

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02200

研究課題名(和文) 角膜から学ぶ光学および力学的に高機能な材料の開発

研究課題名(英文) Development of optically and mechanically highly functional materials to learn from the cornea

研究代表者

竹岡 敬和 (Takeoka, Yukikazu)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20303084

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,100,000円

研究成果の概要(和文)：エラストマー中へのシリカ微粒子の秩序構造形成に伴い透明化と強靱化を行うことに取り組んだ。粒径の揃ったシリカ微粒子をモノマーに分散させ、その状態で重合を行うことで秩序構造を有する複合エラストマーを調製した。モノマーはdiethylene glycol methyl ether methacrylate(MEO2)を用いた。得られた複合エラストマーに対し、破断するまで引っ張り-応力試験を行ったところ、純粋なMEO2エラストマーと比較してシリカ微粒子を複合することで弾性率とともに伸張率が上昇しており、透明かつタフネスな複合材料の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we tried to prepare the transparent composite material where fine silica particles form aggregation with short-range order, and transparent flexible polymer gel fills the interstices between the particles. When the concentration of the fine silica particles to the polymer gel is lower than 15 vol%, the randomly-arranged fine silica particles induced incoherent scattering. Consequently, the composite material becomes cloudy. With increasing the concentration of the fine silica particles, however, the transparency of the composite material becomes higher because of the order formation of the fine silica particles. The order distance and the structure of the fine silica particles can be controlled by adjusting these concentration. Moreover, we found that the transparent composite material has also high mechanical strength which combines flexibility of the gel and high elasticity of the silica fine particles.

研究分野：高分子材料

キーワード：エラストマー 高靱性 光学的透明性

1. 研究開始当初の背景

我々は、2006 年頃から、粒子径の揃ったサブミクロンサイズのゲル微粒子が懸濁液中でコロイド結晶を形成する濃度条件を探すために、濃度の異なるゲル微粒子の懸濁液を調製し、その紫外可視透過スペクトルを測定することで、懸濁液中のゲル微粒子の集合状態を評価していた。ゲル微粒子の濃度が極めて少ない場合は、懸濁液は肉眼で見て透明だが、ゲル微粒子の濃度の増大と共に懸濁液は白濁化する。これは、光の散乱体として分散しているゲル微粒子によって非干渉性の散乱が生じることと、ゲル微粒子の濃度の増大と共に多重散乱の寄与が増加することが原因である。ところが、ゲル微粒子の濃度がある濃度以上になると、懸濁液の濁度は減少し再び透明になり、さらには、色づくことが分かった。しかも、その色はどこから見ても同じ色であった。透過スペクトルからも散乱の減少が確認され、かつ、色の原因と見られるショルダー状の凹みが可視光領域に見られることが分かった(図1)。この原因を調べていたところ、この現象は、眼球の黒目の部分にあたる角膜の透明性と関係が深いことが分かった。

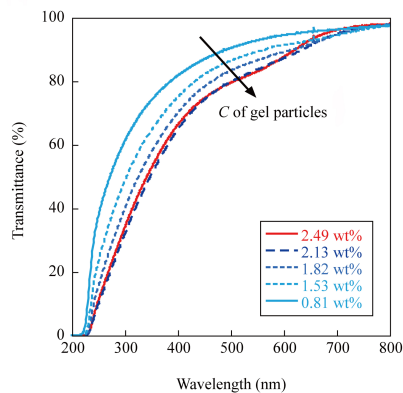


図1 異なる濃度のゲル微粒子を分散させた懸濁液の紫外可視透過スペクトル

眼球は一枚の膜できているが、異なる二種類の部分から構成されている。その一つが、外からの光を取り入れることができる透明な角膜で、もう一つが白目の部分にあたる強膜である。しかし、両膜の主要部分(角膜の場合は角膜実質)は、どちらもムコ多糖が沢山の水で膨潤したゲル内に多数のコラーゲンファイバーが平行に配列した構造をとっている。にもかかわらず、角膜は透明で、強膜は白く濁っているのである。両膜の可視光の透過性に大きな違いを与えた原因は、平行に配列したコラーゲンファイバーの配列状態の違いにある。強膜中ではコラーゲンファイバーの配列は無秩序なため、光の散乱体として働くコラーゲンファイバーは、可視光を非干渉的に散乱し、さらに多数のコラーゲン

ファイバーが存在することによって多重散乱も引き起こす。その結果、可視光領域の光が全波長領域において散乱され、白く見えるのである。一方、角膜においては、コラーゲンファイバーは短距離秩序を有する、いわゆるアモルファス構造(アモルファス構造を完全に無秩序な状態として扱う説明も見受けられるが、ここでは短距離秩序がある状態を言う)にある(図2)。強膜中のコラーゲンファイバーと同様に、角膜中のコラーゲンファイバーも光の散乱体として可視光を散乱するが、短距離秩序があるためにほとんどの波長の光は散乱後に干渉して相殺されてしまう。その結果、あたかも光は散乱されていないように、透明になるということである。

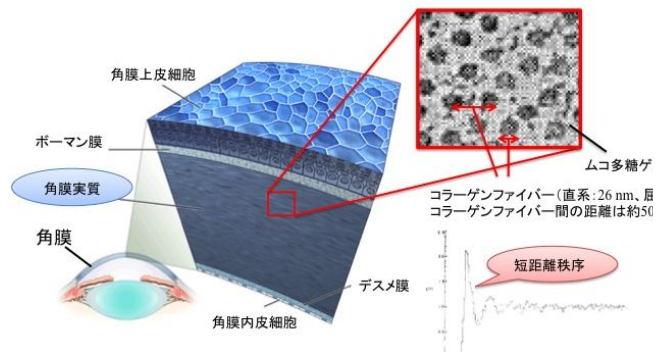


図2 角膜に存在するコラーゲンファイバー集合体(日本眼科学会のホームページより抜粋) 右上: 電子顕微鏡写真、右下: 動径分布関数

しかし、もう一つ大事なのは、短距離秩序の距離のほぼ倍の長さにあたる波長の光は、逆に干渉することで強められるということである。また、アモルファス状態は等方的な構造のため、干渉によって強められた光は様々な方向に散乱される。ところが、角膜中に存在するコラーゲンファイバーが配列したことによって生じる短距離秩序の距離は約 50 nm なので、その倍となると 100 nm の波長の光ということになる。そのような波長の光は大気圏中には存在できないことから、角膜は、コラーゲンファイバーの短距離秩序配列により、光学的には透明性のみを稼いでいる。このような光学的機能は、コラーゲンファイバーが結晶のように配列(つまり、短距離秩序、長距離秩序、周期性を有する状態を形成)しても生じるが、短距離秩序のみでも十分に透明になることを示したのが、アメリカのマサチューセッツ工科大学のベネデック博士の成果(*Appl. Opt.*, **10**, 459, (1971))である。また、ゲル内に多数のコラーゲンファイバーが存在することで、力学的な強度が向上していることも分かっている。

角膜の透明性に関する以上の説明を我々の得たゲル微粒子の懸濁液の研究結果に適用すると、我々に生じた疑問が解消する。

我々が取り組んでいたサブミクロンサイズのゲル微粒子の懸濁液は、ゲル微粒子の濃度の上昇と共に、ゲル微粒子が接近して短距離秩序を有するアモルファス状態になりつる。その結果、個々のゲル微粒子によって散乱された光が干渉し、可視光領域における大部分の光は干渉により相殺されて透明になるが、ゲル微粒子の配列によって生じた短距離秩序の距離の倍の長さにあたる波長を有する可視光は干渉により強められ、様々な方向に散乱された結果どこから見ても同じ色を示すようになったと理解できる。ゲル微粒子が、当初の研究目的であったコロイド結晶を形成しても（ちなみにゲル微粒子のような柔らかい微粒子は、コロイド結晶よりもコロイドアモルファス集合体になりやすいことが、最近の研究結果（*Nature*, 465, 83-86, 2009）から分かっている）、光学的透明性と発色性を示すが、コロイド結晶からはブラッグ条件による光の反射が生じるために、観測される色は見る角度や、光を照射する角度によって変わってしまう。それに比べ、我々が発見した系から観測される色には角度依存性がないことから、物質の微細構造が原因で生じる構造色にも、色素色同様に角度依存性のない色があることを明らかにしたのである。

## 2. 研究の目的

我々は、自らが取り組んでいた“粒子径の揃ったサブミクロンサイズのゲル微粒子懸濁液”の研究における発見とマサチューセッツ工科大学のベネデック博士による“角膜の透明性”に関する研究報告から、微粒子やファイバーの集合体を用いれば、1)高強度で透明性の高い材料、および、2)角度依存性のない構造発色性材料が開発できるという着想に至った。微粒子の粒径やファイバーの直径が揃ったコロイド物質が短距離秩序を有する状態で配列すると、干渉性散乱が生じることで短距離秩序の距離の約2倍の長さの波長の光のみがあらゆる方向に散乱され、他の波長の光は相殺される。この原理を利用すれば、短距離秩序の距離に応じて無色透明な材料や角度依存性のない構造発色材料を構築できる。また、無機物質などの硬度の高い微粒子やファイバーを高分子中に分散させた材料は、FRPのように力学的にも高い機能も示すことから、本研究によって光学的物性と力学物性を兼ね備えたこれまでにない材料が創製できると考えた。本研究では、結局、ファイバーは用いず微粒子のみを利用した。

## 3. 研究の方法

光学的透明性と高い力学的強度を兼ね備えた材料の開発に関して：従来の透明材料は、一種類の化合物から構成されているのが常識であった。しかし、様々な生物の眼球にある角膜の構造から学べば、屈折率の異なる複数の材料を融合利用することで、光学的に透明な材料の開発が可能になる。例えば、人間

の角膜内ではコラーゲンファイバーが平行に並んでいるが、サメの角膜内ではコラーゲンファイバーは無秩序な方向を向いており、コラーゲンファイバーの配列に短距離秩序さえ存在すれば光学的に透明となることが分かっている(*Appl. Opt.*, 10, 459, (1971))。さらに、このような複合材料は、繊維強化プラスチック(FRP)、鉄筋コンクリート、タイヤ等に利用されているフィラーを混入したゴムなどと同様に、力学的強度が飛躍的に向上することも期待できる。このような透明高強度材料の構築を実現するため、初年度は複合材料のビルディングブロックとして、サブミクロンサイズの微粒子の調製から始めた。

## 粒径の揃ったコロイド粒子の調製とアモルファス集合体の形成

初年度は、粒径の揃ったシリカ微粒子に関しては、直径100 nmから600 nmのサンプルを、約10 nmの間隔で粒径を変えたサンプルを既に調製した。これらの微粒子がコロイドアモルファス集合体を形成した場合、短距離秩序の距離は約100 nmから600 nmまで変えることができる。よって、透明材料、および、角度依存性のない構造発色性材料を調製することが可能である。

これらの微粒子のアモルファス集合体の形成には、微粒子が接触した状態と電気二重層の反発により離れた状態の両方について取り組んだ。前者に関しては、それぞれを分散した懸濁液をスピコート法により素早く溶媒を留去する方法が最も簡易であった。後者に関しては、電気二重層が存在するような状態の微粒子は弾力性のある比較的柔らかい物体として振る舞うことから、溶媒の留去に伴う濃縮の過程で、結晶状態よりもアモルファス状態になりやすい(*Nature*, 465, 83-86, 2009)。微粒子に無機物質を用いた場合、前者のアモルファス集合体では、無機物質成分含量が多い材料となり、後者は少ない材料となる。光学物性や力学物性に対し、無機物質の成分含量が影響すると考えられるので、必要な機能に合わせて系を選択した。

## 高強度透明材料の構築

高強度透明材料の構築には、粒径が200 nm以下、もしくは、400 nm以上の微粒子を用いて調製したコロイドアモルファス集合体を利用した（粒径が300 nmほどのシリカ微粒子が形成するコロイドアモルファス集合体の隙間に高分子溶液などを満たすと、多重散乱が抑えられ、透明化、および、角度依存性のない構造発色を示すことは、我々によって最近確認されている）。微粒子が接触した系に関しては、予めコロイドアモルファス集合体を形成し、その隙間に適当な溶融高分子などで満たす。微粒子が離れた系に関しては、比較的誘電率の高い溶融高分子や高分子溶液に、微粒子を分散させ、濃度の調節などで集合状態の制御を行う。また、微粒子の屈折率の波長依存性と溶融高分子や高分子溶液

の屈折率の波長依存性（分散）が交差するような場合には、クリスチャンセンフィルター効果が生じることにより特定の波長のみでの透明化が起こり発色するため、用いる全ての材料の屈折率の波長依存性に関する情報を広域波長型屈折率測定装置によって調べる。コロイドアモルファス集合体の形成状態の観察には、透過型共焦点顕微鏡観察、電子顕微鏡観察、紫外可視透過&反射スペクトル、および、超小角X線散乱法を利用する。また、コロイドアモルファス集合体の隙間を満たした高分子の硬化を行うことで得られる複合材料においても、上記の方法によって、微粒子の集合状態を観察し、力学的強度の測定には、応力歪み測定や動的粘弾性測定を行う。アモルファス集合体を形成したシリカの微粒子を高分子材料によって構造保持することで、光学的な透明性と高い力学特性を発現する複合材料を構築することを目指した。

#### 4. 研究成果

まず分散媒に純水をもちいて単分散シリカ微粒子懸濁液を調製し、どれほどの体積分率で秩序構造形成に伴う透明化が生じるのかを調べた。そこでさまざまな体積分率(0.4 vol%-35 vol%)の単分散シリカ微粒子懸濁液を調製した(図3)。透明性を評価するため各体積分率の懸濁液に対して透過スペクトル測定を行った。体積分率が増加するにつれ透過率

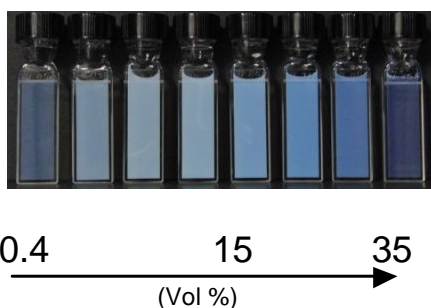


図3 粒径110nmのシリカ微粒子を様々な濃度で水に分散

が減少するが、15 vol%以上では体積分率の増加により透過率が上昇することがわかった。15 vol%以上では秩序構造形成による散乱光の干渉が示唆される。秩序構造の有無を調べるため、散乱スペクトル測定を行った結果を図4に示す。35 vol%において鋭いピークが観測され入射角0°に対し、検出角を10°~50°と変化させると強度が減少する。このことから明確な格子面が存在すると考えられ結晶構造を形成していると同定できる。これらの結果から秩序構造形成に伴う透明化が起きる体積分率が分かっ

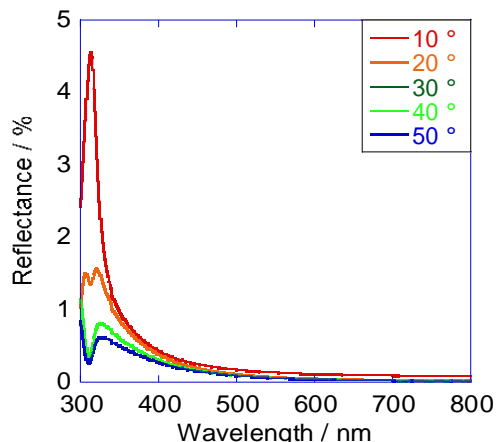


図4 シリカ微粒子を35 vol%で分散した系の反射スペクトル

た。分散媒をモノマーに置き換え、同様にシリカ微粒子を分散させ、その状態で重合を行うことで秩序構造を有する複合エラストマーを調製した。モノマーは diethylene glycol methyl ether methacrylate(ME02)を用いた。得られた複合エラストマーに対し、破断するまで引っ張り-応力試験を行った(図5)。純粋な ME02 エラストマーと比較してシリカ微粒子を複合することで弾性率とともに伸張率が上昇しており、透明かつタフネスな複合材料の開発に成功した。

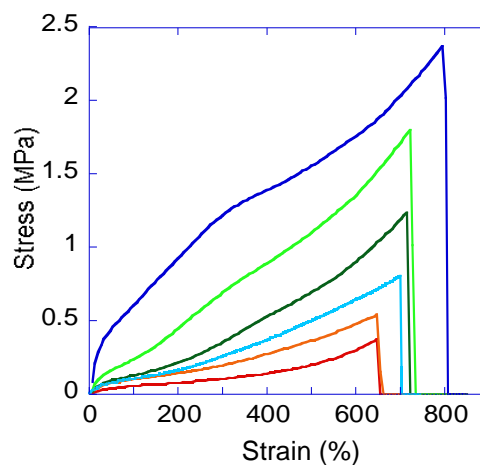


図5 様々な濃度のシリカ微粒子を分散したエラストマーの応力-歪み試験の結果

5. 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 5 件)

1) Sakai, M., Seki, T., Takeoka, Y.\*  
“Bio-inspired Colour Materials Combining Structural, Dye, and Background Colours”  
*Small*, in press (2018).  
DOI: 10.1002/small.201800817 (査読有り)

2) Teshima, M., Suzuki, M., Seki, T., Takeoka, Y.\*  
“Spontaneous Preparation of Monodispersed, Structural Colored, Spherical Particles by Rotational Stirring”  
*ChemNanoMat*, in press (2018). (published as a inside cover picture)  
DOI: 10.1002/cnma.201800102 (査読有り)

3) Teshima, M., Seki, T., Takeoka, Y.\*  
“Simple Preparation of Magnetic Field-Responsive Structural Colored Janus Particles”  
*Chemical Communications*, **54**, 2607-2610 (2018) (published as a back cover picture).  
DOI: 10.1039/C7CC09464G (査読有り)

4) Takeoka, Y.  
“Environment and human friendly Colored Materials Prepared Using Black and White Components”  
*Chemical Communications*, **54**, 4905-4914 (2018). (Feature Review).  
DOI: 10.1039/c8cc01894d (査読有り)

5) **竹岡 敬和**;  
“生物に倣う構造発色性顔料”  
フレグランスジャーナル、**印刷中** (2018).  
(査読無し)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織  
(1)研究代表者  
竹岡 敬和 (たけおか ゆきかず, Yukikazu Takeoka)、研究者番号：  
20303084  
名古屋大学大学院工学研究科・准教授