

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：13601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655206

研究課題名(和文)環境応答型非等方性ゲル微粒子の創製

研究課題名(英文)Preparation of Anisotropic Hydrogel Particles

研究代表者

鈴木 大介 (SUZUKI, Daisuke)

信州大学・繊維学部・准教授

研究者番号：90547019

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：水中膨潤したマイクロゲル微粒子が非等方的な性質を示す新規材料の創製を試みた。ゲル微粒子は外部刺激にตอบสนองし、その化学・物理的性質を自在に変化させることが出来るため、非等方性ゲル微粒子の水中での挙動を外部刺激によって制御する実験を行った。エマルション法によって得た非等方性ゲル微粒子は、特定の条件において、鎖状の凝集体形成を示した。そして、異種ゲル微粒子混合系の実験結果と比較し、非等方ゲル微粒子の構造の妥当性について検討した。

研究成果の概要(英文)：We report on the preparation of anisotropic hydrogel particles. The hydrogel particles were prepared by aqueous free radical precipitation polymerization using acrylamide-derivatives and crosslinkers. Using the hydrogel particles, anisotropic hydrogel particles were prepared at air/water, oil/water, or solid/water interfaces. We revealed that the obtained hydrogel particles were assembled into chains under the certain conditions. To confirm that the phenomenon is due to the structure of the hydrogel particles, cationic and anionic microgels were mixed in aqueous solution. The oppositely charged hydrogel particles also showed particle-chains. We tried to prepare several types of anisotropic hydrogel particles at the interfaces.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学 高分子・繊維材料

キーワード：高分子微粒子 非等方性 ゲル 刺激応答性 異種ゲル微粒子混合 凝集体

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 水中で膨潤し、サブミクロンサイズの単分散ゲル微粒子に関する研究が盛んに繰り広げられてきた。多くのヒドロゲル微粒子は、温度等の外部刺激に応答し、体積等を変化させることが出来る。そのため、表示材料、センサー等への応用に期待がもたれている素材である。

(2) 微粒子生成重合では、一般的に等方的な性質を持つヒドロゲル微粒子が得られる。等方的だからこそ、高い分散安定性などの優れた性質を持つのだが、形態を高度の制御したヒドロゲル微粒子に関する報告はほとんどない。

## 2. 研究の目的

水中で膨潤し、高い分散安定性を有するヒドロゲル微粒子に非等方構造を導入し、ヒドロゲル微粒子が有する環境応答性を活用する事で、ヒドロゲル微粒子の凝集構造の制御を試みる。

## 3. 研究の方法

(1) 単分散環境応答型ヒドロゲル微粒子の合成・評価

*N*-isopropylacrylamide(NIPAm)をはじめとするアクリルアミド誘導体、アクリル酸をはじめとする電解質モノマー、架橋剤を溶媒中に溶解し、沈殿重合法により元になるヒドロゲル微粒子を合成した。ゲル微粒子の粒子径の調節は、界面活性剤や電解質の添加により行った。遠心分離と透析を用い、未反応物質等を除去し、精製を行った。

ヒドロゲル微粒子の流体力学的直径を動的光散乱法により、電気泳動易動度をレーザードップラー速度法により求めた。光学顕微鏡により、膨潤ゲル微粒子の観察を行った。

(2) ヒドロゲル微粒子への非等方構造の導入

ヒドロゲル微粒子への非等方構造の導入は、各種界面を活用する事で試みた。(a) ピッカリングエマルション界面の活用：ヒドロゲル微粒子の濃度を調節した微粒子水分散液と、ヘキサデカン等を混合し、ピッカリングエマルションを形成した。ピッカリングエマルションの存在下において、ゲル微粒子のカルボキシル基と、アミノ基を有する機能性物質との反応を行い、ゲル微粒子の限定部位に機能物質団の導入を試みた。水層の精製後、ピッカリングエマルションを破壊し、目的の粒子を得た。(b) 固体基板上の活用：カチオン化処理を施したガラス基板上にヒドロゲル微粒子を自己集積させた。その後、金のスパッタリングを基板上に施した。超音波処理等により、基板上からヒドロゲル微粒子を水中へと再分散し、目的の粒子を得た。(c) 気液界面における非等方化：気液界面に固定したヒドロゲル微粒子に対し、異符号を有するヒドロゲル微粒子を吸着させ、目的の粒子を得た。

(3) 凝集実験

上記(2)で得たヒドロゲル微粒子を用い、水中において微粒子の凝集実験を試みた。溶液の温度・pH・塩濃度などを変化させ、ヒドロゲル微粒子の会合状態を検討した。また、異符号電荷ヒドロゲル微粒子の気液界面における凝集実験を行った。沈殿重合法によって得た正電荷・負電荷を有するヒドロゲル微粒子を混合し、同様に温度・pH・塩濃度等を変化させ、気液界面上におけるヒドロゲル微粒子の会合挙動を追跡した。

## 4. 研究成果

(1) 沈殿重合法による各種ヒドロゲル微粒子の合成・評価

NIPAmをモノマーとし、単分散性の高いヒドロゲル微粒子を沈殿重合法によって合成することが出来た。この際、重合温度を適切

に設定する事が重要であった。温度をより低温(~40 度)から重合を開始させ、次第に温度を上昇させることにより、沈殿重合における核の形成量を抑制し、そして重合を加速度的に進行させることにより、ゲル微粒子の粒径増大を行う事が可能であった。図1は、その典型的なゲル微粒子の光学顕微鏡観察像を示す。

続いて、pNIPAm からなるゲル微粒子の界面電気現象の検討を行った。一般に、水中で膨潤するゲル微粒子の界面は不明確であり、明確な界面を有する固体微粒子の界面電気現象とは異なり、より複雑な現象を示すと考えられてきた。本研究の達成のために、環境に応答した pNIPAm ゲル微粒子の界面導電現象をさらに調査した。pNIPAm ゲル微粒子の体積相転移温度が 33 度であるのに対し、電気泳動易動度(EPM)は 33 度を超えたあたりより、その絶対値は大きくなり、表面負電荷の影響が強くなることが分かった。小角 X 線散乱法の検討結果からは、33 度より高温においても、高分子網目が潰れきっていないことが確かめられたことから、収縮しきっていない高分子鎖が影響していると考えられる。以上の結果より、温度上昇に伴うゲル微粒子間の相互作用の変化は、相転移温度付近よりもやや高温側において生じる可能性が示唆された。

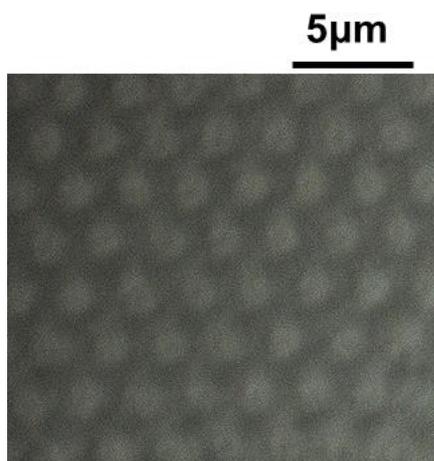


図1 単分散pNIPAmゲル微粒子の光学顕微鏡観察

## (2) ピッカリングエマルション界面における非等方化

(1)で作製したヒドロゲル微粒子を用いてピッカリングエマルションを形成する事が可能であった。特にヘキサデカンを用いた場合、安定なピッカリングエマルションを得た。このヒドロゲル微粒子によって安定化されたピッカリングエマルションを用い、エチレンジアミンとの反応により、アミノ基の偏在導入を試みた。得られたヒドロゲル微粒子は、温度・pH 応答性を有することが期待されるため、微粒子の流体力学的直径を動的光散乱法により評価した。pH3 においては改質処理を行っていないヒドロゲル微粒子が、その流体力学的直径が減少し、その後、安定に分散したのに対し、アミノ基を偏在導入したゲル微粒子では、pNIPAm の LCST 以上の温度下において、粒子同士の凝集による見かけの流体力学的直径の増加が見られた。ヒドロゲル微粒子中のカルボキシル基がほぼ解離した状態にある pH 条件下では、上述した温度変化に伴う凝集挙動は確認されなかった。この他に、親疎水性を併せ持つ非等方化ゲル微粒子を合成するために、疎水化合物の局在化も同様に行った。更に、ヒドロゲル微粒子の凝集形態を明らかにするために、光学顕微鏡観察を行った。pNIPAm の LCST 付近まで昇温させると、粒子の収縮が確認され、一部のゲル微粒子同士が次第に鎖状に集まっていく様子が観察された。以上のピッカリングエマルションの手法は、ヒドロゲル微粒子のサイズによらず適用する事は出来たが、サイズが小さい場合は、光学顕微鏡による観察は難しかった。以上の事から、目的のゲル微粒子が一部得られている結果が得られたが、光学顕微鏡で観察した多くのゲル微粒子は特徴的な凝集挙動は示さなかった。この事より、本手法には改良の余地が多く残されており、続く検討によって、一つずつ課題を克服することが重要であると考えられる。

### (3) 固体基板上における非等方化

ポリスチレン微粒子などの固体微粒子とは異なり、水膨潤ゲル微粒子の界面は不明確であり、また、容易に変形されるため、界面におけるゲル微粒子の挙動は複雑であると考えられる。そこで、より強固な固定化が期待できる固体基板上に、(1)で合成したゲル微粒子を吸着させ、その場における非等方化を試みた。カチオン処理したガラス基板上に、アニオン性の水膨潤ゲル微粒子分散液を塗布する事によって、固体基板上にゲル微粒子が固定化された膜を形成した。この微粒子膜の上に、金のスパッタリングを施し、金を偏在固定したゲル微粒子を得た。その後、複合ゲル微粒子を水中に再分散するために、超音波処理を施したが、固体基板上への強固なゲル微粒子の吸着により、最終的な収量が極めて低くなってしまった。ガラスを HF 処理して溶解し、再分散を試みたが、分散安定性が低く、ゲル微粒子の多くが凝集してしまった。本手法による非等方化は、得られる構造が分かりやすいというメリットがあるが、水膨潤ゲル微粒子が固体基板上で変形し、多点で吸着してしまうため、再分散が困難であることが分かった。

### (4) 気液界面における非等方化

気液界面を活用したヒドロゲル微粒子の非等方化を試みた。まず、(1)で得た水膨潤ゲル微粒子を気液界面に吸着させた。ヒドロゲル微粒子の吸着は数分以内に完了し、光学顕微鏡によって観察可能であった。このゲル微粒子膜に対し、異符号(カチオン性)のヒドロゲル微粒子を添加した所、ゲル微粒子間の凝集が進行してしまい、非等方化を有意に観察することは困難であった。

### (5) ヒドロゲル微粒子の凝集挙動の検討

一連の非等方化の検討を受け、半球ごとに相反する電荷が偏在する場合、どのようにゲ

ル微粒子が集積化されるかを明らかにするために、アニオン性のゲル微粒子とカチオン性のゲル微粒子の混合系の検討を行った。動的光散乱法・光学顕微鏡・EPM の測定結果より、正・負電荷を有する光学顕微鏡観察可能なマイクロメートルサイズの単分散性が高い2種類のヒドロゲル微粒子が得られたことが分かった。ゲル微粒子濃度が高く、かつ静電的引力が強い場合には、粗大な凝集体が形成された。このため、ゲル微粒子濃度を低くし(例えば 0.0025 wt.%程度)、そして電解質の濃度を調整し(例えば NaCl 0.3 mM)、混合を試みたところ、気液界面に平均鎖長 5.6  $\mu\text{m}$ , 10.8  $\mu\text{m}$  の直線状と分岐状の鎖状構造体が観察された(図 2)。どのようにゲル微粒子同士が凝集するのかを解明するために、正電荷と負電荷のゲル微粒子分散液を混合後、混合液をポリスチレン基板上に滴下し、その液滴を光学顕微鏡により観察した。図 3 に示すように、ヒドロゲル微粒子はブラウン運動をしながら気液界面を移動し、僅かな時間の間に凝集していることが分かる(図 3(b)(c)を参照)。よって、気液界面上で観察された鎖状構造体(図 2)の形成は、2 種類のヒドロゲル微粒子が気液界面には吸着はしているが、ブラウン運動を停止させるほど吸着していないためだと考えられる。この時、液滴内部のヒドロゲル微粒子の数は気液界面に比べて極端に少ないことが分かった。気液界面にヒドロゲル微粒子が吸着して粒子濃度が高くなり、気液界面において凝集し、鎖状構造体が形成したと考えられる。凝集のドライビングフォースは、主にヒドロゲル微粒子間の静電的引力であると考えられる。例えば、互いに凝集し、一方が正電荷、もう一方が負電荷のヒドロゲル微粒子となった場合、ダンベル状の異方性の構造が鎖状構造の成長に起因したと考えられる。本検討では、一部のヒドロゲル微粒子においてのみ鎖状構造体が形成されるにとどまり、長く、有意な鎖状構造体を形成して

いない非等方性ゲル微粒子ではあるが、2種類のゲル微粒子混合系と同様な凝集構造が形成される可能性があると考えられる。

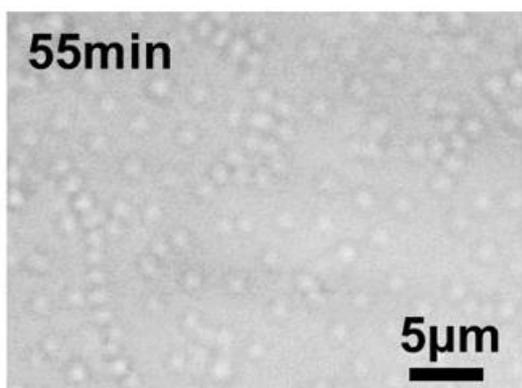


図2 正電荷・負電荷を示すゲル微粒子混合系が形成する非等方的構造体の形成

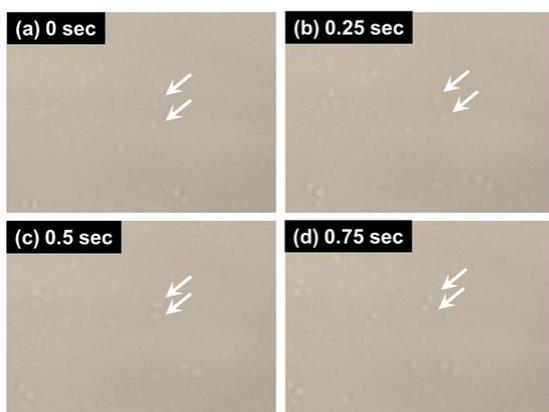


図3 気液界面における正電荷・負電荷を示すゲル微粒子の凝集挙動。画像は、(a)から順に0.25秒後を表示。矢印は注目しているゲル微粒子を指す。

## 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2件)

① Yoshitaka Umeda and Daisuke Suzuki, Control of Colloidal Interactions between Microgels with Stimulus Responsive Properties, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 51, pp3021-3026 (2013) 査読有 DOI: 10.1002/pola.26706

② Daisuke Suzuki and Koji Horigome:

Assembly of Oppositely Charged Microgels at the Air/Water Interface, *The Journal of Physical Chemistry B*, 117, pp9073-9082 (2013) 査読有 DOI:10.1021/jp4035166

[学会発表] (計4件)

①堀込幸司、鈴木大介:

気液界面を活用したゲル微粒子集積体の構築

第64回コロイドおよび界面化学討論会、名古屋工業大学、9月20日 (2013)

②呉羽拓真、青木大地、佐藤高彰、鈴木大介 高分子鎖の形態変化に伴うヒドロゲル微粒子の界面動電現象

第62回高分子討論会、金沢大学、9月13日 (2013)

③梅田佳孝、鈴木大介:

ゲル微粒子の精密な構造改質を目指した多角的評価法の検討

第62回高分子学会年次大会、京都国際会館、5月31日 (2013)

④Yoshitaka Umeda and Daisuke Suzuki: Synthesis of Multifunctional Janus Microgels at Water/Oil Interfaces *62<sup>th</sup> SPSJ Annual Meeting* (Kyoto, Japan) May 30<sup>th</sup> (2013)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木大介(SUZUKI, Daisuke)  
信州大学・繊維学部・准教授  
研究者番号: 90547019