

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 13 日現在

機関番号：93901

研究種目：基盤研究 C

研究期間：2010～2012

課題番号：22510121

研究課題名（和文） 液晶コロイド複合体規則配列技術による刺激応答材料の創製

研究課題名（英文） Development of stimulation-responsive colloidal systems using ordering array technology based on photofunctional materials

研究代表者

井川 泰爾 (IKAWA TAIJI)

株式会社豊田中央研究所 材料プロセス研究部 有機材料プロセス研究室・主任研究員

研究者番号：20394786

研究成果の概要（和文）：アゾ色素含有高分子の光変形、光固定化並びに液晶配向制御の各機能を用いて、以下 2 種の刺激応答コロイド粒子を得た。1) アゾ色素を表面修飾したシリカ粒子をネマチック液晶中に分散した液晶コロイド系は、アゾ色素の光異性化に伴い粒子間距離が変化した。2) アゾ色素含有微粒子表面にアクチンフィラメント末端を固定化した星型コロイド粒子を作製し、双頭型のみオシンフィラメントをリンカーとして結合し、筋肉構造を模倣したゲルを作製した。アデノシン三リン酸添加によりゲルが収縮した。

研究成果の概要（英文）：We have developed the following stimulation-responsive colloidal crystal systems using the specific functions of azobenzene moieties. One is azobenzene-modified silica microparticles dispersed in the nematic liquid crystal. The structure of the particles was observed to change with the photo-irradiation because of the photoisomerization of azobenzene. The other is a gel consisting of (i) astral-shaped actin filaments with their plus end connected on azobenzene-containing polymer beads and (ii) bipolar myosin filaments as linkers. The gel was observed to shrink with the addition of adenosine triphosphate, which mimics the muscle contraction.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ構造形成・制御、光学材料、生体機能応用デバイス

1. 研究開始当初の背景

光の波長オーダーの周期的屈折率分布を有する媒質はフォトニック結晶と呼ばれ、光の蓄積、進行速度の制御、急峻な屈曲が可能となり、将来の量子通信や演算などへの応用が期待されている。フォトニック結晶の実現のために、半導体プロセスを用いたトップダ

ウン的技術や、微粒子の自己集合特性を利用したボトムアップ的な技術など、様々な手法が提案されている。コロイド粒子の自己集合法は安価で容易にフォトニック結晶を作製できる手法として注目されている。その自己集合化において、コロイド粒子を溶媒に分散した後、溶液流動を利用して結晶化させる手

法が一般的に用いられている。

研究代表者は、光応答性のアゾベンゼン誘導体を含む高分子(アゾポリマ)に特有の光変形機能を利用して、アゾポリマ表面にナノからミクロンスケールのコロイド粒子やタンパク質分子を光固定化できる事を見出した(T. Ikawa, *Langmuir* **22**, 2747(2006))。本現象の発見を基に、干渉露光により作製したアゾポリマ表面の凹凸構造をコロイド粒子配列のテンプレートとして用い、コロイド粒子を二次元平面に配列した後に光パターンニングする技術を構築してきた(渡辺修, *応用物理* **78**, 145(2009))。本手法により、従来の溶液流動結晶化の手法では作製できない、正方配列構造や粒子間距離を制御した分離配列構造や、さらには2種以上の粒子を複合配列し、その配列構造を維持したまま光パターンニングに成功した(O. Watanabe, T. Ikawa, *APL*, **88**, 204107 (2006))。しかしながら、本技術におけるコロイド粒子配列は二次元平面内に限られていた。

一方で、コロイド粒子や液滴などを液晶中に分散したコロイド粒子分散系は液晶コロイドと呼ばれ、近年注目を集めている。例えば、ネマチック液晶においては、液晶分子が同一方向に配向しているが、第二の物質としてコロイドなどの微粒子をネマチック液晶に添加すると、粒子表面に対するアンカリング効果で分散媒の液晶配向場が歪められ、粒子近傍には配向欠陥が形成する。その配向欠陥を利用することにより、規則的な二次元コロイド構造が作製できる事が示された(I. Musevic, *Science* **313**, 954(2006))。液晶コロイドは自発的構造誘起が可能であることから、3次元フォトニック結晶の作製手法として有望であると共に、液晶の電場・温度刺激応答性を利用した新しい刺激応答材料の創製が期待できる

2. 研究の目的

研究代表者は、研究代表者らが開発してきたアゾポリマを用いた光固定化法と微粒子配列法とをベースに、上述の液晶コロイドの機能を利用することで、従来にない構造と機能を有する材料を創製できるのではないかとこの着想に至った。特に、二次元平面内に限定された特殊構造を三次元に拡張することができれば、刺激応答性を有するフォトニック結晶への応用が期待できる。

本研究においては、次の2種のコロイドを用いた系を検討する。(1):シリカ球やラテックス球を分散した有機化合物系サーモトロピック液晶コロイド、(2):上述のアゾポリマを原料としてコロイド粒子を作製し、そのアゾポリマ微粒子表面に生体分子系リオトロピック液晶を光固定化した機能性液晶コロイド。これらの液晶コロイドとアゾポリ

マコロイド粒子配列法を用いて、新規の三次元コロイド構造形成の検討を行うと共に、配列構造に特徴を持つ機能性液晶コロイド材料を創製することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究においては、(1):シリカ微粒子やポリマー微粒子をサーモトロピック液晶に分散したサーモトロピック液晶コロイド系と、(2):生体分子とポリマー微粒子を複合化したリオトロピック液晶コロイド系の検討を行った。それぞれの液晶コロイド系において、粒子配列法の開発並びに刺激応答性の検証を行った。

(1)サーモトロピック液晶コロイド系

① アゾポリマ表面に作製した様々な凹凸構造パターン表面におけるサーモトロピック液晶コロイドの2次元配列挙動を調べ、凹凸構造と配列との関係を明らかにした。

②上記①の結果を基に液晶コロイドの三次元構造体の作製を試みた。レーザーピンセット法により、二次元配列・固定化した液晶コロイド近傍における単粒子の挙動解析を行い、多粒子系に拡張、三次元構造化した。

③シリカ粒子表面をアゾベンゼン誘導体で修飾して、それらを液晶中に分散した系を作製した。アゾベンゼンの光異性化反応により、粒子表面近傍の液晶配向を変化させて、その伴う構造変化挙動を光学顕微鏡により解析した。

(2)リオトロピック液晶コロイド系

①アゾポリマ微粒子を作製し、アゾポリマの光固定化機能を利用して、微粒子表面に生体分子モーター機能を有する生体分子液晶(アクチンフィラメント、ミオシンフィラメント)をアンカリング固定化したリオトロピック液晶性分子を有する微粒子の作製を行った。

②上記のアクチンフィラメントを固定化したアゾポリマ微粒子と双頭型のミオシンフィラメントを複合化したゲルを作製し、生体分子モーターであるミオシンがアクチンフィラメントをすべり運動する機能を発現させて、任意の運動を発現できるか検討を行った。

4. 研究成果

(1)サーモトロピック液晶コロイド系

① アゾポリマ微粒子又はシリカ粒子を液晶中に分散した液晶コロイドを用いて、「微粒子配列法」による液晶コロイドの配列検討を行った。アゾポリマが液晶分子8CBに徐々に溶解する現象が観察された。そこで、ゾルゲル法に着目し、耐溶剤性と光応答性を兼ね備えたアゾ色素含有有機-無機ハイブリッド材料の合成に着手した。光応答性成分としてアゾ色素を有するエトキシシラン、テトラ

エトキシシラン、フェニルエトキシシランの混合により、耐溶剤性（耐アルコール、耐アセトン）と光応答性を兼ね備えた光応答性ハイブリッドフィルムを作製できた。

② 上記ハイブリッドフィルムを多重干渉露光し、テンプレート凹凸構造を作製した後、その表面に、シリカ粒子を液晶分子 5CB に分散した液晶コロイドを展開すると、シリカ粒子がテンプレート構造に応じて自発的に二次元構造体（正方構造と六方構造）を形成した。さらに、光ピンセットを用いてシリカ粒子を 3 次元配列し、 $3 \times 3 - 2 \times 2 - 1$ の体心立方構造のピラミッドの作製に成功した（図 1）。以上、ハイブリッドフィルムを用いてコロイド粒子の 3 次元構造を精密に制御できることを示した。

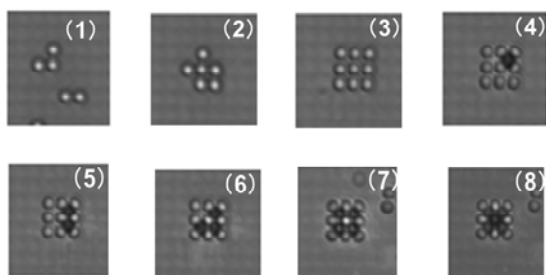


図 1. アゾ色素含有ハイブリッドフィルム表面において、光ピンセットを用いてシリカ粒子（直径 $2 \mu\text{m}$ ）を配列した結果。（1）から（8）の順に配列・積層した。

③ 液晶配向制御機能を有するアゾ色素をシリカ微粒子の表面に化学結合した後、ネマチック液晶 5CB 中に分散させた。次に、上記シリカ粒子を含む液晶を (1)-(8) に示した光応答性ハイブリッドフィルム基板（凹凸構造形成後）上に展開した後、光ピンセットにより複数の微粒子を任意の二次構造に配列させた。最後に UV 光と青色光を交互に照射して、アゾ色素の光異性化反応を誘起し、シリカ微粒子の配列構造に変化が見られるかを検討した。偏光顕微鏡を用いてシリカ微粒子の構造及び液晶配向の様子を観察した。アゾ色素の光異性化反応に伴って、シリカ微粒子の表面近傍の配向が変化することを確認できた（図 2）。微粒子の位置-輝度のプロット比較より、青色光照射後には、粒子中心部と考えられる輝度頂点の間隔が広がり、UV 光照射後には頂点位置が狭くなった。その位置変化は数%と小さいものであったが、光照射に応じて微粒子間の距離が変化する様子を示すことができた。（図 3）

今後は、アゾ色素の分子構造の改良及び液晶マトリックスの最適化により、より顕著な構造変化を誘起する液晶コロイド系を構築し、(1)-(2)において得られた 3 次元構造作製法と併せて、3 次元構造が変化する刺激応答材料の開発に取り組む。

以上の結果に関して、2012 MRS Meeting（米国）、電子情報通信学会や応用物理学関係連合大会など、国内学の学会にて研究発表を行った。

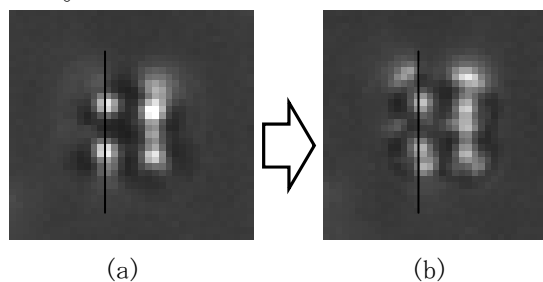


図 2. アゾ色素で表面修飾したシリカ微粒子（直径 $2 \mu\text{m}$ ）のネマチック液晶中での偏光顕微鏡像。(a) 青色光照射後、(b) UV 光照射後。

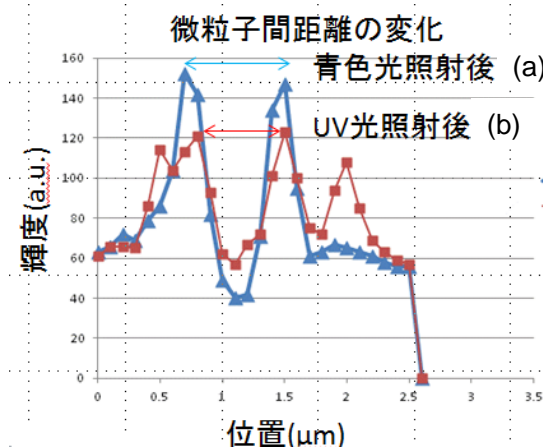


図 3. 図 2 中の実線部の輝度-位置プロット。(a) 青色光照射後、(b) UV 光照射後。

(2) リオトロピック液晶コロイド系
① アゾポリマ微粒子表面に分子モーターのレールとなる機能を持つ生体分子系液晶（アクチンフィラメント、AF）を「光固定化」し、生体分子の分子モーター機能に基づき、複数の微粒子を作用点とした協調運動システムの創製を狙った。アゾポリマ微粒子に、AF 結合性たんぱく質ゲルゾリンを光固定化した後、AF をゲルゾリンに結合させ、AF を固定化した星型コロイドを作製できた（図 4）。

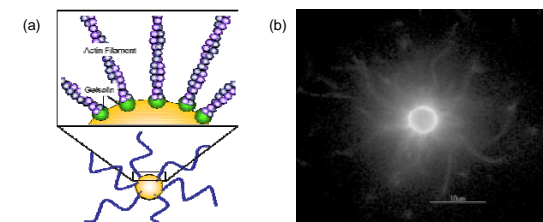


図 4. アクチンフィラメントの末端をアゾポリマ微粒子表面に固定化した星型コロイド粒子。(a) 構造の模式図、(b) 蛍光顕微鏡像。

② AF の極性配向を確認するため、蛍光波長の異なるアクチン2種を2段階重合して極性を確認可能にした AF を作製し、(2)-①に示した手法を用いて蛍光 AF をアゾポリマ表面に極性結合した。共焦点顕微鏡で観察を行ったところ、約 90%の AF が極性配向することを確認できた。

③ 星型コロイド溶液に分子モータ蛋白質の集合体である双頭型ミオシンミニフィラメント(MF)を添加したところ、AF と MF の自己集合により星形コロイドがゲル化した。ミオシンの運動エネルギーをとなるアデノシン三リン酸 (ATP) の添加によりゲルが収縮することを確認した (図 5)。以上、微粒子を作用点とするマイクロ駆動システムの可能性を示した。

今後は、(1)-②に示した微粒子配列法を用いて、精密に粒子間隔を制御したゲルを作製し、運動機能の発現の可能性について検討を行っていく。

以上のリオトロピック液晶系の検討結果に関しては、2002 MRS Fall Meeting において発表した後、MRS Proceedings に論文が掲載された。又、アゾポリマへのアクチン、ミオシンの固定化法に関して検討した結果をオープンアクセス誌 (InTech 社) に発表した。

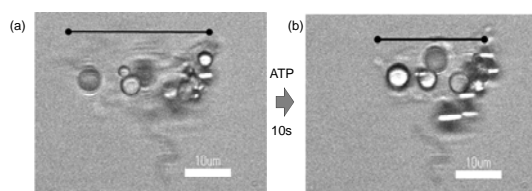


図 5. ゲル化した星形コロイド粒子と ATP 添加による収縮の様子を示した光学顕微鏡像。(a)ATP 添加前、(b)ATP 添加後 10 秒経過後。

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 5 件)

- ① Taiji Ikawa, Masahito Shiozawa, Makoto Mouri, Mamiko Narita, Osamu Watanabe, A Sarcomere-Mimetic Gel: Gelation of Astral-Shaped Actin Filaments with Their Plus End Connected on Photopolymer Beads by Myosin Filaments, MRS Online Proceedings Library, 査読有、1498 巻、2013、1498-q03-04、DOI:10.1557/opl.2013.339
- ② 古川智也、柴田英徳、多和田昌弘、井川泰爾、成田麻美子、毛利誠、渡辺修、光応答材料を用いた微粒子の三次元構造の制御、電子情報通信学会誌研究報告 信学技報、査読無、111 巻、2012、41-44、

<http://www.ieice.org/ken/paper/20120120DOMz/>

- ③ 古川智也、柴田英徳、三輪洋平、多和田昌弘、井川泰爾、成田麻美子、毛利誠、渡辺修、光ピンセットを用いた光応答性アゾポリマー上への微粒子の選択的固定と配列、電子情報通信学会技術研究報告、査読無、110 巻、2011、21-25、<http://www.ieice.org/ken/paper/20110119S0dd/>
- ④ Roy Beck, Joanna Deek, Myung Chul Choi, Taiji Ikawa, Osamu Watanabe, Erwin Frey, Philip Pincus, Cyrus R. Safinya, Unconventional Salt Trend from Soft to Stiff in Single Neurofilament Biopolymers, Langmuir, 査読有、26 巻、2010、18595-18599、DOI: 10.1021/la103655x
- ⑤ Taiji Ikawa, Yuji Kato, Takeshi Yamada, Masahito Shiozawa, Mamiko Narita, Makoto Mouri, Fumihiko Hoshino, Osamu Watanabe, Masahiro Tawata, Hiroshi Shimoyama, Virus-Templated Photoimprint on the Surface of an Azobenzene-Containing Polymer, Langmuir, 査読有、26 巻、2010、12673-12679、DOI: 10.1021/la101229p

[学会発表] (計 10 件)

- ① 井川泰爾、光応答性材料を用いた微粒子の三次元構造の制御、第 25 回ポリマー光回路研究会、2013 年 3 月 8 日、機械振興会館
- ② Taiji Ikawa, Masahito Shiozawa, Makoto Mouri, Mamiko Narita, Osamu Watanabe, A Sarcomere-Mimetic Gel: Gelation of Astral-Shaped Actin Filaments with Their Plus End Connected on Photopolymer Beads by Myosin Filaments, 2012 MRS Fall Meetings, 2012 年 11 月 28 日、Boston (USA)
- ③ Taiji Ikawa, Tomoya Furukawa, Hidenori Shibata, Mamiko Narita, Makoto Mouri, Osamu Watanabe, Masahiro Tawata, 3-Dimensional structural Control of silica microparticles using photoresponsive materials, 2012 MRS Fall Meetings, 2012 年 11 月 26 日、Boston (USA)
- ④ 古川智也、柴田英徳、多和田昌弘、井川泰爾、成田麻美子、毛利誠、渡辺修、光応答材料を用いた微粒子の三次元構造体の作製、第 59 回応用物理学関係連合講演会、2012 年 3 月 17 日、早稲田大学
- ⑤ 古川智也、柴田英徳、三輪洋平、多和田昌弘、井川泰爾、成田麻美子、毛利誠、渡辺修、光応答材料を用いた微粒子の三次元

構造の制御、電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会 2012 年 1 月 20 日名古屋大学

- ⑥ 柴田英徳、古川智也、中田和弥、多和田昌弘、成田麻美子、井川泰爾、渡辺修、耐熱・耐溶剤性を有する光応答性有機無機ハイブリッド平成 23 年度電気関係学会東海支部連合大会 2011 年 9 月 27 日三重大学
- ⑦ 古川智也、柴田英徳、多和田昌弘、井川泰爾、成田麻美子、毛利誠、渡辺修、アゾポリマーの光表面変形を利用したリポソーム配列構造体の作製、2011 年電子情報通信学会ソサイエティ大会、2011 年 9 月 14 日、北海道大学
- ⑧ 柴田英徳、古川智也、中田和弥、多和田昌弘、成田麻美子、井川泰爾、渡辺修、アゾ色素含有有機-無機ハイブリッドの光応答特性、第 58 回応用物理関係連合講演会、2011 年 3 月 24 日、神奈川工科大学
- ⑨ 古川智也、柴田英徳、多和田昌弘、井川泰爾、毛利誠、成田麻美子、渡辺修、アゾポリマーの光表面変形を利用したリポソームの配列構造体の作製、第 58 回応用物理関係連合講演会、2011 年 3 月 24 日、神奈川工科大学
- ⑩ 古川智也、柴田英徳、多和田昌弘、井川泰爾、成田麻美子、毛利誠、渡辺修、光ピンセットを用いた光応答性アゾポリマー上への微粒子の選択的固定と配列、電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会、2011 年 1 月 19 日、愛知工業大学

[図書] (計 1 件)

- ① Taiji Ikawa, InTech Europe, Atomic Force Microscopy Investigation into Bioroly - From Cell to Protein, Chapter 5, AFM Imaging of Biological Supramolecules by a Molecular Imprinting-Based Immobilization Process on a Photopolymer、2012、99-122、DOI: 10.5772/36290

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井川 泰爾 (IKAWA TAIJI)
株式会社豊田中央研究所
材料プロセス研究部 有機材料プロセス研究室・主任研究員
研究者番号：20394786

(2) 研究分担者

(なし)

(3) 連携研究者

渡邊(渡辺) 修 (WATANABE OSAMU)
株式会社豊田中央研究所
総合企画室・主監
研究者番号：20374085

毛利 誠 (MOURI MAKOTO)
株式会社豊田中央研究所
材料プロセス研究部 有機材料プロセス研究部・主任研究員
研究者番号：90394775

成田 麻美子 (NARITA MAMIKO)
株式会社豊田中央研究所
材料プロセス研究部 有機材料プロセス研究部・研究員
研究者番号：00463703