

令和 5 年 5 月 16 日現在

機関番号：13601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18999

研究課題名（和文）非球状ゲル微粒子の創製とコロイド結晶への応用

研究課題名（英文）Synthesis of non-spherical hydrogel microspheres and application for colloidal crystals

研究代表者

鈴木 大介（Suzuki, Daisuke）

信州大学・学術研究院繊維学系・准教授

研究者番号：90547019

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：非球状ゲル微粒子の合成およびその二次元コロイド結晶体の実現を目的とし、まずは非球状ゲル微粒子合成の基軸となるコアシェル型ゲル微粒子の合成手法の確立に取り組み、ハイドロゲルシェルの厚さや柔らかさの制御技術を開拓した。得られた一連の球状および非球状ゲル微粒子を気水界面で集積化させる事で、二次元コロイド結晶化を検討した。その結果、異種微粒子から成る配列構造制御や、球状ゲル微粒子から成る異方性配列構造などを実現した。今後は、確立した合成技術に基づく微粒子構造の多様化を実現し、そのコロイド結晶体のより精緻な配列構造制御に向けた検討を実施する予定である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノスケールの規則配列構造を有するコロイド結晶は、従来の色素とは異なり、ナノスケールの構造特有の発色を示します。本研究の成果は、従来のハイドロゲル微粒子で形成することができた六方最密充填構造のような単純なものではなく、異方的な構造を示すゲル微粒子から成るコロイド結晶の実現に繋がり、構造発色の他にも、自然界での自己組織化過程との類似性検討や、より精緻な構造形成の手法としての学術的な意義があります。また、柔らかいゲル微粒子は人工的な細胞と見なすことも可能であり、新たな人工細胞の集積化手法の確立につながる知見が得られ、ライフサイエンスの発展につながる可能性を秘めます。

研究成果の概要（英文）：In this study, colloidal crystals of hydrogel microparticles were created using spherical or non-spherical shaped hydrogel microparticles as microconstituents. First, in order to synthesize non-spherical hydrogel microparticles, core/shell type hydrogel microparticles whose cores are composed of non-hydrogel materials were synthesized. Then, the microparticles were embedded into thin films, and the films were stretched above the glass transition temperature of core polymers. After dissolving the film, non-spherical shaped hydrogel microparticles were successfully obtained. Using such microparticles, two-dimensional colloidal crystals were formed at air/water interface. In particular, different from symmetrical colloidal crystals of hydrogel microparticles, asymmetrical colloidal crystals were formed when the two-dimensional hydrogel microparticles were compressed at the interface.

研究分野：高分子微粒子の合成と応用

キーワード：高分子微粒子 ゲル微粒子 コロイド結晶 高分子合成

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 微粒子が周期的に配列したコロイド結晶において、粒子表面に存在する水和した高分子鎖の立体反発により、高密度条件においても凝集しないハイドロゲル微粒子が着目されている。

(2) 球状ではなく、非球状のゲル微粒子は、形状に由来した新たな集積構造を形成すると考えられているが、理論計算が先行している現状である。

(3) しかし、ゲル微粒子は、重合過程において水に溶解したモノマーが高分子化に伴い析出・会合し、成長することで形成されるため、水中で脱水した微粒子において、表面自由エネルギーが最小となる球が熱力学的に安定となる。つまり、非球状ゲル微粒子の構造制御における課題が残っている現状である。

2. 研究の目的

(1) 申請者らが実施してきた非球状ゲル微粒子の合成技術を礎とし、非球状固体コア粒子に対し、コア形状を維持した上で、表面にゲルシェルを導入することで、微粒子が高充填密度下でも凝集ない、サイズや形状の揃った非球状ゲル微粒子を開発する。

(2) 非球状ゲル微粒子から成る二次元コロイド結晶化を通じ、異方的な配列構造の構築を検討する。

3. 研究の方法

(1) 非球状ゲル微粒子の合成：

高分子(例：ポリスチレン)あるいは無機のコア粒子存在下のシード沈殿重合により、コアシェル型ゲル微粒子を合成した。コア形状の非球状化は、ゲルシェルを付与する前、もしくは後に実施した。例えば、ポリスチレンコア ゲルシェル微粒子を包埋したフィルムをポリスチレンのガラス転移温度以上で延伸することで、高分子の塑性変形を利用して形状を制御した。

(2) 二次元コロイド結晶の構築：

上記(1)で得られた一連のゲル微粒子を活用し、Langmuir-Blodgett(LB)法の気水界面を活用することで二次元コロイド結晶を構築した。その際、バリアの開閉により、気水界面上のゲル微粒子充填密度を可逆的に変化させ、最安定な配列構造へと結晶化させた。

4. 研究成果

(1) コアシェル型ゲル微粒子の合成技術の確立：

非球状ゲル微粒子の開発に挑戦するにあたって、まずは球状のコアシェル型ゲル微粒子において、重合条件の影響を詳細に検討することで、ゲルから構成されるシェルの柔らかさや厚さの制御に取り組んだ。特に、ゲルの構成要素となるアクリルアミド誘導体および架橋剤のモノマー濃度の増加に伴い、シェルの厚さが増加することを確認した(図1)。乾燥状態のコアシェル型ゲル微粒子の観察においても、粒子間距離が増加していることから、モノマー濃度の増加に伴い、顕微鏡観察では可視化できないハイドロゲルシェルがより厚く導入されていると分かる(図1ab)。その後、さらにモノマー濃度を増加させても、シェル厚は増加せず(図1c)、最終的に凝集した。このことから、モノマー濃度の増加に伴い、水中で過剰に析出したポリマーが種粒子に吸着する前に凝集し、二次核が形成されたものと考えられた。

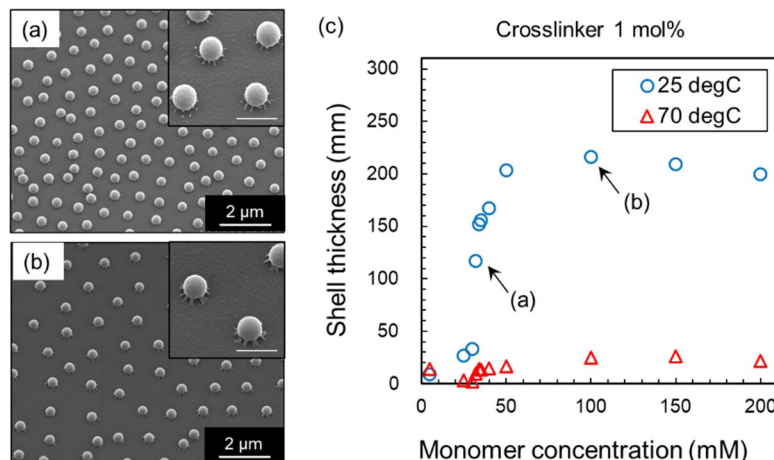


図1 : (a)(b) コアシェル型ゲル微粒子の走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像、(c) モノマー濃度がシェルの厚さに与える影響

このとき、理想的なシェル厚を算出するため、以下の3つの仮定に基づいて計算を行った：モノマー転化率は100%、沈殿したすべてのポリマー鎖はコア粒子に吸着、70で収縮したゲルシェルには20%の水分を含む(図2; Calculation)。その結果より、精製後のシェルの導入率はすべてのモノマー濃度条件において50%に満たない結果であることが判明した(図1、図2; Batch)。精製後に導入率が減少した理由として、ポリマー鎖がコア粒子に吸着されているが不可逆的に架橋されておらず、シェルが膨潤したときにポリマーが脱離したと示唆された。コアシェル型ゲル微粒子において、反応性の高い架橋剤はシェルのコア付近に大量に導入されるため、表面近くの緩く架橋されたシェルがポリマー鎖として脱離したと考えられた。

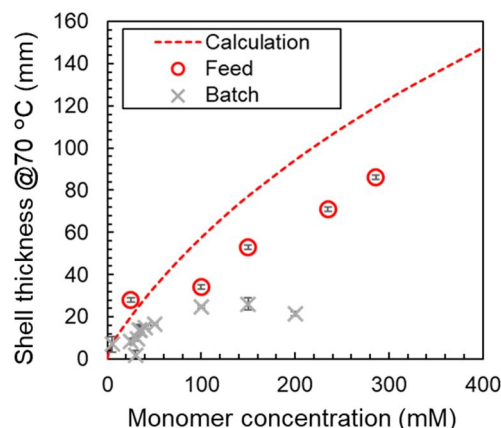


図2：モノマー濃度とシェル厚の関係

以上の結果より、重合速度を小さくして二次粒子の生成を抑制し、架橋分布を均一化することで、より効率的にシェルを導入できるという仮説のもと、モノマー添加速度を制御したフィード法を適用したシード沈殿重合によりシェルの付与を実施した。その結果、一度にモノマーを添加したバッチ法(図1、図2; Batch)と比較し、より高効率でシェルを導入できた(図2: Feed)。最終的に、バッチ法の約4.5倍の厚さのシェルの導入に成功し、非球状コアシェル型ゲル微粒子の設計の基軸となる合成法の確立を達成した。

(2) 異種コアシェル型ゲル微粒子の混合によるコロイド結晶化：

上記(1)で得られたコアシェル型ゲル微粒子において、ゲルシェルの厚さや柔らかさに起因する粒子表面の柔らかさが、気水界面への吸着速度にどのように影響するかについて検討した。一連の検討の結果、異種コアシェル型ゲル微粒子を混合した分散液滴中において、気水界面への吸着速度差を活用する事で、先に界面に吸着した粒子の周りに、後から粒子間の隙間を埋めるように別の粒子が吸着することで、単一粒子では成し得ない、例えばドット柄のような配列構造を構築することを見出した。

(3) 非球状コアシェル型ゲル微粒子の合成：

上記(1)の合成技術により得たコアシェル型ゲル微粒子を水溶性フィルムに包埋した後、コア粒子のガラス転移温度以上(ポリスチレンの場合、約160)でフィルムを延伸することで、精度よく微粒子の非球状化(楕円形状化)を達成した(図3)。さらに、微粒子包埋フィルムの延伸率を変えることで、コアシェル型微粒子のアスペクト比を調節できることを見出し、最大でアスペクト比が約12のコアシェル型ゲル微粒子の合成を達成した。

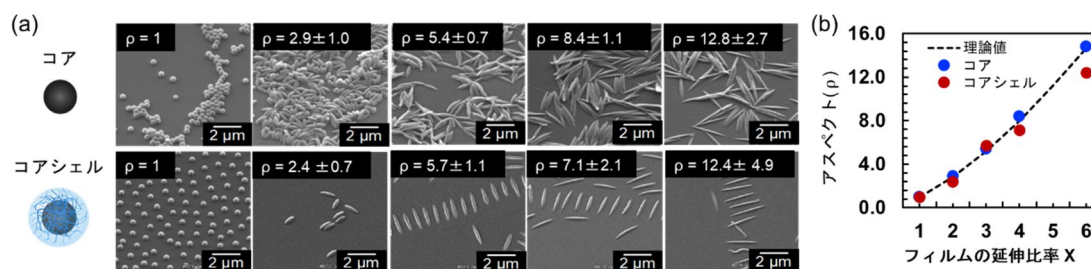


図3：塑性変形により合成した非球状(楕円状)コアおよびコアシェル型ゲル微粒子の(a)走査型電子顕微鏡像、(b)アスペクト比とフィルム延伸比率の関係

理論値は、体積一定、フィルムの延伸率と粒子の延伸率が等しいと仮定して算出した。

固体用高分子をコア粒子とした検討に加え、無機(シリカ)コア粒子の検討を実施した。非球状シリカコア粒子は、水相に溶けている NH_3 、 EtOH と油相に溶けている TEOS が反応することで SiO_2 が生成され、それが表面張力によって液滴界面に付着し、それを核として反応が進むことにより形成された(図4)。その後、シード沈殿重合を実施することで、非球状(棒状)シリカコアゲルシェル粒子の開発に成功した。本手法により、一軸延伸によって得る手法に比べ、得られる収量を大幅に改善することができた。

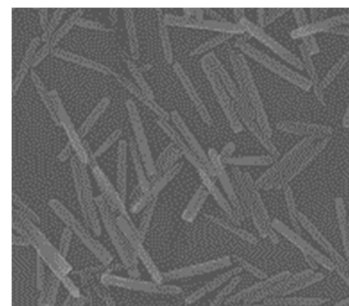


図4：シリカコア微粒子の走査型電子顕微鏡画像

(4) 気水界面におけるゲル微粒子二次元コロイド結晶化：

作製したコアシェル型ゲル微粒子およびゲル微粒子を気水界面上において集積化し、二次元コロイド結晶化に取り組んだ。LB法における π -A 曲線から、界面に吸着した微粒子の充填密度と表面圧の関係の評価した結果、粒子充填密度の増加に伴い表面圧の上昇が確認された。薄いシェルを有するコアシェル型ゲル微粒子においては、コア粒子に似た挙動を示す一方、十分に厚いシェルを導入した場合には、ゲル成分のみで構成されたゲル微粒子に似た挙動を示すことを確認した。特に、水中で球形状を有するゲル微粒子は、気水界面に吸着した際に柔らかく変形し、垂直方向に異方的な構造を有することが確認された。また、ゲル微粒子の充填密度および吸着した気水界面の表面圧の増加に伴い、六方最密充填構造が崩れ、線状の異方性コロイド結晶体が得られることを発見した(図5)。非球状コアシェル型ゲル微粒子では、結晶状の微粒子配列体はまだ実現していない。今後は、確立した合成技術に基づく微粒子構造の多様化を実現し、更に、気水界面におけるゲル微粒子の変形構造やその圧縮性に着目し、非等方的なコロイド結晶体の配列構造制御に向けた検討を実施する予定である。

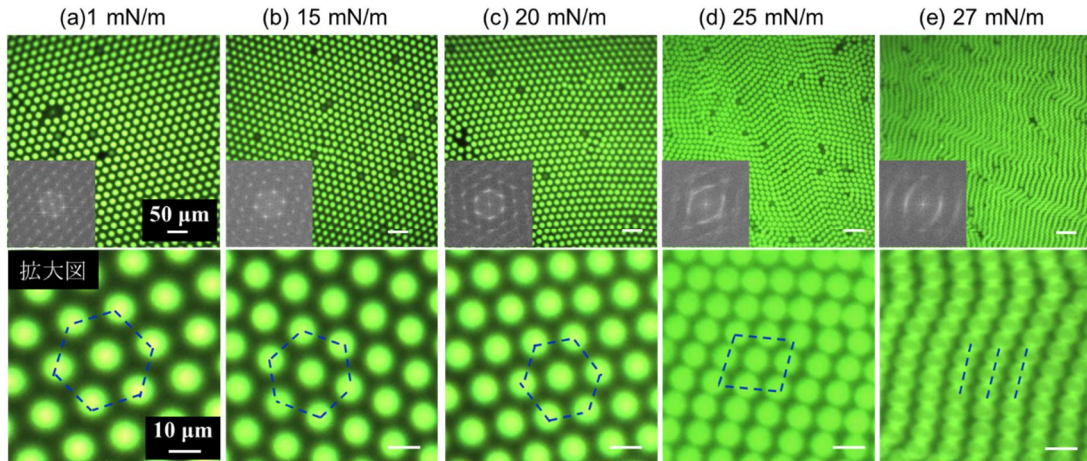


図5：気水界面に吸着したゲル微粒子二次元コロイド結晶体の蛍光顕微鏡画像、およびそのフーリエ変換画像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nishizawa Yuichiro, Watanabe Takumi, Noguchi Tetsuya, Takizawa Masaya, Song Chihong, Murata Kazuyoshi, Minato Haruka, Suzuki Daisuke	4. 巻 58
2. 論文標題 Durable gelfoams stabilized by compressible nanocomposite microgels	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 12927 ~ 12930
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CC04993G	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 Minato Haruka, Sasaki Yuma, Honda Kenshiro, Watanabe Takumi, Suzuki Daisuke	4. 巻 9
2. 論文標題 Adsorption Races of Binary Colloids with Different Softness at the Air/Water Interface of Sessile Droplets	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Materials Interfaces	6. 最初と最後の頁 2200879 ~ 2200879
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/admi.202200879	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 Yuichiro Nishizawa, Kenshiro Honda, Matthias Karg, Daisuke Suzuki	4. 巻 300
2. 論文標題 Controlling the shell structure of hard core/hydrogel shell microspheres	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Colloid and Polymer Science	6. 最初と最後の頁 333-340
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00396-021-04934-2	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 該当する

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 川本高久、野口哲矢、柳広平、湊遥香、鈴木大介*:
2. 発表標題 気水表面で圧縮されたゲル微粒子コロイド結晶の構造評価
3. 学会等名 第71回高分子討論会、北海道大学 札幌キャンパス
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川本嵩久、野口哲矢、柳広平、湊遥香、鈴木大介*
2. 発表標題 気水表面に吸着するハイドロゲル微粒子の圧縮挙動とその配列構造評価
3. 学会等名 化学工学会第53回秋季大会、信州大学 長野（工学）キャンパス
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川本嵩久、湊遥香、渡邊拓巳、鈴木大介*
2. 発表標題 気水表面で超圧縮されたミクロンサイズゲル微粒子の配列構造評価
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会、横浜 産業貿易センタービル
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川本嵩久、野口哲矢、柳広平、湊遥香、鈴木大介*
2. 発表標題 気水表面で圧縮されるミクロンサイズハイドロゲル微粒子の構造評価
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会、横浜 産業貿易センタービル
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柳広平、湊遥香、鈴木大介*
2. 発表標題 柔らかさの異なるハイドロゲル微粒子の気水界面における圧縮挙動の評価
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会、横浜 産業貿易センタービル
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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	呉羽 拓真 (Kureha Takuma) (60836039)	弘前大学・理工学研究科・助教 (11101)	

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