

辻井敬亘

京都大学化学研究所 教授

濃厚ポリマーブラシの階層化による新規ナノシステムの創製

§1. 研究実施の概要

本研究では、「濃厚ポリマーブラシ」という新しい分子組織体を階層構造化することにより、格段に優れた機能を発現するナノシステム(新規ソフトマテリアル)の創製を目的とする。本年度は、階層化ビルディングユニットの合成基盤として、新規な重合開始基固定化手法の開発、機能性ポリマーの制御グラフト重合を達成するとともに、シリカコート酸化鉄ナノロッド(中空化にも成功)や電解紡糸ナノファイバーへの精密ポリマーグラフト化、自己組織化(ミセル形成、マイクロ相分離など)による高次構造形成のためのブロックポリマーやハイパーブランチポリマー、また、高分岐ボトルブラシなどの精密合成を達成した。さらに、得られたビルディングブロックの階層化を図り、濃厚ブラシ設計の有用性(構造設計による濃厚ブラシ効果の発現)の実証、配列構造の解明を進め、新規な機能の発現(高効率なイオン伝導など)を確認した。今後は、更なる合成・階層化基盤の拡充に加え、これらを基盤に各グループが連携し、具体的な構造・機能設計を推進する。

§2. 研究実施体制

(1) 京大グループ

- ① 研究分担グループ長: 辻井 敬亘(京都大学化学研究所、教授)
山子 茂(京都大学化学研究所、教授)

② 研究項目

階層構造化ソフトマテリアルの創製

- 1) 合成基盤の確立: 新規 LRP 法の適用とブラシ構造制御
- 2) 階層構造の創製と解析・評価: ビルディングユニットの合成と階層化、構造・物性評価

(2) 鶴岡高専グループ

①研究分担グループ長：佐藤 貴哉(鶴岡工業高等専門学校物質工学科、教授)

②研究項目

全固体型高電圧マイクロ蓄電デバイス(オンボードデバイス)の開発

- 1) イオン伝導性を有する階層化ナノシステム(固体電解質)の創製
- 2) (リチウムイオン電池、電気二重層キャパシタ)デバイス電極設計
- 3) バイポーラ型高電圧デバイスの開発
- 4) バイポーラ型積層マイクロ・デバイスの開発

(3)NIMS グループ

①研究分担グループ長：小林 尚俊(物質・材料研究機構生体材料センター、グループリーダー)

②研究項目

高感度グルコース検出バイオデバイスの開発

- 1) 糖応答性材料設計・開発・機能評価
- 2) デバイス設計、開発・応答性評価
- 3) 蛋白・細胞・動物での機能評価

§3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

(1) 階層構造化ソフトマテリアルの創製

構造制御型ビルディングブロック創成を目指した基礎的検討:新しい濃厚ポリマーブラシビルディングブロックの創製の基盤技術である、一本鎖高分子の制御合成技術の向上について、新しい触媒系の開発、制御重合できるモノマー種の拡張に絞った検討を行った。

(i) **新しい触媒系の開発:**有機触媒系重合として、可逆移動触媒重合(RTCP)法に加えて^{3,4)}、アミン触媒を用いた新しい重合制御法により、機能性ポリマーの合成ルートを確立した。この方法については、今後ポリマーブラシ合成へ適用を図る予定である。

(ii) **モノマー種の拡張:**ビニルエーテルはカチオン重合をおこなうことができるモノマーであるが、ラジカル条件下では重合できない。そこで、リビングラジカル重合とリビングカチオン重合を続けて行うことで、新しいブロック共重合体が合成できる可能性について検討した。その結果、TERP法を用いて合成したポリ(メタ)アクリル酸エステル重合末端に、ラジカル条件下で一分子のビニルエーテルを付加させた後にカチオン重合をおこなうことで、望みのブロック共重合体が得られることを明らかにした⁵⁾。さらに、(メタ)アクリル酸エステルとビニルエーテルとのラジカル共重合がTERP条件下で高度に制御できると共に、過剰のビニルエーテルを用いることで、交互共重合を制御して行えることを明らかにした。

新規ビルディングユニットの合成と階層構造化:昨年度合成ルートを確認した、粒径100nm以下のシリカ微粒子への表面グラフト重合において、さらなる重合制御と分散性向上を達成し、分散液中における配列制御(コロイド結晶形成)を実現した(図1)¹⁾。また、1次元材料ビルディングユニットとしては、シリカコート酸化鉄ナノロッドの合成と精密表面グラフト、続く酸化鉄コア除去による中空化を達成(高い分散性を維持)した。さらに、予備実験ではあるが、分散性と異方的形状を反映したリオトロピック液晶の形成が示唆された(次年度に詳細な検討を予定)。さらに、階層構造化の観点では、高密度の(ビニル型ポリマー主鎖のモノマーユニットごとに)グラフト側鎖を有するボトルブラシの合成ならびにそのゲル化(アミン触媒による効率的なラジカルカップリング法を確立)に成功するとともに、側鎖長制御により濃厚ブラシ効果としての表面極低摩擦特性を実現した(濃厚ブラシ設計の有用性を実証)。一方、ブロックポリマーのマイクロ相分離構造をイオン液体添加により容易に制御しうる可能性を確認した。電解質膜用途に新しい構造制御手法として期待される。

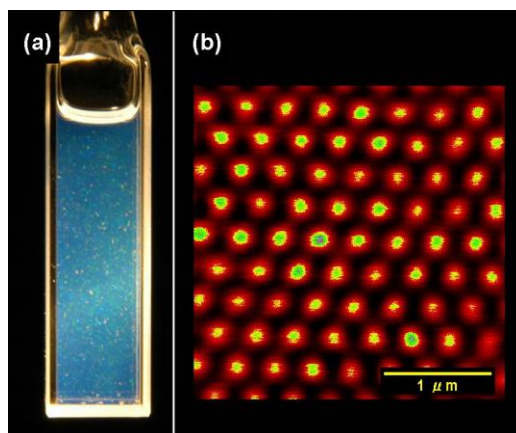


図1. コロイド結晶の外観(a)とその内部構造の共焦点レーザスキャン顕微鏡像(b)

(2)全固体型高電圧マイクロ蓄電デバイス(オンボードデバイス)の開発

(i) **マイクロ相分離構造の利用**:マイクロ相分離構造をイオンチャンネルとして利用するポリマー電解質開発のために、イオン液体モノマーを含むブロック共重合体の合成を試みた。具体的には、ATRP 法ならびに有機触媒重合法を適用して、イオン液体ポリマー (poly(DEMM-TFSI)) を 1 成分とするブロック共重合体の合成に成功した。予備実験では選択溶媒中でのミセル形成が示唆され、イオン液体との複合化による階層構造化を検討中である。

(ii) **新規構造化ブラシの検討**:分子内に重合開始基を有するモノマーを混合してリビングラジカル重合を行うことで、分岐構造を有するイオン液体ポリマーが合成できた。分岐型ポリマーは直鎖型より低いガラス転移温度を有しており、高いイオン伝導性が期待できる。また、ブラシ末端に反応性シリル基を導入し、微粒子集積構造を形成した後にブラシ間を架橋して、電解質膜強度の向上に成功した。

(iii) **電解質の薄膜化技術**:スクリーン印刷法を応用して、リチウムイオン電池の電極上に微粒子集積電解質薄膜を形成する技術を確立した。また、ディップコーティング法により微粒子が高度に配列した電解質薄膜 (1~数十 μm) の作製に成功するとともに、その配列が面心立方構造であることを実証した。

(iv) **デバイス作製**:スクリーン印刷法で得られるバイポーラ電極を利用して1パッケージ内に単電池を2層直列接続したバイポーラリチウムイオン電池を試作、評価した。試作電池は $3\text{V}\leftrightarrow 6\text{V}$ 駆動で、理論容量の 80%程度の充放電容量を示し、20 サイクルの充放電時にも 97%のクーロン効率を示した。すなわち、本プロジェクト開発の新電解質を用い、設計コンセプト通りの高電圧駆動が確認できた。

(3)高感度グルコース検出バイオデバイスの開発

(i) **高感度化のための分子設計と評価技術の構築**:ボロン酸とグルコースの反応 (局所pH 変化に起因した相転換) を利用する高分子システムをナノファイバー化することで、有効表面積の増加とバルクの運動性の増加効果によるセンシングの高感度化と高速化を達成した。図2に示すようにポリスルホン酸ナトリウムとスチレン-アクリルアミド共重合体の HFPI 混合溶液を用いて白金電極上に電界紡糸を行った後、アミノフェニルボロン酸を吸着させ、センシングパーツを合成した。グルコース量に対する電流値変化として、血中のグルコース濃度の 5 分の 1 の量まで、およそ 4 秒で測定できる高速高感度なシステムであることが判明した (特許出願済み)¹⁰⁾。今後は、以下に検討中の濃厚ブラシ構造を付与することで更なる高感度化を目指し、涙液中のグルコース濃度に対応可能なシステムの開発を目指す。

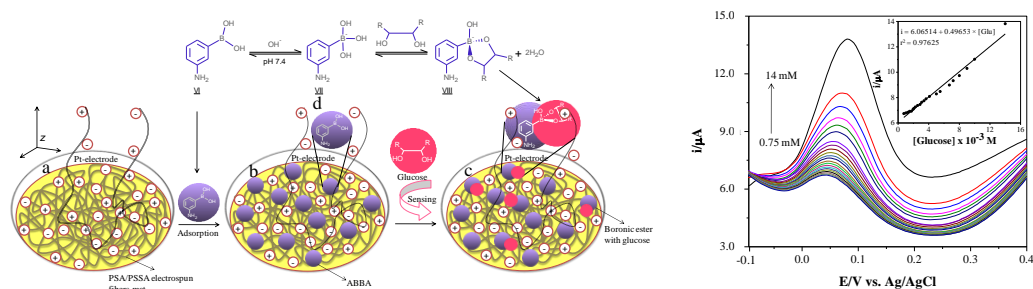


図2 センシングシステムの概念図とグルコースに対する応答挙動

(ii) コンタクトレンズ型アラートデバイスのためのナノサイズ・ビルディングユニットの開発: ナノファイバー上へのブラシ構造導入とその短繊維化の検討を行った(図3)。特に、電界紡糸ナノファイバーからの短ナノ繊維作製技術として、比重の異なる溶媒の相間を利用し、(従来法ではプロセス効率が悪い)ナノファイバーの効率的な断片化に成功した¹³⁾。電界紡糸ナノファイバーから短ナノ繊維をつくりだす技術として、広く応用が期待される(特許出願済み)。また、濃厚ブラシ構造を付与した短ナノ繊維は、それ自体に様々な応用展開が期待される。

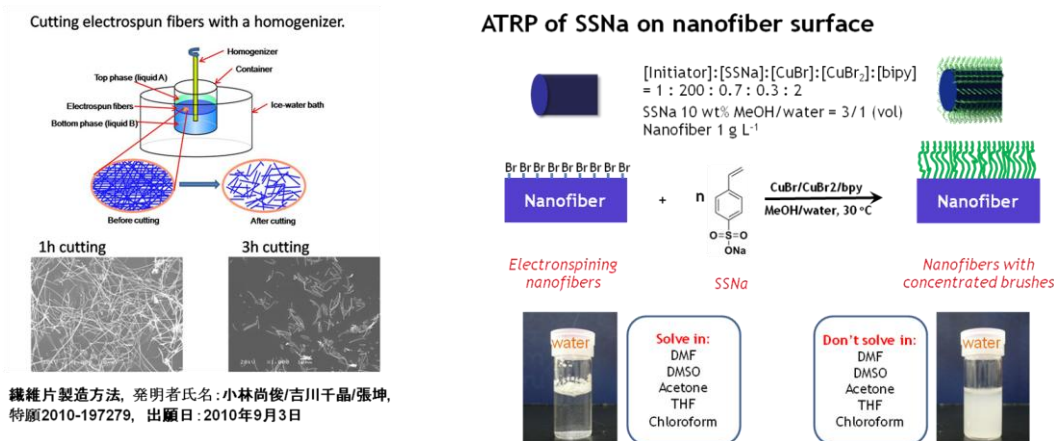


図3 電界紡糸ファイバーの短繊維化と濃厚ブラシ構造の付与

(iii) ボロン酸含有高分子の RAFT 重合: ボロン酸含有モノマー(acrylamidophenylboronic acid)の合成、ならびに、RAFT 重合による長さの揃ったボロン酸含有ポリマーの合成を行った(収率向上のため、現在、モノマー合成条件を再検討中)。

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. K. Ohno, T. Akashi, Y. Huang, Y. Tsujii, "Surface-Initiated Living Radical Polymerization from Narrowly Size-Distributed Silica Nanoparticles of

Diameters Less Than 100 nm”, *Macromolecules*, 43, 8805-8812 (2010).

2. K. Ohno, Y. Kayama, V. Ladmiral, T. Fukuda, Y. Tsujii, “A Versatile Method of Initiator Fixation for Surface-Initiated Living Radical Polymerization on Polymeric Substrates”, *Macromolecules*, 43, 5569-5574 (2010).
3. A. Goto, N. Hirai, K. Nagasawa, Y. Tsujii, T. Fukuda, H. Kaji, “Phenols and Carbon Compounds as Efficient Organic Catalysts for Reversible Chain Transfer Catalyzed Living Radical Polymerization (RTCP)”, *Macromolecules*, 43, 7971-7978 (2010).
4. A. Goto, T. Wakada, T. Fukuda, Y. Tsujii, “A Systematic Kinetic Study in Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerizations (RTCPs) with Germanium, Tin, Phosphorus, and Nitrogen Catalysts”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211, 594-600 (2010).
5. E. Mishima, T. Yamada, H. Watanabe, S. Yamago, “Precision Synthesis of Hybrid Block Copolymers by Organotellurium-Mediated Successive Living Radical and Cationic Polymerizations”, *Chem. Asian J.* 6, 445-451 (2011).
6. E. Kayahara, H. Yamada, S. Yamago, “Generation of Carbanions via Stibin-Metal and Bismuthine-Metal Exchange Reaction and Its Applications to Precision Synthesis of ω -End Functionalized Polymers”, *Chem. Eur. J.* 17, 5272-5280 (2011). (VIP [very important paper] に選出される)
7. E. Mishima, S. Yamago, “Controlled Alternating Copolymerization of (Meth)acrylates and Vinyl Ethers by Organoheteroatom-Mediated Living Radical Polymerization”, *Macromol. Rapid Commun.* 32, in press (2011).
8. E. Kayahara, N. Kondo, S. Yamago, “Substituent Effect on the Antimony Atom in Organostibine-Mediated Living Radical Polymerization”, *Heteroatom Chem.* in press.
9. T. Sato, S. Marukane, T. Morinaga, T. Uemura, K. Fukumoto, S. Yamazaki, “A thin layer including a carbon material improves the rate capability of an electric double layer capacitor” *Journal of Power Sources*, 196, 2835-2840 (2011).

10. A. Tiwari, C. Yoshikawa, D. Terada, H. Kobayashi, “An enzyme-free highly glucose-specific assay using self-assembled aminobenzene boronic acid upon polyelectrolytes electrospun nanofibers” *Talanta*, 82, 1725-1732 (2010).
11. H. Mutsuzaki, M. Sakane, S. Hattori, H. Kobayashi, N. Ochiai, “Firm anchoring between a calcium phosphate-hybridized tendon and bone for anterior cruciate ligament reconstruction in a goat model”, *Biomedical Materials*, 4 (4), 045013-1 ~045013-7 (2010).
12. Y. Hashimoto, S. Funamoto, S. Sasaki, T. Honda, S. Hattori, N. Kwangwoo, T. Kimura, M. Mochizuki, T. Fujisato, H. Kobayashi, A. Kishida, “Preparation and characterization of decellularized cornea using high-hydrostatic pressurization for corneal tissue engineering”, *Biomaterials*, 31 (14), 3941-3948 (2010).
13. C. Yoshikwa, K. Zhang, E. Zawadzak, H. Kobayashi, “A Novel Shortened Electrospun Nanofiber Surface-Modified with "Concentrated" Polymer Brush” *Science and Technology of Advanced Materials*, accepted. (2011)

(4-2) 知財出願

- ① 平成22年度特許出願件数(国内 2 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 2 件)