

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 30 日現在

機関番号：82121

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760587

研究課題名(和文) 両親媒性 dendrimer 含有ヒドロゲルの構造と力学特性の相関関係の解明

研究課題名(英文) Investigation of relationship between structure and mechanical property for hydrogel containing amphiphilic dendrimer

研究代表者

岩瀬 裕希 (Iwase, Hiroki)

一般財団法人総合科学研究機構(総合科学研究センター(総合科学研究室)及び東海事業・その他部局等・研究員)

研究者番号：70391266

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)：単鎖型、およびジェミニ型両親媒性 dendrimer が水溶液中で形成するミセル構造を、中性子小角散乱およびX線小角散乱法により調べた。その結果、世代が増えても、ミセルサイズが、dendrimer 粒子と異なり、ほぼ一定であることが明らかとなった(半径が約3nm)。また、ジェミニ型試料ではミセル間の凝集が起きないことが確認された。以上の結果、ジェミニ型両親媒性 dendrimer は機能性材料として十分に利用できることがわかった。さらに、ジェミニ型両親媒性 dendrimer とイソプロピルアクリルアミド混合ヒドロゲル中において、ジェミニ型両親媒性 dendrimer が形成するミセル構造は維持されることが確認できた。

研究成果の概要(英文)：Aggregation behaviors of tadpole and gemini type amphiphilic dendrimers (ADs) in solutions were investigated by combined use of small-angle neutron scattering and small-angle X-ray scattering. The micellar size (radius = ca. 3nm) evaluated for the both ADs solution was nearly constant with generation up to 5, which was remarkably different from that of dendrimer particles. In the case of gemini-type ADs, the micron size aggregations were drastically suppressed compared with tadpole ones. We concluded that gemini type AD will be a promising as functional materials. Furthermore, in the poly(N-isopropylacrylamide) and gemini type AD mixed hydrogel system, we confirmed that the micellar structure formed by the gemini type amphiphilic dendrimers were maintained in the hydrogels.

研究分野：コロイド科学

キーワード：中性子小角散乱 X線小角散乱 両親媒性 dendrimer ヒドロゲル

1. 研究開始当初の背景

これまでに有用な機能性材料として、規則的な多分岐構造を有する dendrimer 粒子が注目されてきた。しかしながら、高世代 dendrimer は高機能が期待できる反面、合成効率が著しく低い。一方、合成が比較的容易な低世代 dendrimer では表面密度が低いために高機能物質が得られにくいといった問題を抱えており、dendrimer は実用化には至っていないのが現状であった。

一方、親水性頭部に dendrimer を構成する dendron 骨格と疎水性尾部に炭化水素鎖を持つ両親媒性 dendrimer の合成に成功した。この分子の合成効率は同世代の dendrimer と比較して圧倒的に高い。また、両親媒性分子としての性質を持つために、水溶液中では高世代試料でも自発的に会合体を形成する。それゆえ、両親媒性 dendrimer ミセルは dendrimer 粒子と同様に機能性材料として期待された。

2. 研究の目的

本研究は、両親媒性 dendrimer ミセルをヒドロゲルに埋め込み、新しい機能性材料を創成することを目標に行った。

本研究費の助成を受けた期間内には、水溶液中で両親媒性 dendrimer が形成するミセル構造を明らかにした上で、両親媒性 dendrimer ミセルをヒドロゲルに埋め込み、ゲル中のミセル構造を明らかにすることを目指す。さらに、そのミセル構造とゲルの力学特性の関係を明らかにすることを目的とした。

くわえて、高機能化の方法として、高機能な両親媒性 dendrimer 分子の開発についても研究協力者(奈良女子大学・吉村倫一教授)と共同で行なった。

3. 研究の方法

両親媒性 dendrimer の試料調製

本研究で使用した両親媒性 dendrimer (単鎖型) は疎水性尾部に鎖長 16 の炭化水素鎖と、親水性頭部に 2 または 3 つの dendron を有する両親媒性分子である。親水性頭部の dendron の世代が 2 から 5 までの試料について測定を行なった。ジェミニ型両親媒性 dendrimer は単鎖型をスパーサー基 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$) で連結することで合成された。疎水性尾部の鎖長は 12、親水性頭部の dendron 数は 2 とした(図 1)。散乱測定の前に表面張力測定を実施し、単鎖型およびジェミニ型、いずれの試料も親水部が嵩高い構造にもかかわらず、気/液界面に効率よく吸着・配向することを確認した。

中性子・X 線小角散乱測定

中性子小角散乱 (SANS) 測定は、大強度

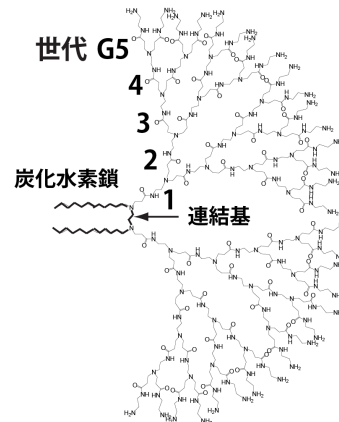


図 1. ジェミニ型両親媒性 dendrimer の化学構造. 親水性頭部の dendron の世代は 5 である。

陽子加速器施設 (J-PARC) 物質・生命科学研究施設 (MLF) の中性子小角・広角散乱装置「大観」を、X 線小角散乱 (SAXS) 測定は Spring-8 の SAXS 分光器をそれぞれ使用して行なった。

両測定で得られた散乱強度は、glassy carbon の測定結果を用いて、絶対強度化を行なった。

水溶液中のミセル構造の定量化のために実験で得られた散乱データに対してモデル解析を行なった。本研究では、絶対強度化された SANS と SAXS の両方のプロファイルに対してモデル解析を行なうことで、解析の精度を向上させた。実際、SAXS のモデル解析で得られたパラメータから計算された SANS 曲線は、実験結果と一致しないことがあった。両親媒性 dendrimer の SANS と SAXS の結果に対してモデル解析を行ない、dendron 頭部の厚みやアルキル鎖が形成するコア半径のみならず、ミセルの会合数やミセル内部の水量、ミセルにおける占有面積などを評価した。

4. 研究成果

単鎖型両親媒性 dendrimer ミセルの解析

単鎖型両親媒性 dendrimer が溶液中で形成する会合体について調べた。より精密な構造解析を実現するために、SANS と SAXS の併用による構造解析を行った。

その結果、両親媒性 dendrimer ミセル内部の水の定量化やミセルの分子あたりの占有面積の定量化に成功し、両親媒性 dendrimer が水溶液中で形成するミセル構造は、測定した世代 1 から 5 までにおいてはいずれも半径 30Å 程度の球状で、dendrimer 粒子とは異なり、世代にほとんど依存しないことが明らかとなった。

一方、世代が大きくなるとミセルが凝集し、数ミクロンサイズの凝集体を形成することが明らかとなった。これは高機能が期待でき

る世代5の試料で顕著であった。

ジェミニ型両親媒性 dendrimer の開発とそのミセル構造の解析

単鎖型両親媒性 dendrimer-ミセルの構造解析の結果を踏まえ、それをさらに発展させたジェミニ型両親媒性 dendrimer (図1)の合成を行い、その水溶液について構造解析を行なった。測定手法は単鎖型と同様に SANS と SAXS を併用して行なった。

構造解析の結果、ジェミニ型両親媒性 dendrimer が水溶液中で形成するミセル構造は、単鎖型と同様に、世代に依存しなかった。この要因を明らかにするためにモデル解析を行ったところ、世代が増すと親水性頭部のサイズは大きくなるが、逆に疎水性尾部が徐々に折りたたまれることが明らかとなった。

単鎖型では世代が大きくなるにつれて、数ミクロン程度の凝集体を形成するが、ジェミニ型では、測定した試料濃度範囲 (25mg/ml 以下)において、凝集体は観測されなかった。ジェミニ化することでミセル間の凝集を抑制することが明らかとなった。

また、pH 依存性について測定を行ない、単鎖型と比較した結果、ジェミニ型にすることで親水性頭部の dendron の構造変化、および dendron に水和した水の吐出量を抑制することが明らかとなった。これは、材料設計を考えた場合、ジェミニ化することは、機能部位の安定性の向上と、目的分子の保持/担持性の向上が期待できることが示唆された。

両親媒性 dendrimer 含有ヒドロゲルの合成と特性解析

単鎖型、およびジェミニ型両親媒性 dendrimer-ミセルを、ポリイソピルアミドゲルに混合して、散乱測定を行ったところ、高世代の試料 (世代5) においても水溶液中のミセル構造の特徴を反映する散乱プロファイルが確認された。したがって、両親媒性 dendrimer-ミセルの構造がゲル中において維持していることが確認できた。

力学強度に関して、両親媒性 dendrimer を添加すると強度が下がることが確認された。一方、ジェミニ型を混合させた方が単鎖型と比較して強度が高くなった。これは、ミクロンサイズの凝集体形成がヒドロゲルの強度の減少を招いていることを示唆する。さらに試料条件などの最適化を行い、強度を向上させたいと考えている。

また、機能を持たすためには、両親媒性 dendrimer の分子末端のアミノ基に機能性素子を付加することで実現する。今後は機能発現について、具体的な検討を行っていく予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件)

(1) “SANS and SAXS studies on the aggregates properties of a gemini-type amphiphilic dendrimer in solution” H. Iwase, N. K. Kawano, K. Akutsu, T. Yoshimura, JPS Conf. Proc. in press. 査読有

(2) “Structural Study of a Gold Nanoparticle/Sugar-type Surfactant complex by SANS, SAXS, TEM, and EXAFS Techniques” K. Akutsu, H. Iwase, Y. Nakatani, T. Yoshimura, JPS Conf. Proc. in press. 査読有

(3) “J-PARC における中性子ビームの利用と展望(II): ソフトマテリアルの構造とダイナミクスの解析” 山田 武, 岩瀬裕希, 分析化学, 2015 年 1 号, 13-19 (2015). 査読無

(4) “Crystal morphology-dependent graft polymerization in poly(ether ether ketone) films” S. Hasegawa, S. Takahashi, H. Iwase, S. Koizumi, M. Ohnuma, Y. Maekawa, *Polymer*, **54**, 2895-2900 (2014). 査読有

(5) “SANS と SAXS による新規両親媒性分子の構造解析” 岩瀬裕希, *Colloid & Interface Communication*, **54**, 27-29 (2013). 査読無

(6) “Structural and Rheological Studies on Growth of Salt-Free Wormlike Micelles Formed by Star-Type Trimeric Surfactants” T. Kusano, H. Iwase, T. Yoshimura, M. Shibayama, *Langmuir*, **28**, 16798-16806 (2012). 査読有

(7) “Star-Shaped Trimeric Quaternary Ammonium Bromide Surfactants: Adsorption and Aggregation Properties” T. Yoshimura, T. Kusano, H. Iwase, M. Shibayama, T. Ogawa, H. Kurata, *Langmuir*, **28**, 9322-9331 (2012). 査読有

〔学会発表〕(計4件)

(1) “SANS and SAXS Studies on Aggregation Properties of Gemini-Type Amphiphilic Dendrimers in Aqueous Solution” H. Iwase, K. Akutsu, N. K. Kawano, A. Ebihara, T. Yoshimura (*J-PARC symposium*, 2014 年 7 月, Tsukuba, Japan)

(2) “中性子・X線小角散乱法による両親媒性 dendrimer 会合体の構造解析” 岩瀬裕希, 阿久津和宏、河埜ナラ・カリン、海老原 彩、吉村倫一 (第 64 回コロイドおよび界面化学討論会, 2013 年 9 月, 名古屋)

(3) “Aggregation Properties of Gemini-Type Amphiphilic Dendrimers in Aqueous Solution Investigated by SANS and SAXS” H. Iwase, K. Akutsu, N. K. Kawano, A. Ebihara, T.

Yoshimura (*International Conference on Neutron Scattering (ICNS 2013)*, 2013年7月, Edinburgh, United Kingdom)

(4) “Small-Angle Neutron and X-ray Scattering Study on Aggregation Properties of Amphiphilic Dendrimer Solutions” H. Iwase, T. Yoshimura, A. Ebihara, M. Shibayama (*World Congress on Oleo Science (WCOS 2012)*, 2012年10月, Sasebo, Japan)

〔図書〕(計1件)

(1) “Current Status and Activities of Small-Angle Neutron Scattering Instrument, SANS-U” H. Iwase, H. Endo, M. Shibayama, *Recent Progress in Neutron Scattering Research*, 1-35, Nova Science Publishers, Inc., (2013).

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩瀬 裕希 (IWASE HIROKI)
一般財団法人 総合科学研究機構・東海事業センター・研究員
研究者番号：70391266

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし