

令和 2 年 4 月 15 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03110

研究課題名（和文）メラニン模倣体「ポリドーパミン」を用いる構造色インク色材の開発

研究課題名（英文）Development of structural color ink based on melanin-mimetic polydopamine

研究代表者

桑折 道済（Kohri, Michinari）

千葉大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：80512376

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、自然界での構造発色においてメラニンが重要な役割を担っていることから創発し、メラニン模倣体としてポリドーパミンを用いた人工メラニン粒子を作製し、それらを集積することで視認性の高い構造色材料の開発を行った。人工メラニン粒子の形状、組成、ならびに集積構造の制御の観点からの基礎的知見を蓄積した。また、インクジェット法による構造色印字にも成功し、インク色材としての応用展開に向けての道筋を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

構造色を発現するサブミクロンサイズの微細構造は光を散乱することから、構造色の白色化が課題となっていた。本研究では、バイオミメティクスの観点から、光吸収能を有する人工メラニン粒子を用いることで、視認性の高い構造発色に初めて成功した学術的に特徴ある成果である。構造色は退色がなく独特の光沢を有することから次世代インクとして期待されており、社会的にも意義ある成果である。

研究成果の概要（英文）：Melanin plays an important role in the vivid structural color of nature. Melanin, which absorbs light, not only builds a fine structure, but also absorbs scattered light, creating a highly visible structural color. In this study, we used polydopamine as a mimic of melanin and developed structural color materials from the viewpoint of biomimetic. We also succeeded in structural color printing using the inkjet method, demonstrating its potential application as an ink coloring material.

研究分野：高分子化学

キーワード：構造色 メラニン ポリドーパミン 高分子微粒子 バイオミメティクス インク 色材

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

微細なナノ構造と光の相互作用により発現する「構造色」は、構造が保たれる限り色が消失しないことから、次世代型色材としての利用が期待されている。従来、コロイド粒子が形成する微細構造を利用する構造色においては、散乱光に起因する構造色の白色化が大きな問題となっていた。一方、自然界では、散乱光を吸収する「黒色物質」を素材とし、視認性の高い構造発色を実現している生物が多数いる。例えば孔雀の羽の鮮やかな色は、羽内部で黒色の「メラニン顆粒」が形成する微細構造に光が当たることで発現する構造色である。

我々は上記知見から着想を得て、メラニン顆粒の前駆体であるドーパの模倣物質「ドーパミン」を原料とし独自に合成した単分散な「ポリドーパミン黒色粒子」が、鮮やかな構造色を発現することを初めて見いだした。さらに本手法を応用し、ポリドーパミンをシェル層とする真球状コア-シェル型粒子を作製することで適切な散乱光吸収能、つまり黒色度を制御可能な粒子を作製し、この粒子を集積することで、インク化において必須の固体状態での高視認性構造発色に成功した。我々を含めこれまでの既存の研究では、真球状粒子を用いた構造色の発現が主として検討されてきた。一方自然界では、メラニンからなる非球形構造あるいは中空構造粒子がビルディングブロックとして用いられている。また、メラニンの組成は多岐にわたりこれら組成の違いによっても生成する構造発色には影響が生じる。構造色の実用化に向けては、人工メラニン粒子の形状/組成/集積構造などが構造発色に与える影響についての知見の蓄積と体系化が重要となる。

### 2. 研究の目的

本研究では、ポリドーパミンを素材とし、反射・吸収特性を自在に制御可能な新たな形状の複合構造粒子を作製し、固体状態で高発色・高反射率ながら多彩な色調の構造発色を実現し、構造色を基盤とするインク状色材開発を通じて新たな産業のもととなる基盤的技術の開発を目的とした。

### 3. 研究の方法

コア-シェル型の人工メラニン粒子は、ソープフリー乳化重合により合成したポリスチレン粒子の水分散液中でドーパミンの重合を行うことで作製した(図1a)。固体ペレット材料は、シリコーンゴム基板上に、10 wt%に調整した各種人工メラニン粒子の水分散液を0.1 mL滴下し、室温で一晩乾燥させることで作製した。作製した粒子とその集積体はTEM、SEM、DLS、FT-IRにより評価し、構造色の評価は反射スペクトル、光学顕微鏡による観察により評価した。

### 4. 研究成果

#### 集積構造が構造色に与える影響

これまでの研究で、ポリドーパミンをシェルとするコア-シェル粒子は、光吸収能を有するポリドーパミンが散乱光を適切に吸収することで、構造色が際立ち、ヒトの目には劇的に視認性が向上することが分かっている(図1b)。また、コア直径とシェル厚みを制御することでフルカラー構造発色にも成功している(図1c)。この粒子を用いて、集積構造が構造色に与える影響を評価した。コア-シェル型の人工メラニン粒子を集積して構造色ペレットを作製したところ、ポリドーパミンシェル層の厚みにより、構造色の角度依存性が大きく異なることがわかった。シェル層が5 nm以下の粒子は規則正しいコロイド結晶構造を形成し、虹色構造色が発現した(図1d左)。一方、シェル層が10 nm以上の粒子は、配列の乱れたアモルファス構造に起因する単色構造色を示した(図1d右)。粒子表面の詳細な解析より、これらの違いは粒子表面の平滑性の違いによるものであることが示唆された。構造色の角度依存性の人工制御は、用途に応じた応用展開に向けて重要な課題であり、本系ではシェル層の厚みを変化させるだけで、

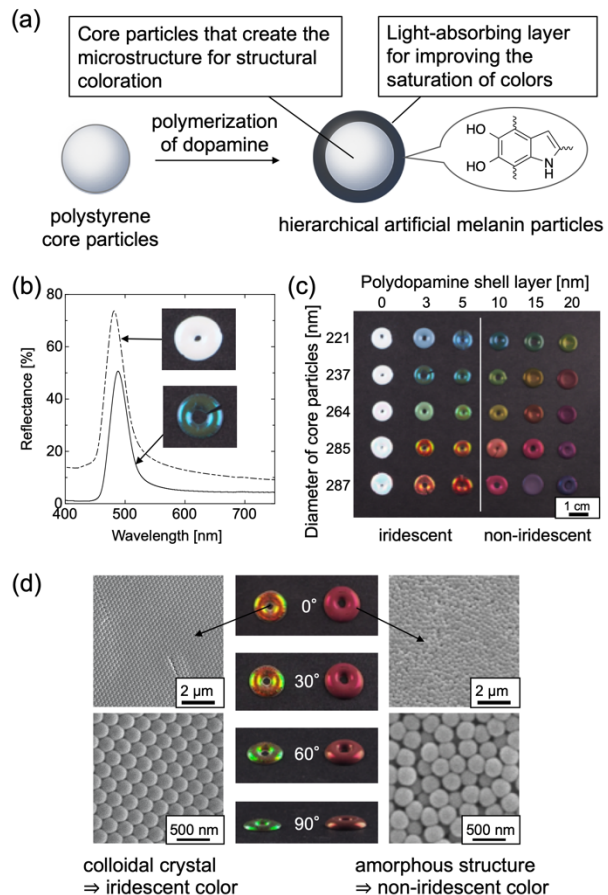


図1. (a) コア-シェル型人工メラニン粒子, (b) ポリスチレン粒子(点線)と人工メラニン粒子(実線)の集積体から得られる構造色の特徴, (c) 多彩な発色の構造色ペレット, (d) 構造色の角度依存性の有無とペレット表面の粒子配列。Copyright 2016 Nature Publishing Group.

自発的に集積する粒子の配列が制御でき、それに伴い構造色の角度依存性も制御できるという興味深い結果を得た。

粒子混合によっても、構造色の角度依存性の制御が可能であった (図 2)。異なる粒子径の人工メラニン粒子を混合してペレットを形成すると、混合比に応じて粒子配列が変わり、角度依存性の有無が変化する。この場合、粒子混合により粒子の平均粒子径が段階的に調整できる。構造発色は粒子径に依存するため、中間色の構造色を得ることができた。粒子混合のみでの色彩調整が可能であり、多彩な発色系への応用が期待される。また、粒子集積構造の電子顕微鏡画像の数学的処理 (ボロノイ分割) により、粒子配列の可視化が可能であることも示した (図 2)。

### 粒子組成が構造色に与える影響

メラニンとはヒトの髪の毛の黒の成分として有名である。個々人で髪の色が異なるのは、メラニン含有量ならびにメラニンの組成が異なるためである。このことから、人工メラニン作製時に原料として使用する化合物により、生成する人工メラニン粒子の性質が変化し、発現する構造色にも影響が出ると考えられる。そこで、これまで用いてきたドーパミンに加えて、生体内でドーパミンの代謝経路前後に存在するドーパとノルエピネフリンを原料とし、人工メラニン粒子を作製した (図 3)。その結果、酸化剤存在下でドーパとノルエピネフリンを用いた場合も、視認性の高い構造発色が可能であった。特にノルエピネフリンを用いた場合は、ドーパミンを使用する際に比べて生成後の粒子表面の平滑性が高く、結果として角度依存性の高い構造色材料が得やすいことがわかった。

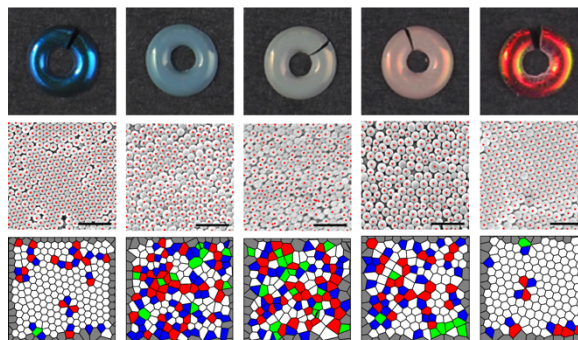


図 2. 粒子混合による中間構造色の発現と角度依存性の制御, ならびにボロノイ分割による粒子配列の可視化. Copyright 2017 American Chemical Society.

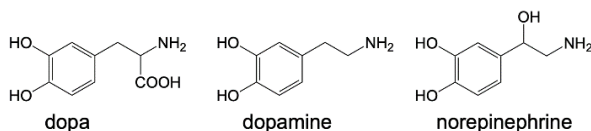


図 3. メラニン前駆体として使用したモノマーの化学構造

### 粒子形状が構造色に与える影響

コロイド粒子の集積で人工的に作製する構造色材料には、真球状の中実粒子が用いられることが多い。しかし自然界に目を向けてみると、粒子形状はバラエティに富んでいる。例えば、孔雀では柱状のメラニン顆粒が、七面鳥では中空型メラニン粒子がそれぞれ構成単位として用いられている。そこで、粒子形状が構造発色に与える影響を検討した。

コア-シェル型の人工メラニン粒子を内包したポリビニルアルコールフィルムを延伸・溶解することで、楕円体状の人工メラニン粒子を得た。延伸率によって粒子のアスペクト比を制御した。異方性粒子を基板上で乾燥させると主として横向きで堆積することがわかり、短軸長が構造発色に影響し、アスペクト比が増すにつれて構造色はブルーシフトした (図 4)。

また、シェル膜の厚い人工メラニン粒子を用いて、溶媒処理によりコア材を溶解することで、中空状の人工メラニン粒子を得た。構造色の波長は材料の屈折率にも大きく依存する。中空粒子は内部空隙が空気層となり、中実粒子とは屈折率が大きく異なるため、発色が大きく変化した。

このほか、粒子表面からのリビング重合により高分子鎖を付与すると、ヘアリー鎖を有する人工メラニン粒子を作製することも可能であった。高分子鎖の長さ

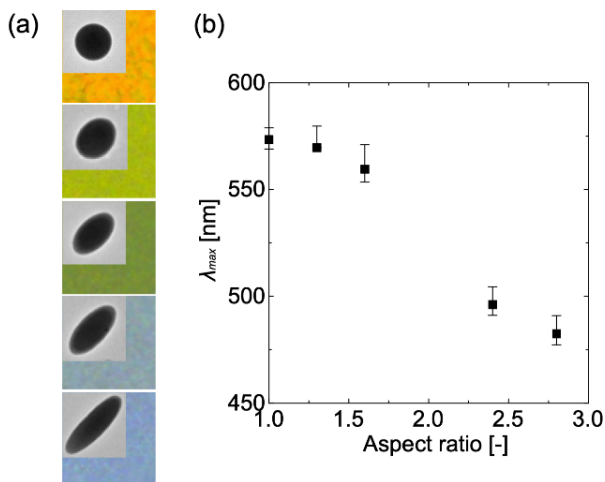


図 4. (a) 楕円体状の人工メラニン粒子の TEM 画像とそれらの集積により発現する構造色 (b) 楕円体状の人工メラニン粒子のアスペクト比と構造発色の関係. Copyright 2019 American Chemical Society.

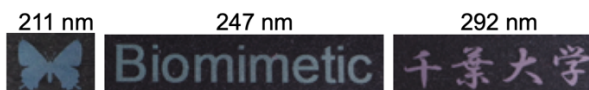


図 5. インクジェット法で印字した構造発色の様子. Copyright 2019 Nature Publishing Group.

や種類により、構造色の色調が変化した。今後、刺激応答性高分子を付与することで、各種刺激に応じた構造色の制御も期待される。

#### インク色材としての応用展開

人工メラニン粒子を構造色インクとして利用するにあたり、構造色を観察する際の背景色は重要である。通常、構造色の観察では、視認性の向上のため黒背景を使用することが多いが、人工メラニン粒子は自身が光吸収能を有する。このため、紙などの白背景を利用しても視認性の高い構造色が発現した。この特徴はインクとして利用する上で重要である。

人工メラニン粒子は約-50 mVの高い電位を有するため、水媒体中でよく分散した。この特徴を利用することで、人工メラニン粒子の水分散体をインクとして用いたインクジェット法による構造色印字(図5)や、膜乳化法やマイクロ流路を用いた粒子内包エマルジョンを基盤とする球状ならびに繊維状構造発色体の作製(図6)できることを示した。これらの技術は、人工メラニン粒子を基盤としたインク状色材の創出において重要な知見である。

自然界での構造発色において重要なメラニンを模倣して作製した人工メラニン粒子を用いることで光の反射と吸収が制御され、鮮やかで視認性の高い構造発色を実現した。本研究により、人工メラニン粒子の集積構造、組成、形状、ならびにインク色材としての応用の観点からの各種検討により、多彩な構造発色が可能となった。ポリドーパミンは、生体内に存在するメラニンを成分・構造ともに模倣した材料であることから生体適合性も高いと考えられ、多様な分野での応用展開が期待される。

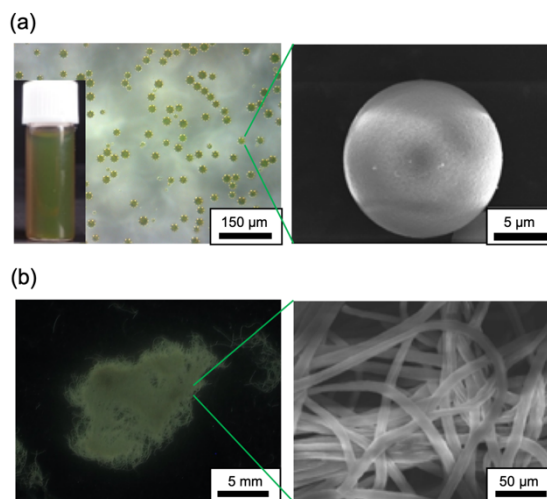


図 6. (a)球状ならびに(b)繊維状の構造色材料の光学顕微鏡, 電子顕微鏡の観測データと実際の構造発色の様子。Copyright 2017 American Chemical Society.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計32件（うち査読付論文 20件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kohri Michinari, Tamai Yuki, Kawamura Ayaka, Jido Keita, Yamamoto Mikiya, Taniguchi Tatsuo, Kishikawa Keiki, Fujii Syuji, Teramoto Naozumi, Ishii Haruyuki, Nagao Daisuke	4. 巻 35
2. 論文標題 Ellipsoidal Artificial Melanin Particles as Building Blocks for Biomimetic Structural Coloration	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 5574 ~ 5580
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi: 10.1021/acs.langmuir.9b00400	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kohri Michinari	4. 巻 51
2. 論文標題 Artificial melanin particles: new building blocks for biomimetic structural coloration	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 1127 ~ 1135
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1038/s41428-019-0231-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kohri Michinari, Yanagimoto Kenshi, Kawamura Ayaka, Hamada Kosuke, Imai Yoshihiko, Watanabe Takaichi, Ono Tsutomu, Taniguchi Tatsuo, Kishikawa Keiki	4. 巻 10
2. 論文標題 Polydopamine-Based 3D Colloidal Photonic Materials: Structural Color Balls and Fibers from Melanin-Like Particles with Polydopamine Shell Layers	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 7640 ~ 7648
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi:10.1021/acsami.7b03453	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Iwasaki Takeshi, Tamai Yuki, Yamamoto Mikiya, Taniguchi Tatsuo, Kishikawa Keiki, Kohri Michinari	4. 巻 34
2. 論文標題 Melanin Precursor Influence on Structural Colors from Artificial Melanin Particles: PolyDOPA, Polydopamine, and Polynorepinephrine	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 11814 ~ 11821
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi: 10.1021/acs.langmuir.8b02444	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kohri Michinari, Uradokoro Kanako, Nannichi Yuri, Kawamura Ayaka, Taniguchi Tatsuo, Kishikawa Keiki	4. 巻 5
2. 論文標題 Hairy Polydopamine Particles as Platforms for Photonic and Magnetic Materials	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Photonics	6. 最初と最後の頁 36 ~ 36
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.3390/photonics5040036	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 Kohri Michinari, Yamazaki Shigeaki, Kawamura Ayaka, Taniguchi Tatsuo, Kishikawa Keiki	4. 巻 532
2. 論文標題 Bright structural color films independent of background prepared by the dip-coating of biomimetic melanin-like particles having polydopamine shell layers	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	6. 最初と最後の頁 564 ~ 569
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.03.035	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kawamura Ayaka, Kohri Michinari, Yoshioka Shinya, Taniguchi Tatsuo, Kishikawa Keiki	4. 巻 33
2. 論文標題 Structural Color Tuning: Mixing Melanin-Like Particles with Different Diameters to Create Neutral Colors	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 3824 ~ 3830
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi:10.1021/acs.langmuir.7b00707	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計32件 (うち招待講演 32件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 M. Kohri
2. 発表標題 Structural coloration based on biomimetic artificial melanin particles
3. 学会等名 Japan Taiwan Bilateral Polymer Symposium 2019(JTBPS2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Kohri
2. 発表標題 Biomimetic structural coloration based on artificial melanin particles
3. 学会等名 Okinawa Colloids 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 桑折道済
2. 発表標題 生物の発色を模倣した人工メラニンによる構造色材料の開発
3. 学会等名 分子系の複合電子機能第181委員会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 桑折道済
2. 発表標題 特異な発色/磁性を示す高分子材料の開発と色材応用
3. 学会等名 第28回ポリマー材料フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 桑折道済
2. 発表標題 人工メラニン粒子の自己集積による構造発色材料の作製
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Kohri
2. 発表標題 Bright structural colors produced by assembly of artificial melanin particles
3. 学会等名 The 9th ASIAN Symposium on Printing Technology (ASPT2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 桑折道済
2. 発表標題 人工メラニン粒子による構造発色の実現と色材への応用
3. 学会等名 第67回高分子討論会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 桑折道済
2. 発表標題 メラニン模倣粒子の分散・凝集の制御による構造発色材料の作製
3. 学会等名 第7回CSJ化学フェスタ2017 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 M. Kohri
2. 発表標題 Biomimetic structural color based on melanin-like particles
3. 学会等名 The 15th International Conference on Advanced Materials(IUMRS-ICAM 2017) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 M. Kohri
2. 発表標題 Structural color materials from melanin-like particles inspired by bird feathers
3. 学会等名 The 10th International Symposium on Nature-Inspired Technology(ISNIT2017) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 桑折道済
2. 発表標題 ポリドーバミンを用いる構造発色材料
3. 学会等名 平成29年繊維学会年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 桑折道済
2. 発表標題 メラニン模倣体「ポリドーバミン」を用いる構造発色材料
3. 学会等名 第66回高分子年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 M. Kohri
2. 発表標題 Biomimetic structural color materials from melanin-like particles
3. 学会等名 International Symposium on Engineering Neo-biomimetics VII (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

## 〔図書〕 計5件

1. 著者名 桑折道済	4. 発行年 2019年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 608(分担: 580-585)
3. 書名 次世代のポリマー・高分子開発, 新しい用途展開と将来展望	

1. 著者名 桑折道済	4. 発行年 2019年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 333(分担: 270-276)
3. 書名 光機能性有機・高分子材料における新たな息吹	

1. 著者名 桑折道済	4. 発行年 2017年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 316(分担: 245-252)
3. 書名 高分子微粒子ハンドブック	

## 〔産業財産権〕

## 〔その他〕

千葉大学ソフト材料化学研究室HP  
<http://chem.tf.chiba-u.jp/gacb03/saito/toppu.html>

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
--	---------------------------	-----------------------	----