

平成21年 6月 10日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18750193
 研究課題名 (和文) 金属イオンの拡散によって生じる自発的なゲルのパターン形成に関する実験的研究
 研究課題名 (英文) Study for self-patterning of gel formed by diffusion of metal ion
 研究代表者 成田 貴行
 (Takayuki Narita)
 佐賀大学・理工学部・助教
 研究者番号：30423560

研究成果の概要：多糖水溶液を金属イオンによってゲル化させる際に、そのポリマー濃度、金属イオン濃度、サンプル量を変えることによって、多種多様な形態がゲルする際に自発的に形成される。この自発的なゲル形態の形成は、ゲルを形成するポリマーと内部の水の親和性が低下することで生じ、このポリマーのゲル化によって形態が固定化されることが分かった。つまり、水とポリマーの親和性を変えることで様々なユニークな模様をゲル内及び表面に形成できることが確認された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	1,900,000	0	1,900,000
2006年度	800,000	0	800,000
2007年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	240,000	3,740,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：ゲル・自己組織化

1. 研究開始当初の背景

生物の形態形成に関する研究はそのほとんどが生物及び細胞の変異体を利用した形態形成を司る特定物質を探索する研究またはその反応機構を解明するための研究である。しかしこれらの研究は、パターンを再現するためアプローチではない。生物のパターンを再現する試みはコンピューターシミュレーションなどで成功を収めているが、このモデルを証明する実際の生体物質を用いた生物模様を再現した例はない。一方、生物の形態形成は大きな枠組みで考えるならばゲル状物質のパターン形成として置きかえられる。

ゲルでは特徴的なパターンが形成されることが知られているが、現時点では生物形態に類似している形態は再現されていなかった。

我々は海草由来の多糖類の一種であるκ-カラギーナンの水溶液にカリウムイオンを拡散させてゲルを調製し液晶領域が周期的に局在したゲルを創製した。このゲルは①一様なイオンの拡散が周期を持つマクロ構造を生み出すこと。②カラギーナンが多糖類の一種であること。③パターンのスケールが生体組織サイズであること等から生物の形態形成に類似するパターン形成であることが推測される。この実験は生物形態とゲ

ルパターンを結び付ける上で非常に興味深い現象であった。

2. 研究の目的

(1) 金属イオンの拡散によって生ずる生物形態に類似するパターン形成のメカニズムを解明する。

3. 研究の方法

(1) パターンが形成される領域を特定する。(2) モデル式を導出する。(3) 階層構造を理解する。

4. 研究成果

(1) κ -carrageenan 水溶液のゲル化に伴う空間的周期パターン形成

【序論】 ゲル中に現れる巨視的オーダーを持つ周期構造の形成現象の一つとしてリーセガング現象が知られている。特徴として縞の位置 x_n には $x_{n+1}/x_n \sim (1+p)$ ($p=\text{const.}$) 等の関係が存在することが示されている。この現象は、拡散と反応の同時進行により凝集体が縞模様を形成する現象である。多く報告される例としては、ある二種類の溶質の反応物から沈殿物が得られる場合にこの二種類の溶質をゲル内で拡散、反応させることで沈殿物の特徴的な周期パターンが生ずる。この時、ゲルは溶質、反応物、凝集体の拡散をコントロールする役割を果たしている。この場合、もしゲルが構成する高分子が拡散媒体と反応基質両方の役割を果たすならば、この高分子と高分子内の反応基と凝集体を形成する溶質の二成分だけを用いて巨視的なオーダーを持った周期構造を形成できるはずである。多糖類の一種である κ -カラギーナン水溶液中は金属陽イオン下でゲル化、液晶化することが知られている。そこで、我々は κ -カラギーナン水溶液に K^+ イオンを拡散させゲルを得る方法について検討した。

【実験】 κ -カラギーナン水溶液を封入した内径 1.9mm の毛細管をセルロース膜で封閉し、塩化カリウム水溶液内に浸すことで行った。

【結果と考察】 クロスニコル下での観察の結果、複屈折を示す液晶領域がリーセガング現象を示す巨視的なパターンを形成していることが明らかになった(図1)。p は塩化カルシウム水溶液の濃度の増加とともに減少した。この液晶相は、 K^+ が拡散することで、カラギーナンと K^+ の錯体が凝集することで生成し、一方、巨視的なパターン形成は、核生成とそれに続く粒子成長過程により凝集体の分布を局所的に不均一することから生じると考えられる。



図1. κ -カラギーナン水溶液のゲルに伴

って生じた液晶相-非晶相からなる周期構造

(2) アルギン酸水溶液のゲル化に伴う一次元空間での周期パターン形成

【序論】 ゲル基質にアルギン酸ナトリウム、ゲル化剤として硝酸カルシウムを用いた系について検討した。

【実験】 アルギン酸水溶液を封入した毛細管をセルロース膜で封閉し、硝酸カルシウム水溶液内に1日浸して毛細管内にアルギン酸ゲルを調製した。このアルギン酸ゲルの形状は光学顕微鏡で観察した。また、このゲルが形成される様子を動画で取り込み、そのダイナミクスを解析した。

【結果と考察】 様々なパターンを持つロッド状のゲルを得た。このゲルに現れるパターンは大きく分けて、チューブ、セル(Fig. 1(a))、セル-チューブ、螺旋(Fig. 1(b))、筈の5つに分類できた。チューブパターンを除くパターンでは硝酸カルシウムが濃度勾配を作る方向に特有な空間的周期構造が生じた。このパターンは調製時の塩化カリウムの濃度と毛細管の直径 d を変えることで大きく変化した。一方、異なる毛細管サイズでゲルを調製し、硝酸カルシウム濃度をコントロールすることで、サイズの異なる相似的なパターンを得ることが出来た。得られたゲルの波長 λ と毛細管の管径 d の間には単純に $\lambda \sim d$ 式の関係が成り立ち、毛細管の管径サイズ d が小さくなるにつれて直線的に波長 λ が短くなることが示された。このことは、ゲル上に現れるユニークなパターンがレイリー不安定性によって説明できることを示唆するものであった。



Fig 1 (a) Cell and (b) Helix pattern prepared gelation of polysaccharide solutions

(3) アルギン酸水溶液のゲル化に伴う二次元空間での周期パターン形成

【序論】 ゲル化誘導因子として Ca^{2+} 、ゲル化剤としてアルギン酸ナトリウムを用いて、擬二次元空間に自発的なパターンを形成させ、その形態をコントロールすることを試みた。

【実験】 シャーレ上に 4.0wt% から 10.0wt% の間で調製したアルギン酸水溶液を展開、7.24mol/L 硝酸カルシウムに浸した棒状のスポンジを端に置いて 24 時間放置し、ゲル上に現れるパターンを観察した。

【結果と考察】 Ca^{2+} を拡散させることで、展開したアルギン酸水溶液がゲル化し、縞、分裂、チェック状のパターンを形成した(図1)。この系では、 Ca^{2+} によるアルギン酸の三次元網目構造の形成(ゲル化)と電離度低下に伴う水への不溶化(相分離)が競合し

ている。この相分離によって生じるアルギン酸の空間的な濃淡が一種の散逸構造を形成し、同時にゲル化によって固定化されることでこれらのパターンが形成されたと推察できる。縞パターンは、ゲル中で沈殿物が規則的な縞模様を形成する現象であるリーゼガング現象と同様の原理から形成されると考えられる。分裂パターンは、アルギン酸水溶液の展開量に依存することから、プラトー・レイリー不安定性が働き、縞パターンが分裂されることで形成されると考えられる。チェック状パターンは、ゲルに働く協同現象が分裂パターンの空間的凹凸に周期構造を与え、チェック状の模様を形成したと考えられる。



図1 アルギン酸ゲル画像；左から縞パターン、分裂パターン、チェック状パターン。

(4) 【緒言】巨視的パターンは、同じ多糖類であるアルギン酸水溶液においても形成が確認されている。これらのゲルに現れるパターンは、ゲル化と同時に生じる多糖類水溶液の相分離過程によって形成される三次元網目の疎密構造である。疎密構造の原因となるゲル内で引き起こされる相分離過程と周期構造を固定する役割を果たすゲル化は、一般的に温度に強く影響を受ける。そこで、このパターン形成が温度から受ける影響を評価した。実験では、ゲル化因子にアルギン酸水溶液、ゲル化誘導因子にカルシウムイオンを用いてゲルを作成し、ゲル内のパターンと作成温度との関係を明らかにした。また、プレゲル溶液の粘度からパターンの形成機構について考察した。

【実験】任意の濃度に調整したアルギン酸ナトリウム水溶液を毛細管内に充填し、毛細管の一端を封閉した。この毛細管を所定の温度の硝酸カルシウム水溶液に2日間浸漬させ、毛細管内にゲルを作成した。光学顕微鏡下でこのゲルの画像を撮影し、画像からパターン波長を測定した。得られた波長と作成温度からパターンと温度の関係を評価した。また、各作成温度におけるプレゲル溶液の相対粘度を測定した。

【結果と考察】得られたパターンの波長 λ_i はカルシウムイオンの拡散面からの距離 L_i の増加に従って増加した。この関係は傾き p を持つ一次式で表せた。このパターンはゲル内に不連続に沈殿物が形成される現象であるLiesegang現象と同様な空間規則性を持つことが明らかになった。また、 p は作成温度の上昇に従って増加した。一方、溶液の相対粘度は温度の上昇に従って低

下し、 p との間には指数的な相関関係が見られた。この結果は、粘度と温度の関係式であるAndoradの式から説明できる。つまり、ゲルに現れるパターンの波長はプレゲル溶液の粘度を介して温度と密接に関係していることが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計10件)

- ① Yasunobu Tagami, Takayuki Narita, Hajime Ikigai, Yushi Oishi, Penetration behavior of Vibrio cholerae hemolysin into (DMPC/cholesterol) mixed monolayer, *Colloids and Surfaces A*, In press.
- ② Takayuki Narita, Takeshi Kishigawa, Yasunobu Tagami, and Yushi Oishi, Preparation of W/O/W Microcapsule Containing Enzyme without Alcohol, *Colloids and Surfaces A*, In press, (有)
- ③ Yasunobu Tagami, Takashi Matsufuji, Hajime Ikigai, Takayuki Narita, Yushi Oishi, Pressure Dependence of Aggregation State of (DMPC/Cholesterol) Mixed Monolayer Based on AFM Observation, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 82, 2009, 536-538(有)
- ④ 森田隆玄, 成田貴行, 鵜田昌之, アガロースゲルのスピノダル分解, *Foods & Food Ingredients Journal of Japan*, 215, 2008, 452-461(無)
- ⑤ T. Narita, I. Ohnishi, M. Tokita and Y. Oishi, Macroscopic pattern formation of liquid crystal in κ -carrageenan gel, *Colloids and Surfaces A*, 321, 2008, 117-120. (有)
- ⑥ S. Anai, Y. Tagami, T. Narita, H. Ikigai, Y. Oishi, Morphological and mechanical studies of cholesterol monolayer on aqueous solution of Vibrio cholerae hemolysin, *Colloids and Surfaces A*, 321, 2008, 196-200. (有)
- ⑦ Y. Oishi, T. Kato, T. Narita, K. Ariga, and T. Kunitake, Nanomosaic: Formation of Nanodomains Confined in a Two-Dimensional Molecular Plane, *Langmuir*, 24, 2008, 1682-1685 (有)
- ⑧ N. Mogami, S. Lin, T. Narita, Y. Maki, T. Yamamoto, T. Dobashi, Volume change of microcapsules induced by solvent exchange, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 32, 2007, 787-790. (有)
- ⑨ T. Narita, M. Tokita, Stripe Pattern Formation in κ -carrageenan Gel, *Transactions of the Materials Research*

- Society of Japan, 31(3), 2006, 827-830. (有)
⑩ T. Narita, M. Tokita, Liesegang Pattern Formation in k-Carrageenan Gel, Langmuir, 22, 2006, 349-352 (有)

[学会発表] (計 15 件)

- ① 「多糖ゲルに形成される空間パターンと温度の影響」松前 治樹, 成田 貴行, 大西 勇, 鵜田 昌之, 大石 祐司, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 27 日, 千葉 日本大学
- ② 「毛細管内において天然多糖類水溶液から形成されるゲルの空間パターン」成田 貴行, 大西勇, 鵜田昌之, 田中豊一記念シンポジウム, 2008 年 9 月 11 日, 東京, アルカディア市ヶ谷
- ③ 「k-carrageenanゲル水溶液のゲル化に伴うパターン形成、成田 貴行, 大西勇, 鵜田昌之, 田中豊一記念シンポジウム, 2008 年 9 月 11 日, 東京, アルカディア市ヶ谷
- ④ 「毛細管内において天然多糖類水溶液から形成されるゲルの空間パターン」松前 治樹, 成田 貴行, 大西 勇, 鵜田 昌之, 大石 祐司 第 61 回 コロイドおよび界面化学討論会 2008 年 9 月 9 日 福岡, 九州大学
- ⑤ 「天然多糖類水溶液のゲル化に伴う自発的な空間パターンの形成」松前治樹, 山田祥太郎, 成田 貴行, 大西勇, 鵜田昌之, 大石 祐司, 第 45 回化学関連支部合同九州大会 2007 年 7 月 5 日 福岡 北九州国際会議場
- ⑥ 「アルギン酸水溶液のゲル化に伴うパターン形成」成田 貴行, 山田祥太郎, 大西勇, 大石祐司, 鵜田昌之, 日本化学会第 88 春季年会 2007 年 3 月 28 日 東京 立教大学
- ⑦ 「天然多糖高分子水溶液のゲル化に伴う空間パターン形成」成田 貴行 九州地区高分子若手研究会・冬の講演会 2007 年 11 月 長崎パブリックホール
- ⑧ 「天然多糖類水溶液のゲル化によって誘発される擬 1 次元空間パターン」成田 貴行, 大西勇, 鵜田昌之, 大石祐司, 第 44 回化学関連支部合同九州大会 2007 年 7 月 福岡 北九州国際会議場
- ⑨ 「天然多糖類水溶液のゲル化によって誘発される擬 2 次元空間パターン」 2007 年 7 月 山田祥太郎, 那珂千恵, 成田 貴行, 大西勇, 大石祐司 第 44 回化学関連支部合同九州大会 2007 年 7 月 福岡 北九州国際会議場
- ⑩ 「 κ -カラギーナンゲルに生じる巨視的な縞状液晶パターン」 成田 貴行, 大石祐司, 大西勇, 鵜田昌之 日本化学会第 87 春季年会 ; 2007 年 3 月 大阪 関

西大学

- ⑪ 「多糖類水溶液のゲル化に見られる自発的なパターン形成」 成田 貴行, 大西勇, 鵜田昌之 第 9 回「プラズマと物質科学の研究討論会」 2007 年 1 月 10 日 岐阜 核融合科学研究所
- ⑫ 「 κ -carrageenan ゲルに生じるリーゼガングパターンの Spacing 係数」 成田 貴行, 大西勇, 鵜田昌之 第 17 回日本 MRS 学術シンポジウム, 2006 年 12 月 10 日 東京 日本大学
- ⑬ 「アガロースゲルのスピノダル分解」森田隆玄 成田 貴行 鵜田昌之第 55 回高分子討論会 2006 年 9 月 21 日 富山 富山大学
- ⑭ 「 κ -カラギーナンのリーゼガング現象」成田 貴行, 大西勇, 鵜田昌之第 55 回高分子討論会 2006 年 9 月 21 日 富山 富山大学
- ⑮ 「 κ -carrageenan のゲル化に伴う空間的周期パターン形成」 成田 貴行, 鵜田昌之第 43 回化学関連支部合同九州大会 2006 年 7 月 8 日 福岡 北九州国際会議場

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: 広範囲平滑性を有する高平滑性疎水性基板調製法

発明者: 大石祐司, 成田 貴行, 田上安宣

権利者: 佐賀大学

種類: 特願

番号: 2009-100159

出願年月日: H21 年 4 月 16 日

国内外の別: 国内

名称: 有機無機層状ペロブスカイト化合物薄膜及びその作成方法

発明者: 大石祐司, 江良正直, 成田 貴行, 武田千佳

権利者: 佐賀大学

種類: 特願

番号: 2007-168773

出願年月日: H19 年 6 月 27 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 1 件)

名称: 単一粒子光散乱法による微粒子構造解析装置

発明者: 土橋敏明, 成田 貴行

権利者: 群馬大学

種類: 特許

番号: 特許第 4054876 号

取得年月日: 平成 20 年 3 月 5 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://extwww.cc.saga-u.ac.jp/~naritat/yuuzai/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

成田貴行 (Narita Takayuki)

佐賀大学・理工学部・助教

研究者番号：30423560

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：