

令和 4 年 5 月 26 日現在

機関番号：10101

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2017～2021

課題番号：17H06376

研究課題名（和文）ソフトフォトリッククリスタルの創製

研究課題名（英文）Fabrication of Soft Photonic Crystals for Novel Functions

研究代表者

グン 剣萍（Gong, Jian Ping）

北海道大学・先端生命科学研究院・教授

研究者番号：20250417

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 38,200,000円

研究成果の概要（和文）：重合性脂質分子と中性モノマーにせん断力を加えて重合することで、配向した脂質二分子膜と中性ゲル層から成るラメラ構造を有するゲルを創製した。本ゲルは、結晶のような周期構造を有し、かつ柔軟に変形できることから「ソフトクリスタル」と呼ばれる新しい物質である。この特異な構造に起因した構造色を示し、異方的な変形や膨潤を示す。また、比較的硬い二分子膜層は、犠牲結合として振る舞い、ゲルの靱性を大きく向上させた。ラメラ構造の形成はせん断歪速度に依存し、臨界速度以上で理想的な配向構造が得られることが示された。また、ゲルの形態をシリンダー状にすることで角度依存性がない構造色を有する材料の創製に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ハイドロゲル材料は、その含水構造の類似性から生体組織に近い物質である一方、力学物性や機能に乏しく、生体組織のような強靱性、高機能、異方性を有しない。ラメラ構造を有する本ゲルは、細胞膜様の配向した脂質二分子膜を大面積かつ数千層にスタックした構造により、高い靱性を獲得しただけでなく、美しい構造色、異方的な変形、膨潤・収縮、物質拡散能をも示した。このようなラメラ構造による強靱化原理や異方性機序の解明により、真に生体組織に類似するソフトマテリアルを創成することに繋がり、学術的及び社会的意義が高いと言える。

研究成果の概要（英文）：Hydrogels with lamellar structure consisting of stacking of lipid bilayer and neutral gel layer were developed from one-pot polymerization from mixture of polymerizable lipid monomer and neutral monomer. By applying shear flow to the precursor monomer solution above a critical shear rate, the orientation of lamellar can be uniaxially aligned both in sheet or in multi-cylindrical shape. These gels could be classified as soft crystal because they possess crystal-like photonic structure while maintain soft and flexible feature. These gels show unique properties such as structural color, anisotropic swelling and diffusion, anisotropic mechanical properties. The structure color of sheet-shape gel is angle-dependent while that of multi-cylindrical gel is angle-independent. Moreover, the bilayers serve as reversible sacrificial structure to tough the material. Such multi-functional hydrogels have promising applications.

研究分野：高分子化学、高分子物理、ソフトマター、ゲル

キーワード：ゲル ソフトクリスタル フォトリッククリスタル 構造色 犠牲結合 異方性

### 1. 研究開始当初の背景

高分子ハイドロゲルは、三次元網目構造に多量の水を保持し、生体親和性及び低摩擦性等を示すため、金属やセラミックスのようなハードマテリアルにはないユニークな機能を有する優れた材料である。一方で、ゲルは上記のハードマテリアルとは異なり、可視光サイズ以下の無秩序な構造から構成されるため、一般的に無色透明で特異な光学特性を有しない。また高分子網目の密度は一般的に低く、ほとんどが水分子で占められているために機械的に脆く、応用において大きな課題となっていた。申請者らはこれまでの10年間で、ハイドロゲルに主構造よりも脆い構造をあえて導入することで材料の強靱化を達成している。破壊プロセスイベントにおいて、この脆い構造が大量に壊れることで大きなエネルギー散逸が生まれ、結果的にゲル材料の大幅な機械的特性の向上が可能であることを見出した。この脆い構造はその様子を例えて「犠牲結合」と呼ばれ、共有結合、イオン結合、疎水性相互作用などあらゆる結合・相互作用を利用できることが見出されている。中でも、細胞膜のように、二次元平面で大規模に配向した脂質二分子膜を犠牲結合として導入したゲルは、ラメラ構造を形成し、その比較的硬い脂質二分子膜構造により、一軸膨潤、数十倍も異方的な弾性率、異方的物質拡散及び高靱性を示すだけでなく、数千層の規則的なラメラ構造に起因する美しい構造色を有する(図1)。この構造色は、圧力・温度・pH等の外部刺激に応答して紫外から赤外まで連続的に色相が変化する。さらに~100 $\mu$ sの超高速応答と10,000回以上の連続変形に耐えるため、優れた外場応答性可視化センサーへの応用が期待できる。このように、結晶のような規則的な周期構造を有し、かつゲルのような柔らかな物性を有する本材料は、これまでのどの材料群にも属さない新たな材料として、「ソフトクリスタル」と位置づけ、特に構造色を示すゲルについては「ソフトフォトニックゲル」と名付けた。この脂質二分子膜構造の導入によって、機械的特性の向上とソフト&アクティブなフォトニック特性を融合した新たな材料創成が見出され、当材料の更なる深化・開拓が望まれている。

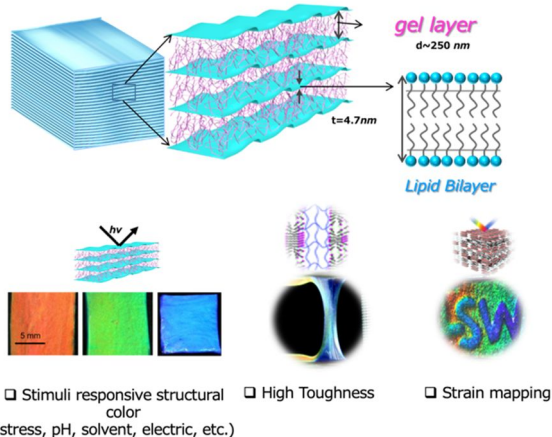


図1 ソフトフォトニックゲルの構造と機能。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、配向した脂質二分子膜による規則的な周期構造をハイドロゲルに導入した、ソフトフォトニックゲルを創製し、詳細な形成メカニズムと光学及び機械的特性の制御、またその応用を行うことを目的とした。具体的には、シート及びシリンダー上に配向したラメラ相を有するソフトフォトニックゲルの合成方法の確立、ラメラ相構造形成のせん断速度依存性の評価、力学異方性、物質拡散異方性、ラメラ相による高靱性化機序などについて研究を行った。

### 3. 研究の方法

本ソフトフォトニックゲルは、脂質二分子膜を形成する重合性脂質分子(DGI)と脂質二分子膜間の膜間距離を保つ高分子網目を形成するアクリルアミドから成る(図2)。DGI分子とアクリルアミド、界面活性剤のSDS、二官能性の架橋剤、光開始剤を純水に溶解させ、55℃でアニーリングしてリオトロピック液晶相を形成させる。

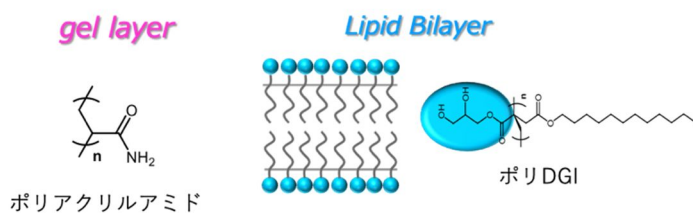


図2 ポリアクリルアミドとポリDGI。

その後、反応容器(シート状の場合は二枚の平板ガラスを用いたセル、シリンダー状の場合はプラスチックチューブ)に、シリンジを用いてせん断歪を掛けながら溶液を充填する。直ちに紫外線を照射してDGI及びアクリルアミドを重合する。せん断歪を掛けて配向した脂質分子は、重合により互いに結合しているため、当初の配向構造は凍結され、緩和して乱れることはない。得られたゲルを純水などに浸漬させ、縦横厚さ方向の膨潤度を測定して、構造の異方性を評価した。また、力学物性を測定するために、一軸身長試験を行った。ラメラ構造の層間距離の評価は、高輝度X線を用いた超小角X線回折により行った。せん断歪とラメラ構造形成の相関を調べるために、回転式レオメータの測定と同時にUVを照射してゲルの重合が可能な専用装置を開発し、マニュアルではなくコンピュータ制御されたせん断速度下でのラメラ構造形成を評価した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 力学物性と異方的変形

ソフトフォトリックゲルは、重合した脂質二分子膜 (PDGI) 相とその膜間を埋めるポリアクリルアミド (PAAm) 相によるラメラ構造を形成した配向構造を有している。それに起因して、ソフトフォトリックゲルを一軸伸張すると、厚

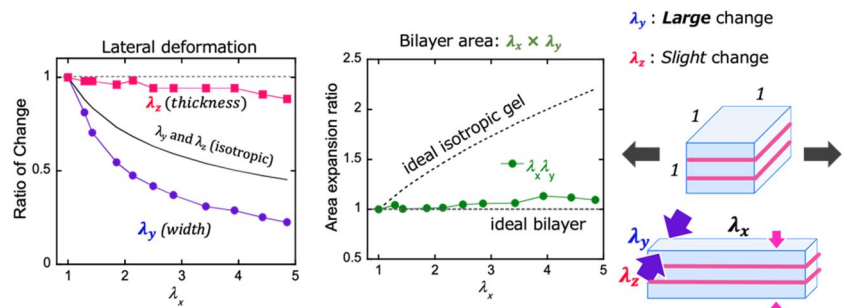


図3 一軸伸張(伸長方向 x)における厚み z、幅 y 及び xy 平面の変化。

み及び幅方向の変形率が、等方的なゲルとは大きく異なる(図3)。延伸方向に対して、幅方向は大きく縮み、厚み方向はほとんど縮まない。二分子膜配向面の面積変化を測定すると、伸張してもほとんど変化しないことがわかった。これは、脂質二分子膜により、表面エネルギーを低い状態に保とうとする働きによると考えられる。

続いて PDGI 相がゲルの力学物性に与える影響を評価した。PAAm ゲルと PDGI / PAAm ゲルの一軸伸張試験を比較したところ、PDGI / PAAm ゲルは PAAm ゲルに比べて一桁以上高い強度を示し、延伸性も 4 倍近く上昇した。また、金属のような降伏現象を示した。さらに、サイクル試験を行ったところ PDGI / PAAm ゲルは大きなヒステリシスループを描き、高い内部エネルギー散逸能が認められた。これらの分子メカニズムを解明するために、延伸とともに変化する二分子膜構造について、高輝度 X 線源を用いた小角 X 線回折により評価した。延伸するに連れて、ラメラ相間隔は徐々に減少し、降伏点を超えると回折パターンが不明瞭になり始め、膜構造の破壊が示

唆された。また、二分子膜面に垂直な方向から測定すると、降伏点を越えた辺りから、面内構造の形成が認められた。これらの結果から、二分子膜構造の変容は図4のように考えられる。力を掛けていない状態では、二分子膜は僅かに揺らいだ構造を有し、降伏点直前において限界まで張った状態になる。降伏点を超えると、二分子膜面に伸長方向と並行方向に亀裂が生じ、これが延伸度と共に全体に広がって、ラメラ構造が不明確になる。この硬い二分子膜が犠牲結合として働き、高い弾性率や大きなエネルギー散逸として現れていると考えられる。

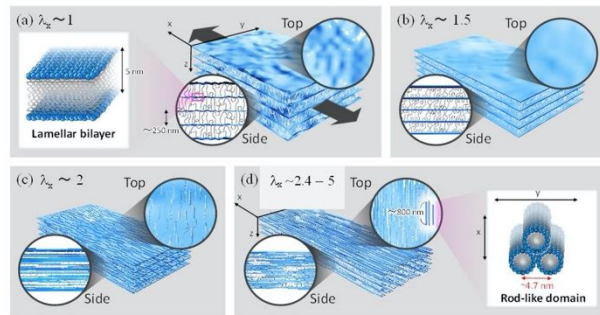


図4 伸張によって変化する二分子膜構造。

##### (2) せん断歪速度がラメラ構造形成に与える影響

ソフトフォトリックゲルのラメラ構造は、ゲル化溶液を重合する前にせん断力を掛けることで形成させ、重合して構造を凍結させている。これまでにこの構造形成の要となるせん断力は、ピペットを用いて溶液を反応セルにマニュアル操作で注入することで与えていたため、実験者によって出来上がりのムラがあった。そこで溶液に掛けるせん断速度とラメラ構造形成との関係を明らかにするために、回転式レオメータ下でのソフトフォトリックゲルの合成を行った(図5)。レオメータの平板治具を一定角速度で回転させ、中心から端に向かって連続的に上昇するせん断速度を掛けた状態で、ゲルを重合した。得られたゲルを水中

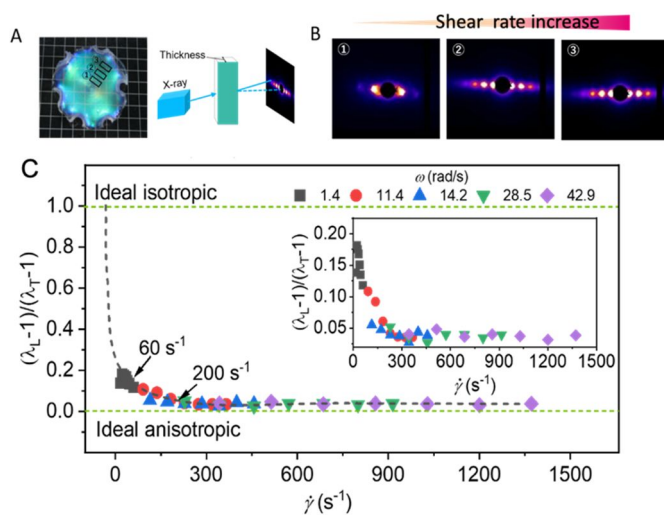


図5 伸張によって変化する二分子膜構造。

で平衡膨潤させると、中心から外に向かって構造色のブルーシフトが認められた。小角 X 線回折の結果より、中心ではほとんどラメラ構造は形成されておらず、外周に近いほど規則正しいラメラ構造を形成していることが示された。これによって連続的に膨潤度が変化するため、膨潤のミスマッチにより特異な構造体が形成されたと考えられる。さらに角速度を変化させてゲルを作成した。横軸をせん断速度、縦軸をラメラ構造形成の指標となる膨潤度の異方性としてプロット

したところ、一つのマスターカーブで表現できることがわかり、約  $200 \text{ s}^{-1}$  が理想的な異方構造を形成するための臨界せん断速度として明らかになった。

### (3) シリンダー状ラメラ構造ゲルと角度非依存型の構造色

これまでのシート状のソフトフォトニックゲルは、厚み方向に二分子膜が積層したラメラ構造を有しているため、構造色の角度依存性があった。これは、例えば構造色による可視化センサーとして用いた場合、見る角度を固定しなければならず、使い勝手が良いとは言えない。そこで角度依存性のない構造色を示すゲルを作製するために、シリンダー状のゲルの合成を行った。ゲル化溶液をポリスチレンチューブの中に吸引して取り込むことでせん断力を与え、直ちに重合すると、ラメラ構造が同心円状に配向した紐状フォトニックゲルが得られた(図6)。このゲルの可視光反射スペクトルをあらゆる方向から測定したところ、角度によらずほぼ一定の干渉ピークが得られた。

また同心円状に配向したラメラ構造により、紐の長軸方向と同心円方向で物質拡散能が異なるため、紐の端から物質が徐々に長時間に放出される優れた薬物担持体としての応用が期待できる。



図 6 シリンダーフォトニックゲルの構造と角度非依存性構造色。

以上より、配向した脂質二分子膜を導入したハイドロゲルは、その特異な構造により、鮮やかな構造色や高い靱性、及び異方的な変形や物質拡散など、等方的なゲルにはない優れた性質を有する。これらの研究を通して、本来無秩序な構造のハイドロゲルに、様々な機能を付与できる可能性が見出され、さらなる高機能・高強度ゲルの創成に繋がると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計33件（うち査読付論文 30件 / うち国際共著 12件 / うちオープンアクセス 25件）

1. 著者名 Ye Ya Nan, Haque Md Anamul, Inoue Akane, Katsuyama Yoshinori, Kurokawa Takayuki, Gong Jian Ping	4. 巻 10
2. 論文標題 Flower-like Photonic Hydrogel with Superstructure Induced via Modulated Shear Field	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Macro Letters	6. 最初と最後の頁 708 ~ 713
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmacrolett.1c00178	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yu Chengtao, Cui Kunpeng, Guo Honglei, Ye Ya Nan, Li Xueyu, Gong Jian Ping	4. 巻 54
2. 論文標題 Structure Frustration Enables Thermal History-Dependent Responsive Behavior in Self-Healing Hydrogels	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 9927 ~ 9936
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.1c01461	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計41件（うち招待講演 28件 / うち国際学会 19件）

1. 発表者名 グン剣萍
2. 発表標題 犠牲結合原理の確立による多様な高靱性ソフトマテリアルの創出
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Jian Ping Gong
2. 発表標題 Deformation of 1D photonic hydrogels with lipid bilayers
3. 学会等名 The 4th International Workshop on Soft Machines and Mechanics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 体積相転移を示さないLCSTを有する温度応答ゲル及びその製造方法	発明者 野々山 貴行 他	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、6999942	取得年 2021年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

研究室ホームページ <a href="http://altair.sci.hokudai.ac.jp/g2/index.html">http://altair.sci.hokudai.ac.jp/g2/index.html</a>
--

#### 6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	黒川 孝幸  (Kurokawa Takayuki)  (40451439)	北海道大学・先端生命科学研究院・教授   (10101)	
研究分担者	野々山 貴行  (Nonoyama Takayuki)  (50709251)	北海道大学・先端生命科学研究院・准教授   (10101)	

#### 7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

#### 8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
Bangladesh	University of Dhaka			
France	ESPCI Paris	Paris-Saclay University	Sorbonne University	他1機関
米国	Cornell University	Iowa State University		

共同研究相手国	相手方研究機関			
中国	Southern Univ of Science and Technology	South China University of Technology	Zhejiang University	
オーストラリア	University of Wollongong			