

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：54601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560934

研究課題名(和文) 金ナノロッドの光熱変換を高感度機能素子とする生体高分子膜の調製と透過特性の制御

研究課題名(英文) Preparation of biocompatible polymer membrane containing gold nanorods as a highly sensitive heating device and its permeation control using photothermal effect

研究代表者

直江 一光 (Naoe, Kazumitsu)

奈良工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：00259912

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、熱応答性を有する高分子膜を調製し、さらに近赤外光を特異的に吸収する金ナノロッドを導入することによって、近赤外光照射による金ナノロッドの光熱変換機能を利用した膜透過性の制御システムを構築した。透過液としてアルコールを使用して近赤外レーザー光を照射する膜透過実験を行ったところ、照射による膜透過のスイッチ制御に成功し、光による透過特性の自由な制御を可能にする膜分離プロセスの構築の基礎となる重要な知見を得た。

研究成果の概要(英文)：The thermally responsive membrane was prepared using positive thermosensitive polymer and introduced gold nanorods having absorption properties for near-infrared light in the membrane. The solvent permeation behavior of the membrane with irradiating near-infrared laser was investigated. The permeation control with switching near-infrared light was successfully achieved using photothermal effect of the gold nanorods.

研究分野：工学

キーワード：膜分離 金ナノロッド 光熱変換 熱応答性 透過制御

1. 研究開始当初の背景

環境（刺激）に対し瞬時に応答する環境応答型ポリマーは、ドラッグデリバリーシステム(DDS)やセンサーなど様々な分野における応用が期待されている。中でも熱に応答するポリマーは、その可逆的な応答性から注目され、これまで様々なポリマー系が開発されている。

一方、金属をナノサイズ（1 nm = 10⁻⁹ m）まで微小化すると、そのサイズ効果によりバルク状態では見られない特異な性質を示すことから、電子記録媒体や触媒、色剤やコーティング剤など様々な分野における応用が期待されている。特に金や銀では、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)が起こり、可視光から近赤外光領域の波長において特異的な吸収を示す。

棒状の金ナノ粒子である金ナノロッドは、短軸方向の電子振動に由来する吸収と長軸方向に由来する吸収により近赤外領域(700 ~ 1200 nm)の光吸収を示す。さらに吸収した光エネルギーを効率良く熱に変換する効果（光熱変換効果）も有することから新しい診断やガン治療を実現するナノ材料として期待されている。特にこの波長領域は「Water window(水の窓)」と呼ばれ、水があまり光を吸収しないため、組織透過性が高く、診断イメージングや治療に最も適した波長領域とされている。

そこで、金ナノロッドを担持した熱応答性ポリマーを調製し、そのポリマーにより作製した膜に近赤外光を照射すれば、金ナノロッドは瞬時に光熱変換により温度上昇し、それに伴ってポリマー構造が変化することによって膜の透過特性を瞬間的に変化させることができると考えられる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、熱応答性を有する高分子膜を調製し、さらに近赤外光を特異的に吸収する金ナノロッドを導入することによって、近赤外光照射による金ナノロッドの光熱変換機能を利用した膜透過性の制御システムを構築することである。

3. 研究の方法

本研究の目的を達成するために実施した各年度における研究方法を次に示す。

(1) 平成 24 年度

- 近赤外光吸収に適した金ナノ粒子の調製条件の探索
- 熱応答性ポリマー膜の調製
- 近赤外レーザー照射機能付き膜透過性測定システムの作製

(2) 平成 25 年度

- 熱応答性ポリマー膜の調製条件の探索とその透過特性
- 金ナノ粒子固定化熱応答性ポリマー膜の

調製

(3) 平成 26 年度

- 金ナノ粒子固定化膜の調製条件の最適化
- 金ナノ粒子固定化熱応答性ポリマー膜の透過特性評価

4. 研究成果

平成 24 年度：

(1) 近赤外光吸収に適した金ナノ粒子の調製条件の探索

分子集合体を反応場として利用し、近赤外光吸収に適した金ナノ粒子の調製条件の探索を行なった。操作因子として安定化剤条件、分子集合系条件に着目し、種々検討を行ったところ、予め生成した金ナノ粒子を分子集合系に可溶化・抽出を行なうことにより、近赤外領域に特異的な吸収を有する金ナノ粒子集合体の調製に成功した(図 1)。さらにそのサイズ・形状を調べたところ、chain-like なナノ粒子集合体を形成していることが明らかとなった。また、金ナノ粒子集合体は微水分散系を安定化する働きがあることが明らかとなった。

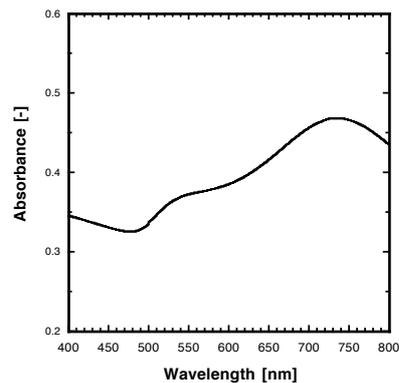


図 1. 回収金ナノ粒子の UV-Vis スペクトル

(2) 熱応答性ポリマー膜の調製

調製金ナノ粒子集合体を固定化した熱応答性ポリマー膜を調製するために、その基礎となる熱応答性ポリマー膜の調製条件について検討を行った。UCST(上限臨界共溶温度)型の挙動を示すポリマー系をモデルとして用い、種々の条件検討を行ったところ、製膜に適した調製条件を見出すことができた。

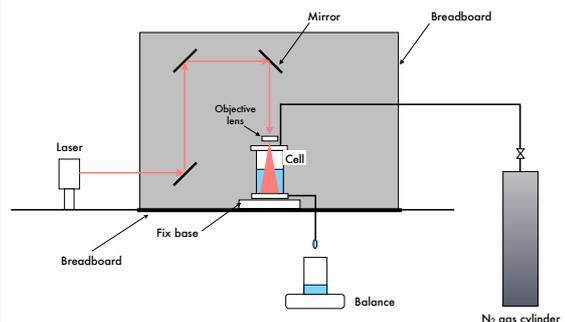


図 2. レーザー照射膜透過性測定システム

(3) 近赤外レーザー照射機能付き膜透過性測定システムの作製

固体赤外レーザー照射装置を導入した限外ろ過セルを作製し、膜に直接レーザー光を照射できる膜透過性測定システムを製作した。図2にその全体図を示す。

平成25年度：

(1) 熱応答性ポリマー膜の調製条件の探索とその透過特性

前年度に得られた熱応答性ポリマーの調製条件を用いてレーザー照射膜透過性測定装置に適したポリマー自立膜を製膜し、その透過特性について実験的に検討した。モデルとして水の透過挙動を調べたところ、目的とする透過速度が得られず、さらにポリマー条件等の検討を行ったが、自立膜による透過は困難であった。そこで、支持膜上に熱応答性ポリマーを積層することによるポリマー積層膜を調製し、検討を行ったところ、ポリマー積層条件によって透過挙動の制御が可能であることが明らかとなり、目的とする透過速度を与える熱応答性ポリマー膜の調製に成功した(図3)。また、伝導伝熱によってポリマー膜温度を変化させて透過実験を行い、熱による透過速度の制御に成功した(図4)。本結果は熱応答による透過制御を目的とした本研究に取って極めて重要な成果である。

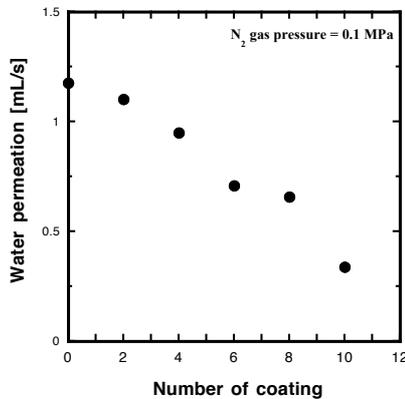


図3. ポリマー積層が水透過速度に及ぼす影響

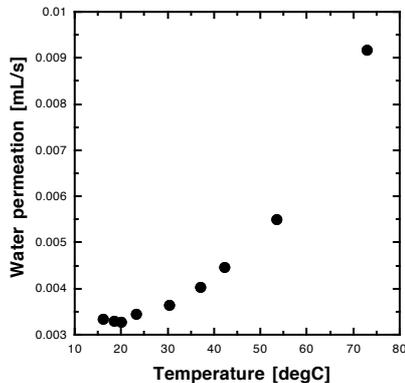


図4. 各温度における水透過速度

(2) 金ナノ粒子固定化温度応答性ポリマー膜の調製

前年度に得られた近赤外領域に特異的な吸収を有する金ナノ粒子を熱応答性ポリマー膜に塗布することにより、金ナノ粒子固定化温度応答性ポリマー膜の調製に成功した。

平成26年度：

(1) 金ナノ粒子固定化膜の調製条件の最適化

前年度に得られた金ナノ粒子固定化膜の調製条件の最適化を行った。まず、近赤外波長領域に吸収を有する金ナノ粒子の調製条件についてさらなる検討を行った。Seed法による調製時に銀イオンを添加することにより、様々な吸収特性を有する金ナノ粒子の調製が可能となり、近赤外波長領域の最大吸収波長を自在に制御することに成功した(図5)。得られた金ナノ粒子を電子顕微鏡で観察したところ、ロッド状の金ナノ粒子であった。また、近赤外波長レーザーを照射することにより光熱変換を確認した。得られた金ナノ粒子を熱応答性ポリマー膜へ固定化し、近赤外レーザーを照射したところ、膜温度は上昇し、光熱変換が可能なポリマー膜の調製に成功したことを確認した。

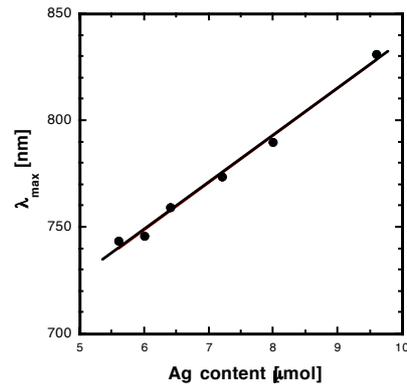


図5. 金ナノ粒子の最大吸収波長に対するAg添加の影響

(2) 金ナノ粒子固定化熱応答性ポリマー膜の透過特性評価

そこで、前々年度に構築した近赤外レーザー照射機能付き膜透過性測定システムを用いて、金ナノ粒子固定化熱応答性ポリマー膜の透過特性評価を行った。透過液としてアルコールを使用してレーザー光照射膜透過実験を行ったところ、照射により透過速度が上昇することを確認した。さらに、照射及び無照射を繰り返すことにより、光照射による膜透過のスイッチ制御に成功した(図6)。

このように本研究では、近赤外波長領域に吸収を有する金ナノ粒子を調製し、それらを固定した熱応答性ポリマー膜を作製して、光による透過特性の自由な制御を可能にする膜分離プロセスの構築の基礎となる重要な知見を得た。

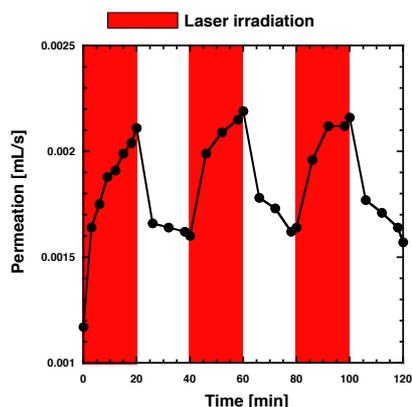


図 6. レーザー光照射による透過速度変化

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 1 件)

- ① Yamanaka, K., Nishino, S., Naoe, K., and Imai, M., Preparation of highly uniform Pickering emulsions by mercaptocarboxylated gold nanoparticles, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 査読有, **436**, (2013), 18-25.
DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.06.001

[学会発表] (計 9 件)

- ① 齋藤聖, 的場立旺, 直江一光, 光熱変換による透過制御を目指した熱応答性ポリマー膜の調製, 第 17 回化学工学会学生発表会徳島大会, J10, 2015 年 3 月 7 日講演, 「徳島大学(徳島県徳島市)」
- ② 直江一光, 齋藤聖, 的場立旺, 今井正直, UCST 熱応答性ポリマー膜の水透過挙動, 第 24 回日本 MRS 年次大会, I-P11-001, 2014 年 12 月 11 日講演, 「横浜情報文化センター(神奈川県横浜市)」
- ③ Naoe, K., Saito, A., Matoba, R., and Imai, M., Preparation of positive thermosensitive polymer membrane and its water permeation behavior, *10th International Conference on Separation Science and Technology*, EP-22, 2014 年 10 月 31 日講演, 「奈良県新公会堂(奈良県奈良市)」
- ④ Naoe, K., Imada, T., Yamanaka, K., Imai, M., Preparation of Pickering emulsion with gold nanoparticles and its application to lipase reaction, *10th European Symposium on Biochemical Engineering Sciences and the 6th International Forum on Industrial Bioprocesses*, P-K28, 2014 年 9 月 9 日講演, 「Lille (フランス共和国)」
- ⑤ 直江一光, 的場立旺, 河田晋治, 西野悟, 水溶性金ナノ粒子の調製とその凝集挙動, 第 23 回日本 MRS 年次大会, T-P10-035, 2013 年 12 月 10 日講演, 「横浜情報文化センター(神奈川県横浜市)」

- ⑥ Yamanaka, K., Nishino, S., Naoe, K., and Imai, M., Monodisperse Pickering emulsions using Au nanoparticles for bioencapsulation, *XXI International Conference on Bioencapsulation*, P-71, 2013 年 8 月 28 日講演, 「Berlin (ドイツ連邦共和国)」
- ⑦ 山中幸一郎, 西野悟, 直江一光, 今井正直, Au ナノ粒子を用いた Pickering エマルションの調製条件, 化学工学会第 78 回年会, F206, 2013 年 3 月 18 日講演, 「大阪大学(大阪府豊中市)」
- ⑧ Yamanaka, K., Naoe, K., and Imai, M., Preparation of Pickering emulsions by water-soluble gold nanoparticles, *20th International Congress of Chemical and Process Engineering*, P3.114, 2012 年 8 月 27 日講演, 「Prague (チェコ共和国)」
- ⑨ Naoe, K., Tanaka, R., Kawada, S., Nishino, S., and Pileni, M. P., Au nanoparticles: How to control aggregation and to use it for enzymatic reaction, *14th International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference*, S2A31, 2012 年 5 月 15 日講演, 「仙台国際会議場(宮城県仙台市)」

[その他]

ホームページ等

<http://chemhp.chem.nara-k.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

直江一光 (NAOE KAZUMITSU)

奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・教授

研究者番号: 00259912

(2) 研究分担者

今井正直 (IMAI MASANAO)

日本大学・生物資源科学部・教授

研究者番号: 80193655

(3) 連携研究者

玉木隆幸 (TAMAKI TAKAYUKI)

奈良工業高等専門学校・電子制御工学科・准教授

研究者番号: 80455154