

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 19 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750213

研究課題名(和文)多孔性無機粒子の縫い込み型導入による高強度機能性ゲルの創製

研究課題名(英文) creation of strengthening functional hydrogel through the incorporation of porous inorganic particles

研究代表者

三友 秀之(Mitomo, Hideyuki)

北海道大学・電子科学研究所・助教

研究者番号：50564952

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：ハイドロゲルの機能性材料化を目指し、強度の向上と光学的機能の賦与に取り組み以下の成果を得た。

1. 多孔性無機粒子と有機高分子鎖とが縫い込み型で複合化した高分子ゲルを作製した。1 μ m以下の粒子径の多孔性材料を用いると変形性を損なうことなく高強度化できることを見いだした。
2. 固体基板上に金ナノ構造を形成し、その基板の上で重合を行うことで金ナノ構造体が表面に転写されたポリアクリル酸ゲルを得た。ゲルの膨潤状態を変化させることで、金ナノ構造を可逆的に制御することに成功した。

研究成果の概要(英文)：To improve mechanical strength of the hydrogels and to give optical functionality to the gels, two issues were studied in this study.

1. Hydrogels, in which organic polymers and porous inorganic particles were topologically conjugated, were prepared. It was showed that strengthening could be performed with little loss of the extensibility when the particle size is less than 1 μ m.
2. Metal nanostructures were formed on the solid substrates and they were transferred onto the hydrogel through the in situ polymerization on this substrate. Interparticle distance of the metal nanostructures on the gel could be tuned by the volume change of the hydrogel through the change of swelling state.

研究分野：高分子化学

キーワード：ハイドロゲル 高強度化 複合材料 光学的機能 金ナノ粒子 表面増強ラマン散乱

1. 研究開始当初の背景

現在社会が直面している環境・エネルギー・福祉といった問題を克服し、さらに社会を発展させていくため、次世代材料として生物のように「しなやかで適切な強度をもつ材料」であるソフトマターの開発が求められている。中でもソフト&ウェットマターであるハイドロゲルは、医療や工業的な利用において有望な材料として注目されてきた。

3次元網目構造よりなるソフト&ウェットマターである高分子ゲルは、現在身の回りではおむつや芳香剤などに利用されている。しかしながら、期待されているほど有効に利用されている例はあまりない。それは『機械強度が低い』『機能性が低い』という問題のためである。そのため、これまで強度や機能性の向上を目指し、高分子鎖の改変や無機材料との混合などが検討されてきた。特に高分子の編み目構造に着目した研究では、2つの独立した高分子鎖を掛け合わせて作る高強度ゲル(ダブルネットワークゲル)や化学架橋や物理架橋とは異なる動的な架橋構造(幾何学的架橋)を有する環動高分子ゲルなど画期的な機械強度を示す材料が創られてきた。

2. 研究の目的

本研究では、この「強度」と「機能性」の問題点に対し、高分子の編み目構造を活かした高強度ゲルの創製、および無機物質との複合化による機能性の賦与を両立することを目指した。具体的には、多孔性無機粒子に着目し、無機粒子内の多孔空間と高分子鎖の編み目構造との幾何学的な有機・無機複合化による高強度化とハイドロゲルの特性を活かした機能性材料化を目指した。

3. 研究の方法

(1) 多孔性無機粒子の縫い込み型重合による高強度化

多孔性の無機物質としては、粒子径や孔径・孔の形状などが多彩なメソポーラスシリカを用いた。多孔性無機粒子の孔内に高分子鎖を導入する方法として、まずモノマーを多孔性粒子の孔内に十分含浸させ、そのまま重合反応を行い、高分子ゲルを作製した。ゲルをダンベル型に型抜きし、引っ張りおよび圧縮試験により機械強度を評価した。

(2) 金ナノ構造体の転写による光学機能を賦与した機能性材料化

ゲルに光学機能を賦与することを目的に、ゲル表面に金属ナノ構造体を形成した。まず固体基板の上にリソグラフィや金ナノ粒子の自己組織化により金属ナノ構造を形成し、その基板の上で重合を行い、ポリアクリル酸ゲルを作製した。基板(鋳型)からゲルを丁寧に剥離することで金属ナノ構造体がゲル表面に転写されたハイドロゲルを得た。外部溶液の塩(NaCl)濃度を変化させることでゲルの膨潤-収縮状態を変化させ、表面の金属ナ

ノ構造(パターン)が変化する様子を観察した。

4. 研究成果

(1) 多孔性無機粒子の縫い込み型重合による高強度化

ある種の多孔性無機微粒子を導入した場合では、破断ひずみ(伸び性)を高めながらも、弾性率(硬さ)および破断強度を大きく向上させた。わずか6wt%の無機粒子の導入で破壊エネルギーを約20倍向上させることにも成功した(図1)。多孔性でないシリカ粒子を同様に導入した場合は、このような高強度化の効果は得られなかった。そのため、この効果は無機粒子と高分子鎖との物理的な相互作用ではなく、多孔性無機粒子と有機高分子鎖との縫い込み型の複合化(幾何学的架橋構造の形成)が重要な働きをしていることが示唆された。

多孔性無機粒子の縫い込み型導入による高強度ハイドロゲルの創製への指針を得るため、様々な多孔性材料を用いてハイドロゲルを調製し、粒子サイズや孔径および形状の因子とハイドロゲルの高強度化との相関について検討を行った。その結果、1μm程度もしくはそれ以下の粒子径の多孔性材料を用いると変形性をほとんど損なうことなく高強度化できることが見いだされた。また、この効果はハイドロゲルのみならず、世の中で広く利用されているエラストマーにおいても得られることも確認された。

本研究で開発した有機無機複合化の手法は、高分子鎖と無機粒子の選択においては無機粒子が多孔性であること以外に制限はなく、多孔性無機粒子の導入量および化学架橋度の2つのパラメータによりゲルの物性を幅広くコントロールすることが可能である。そのため、この手法によってハイドロゲルの利用分野が大きく広がることが期待される。

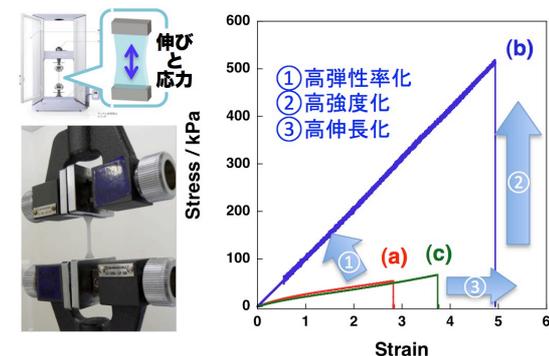


図1. 機械試験の図(左)と応力-ひずみ曲線(右)

ポリアクリルアミドゲル(a)、多孔性シリカを導入したポリアクリルアミドゲル(b)、シリカ粒子を導入したポリアクリルアミドゲル(c)

(2) 金ナノ構造体の転写による光学機能を賦与した機能性材料化

ゲルの表面にリソグラフィで作製した金のマイクロメートルスケールのドットパターンを転写することに成功し、ゲルの膨潤や収縮によってその金属パターン間の距離が変えられることを光学顕微鏡観察により確認した(図2 A)。また、金属パターンのサイズを可視光の波長サイズ(サブマイクロメートルスケール)にすることでゲル表面において構造に由来する発色現象(構造色)が観察でき、ゲルの膨潤-収縮によって構造色の色彩を可逆的に変えることにも成功した(図2 B)。本手法は、これまで困難であったソフト&ウェットマターであるハイドロゲル上に金属ナノ構造体を形成する画期的な手法である。

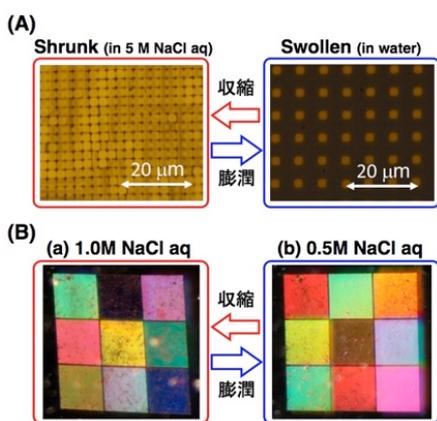


図2 膨潤-収縮によるマイクロパターンの変化(顕微鏡像)(A)、およびナノパターンの変化による構造色変化(写真)(B)

また、さらに微細な金属ナノ構造体として、自己組織化を利用して直径20 nmの金ナノ粒子をガラス基板上で集合させ、最密充填構造を有する薄膜を作製し、これをハイドロゲル上に転写した。金ナノ粒子集積薄膜を転写したゲルにおいては、金ナノ粒子のプラズモン現象に由来する色が観察され、ゲルの膨潤-収縮によって可逆的にプラズモン吸収によるスペクトルの変化が観察された(図3)。プラズモン吸収は金ナノ粒子間距離に敏感に反応するため、ナノメートルスケールで粒子間距離を制御できることが示唆された。

金属ナノ構造体によるプラズモン現象を利用したデバイスは非常に有用であり、活発に研究が行われている。本研究で作製したゲルは、金ナノ構造体を動的に変化させることができる画期的なデバイスになることが期待された。そこで、物質を検出・同定するための有用な手法であるラマン散乱のシグナルを高度に増強し、タンパク質などの生体分子を高感度に検出することを可能にするデバイスへの応用について検討した。上記により作製した金ナノ粒子集積薄膜転写ゲルを粒子間距離が閉じた状態にし、ヘムタンパク質であるcytochrome *c*を添加した。そのまま表面増強ラマン散乱(SERS)測定を行った結果、微弱なシグナルしか観察されなかった(図4

i)。一方で、粒子間距離を開いた状態でcytochrome *c*を添加し、閉じた後でSERS測定を行った結果、10倍以上強いシグナルが観察された(図4 ii)。この増強効果は低分子色素の場合では2-3倍程度であったため、粒子間距離の動的制御はタンパク質などの生体高分子のラマン散乱測定において特に有効であることが示唆された。

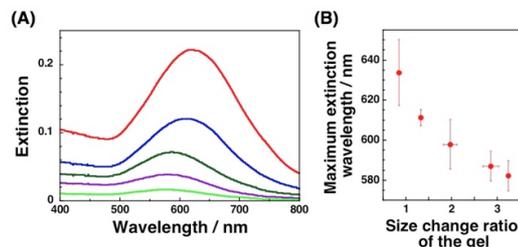


図3 塩濃度変化によるプラズモンスペクトルの変化(A)、およびゲルのサイズ変化とピークシフトとの相関(B)

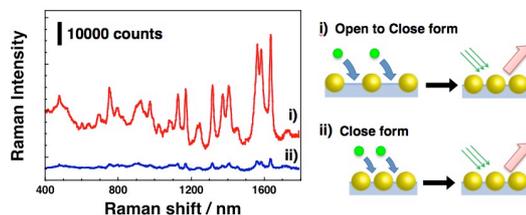


図4 ギャップ距離の動的制御を用いたcytochrome *c*のSERSスペクトル(左)と測定スキーム(右)

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9件)

- ① R. Iida, H. Kawamura, K. Niikura, T. Kimura, S. Sekiguchi, Y. Joti, Y. Bessho, H. Mitomo, Y. Nishino, and K. Ijro, "Synthesis of Janus-Like Gold Nanoparticles with Hydrophilic/Hydrophobic Faces by Surface Ligand Exchange and Their Self-Assemblies in Water", *Langmuir*, **31**, 4054-4062 (2015), (査読有)
DOI: 10.1021/la504647z
- ② A. Kuzuya, M. Kaino, M. Hashizume, K. Matsumoto, T. Uehara, Y. Matsuo, H. Mitomo, K. Niikura, K. Ijro and Y. Ohya, "Encapsulation of a gold nanoparticle in a DNA origami container", *Polymer J.*, **47**, 177-182 (2015) (査読有)
DOI: 10.1038/pj.2014.128
- ③ H. Mitomo, Y. Watanabe, Y. Matsuo, K. Niikura, and K. Ijro, "Enzymatic synthesis of a DNA Triblock copolymer composed of natural and unnatural nucleotides", *Chem. Asian J.*, **10**, 455-460 (2015) (査読有)
DOI: 10.1002/asia.201403108

- ④ K. Niikura, K. Kobayashi, C. Takeuchi, N. Fujitani, S. Takahara, T. Ninomiya, K. Hagiwara, H. Mitomo, Y. Ito, Y. Osada, and K. Ijio, "Amphiphilic Gold Nanoparticles Displaying Flexible Bifurcated Ligands as a Carrier for siRNA Delivery into the Cell Cytosol", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 22146-22154 (2014) (査読有)
DOI: 10.1021/am505577j
- ⑤ K. Kobayashi, K. Niikura, C. Takeuchi, S. Sekiguchi, T. Ninomiya, K. Hagiwara, H. Mitomo, Y. Ito, Y. Osada, and K. Ijio, "Enhanced cellular uptake of amphiphilic gold nanoparticles with ester functionality", *Chem. Commun.*, **50**, 1265-1267 (2014) (査読有)
DOI: 10.1039/C3CC48532C
- ⑥ G. Wang, H. Mitomo, Y. Matsuo, N. Shimamoto, K. Niikura, and K. Ijio, "DNA-Templated Plasmonic Ag/AgCl Nanostructures for Molecular Selective Photocatalysis and the Photocatalytic Inactivation of Cancer Cells", *J. Mater. Chem. B*, **1**, 5899-5907 (2013) (査読有)
DOI: 10.1039/C3TB20954G
- ⑦ 三友 秀之、渡辺 雪江、松尾 保孝、新倉 謙一、居城 邦治、「塩基配列選択的な金属化によるナノギャップ構造形成に向けた鋳型 DNA の作製」、*高分子論文集*, **70** (7), 337-340 (2013) (査読有)
<http://dx.doi.org/10.1295/koron.70.337>
- ⑧ K. Niikura, N. Iyo, Y. Matsuo, H. Mitomo, and K. Ijio, "Sub-100 nm Gold Nanoparticle Vesicles as a Drug Delivery Carrier enabling Rapid Drug Release upon Light Irradiation", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5** (9), 3900-3907 (2013) (査読有)
DOI: 10.1021/am400590m
- ⑨ N. Shimamoto, Y. Tanaka, H. Mitomo, R. Kawamura, K. Ijio, K. Sasaki, and Y. Osada, "Nanopattern Fabrication of Gold on Hydrogels and Application to Tunable Photonic Crystal", *Adv. Mater.*, **24**, 5243-5248 (2012) (査読有)
DOI: 10.1002/adma.201201522

[学会発表] (計 19 件)

- ① 三友 秀之、「高分子を用いた金属ナノ構造体の制御」、平成 26 年度 東北地区先端高分子セミナー、秋保温泉岩沼屋 (宮城県仙台市) 2015 年 3 月 9-10 日 (招待講演)
- ② 堀江 健太、三友 秀之、松尾 保孝、新倉 謙

一、居城邦治、「金ナノ粒子間距離の動的制御を利用した表面増強ラマン散乱の高感度化」、化学系学協会北海道支部 2015 年冬季研究発表会、北海道大学、(北海道札幌市) 2015 年 1 月 27-28 日、

- ③ H. Mitomo, K. Horie, Y. Matsuo, K. Niikura, T. Tani, M. Naya, K. Ijio "Preparation of tunable plasmonic device using hydrogels", *Asia NANO 2014*, (Jeju, Korea), Oct. 27-29 (2014)
- ④ H. Mitomo, K. Horie, N. Shimamoto, Y. Matsuo, K. Niikura, and K. Ijio, "Metal array structures on the stimuli-responsive gel", *SPIE. optics+photonics*, (San Diego, CA, USA), Aug. 17-21 (2014) (招待講演)
- ⑤ H. Mitomo, K. Horie, N. Shimamoto, Y. Matsuo, K. Niikura, and K. Ijio, "Dynamic Control of the Distance between Metal Nanostructures by using Polymer Network", *The 14th RIES-HOKUDAI International Symposium, CHÂTERAISÉ Gateaux Kingdom SAPPORO*, (北海道札幌市) Dec. 11-12 (2013) (招待講演)
- ⑥ H. Mitomo, N. Shimamoto, K. Sano, Y. Osada, and K. Ijio, "Hybridization of inorganic matters to polymer gels for enhancing the strength and functionality", *International Symposium on Advanced Soft Materials*, 北海道大学 (北海道札幌市) Oct. 18-19 (2013)
- ⑦ 三友 秀之、堀江 健太、王国慶、松尾 保孝、新倉 謙一、谷 武晴、納谷 昌之、居城 邦治、「ハイドロゲルと金ナノ粒子を用いた動的表面増強ラマン散乱基板の作製」、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学京田辺キャンパス (京都府京田辺市)、2013 年 9 月 16-20 日
- ⑧ 堀江 健太、三友 秀之、王国慶、松尾 保孝、新倉 謙一、谷 武晴、納谷 昌之、居城 邦治、「ハイドロゲルの膨潤・収縮を利用した金ナノ粒子配列構造の動的制御」、第 62 回高分子討論会、金沢大学角間キャンパス (石川県金沢市) 2013 年 9 月 11-13 日
- ⑨ 堀江 健太、三友 秀之、島本 直伸、松尾 保孝、新倉 謙一、長田 義仁、居城 邦治、「ハイドロゲルによる金ナノ粒子間距離の制御」、日本化学会北海道支部 2013 年夏季研究発表会、北見工業大学 (北海道北見市) 2013 年 7 月 20 日
- ⑩ 三友 秀之、堀江 健太、島本 直伸、松尾 保孝、新倉 謙一、長田 義仁、居城 邦治、

「高感度ラマン分光法に向けたハイドロゲルによる金ナノ粒子間距離の制御」、第 62 回高分子学会年次大会、京都国際会館（京都府京都市）2013 年 5 月 29 日-31 日

- ⑪ 三友 秀之、島本 直伸、佐野 健一、長田 義仁、居城 邦治、「ゲルの強度・機能性を向上させる無機物質の複合化方法」、日本化学会第 93 春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス（滋賀県草津市）2013 年 3 月 2-25 日
- ⑫ H. Mitomo, K. Sano, K. Ijiro, and Y. Osada, "Enhancement of the mechanical properties of the gels by porous inorganic particles", 9th international gel symposium "Gelsympo 2012", Tsukuba International Congress Center, (茨城県つくば市) Oct. 9-12 (2012)
- ⑬ 三友 秀之、佐野 健一、長田 義仁、居城 邦治、「多孔性無機粒子を用いた高強度有機・無機複合材料の創成」、第 61 回高分子討論会、名古屋工業大学(愛知県名古屋市) 2012 年 9 月 19-21 日

〔図書〕(計 4 件)

- ① 三友 秀之、居城 邦治、技術情報協会、生物模倣技術と新材料・新製品開発への応用、第 7 章 第 1 節、「生物の持つ発色メカニズムとその応用展開」、405-412、2014
- ② 三友 秀之、居城 邦治、日本画像学会、日本画像学会誌、「DNA ミメティクス」、53(3)、199-206、2014
- ③ 三友 秀之、居城 邦治、日刊工業新聞社、工業材料、「生物に学ぶ動的に色を変えるナノ構造材料」、61(11)、40-43、2013
- ④ 三友 秀之、島本 直伸、居城 邦治、表面技術協会、表面技術、「生物のナノ構造が紡ぐ多彩な色彩を模倣したバイオミメティック材料」、64 (1)、 9-14 、2013

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：導電性ゲルおよび導電性ゲルの製造方法

発明者：三友秀之 他

権利者：国立大学法人 北海道大学

種類：特許

番号：特願 2013-001403

出願年月日：平成 25 年 1 月 8 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三友 秀之 (MITOMO HIDEYUKI)

北海道大学・電子科学研究所・助教

研究者番号：50564952

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし