymer system is produced by the dissipating chemical energy of the Belousov-Zhabotinsky (BZ) reaction. The BZ reaction is well known as an oscillating reaction accompanying spontaneous redox oscillations to generate a wide variety of nonlinear phenomena, e.g., a target or spiral pattern in an unstirred solution, and periodicity, multi-periodicity, or chaos in a stirred solution. The overall process of the BZ reaction is the oxidation of an organic substrate by an oxidizing agent in the presence of the catalyst under strong acidic condition. In the BZ reaction, the metal catalyst undergoes spontaneous redox self-oscillation, and it changes the solubility from hydrophilic to hydrophobic at the same time. The polymer system realized the self-oscillation by synchronize with the periodical solubility change of the Ru catalyst moiety. In recent years, the self-oscillating polymer system improved the molecular design in order to apply to micro fluid devices. The micro fluid devices with the self-oscillating polymer actuator do not need a power supply and external control devices.

自励振動アクチュエータは、心筋細胞のように外部刺激によらず自励駆動する時空間機能を有したソフトマテリアルである。このような機能は、Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反応によって高分子鎖の溶存状態を周期的に変化させることによって発現している。化学反応を直接的に力学的なエネルギーに変換して駆動する自励振動アクチュエータは、外部電源および外部制御装置フリーで駆動することを特徴とする。本稿では、分子デザインを改良することで高機能化が進む自励振動アクチュエータを、ラボオンチップ等の微細空間で活躍するマイクロ流体素子（マイクロポンプ等）の動力源として機能させることを目指した研究の現状について紹介する。

Yusuke Hara

Keywords: BZ reaction, gel, actuator, micro fluid device, micro pump

高分子アクチュエータについて

外部刺激に応答して高分子鎖のコンフォメーションを変化させる刺激応答性高分子(リニアポリマー)や膨潤収縮率が変化する刺激応答性ゲルは、これまで基礎から応用まで幅広く研究が行われてきた。特に温度応答性を有するポリ-N-イソプロピルアクリルアミドゲル(PNIPAAm)は、一次相転移である体積相転移現象が故田中豊一(MIT)らによって見い出されて以来、細胞の接着性制御や薬物放出デ

バイスなど様々な応用展開がなされてきた^{1~10)}。一方、電氣的な刺激に応答する刺激応答性高分子を用いて、高分子アクチュエータへの応用を図った研究も盛んに行われている^{11~13)}。高分子アクチュエータは、軽量・柔軟・成形加工性の高さを特徴とし、有機材料で構成されているため金属疲労が発生せず、無音で駆動することを特徴としている。高分子素材の柔軟性から、電磁モーターやギヤから構成されるアクチュエータと比較して、非常に柔軟な動きを簡単につくりだすことができる。また、電磁モーターのように発熱しないことも、高分子アクチュエータの特徴として挙げることができる。これ

* Nanosystem Research Institute(NRI), National Institute of Advanced Science and Technology(AIST)

までの機械駆動の分野にない特徴を有する高分子アクチュエータは、半導体微細加工技術の著しい発展から、MEMS やラボオンチップの微細空間で機能するマイクロ流体素子として活用することが切望されている。なぜならば、電磁モーターやギヤから構成されるアクチュエータを微細化することは非常に難しく、作製のためには高コスト・高エネルギーをかける必要があるため経済的にも合理的な選択ではないからである。そのため、筋肉同様にスケール普遍性を持つ高分子アクチュエータの実用化が望まれていた。【筋肉は、スケールによらず同程度の効率で力を出すことができる。小さな虫も、巨大な象も基本的には同じ構造の筋肉組織から構成されるのは、筋肉のスケール普遍性による。】高分子アクチュエータのスケール普遍性から、マクロに機能を果たすアクチュエータの開発に成功すれば、微細化しても同様の働きが得られることが保障される。高分子アクチュエータは、合成時に使用する鋳型さえ微細化すればスケールダウンは安易である。また特徴とする素子の柔らかさから、切断による加工でも微細なものを作製することができる。さらに、高分子アクチュエータは、柔軟な駆動が特徴であることから電磁モーターやギヤからなるアクチュエータに比べて、微細空間においても多自由度のアクチュエータをより簡便に作製可能なメリットを有している。作製段階においても、UV や低温の温度環境で合成可能な高分子も多いため、作製時に必要なエネルギーコストが小さいことも特徴として挙げられる。

ラボオンチップに求められるアクチュエータについて

高分子アクチュエータの電磁モーター等にはない特徴を活かして、ラボオンチップのような微細な空間で活躍するマイクロアクチュエータやマイクロロボットへの応用研究が活発に行われている^{14~16)}。ラボオンチップは、医療診断や健康管理、環境分析を担うマイクロデバイスや省資源の物質生産や創薬が可能なオンデマンド化学合成チップなどへの応用が可能である。近年、特に病気の予防に重点を置いたヘルスケア分野への応用が特に注目され、活発に研究が進められている。ラボオンチップのようなマ

イクロ流体システムの実現には、マイクロ流体素子（マイクロポンプ、マイクロバルブ、マイクロアクチュエータなど）が欠かせない技術となっている。スケール普遍性を持つ高分子アクチュエータは、素子の微細化が安易であるため、マイクロ流体素子への応用には適している。Jager らは MEMS やラボオンチップ等の微細空間で活躍する導電性高分子からなるマイクロロボットアームの作製を行い、注目を浴びた^{17~18)}。高分子素材からなるマイクロロボットアームの特徴は、そのしなやかさと柔軟さにある。電磁モーターやギヤのような硬い材料から構成されるアクチュエータでは、微細な空間で柔軟な動きを出すことは非常に難しい。また導電性高分子・ポリピロールからなる Jager らのマイクロロボットアームは水中で動作可能なことから、例えば単一の細胞操作や特性解析に用いることも可能である点が優れている。しかしながら、導電性高分子からなるマイクロアクチュエータにも欠点がある。導電性高分子等の電気刺激によって駆動する高分子アクチュエータは、素子を動作させるための配線設計が煩雑である。また素子に対して非常に大きな外部制御装置やバッテリー等の外部電源が必須であることから、使用場面が限定されていた。先進国の高齢化が進む社会においては、ラボオンチップは家庭における健康管理や診断への応用が特に期待されている。自宅にしながらラボオンチップで健康診断等を進めるためには、外部制御装置や外部電源を含めたシステム全体を含めたマイクロ流体素子（マイクロポンプ等）の微細化とコストダウンが必要不可欠となる。もし外部電源や制御装置不要で駆動する高分子アクチュエータが得られれば、自宅や屋外で使用可能なディスプレイタイプの廉価なラボオンチップの実現が可能となる。このようなチップを作製するためには、配線設計の必要性がなく、外部装置が不要な新規アクチュエータの開発が必要不可欠な状況にあった。近年、森島（阪大）らのグループは、自励駆動するアクチュエータの開発を目指して、心筋細胞を用いたマイクロポンプやマイクロピラーの作製を行っている^{19~21)}。より多方面にマイクロポンプ等のマイクロ流体素子を活用するためには、必要に応じてその形状や発生力、駆動周波数を任意に制御することがで

き、腐ることがなく耐久性の高い完全人工合成型の自励振動アクチュエータの開発が切望される状況にあった。このような要請から筆者らは、化学反応を直接的に力学的なエネルギーに変換して駆動する自励振動アクチュエータを動力源とするマイクロ流体素子の開発を行っている。自励振動アクチュエータは、化学反応で自励的に駆動するため外部電源および外部制御装置を必要としない。また生体関連物質を使用しない合成高分子であるため、高い耐久性を有していることも特徴として挙げられる。

自励振動アクチュエータ

生命体は生体内部で起こる多段かつ並行的な多数の生化学反応を巧みに利用することで、何ら外部の刺激に頼ることなく、流入するエネルギーと生体内部で散逸するエネルギーが均衡して、一定の散逸構造を保つ、非平衡開放系の分子システムである。その生体内部には、神経細胞の膜電位、心臓の拍動、サーカディアンリズムなど、細胞レベルから一個体に至るまでのあらゆる階層におけるリズムを包括している。それらのリズムは、外部刺激によってそのリ

ズムが乱されたとしても、再びそれぞれの持っていた振動リズムに復帰する力強さを内包している。このような動的で周期秩序を有する分子システムをテイラーメイドで構築することができれば、外部の環境を認識しながらも自励的に駆動する、生命体のような分子システムが構築できる。生命体のような分子システムは、これまでの刺激応答性材料と異なり、その形態変化(出力)を起こすために、スイッチとして常に温度や電場などの外部刺激(入力)を必要としない。本研究では必要に応じてその形状や発生力、駆動周波数を任意に制御することができ、耐久性が高い自励駆動する高分子アクチュエータの構築に向けて自らリズムを発し、周期的なパルスや空間パターンを生み出す非線形反応として知られている Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反応に注目した(図1)^{22~28)}。BZ 反応は、代謝反応との類似性が多く、情報伝達や自己組織化などの種々の生命現象を理解するための化学モデルとしてその重要性が認識されている。

これまで、BZ 反応を駆動源としてポリマー鎖を駆動させる研究として、石渡(信州大)らがリニアポリマー²⁹⁾で、また吉田(東大)らが化学架橋構造を有

図1 リズムとパターンを形成する Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反応と自励振動高分子

するゲル³⁰⁾の合成に成功している(図2)。これら自励振動高分子は、BZ 反応触媒である Ru (bpy)₃ を高分子鎖に内包することによって達成している。ポリマー鎖内に導入された Ru (bpy)₃ 部位は、酸化状態(Ru(Ⅲ))と還元状態(Ru(Ⅱ))で溶解性が変化する。そのため、BZ 反応場における Ru (bpy)₃ 部位の周期的な酸化還元状態の変化によって、ポリマー鎖の溶解性が周期的に変化するため、リニアポリマーでは凝集・解離の周期的変化を透過率振動として、またゲルでは膨潤収縮挙動として観測することができる。架橋構造を有する自励振動ゲルは、化学反応を直接的に力学的なエネルギーに変換して体積振動を起こすことが可能であるためアクチュエータとして使用可能な点で特に優れている。自励振動ゲルからなる自励振動アクチュエータの特徴として、化学エネルギーを駆動源とするため外部電源が必要なく、周期的に駆動させるための外部制御システムも必要としない点が挙げられる。化学反応で駆動するため、エネルギー効率も非常に高いことが予想されており、現在実測を行っている。自励振動アクチュエータは、他の小型アクチュエータに対して電源や外部制御装置を含めた単位重量当たりの発生力が大きいことが優位な特徴として挙げられる。また高分子アクチュエータ特有のスケール普遍性を有するため、性能を落とすことなく微細化することが可能である。またエネルギー源を含めても 1~2mm³ 程度の自励振動アクチュエータで 5 円から 10 円程度と作製コストが従来品に比べて非常に安いことも特徴

としている。このような廉価なアクチュエータが実用化されれば、マイクロ流体素子を含めたラボオンチップのディスポーサル化が可能となる。またアクチュエータを駆動させるための外部電源・外部装置フリーのメリットを活かせば、屋外や家庭でのその場診断を可能とするラボオンチップの実現が可能となる。しかしながら、これまでの自励振動アクチュエータの分子デザインでは、その駆動環境が BZ 反応場(強酸環境)に固定されており、安全性の観点から応用の範囲が限定されていた。また駆動変位が小さく、駆動速度も遅いため、マイクロ流体素子を駆動させるアクチュエータへと応用するためには大幅な改良が必要であった。

自励振動アクチュエータの高機能化

自励振動アクチュエータの駆動環境を生体環境下のような非常にマイルドな環境まで拡張させることができれば、ポンプ等をより安全性の高い環境下で駆動させることが可能になり、その適用範囲を拡張させることが可能となる。駆動環境の拡張を目指して、まず BZ 反応に必要な不可欠な酸性環境を自らつくりだす部位(図3)と、臭素酸を自ら供給する部位を内包した新規自励振動型高分子をそれぞれ合成し、酸無添加^{31~32)}、または酸化剤無添加条件下³³⁾で自励振動を起こすことに成功している。一連の研究の中で、酸供給部位を持つ自励振動型高分子を高濃度に溶解させれば、酸無添加条件でポリマー鎖の溶

図2 BZ 反応を駆動源として膨潤収縮する自励振動高分子

存状態自励的变化に起因する自励粘性振動を捉えることにも成功している³⁴⁾。最終的には酸供給部位と酸化剤供給部位を合わせ持つ新規自励振動型高分子を合成することにより、マロン酸を加えるだけで自励振動を起こすことに成功している³⁵⁾。現在、このような分子設計指針を基に、自励振動アクチュエータの開発を行っており、より安全性の高い環境でマ

イクロ流体素子を駆動させるべくアクチュエータの改良検討を行っている。

また、これまで開発されてきた自励振動ゲルの駆動変位は非常に小さく、ロボットやアクチュエータに用いるためには困難な状況にあった。自励振動ゲルの化学組成や重合方法を工夫することで、従来型の自励振動型ゲルに比べて駆動変位が 20 倍以上大

図3 マロン酸のみのマイルドな環境で駆動する新規自励振動高分子

図4 自励歩行ゲルおよびゲルコンベヤーシステム

(Reprinted ref. 40, Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission.)

きな自励振動ゲルの開発に成功している。改善されたゲルの大きな駆動変位を利用することで、アクチュエータや自励歩行ゲル、表面の蠕動運動を利用した物質輸送システムの開発に成功している(図4)^{36~40)}。

また、ポンプ等として駆動させるためには、駆動周波数の改善が求められていた。現状の自励振動ゲルの駆動周波数は遅いため、その改善検討が必要不可欠だった。このような欠点を改善するため、筆者らは自励振動ゲルの主鎖を温度応答性のないものに変換することで、最大0.5Hzの周波数で駆動可能な新規自励振動ゲルの開発に成功している

図5 高速駆動する新規自振動アクチュエータ
(Reprinted ref. 41, Copyright American Chemical Society. Reproduced with permission.)

(図5)⁴¹⁾。このような知見を活かすことで、高速駆動が可能なポンプ等のマイクロ流体素子の開発に向けて現在検討を進めている(図6)。

さらにマイクロ流素子の内部で動力源として自励振動ゲルを駆動させるためには、その振動挙動を自在に On-Off 制御することも必要不可欠な技術となってくる。自励振動型高分子にアニオンとカチオン部位を同時に内包させることで、振動中の凝集状態をコントロール可能なことを見出し、段階的な外部温度のコントロールによって振動挙動を On-Off スwitching させることに成功している(図7)⁴²⁾。

図6 自励振動アクチュエータを動力源とするマイクロポンプ

図7 外部温度制御による振動挙動の On-Off スwitching
(Reprinted ref. 42, Copyright American Chemical Society. Reproduced with permission.)

これまでの研究で、外部電源・外部装置フリーの自励振動アクチュエータをマイクロ流体素子へ応用するためには必要不可欠な、マイルド環境で駆動させるための分子設計、高い膨潤度を実現させるための分子設計、高速駆動させるための分子設計、また On-Off スwitchングさせるための分子設計について明らかになっている。現在、筆者らはこれらの知見を合わせて、ラボオンチップ内部で駆動するために最適な自励振動ゲルを開発するとともに、微細空間で活躍するマイクロ流体素子の動力源として活用することを検討している。またマイクロ流体素子へ応用するためには必要不可欠なゲルアクチュエータの発生力を水中で簡便・正確に測定可能な装置の開

発に成功し、自励振動ゲルの発生力測定を行っている。発生力および駆動変位のデータを基に、現在マイクロポンプ等のマイクロ流体素子の開発を急ピッチに進めており、これまで市場になかった新たな商品を生み出すべく検討中である。

謝辞

最後に本研究を進めるにあたり、ご指導をいただきました吉田亮教授（東京大学）、橋本周司教授（早稲田大学）に感謝を申し上げます。ここで紹介した研究の一部は、平成23年度先導的産業技術創出事業（若手研究グラント）・「化学反応を駆動源とする超省エネ型・新規自励振動ゲルアクチュエータを用いた外部装置フリーのマイクロ流体素子の開発」の支援を受けて行われた。

文献

- 1) Steinberg, I. Z.; Oplatka, A.; Kachalsky, A. (1966). Mechanochemical Engines, *Nature*, 210, pp. 568-571.
- 2) Harada, A.; Kataoka, K. (1999). Chain length recognition: core-shell supramolecular assembly from oppositely charged block copolymers. *Science*, 283, pp. 65-67.
- 3) Kim, J.; Nayak, S.; Lyon, L. A. (2005). Bioresponsive hydrogel microlenses, *Journal of the American Chemical Society*, 127, pp. 9588-9592.
- 4) Hoffman, A. S. (2002). Hydrogels for biomedical applications, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 43, pp. 3-12.
- 5) Tanaka, T. (1981). Gels, *Scientific American*, 244, pp. 110-116.
- 6) Hirokawa, Y.; Tanaka, T. (1984). Volume phase transition in a non ionic gel, *Journal of chemical Physics*, 81, pp. 6379-6380.
- 7) Ilmain, F.; Tanaka, T.; Kokufuta, E. (1991). Volume transition in a gel by hydrogen bonding, *Nature*, 349, pp. 400-401.
- 8) Tanaka, T. (1978). Collapse of gels and critical endpoint, *Physical Review Letters*, 40, pp. 820-823.
- 9) Suzuki, A.; Tanaka, T. (1990). Phase transition in a polymer gels induced by visible-light, *Nature*, 346, pp. 345-347.
- 10) Hu, Z.; Zhang, X. & Li, Y. (1995). Synthesis and Application of Modulated polymer gels. *Science*, Vol. 269, No. 5223, (April 1995), pp. 525-527.
- 11) Fukushima, T.; Asaka, K.; Kosaka, A.; Aida, T. (2005). Fully plastic actuator through layer-by-layer casting with ionic-liquid-based bucky gel. *Angewandte Chemie International Edition*, 44, pp. 2410-2413.
- 12) Oguro, K.; Kawami, Y.; Takenaka, H. (1992). An actuator element of polyelectrolyte gel membrane-electrode composite, *Bulletin of the Government Industrial Research Institute, Osaka*, 43, pp. 21-24.
- 13) Otake, M.; Kagami, Y.; Inaba, M.; Kim, B. & Inoue, H. (2002). Motion design of a starfishshaped gel robot made of electroactive polymer gel. *Robotics and Autonomous Systems*, Vol. 40, No. 2-3, (August 2002), pp. 185-191.
- 14) Huber, D. L.; Manginell, R. P.; Samara, M. A.; Kim, B. & Bunker, B. C. (2003). Programmed Adsorption and Release of proteins in a Microfluidic device, *Science*, Vol. 301, No. 5631, (July 2003), pp. 352-354.
- 15) Beebe, D. J.; Moore, J. S.; Bauer, J. M.; Yu, Q.; Liu, R. H.; Devadoss, C.; Jo, B. H. (2000). Functional hydrogel structures for autonomous flow control inside microfluidic channels, *Nature*, 404, pp. 588-590.
- 16) L. Dong and H. Jiang (2007) Autonomous microfluidics with stimuli-responsive hydrogels, *Soft Matter*, 2007, 3, pp. 1223-1230.
- 17) E. W. H. Jager, E. Smela, O. Inganäs (2000). Microfabricating Conjugated Polymer Actuators, *Science*, 290, p. 1540.
- 18) E. W. H. Jager, O. Inganäs, I. Lundström (2000). Microrobots for Micrometer-Size Objects in Aqueous Media: Potential Tools for Single Cell Manipulation, *Science*, 288, p. 2335.
- 19) Y. Tanaka, K. Morishima, T. Shimizu, A. Kikuchi, M. Yamato, T. Okano, T. Kitamori (2006) An actuated pump on-chip powered by cultured cardiomyocytes, *Lab Chip*, 6, pp. 230-235.
- 20) Y. Tanaka, K. Morishima, T. Shimizu, A. Kikuchi, M. Yamato, T. Okano, T. Kitamori (2006) An actuated pump on-chip powered by cultured cardiomyocytes, *Lab Chip*, 6, pp. 362-368.
- 21) K. Morishima, Y. Tanaka, M. Ebara, T. Shimizu, M. Yamato, A. Kikuchi, T. Okano, T. Kitamori (2006) Demonstration of a bio-microactuator powered by cultured cardiomyocytes coupled to hydrogel micropillars, *Sens. Actuator B Chem.*, 119, pp. 345-350.
- 22) Zaikin, A. N.; Zhabotinsky, A. M. (1970). Concentration Wave propagation in two-dimensional liquid-phase self-oscillating system, *Nature*, 225, pp. 535-537.
- 23) Reusser, E. J.; Field, R. J. (1979). The transition from phase waves to trigger waves in a model of the Zhabotinskii reaction, *Journal of the American Chemical Society*, 101, pp. 1063-1071.
- 24) Nicolis, G.; Prigogine, I. (1997). *Self Organization in Nonequilibrium Systems*; Wiley: New York, NY, USA.

- 25) Field, R.J.; Burger, M. (1985). *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems*; John Wiley & Sons: New York, NY, USA.
- 26) Field, R.J.; Noyes, R. M. (1974). Oscillations in chemical systems. IV. Limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction, *Journal of Chemical Physics*, 60, pp. 1877–1884
- 27) Gyorgyi, L.; Turanyi, T.; Field, R. J. (1990). Mechanistic details of the oscillatory Belousov-Zhabotinskii reaction, *Journal of Chemical Physics*, 94, pp. 7162–7170
- 28) V. Labrot, P. De Kepper, J. Boissonade, I. Szalai, and F. Gauffre (2005) Wave Patterns Driven by Chemomechanical Instabilities in Responsive Gels, *J. Chem. Phys.*, vol. 109, no. 46, pp. 21476–21480.
- 29) Ishiwatari, T.; Kawaguchi, M.; Mitsuishi, M. (1984). Oscillatory reactions in polymer systems, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 22, pp. 2699–2704
- 30) Yoshida, R.; Takahashi, T.; Yamaguchi, T.; Ichijo, H. (1996). Self-oscillating gel, *Journal of the American Chemical Society*, 118, pp. 5134–5135.
- 31) Hara, Y.; Yoshida, R. Self-oscillation of polymer chains induced by the Belousov-Zhabotinsky reaction under acid-free conditions. *Journal of Physical Chemistry B* 2005, 109, pp. 9451–9454.
- 32) Hara, Y.; Yoshida, R. (2009). Damping behavior of aggregation-disaggregation self-oscillation for a polymer chain, *Macromolecular Rapid Communications*, 30, pp. 1656–1662.
- 33) Hara, Y.; Sakai, T.; Maeda, S.; Hashimoto, S.; Yoshida, R. (2005).b Self-oscillating soluble-insoluble changes of polymer chain including an oxidizing agent induced by the Belousov-Zhabotinsky reaction, *Journal of Physical Chemistry B*, 109, pp. 23316–23319.
- 34) Hara, Y.; Yoshida, R. (2008). A viscosity self-oscillation of polymer solution induced by the BZ reaction under acid-free condition, *Journal of Chemical Physics*, 128, 224904.
- 35) Hara, Y.; Yoshida, R. (2008). Self-oscillating polymer fueled by organic acid. *Journal of Physical Chemistry B*, 112, pp. 8427–8429.
- 36) Y. Hara, S. Maeda, S. Hashimoto, R. Yoshida (2010) Molecular Design and Functional Control of Novel Self-oscillating Polymers, *Int. J. Mol. Sci.*, 11, pp.704–718.
- 37) Y. Hara, S. Maeda, T. Mikanohara, H. Nakagawa, S. Nakamaru, S. Hashimoto (2012), Novel Self-Oscillating Polymer Actuators for Soft Robot, *Smart Actuation and Sensing Systems - Recent Advances and Future Challenges*, pp.311–343.
- 38) Maeda, S.; Hara, Y.; Yoshida, R.; Hashimoto, S. (2008). Control of the dynamic motion of a gel actuator driven by the Belousov-Zhabotinsky reaction, *Macromolecular Rapid Communications*, 29, pp. 401–405.
- 39) Maeda, S.; Hara, Y.; Sakai, T.; Yoshida, R.; Hashimoto, S. (2007). Self-walking gel, *Advanced Materials*, 19, pp. 3480–3484.
- 40) Maeda, S.; Hara, Y.; Yoshida, R.; Hashimoto, S. (2008). Peristaltic motion of polymer gels, *Angewandte Chemie International Edition*, 47, pp. 6690–6693.
- 41) Nakamaru, S.; Maeda, S.; Hara, Y.; Hashimoto, S. (2009). Control of Autonomous Swelling-Deswelling Behavior for a Polymer gel. *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113, pp. 4609–4613.
- 42) Hara, Y.; Yoshida, R. (2005). Control of oscillating behavior for the self-oscillating polymer with pH-control site, *Langmuir*, 21, pp. 9773–9776.