

公益財団法人矢崎科学技術振興記念財団
奨励研究助成 成果報告書

公益財団法人矢崎科学技術振興記念財団
理事長 殿

研究助成期間終了にあたり、下記の通り成果を報告します。

2026 年 8 月 23 日

氏名 湊 遥香

所属 岡山大学学術研究院環境生命自然科学学域

職位 研究助教(特任)

1. 申請研究の題目

外部環境を認識する複層化ハイドロゲル微粒子の合成

2. 研究の目的

ハイドロゲル微粒子は、多量の水を含む柔らかな高分子微粒子であり、温度や pH など周囲の環境変化に応じて物理化学的性質を可逆的に変化させることができる。このような外部環境への応答性に加え、一つの微粒子内部に性質の異なる複数の領域を形成できれば、環境変化に応じて内部構造や機能を変化させる、より高度な機能性微粒子へ発展できると考えられる。

そこで本研究では、外部環境を認識する複層化ハイドロゲル微粒子の合成を目的とした。具体的には、ゲル微粒子内部の化学組成を制御し、その違いを利用して、別の高分子成分を狙った位置に複合化する手法の構築を目指した。これにより、一つの微粒子内部に異なる性質を持つ領域を形成し、その配置や量を制御するための基礎的な設計指針を得ることを目指した。

将来的には、このような内部構造とゲル自身の温度・pH 応答性を組み合わせることで、外部環境に応じて物質の移動、吸着、反応などを制御できる微粒子材料への展開が期待される。

3. 研究の内容

本研究では、まず温度応答性を示すポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) (pNIPAm) を主成分とし、架橋剤を加えたハイドロゲル微粒子を水系沈殿重合により合成した。水系沈殿重合は、水中で高分子鎖を形成させ、それらが析出・集合しながら微粒子へと成長する合成法であり、比較的サイズの揃ったゲル微粒子を得ることができる。

この際、ゲル微粒子内部に化学組成の異なる領域を形成するため、カルボキシ基を有するメタクリル酸(MAc) およびフマル酸(FAc) を NIPAm と共重合した。高分子を複数の原料から合成する共重合では、それぞれの原料が高分子鎖へ取り込まれる速さが必ずしも同じではない。図 1 に示すように、MAc は NIPAm と比較して反応性が高く重合初期から高分子鎖へ取り込まれやすいのに対し、FAc は相対的に取り込まれにくく、重合後期に多く取り込まれる。この反応性の違いを利用することで、MAc を粒子内部側に、FAc を粒子表面側に比較的多く配置し、一つの微粒子内部に化学組成の分布を形成することができる。

本研究では、さらに、疎水性高分子であるポリスチレン(PS)が、ゲル微粒子内部の荷電基が多く存在する領域を避けて形成される性質を利用した。すなわち、あらかじめゲル内部に荷電基の分布を形成

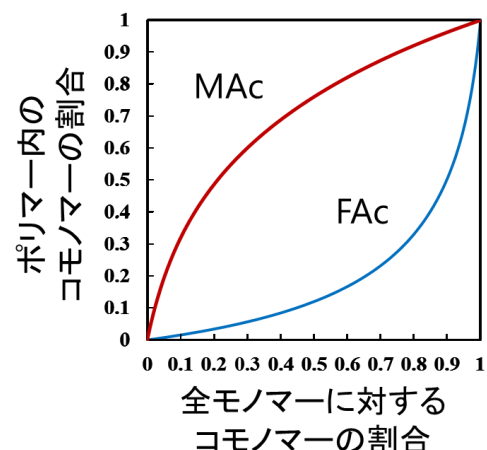


図1: NIPAm /コモノマー共重合曲線

しておき、その分布を利用して PS が形成される領域を制限することで、PS を層状に配置した複層化ゲル微粒子の形成を目指した。特に、粒子内部側に多く導入される MAc の仕込量を段階的に変化させ、荷電基量の異なる一連のゲル微粒子を合成した。

次に、得られたゲル微粒子を種粒子としてスチレンのシード乳化重合を行い、ゲル微粒子内部に PS を形成した。MAc の仕込量を変化させる一方、PS 形成時の条件を一定とすることで、ゲル内部の荷電基量が PS の形成位置に及ぼす影響を比較した。

得られた複層化ゲル微粒子は、走査型電子顕微鏡 (SEM) により粒子形状を評価するとともに、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて内部構造を観察した。PS を選択的に染色した後、超薄切片を作製することで、粒子中心部から周縁部にかけての PS の分布を評価した。さらに、NIPAm と MAc の反応性の違いから予測される MAc の分布と TEM 観察結果を比較し、ゲル内部の化学組成と PS の形成領域との関係を検討した。

4. 研究の成果と結論、今後の課題

MAc の仕込量を変化させたゲル微粒子に PS を形成し、TEM により内部構造を観察した結果、ゲル内部の荷電基量に応じて PS の形成領域が大きく変化することが分かった。MAc を導入していない場合には、PS は粒子周縁部だけでなく中心部にも形成された。これに対し、MAc の仕込量を増加させると、粒子中心部における PS の形成が顕著に抑制され、PS が特定の領域に偏って形成されるようになった。また、比較的少量の MAc を導入した場合にも、中心部に形成される PS の密度が低下する傾向が確認された。

これらの結果は、PS が荷電基を多く含む領域を避けて形成される性質を利用することで、ゲル微粒子内部の荷電基分布を鋳型として、PS の形成位置や層の広がりや厚さを制御できることを示している。すなわち、第一段階の水系沈殿重合でゲル内部の化学組成を設計し、第二段階のシード乳化重合でその組成分布に応じて PS を形成させることで、一つの微粒子内部に性質の異なる領域を配置する複層化が可能であることを示した。

さらに、NIPAm と MAc の反応性の違いに基づく解析から、MAc は重合初期に比較的多く高分子鎖へ取り込まれることが示され (図 1)、TEM で観察された PS 分布の変化と対応した。したがって、単に PS 形成条件を調節するのではなく、最初に合成するゲル微粒子の内部組成を設計することが、その後に形成される層構造を決める重要な因子であることが明らかとなった。

以上より、本研究では、ゲル微粒子内部の荷電基分布と PS の形成挙動を組み合わせることで、複層化ハイドロゲル微粒子を構築するための基礎的な設計指針を得た。

今後は、MAc および FAc の量や分布をさらに精密に制御し、PS が形成される層の位置、厚さ、数を制御することが課題である。また、温度や pH によってゲル微粒子が膨潤・収縮した際に、これらの複層構造がどのように変化するかを明らかにし、外部環境の変化を内部構造や機能の変化へとつなげる複層化ハイドロゲル微粒子へ発展させる。

5. 成果の価値

5-1. 学術的価値

一般に、異なる性質を持つ高分子を一つの微粒子内に配置する場合には、それぞれの成分を順次重合することで、中心と外側に異なる成分を持つコア・シェル型などの構造が形成される。一方、本研究では、最初に合成するゲル微粒子内部に化学組成の分布を形成し、その分布を利用して、後から形成する別の高分子の位置を制御するという異なる考え方を示した。

特に、PS が荷電基を多く含む領域を避ける性質に着目し、荷電基の量や分布を変化させることで、PS の形成領域を制御できることを示した点に本研究の特徴がある。この方法では、ゲル微粒子そのものを作り分けることによって、後から形成される PS 層の位置や広がりを変えることができる。

本成果は、微粒子内部の化学組成を単なる不均一性として捉えるのではなく、次の反応を空間的に制御するための情報として利用できることを示すものである。この考え方は、一つの微粒子内部に複数の異なる領域を形成する複層化微粒子の新たな設計手法につながる。

5-2. 社会的価値

複数の機能を一つの微粒子に持たせるためには、それぞれの機能を担う成分を、微粒子内部の適切な位置に配置することが重要である。例えば、外側と内側で異なる性質を持たせたり、特定の成分を粒子内部の限られた領域だけに配置したりすることができれば、一種類の材料だけでは得られない機能を持つ微粒子を設計できる。

本研究では、最初に作製するゲル微粒子の化学組成を利用することで、後から形成する高分子の位置を制御できる可能性を示した。この方法は、複雑な加工や多段階の成形を行わず、重合反応そのものを利用して微粒子内部に複数の領域を形成できる点に特徴がある。

将来的には、温度や pH に応答するゲルの性質と複層構造を組み合わせることで、外部環境に応じて物質の移動、吸着、反応などを変化させる機能性微粒子への展開が期待される。薬剤輸送、分離・吸着材料、触媒などはその応用例であり、本研究で得られた知見は、環境変化に応答して機能を切り替える微粒子材料を設計するための基盤となる。

6. 研究成果

現時点では、本助成研究に直接対応する査読付き原著論文、国際会議発表、特許、受賞、マスコミ報道はなし。

以上