

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. 研究実施体制

### (1) 京大グループ

- ① 研究代表者： 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）（主たる共同研究者）

### 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 主たる共同研究者： 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 主たる共同研究者：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

## § 2. 研究実施内容

### (1)階層構造化ソフトマテリアルの創製

**合成手法の展開:**本年度はリビングラジカル重合に用いることのできるモノマー種の拡張と、それを濃厚ポリマーブラシ系に応用することを重点的に検討し、主に以下の三つの成果を得た。

(i) **イオン性液体モノマーの高度制御:**イオン液体モノマーの TERP による制御合成について検討した。テトラアルキルアンモニウム塩を側鎖に持つメタクリレートモノマーだけでなく、ATRP 法では重合制御が困難なトリアルキルアンモニウム塩を持つモノマーの制御重合が可能であることを明らかにした。狭い分子量分布を持つ高分子量(18~23万)体の重合体を得た。さらに表面開始 TERP を用いることで、イオン液体濃厚ポリマーブラシ付与シリカ微粒子を得ることに成功した。

(ii) **共役ジエンの重合と、高分子反応開発:**共役ジエンであるイソプレンの TERP を用いた重合について検討を行い、高度に重合制御されたポリイソプレンが合成できることを明らかにした。さらに、生成したリビング重合体に光照射を行うことで、高効率でポリマー末端でのラジカルカップリング反応が進行することを見出した。

(iii) **共役モノマーと非共役モノマーとの共重合:**ビニルエーテルや  $\alpha$ -オレフィンとアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルとの共重合を TERP, SBRP, および BIRP 条件下で行うことで、分子量分布の狭いリビング重合体を得ることに初めて成功した。モノマーの量比を変えることで、非共役モノマー含有率の高い共重合体の合成制御に成功した。さらに、共重合体をマクロ開始剤としてブロック共重合体を合成することに初めて成功した。

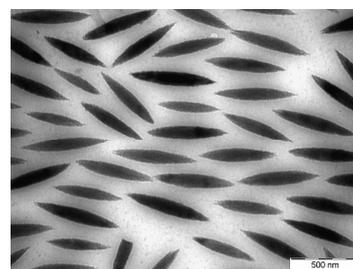


図 1. Rod-PMMA の TEM 写真

#### 新規ビルディングユニットの合成と階層構造化:

(i) **濃厚ポリマーブラシ付与酸化鉄ロッドの合成と高次構造制御:**純水に  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  を溶解させ、 $110^\circ\text{C}$  で 6 日間攪拌することでロッド型酸化鉄微粒子(FeRod) を調製した。次に、原子移動ラジカル重合(ATRP)の開始基を有するシランカップリング剤 (2-bromo-2-methyl) propionyloxypropyltriethoxysilane により、FeRod 表面に ATRP 開始基を導入し、methyl methacrylate (MMA)のグラフト重合を行うことで、PMMA ブラシを付与した FeRod (FeRod-PMMA) を合成した。図1の TEM 写真

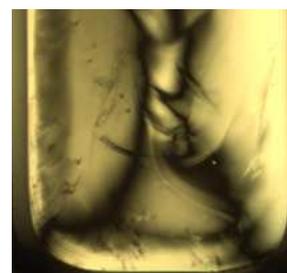


図 2. Rod-PMMA 分散液の偏光顕微鏡写真

写真が示すように、FeRod-PMMA は凝集することなく高い分散性を有していることが分かった。また、FeRod-PMMA の分散液を偏光顕微鏡(POM)により観察した結果、特定の濃度領域において図2のようなテクスチャを示したことから、この複合微粒子がリオトロピック液晶を形成することがわ

かった。

(ii) **イオン液体／ブロック共重合体複合膜の調製と構造・物性解析**: 非相溶な 2 種の高分子セグメントからなる各種ブロックポリマーを合成し、イオン液体との複合化によるマイクロ相分離構造の制御を試みた。興味深い結果として、イオン液体型ポリマーを一成分とするブロックポリマーでは、固体として高い電気伝導度が達成された。今後、各種デバイスへの応用を検討する。

(iii) **ヨウ素レドックス系複合微粒子積層膜の調製と規則配列化**: ブラシ成分の最適化(添加イオン液体との親和性を担保)により、高度規則配列を有するヨウ素レドックス系複合微粒子膜の作製に成功した。濃厚ポリマーブラシの高反発特性と極低摩擦特性に鑑み、良溶媒条件が複合微粒子の高度配列に必須条件であることを示唆する結果として興味深い。また、ディップコーティング法による薄膜化にも成功し、この固体電解質膜(膜厚 20  $\mu\text{m}$ )を用いた全固体型色素増感太陽電池セルにおいて優れた特性を実証した。

## **(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) **新規構造化ブラシの検討**: 微粒子集積型固体電解質膜の強度アップの為に架橋性反応基を有するバインダーポリマーと架橋反応性を有するポリマーブラシを新たに開発した。低分子イオン液体にバインダーポリマーを 10~30wt% 添加したものを可塑剤として使用することで電解質の固体化が可能となった。また、複合微粒子の濃度は 70~30wt% の範囲で任意に調整可能であり、微粒子濃度が高いほど硬くなる傾向を示し、微粒子濃度が低い条件の電解質は伸縮性を有するゴム状の物性を示した。以上の結果は、バインダーポリマーの添加により、幅広い物性のコントロールが可能となり、実用的な機械的強度と柔軟性を併せ持つ固体電解質の開発が可能であることを示唆する。

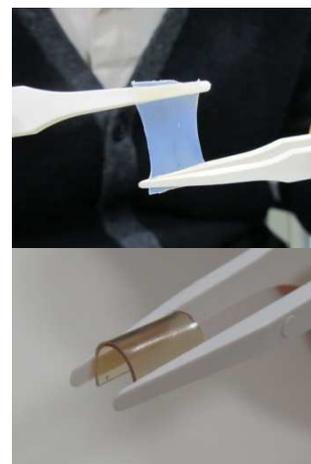


図 3. 架橋補強された微粒子集積型固体電解質膜

### **(ii) 電解質組成の最適化:**

微粒子のような曲面に付与されたポリマーブラシの構造・物性は、有効グラフト密度の変化ゆえに、表面からの距離(すなわち、ポリマーブラシ鎖長)に依存する。今年度は、粒子径 130 nm のシリカ微粒子を対象に、ブラシ鎖長と電解質性能の関係を詳細に検討した。重合度 ( $DP$ ) = 100 の複合微粒子を用いた微粒子積層型固体電解質は、これまで用いていた  $DP = 50$  の複合微粒子の場合と比べて、約 2 倍のイオン伝導性を示した。イオン液体膨潤ポリマーブラシ層の体積分率や運動性に加え、ブラシ構造の観点から興味深い結果であり、また、今後の複合微粒性設計に重要な知見である。

(iii) **デバイス試作と評価**: バイポーラ型3スタック9V駆動のリチウムイオン電池を設計試作し 4.5V  $\leftrightarrow$  9V 駆動を確認した。しかし、現状では内部抵抗が高く充放電効率は低い結果となった。今後は上記の成果を加味し、電解質の薄膜化と電池設計変更によりさらなる性能向上を目指す。

## **(3) 高感度グルコース検出バイオデバイスの開発**

ボロン酸基はグルコースと可逆的に共有結合を形成することが知られており、グルコース濃度の変化に応じて、解離平衡がシフトする。本研究ではこの性質を利用し、フェニルボロン酸含有ポリマーPAAPBA を濃厚ポリマーブラシ層に導入することで、グルコース濃度の変化に伴いブラシ層の構造相転移を誘起させるシステム構築の検討を行った。

**(i) 糖応答性濃厚ブラシ構造の合成:**ボロン酸含有モノマー(AAPBA; 図 4a)、可逆的不加開裂連鎖移動(RAFT)剤(ECPMT; 図 4b)、片末端にトリエトキシシリル基を有する固定化開始剤(EHT; 図 4c)を合成した(収率向上)。EHT を固定化したシリコン基板または ITO 基板を AAPBA/ECPMT/AIBN(ラジカル開始剤)の DMF/水(=95/5 vol/vol%)混合溶液に浸漬し、アルゴン雰囲気下、70°C で加熱した。GPC 法、NMR 法およびエリブソメトリー法により解析した結果、フリーポリマーの理論分子量( $M_{n,theo}$ )が 61900、分子量分布(PDI)が 1.2、グラフト膜厚が 11 nm で、グラフト密度が 0.20 chains/nm<sup>2</sup>のボロン酸含有濃厚ポリマーブラシの合成に成功した。

**(ii) 糖応答挙動:**上記にて ITO 基板の上に作製した濃厚ポリマーブラシのグルコース認識についてサイクリックボルタメトリーにより評価した。十分量のグルコースを添加したにも関わらず、膨潤・脱膨潤転移による電流値の変化が観察されなかった。これは、PAAPBA の pKa が 8-9 と非常に高いため、pH7.4 ではほとんど糖と結合しないためだと考えられる。PAAPBA の pKa を下げるために、トリエチルアミンをボロン酸基に配位させた。その結果、アミン含有 PAAPBA は、直ちに糖認識を示すことが確認できた。

**(iii) 細胞との相互作用の検討:**上記表面へ予備的に細胞を播種したところ一部細胞付着が認められた。これは、最表面が相転移する前は疎水性であることが原因と考えられ、今後、最表面への親水性高分子ブロックを導入する分子設計を検討する。

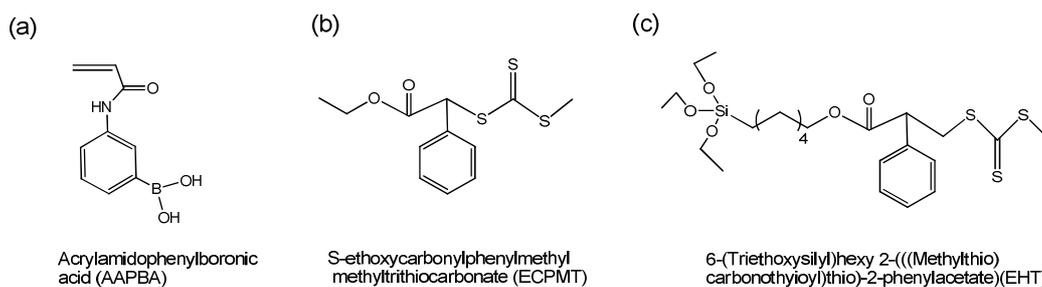


図 4. ボロン酸含有モノマーおよび RAFT 剤の構造式: (a) モノマー, (b) フリーRAFT 剤, (c) 固定化 RAFT 剤.

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

- 論文詳細情報

1. K. Ohno, Y. Ma, Y. Huang, C. Mori, Y. Yahata, Y. Tsujii, T. Maschmeyer, P. S. Moraes, “Surface-Initiated Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization from Fine Particles Functionalized with Trithiocarbonates”, *Macromolecules*, **44**, 8944-8953 (2011). DOI: 10.1021/ma202105y
2. M. Tokita, O. Sato, Y. Inagaki, A. Nomura, Y. Tsujii, S. Kang, T. Fukuda, J. Watanabe, “High-Density Poly(methyl methacrylate) Brushes as Anchoring Surfaces of Nematic Liquid Crystals”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, [071701-1]-[071701-5] (2011). DOI: 10.1143/JJAP.50.071701
3. A. Nomura, K. Okayasu, K. Ohno, T. Fukuda, Y. Tsujii, “Lubrication Mechanism of Concentrated Polymer Brushes in Solvents: Effect of Solvent Quality and Thereby Swelling State”, *Macromolecules*, **44**, 5013-5019 (2011). DOI: 10.1021/ma200340d
4. A. Nomura, A. Goto, K. Ohno, E. Kayahara, S. Yamago, Y. Tsujii, “Controlled Synthesis of Hydrophilic Concentrated Polymer Brushes and Their Friction/Lubrication Properties in Aqueous Solutions”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **49**, 5284-5292 (2011). DOI: 10.1002/pola.25005
5. A. Goto, T. Suzuki, H. Ohfuji, M. Tanishima, T. Fukuda, Y. Tsujii, H. Kaji, “Reversible Complexation Mediated Living Radical Polymerization (RCMP) Using Organic Catalysts”, *Macromolecules*, **44**, No. 22, 8709-8715 (2011). DOI: 10.1021/ma2014589
6. E. Kayahara, N. Kondo, S. Yamago, “Substituent Effect on the Antimony Atom in Organostibine-Mediated Living Radical Polymerization”, *Heteroatom Chem.* **22**, 307-315 (2011). DOI: 10.1002/hc.20681
7. E. Mishima, S. Yamago, “Controlled Alternating Copolymerization of (Meth)acrylates and Vinyl Ethers by Organoheteroatom-Mediated Living Radical Polymerization”, *Macromol. Rapid Commun.* **32**, 893-898 (2011). DOI:

10.1002/marc.201100089

8. Y. Nakamura, Y. Kitada, Y. Kobayashi, B. Ray, S. Yamago, “Quantitative Analysis of the Effect of Azo Initiators on the Structure of alpha-Polymer Chain Ends in Degenerative Chain-Transfer-Mediated Living Radical Polymerization Reactions”, *Macromolecules*, **44**, 8388-8397 (2011). DOI: 10.1021/ma201761q
9. T. Sato, T. Morinaga, S. Marukane, T. Narutomi, T. Igarashi, Y. Kawano, K. Ohno, T. Fukuda, Y. Tsujii, “Novel Solid-state Polymer Electrolyte of Colloidal Crystal Decorated with Ionic-liquid Polymer Brush”, *Adv. Mater.*, **23**, 4868–4872 (2011). DOI: 10.1002 / adma.201101983
10. A. Tiwari, D. Terada, PK, Sharma, V. Parashar, C. Yoshikawa, AC. Pandey, H. Kobayashi, “An ultra sensitive saccharides detection assay using carboxyl functionalized chitosan containing Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sup>3+</sup> nanoparticles probe”, *Anal Methods-Uk*, **3**, 217-226 (2011). DOI:10.1039/C0AY00574F
11. H. Mutsuzaki, M. Sakane, S. Hattori, H. Fujie, H. Kobayashi, N. Ocai, “Effect of Calcium Phosphate-Hybridized Tendon Graft on Biomechanical Behavior in Anterior Cruciate Ligament Reconstruction in a Goat Model, Novel Technique for Improving Tendon-Bone Healing”, *Am J Sports Med*, **39**(5), 1059-1066 (2011). DOI:10.1177/0363546510390427
12. CH. Huang, C. Yoshikawa, K. Zhang, S. Hattori, T. Honda, E. Zawadzak, H. Kobayashi, “Fabrication of Shortened Electrospun Fibers with Concentrated Polymer Brush toward Biomaterial Applications”, *1st international congress on advanced materials 2011*, **306-307**, 58-62 (2011). DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.306-307.58
13. S. Hattori, D. Terada, T. Honda, C. Yoshikawa, H. Teramoto, T. Kameda, Y. Tamada, H. Kobayashi, “Influence of sterilizations on silk protein-based materials for developing a novel artificial cornea”, *Bioinspired Biomimetic and Nanobiomaterial* (2011). DOI:10.1680/bbn.11.00006
14. D. Terada, H. Kobayashi, K. Zhang, A. Tiwari, C. Yoshikawa, N. Hanagata, “Transient charge-masking effect of applied voltage on electrospinning of pure

- chitosan nanofibers from aqueous solutions”, *Sci Technol Adv Mat*, **13**(Number 1), 015003-015001~015003-015009 (2011). DOI:10.1088/1468-6996/13/1/015003
15. A. Goto, Y. Tsujii, H. Kaji, “Living Radical Polymerizations with Organic Catalysts”, *Kobunshi Ronbunshu*, **68**, 223-231 (2011) (in Japanese).
  16. K. Ohno, T. Akashi, Y. Tsujii, M. Yamamoto, Y. Tabata, “Blood Clearance and Biodistribution of Polymer Brush-Afforded Silica Particles Prepared by Surface-Initiated Living Radical Polymerization”, *Biomacromolecules*, **13**, 927-936 (2012). DOI: 10.1021/bm201855m
  17. A. Nomura, K. Ohno, T. Fukuda, T. Sato, Y. Tsujii, “Lubrication Mechanism of Concentrated Polymer Brushes in Solvents: Effect of Solvent Viscosity”, *Polym. Chem.*, **3**, 148-153, (2012). DOI: 10.1039/c1py00215e
  18. F. Shou, W. Xu, K. Nakanishi, S. Yamago, “Highly Controlled Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP) in Ionic Liquids (ILs). The New Role of ILs in Radical Reactions”, *ACS Macro Lett.* **1**, 146-149 (2012). DOI: 10.1021/mz200133d
  19. Y. Nakamura, T. Arima, S. Tomita, S. Yamago, “Photoinduced Switching from Living Radical Polymerization to a Radical Coupling Reaction Mediated by Organotellurium Compounds”, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 5536-5539 (2012). DOI: 10.1021/ja300869x
  20. E. Mishima, S. Yamago, “Controlled random and alternating copolymerization of (meth)acrylates, acrylonitrile, and (meth)acrylamides with vinyl ethers by organotellurium-, organostibine-, and organobismuthine-mediated living radical polymerization reactions”, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* in press (2012). DOI: 10.1002/pola.26004
  21. E. Mishima, T. Tamura, S. Yamago, “Controlled Copolymerization of Acrylate and 6-Methyleneundecane by Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP)”, *Macromolecules*, in press (2012). DOI: 10.1021/ma300325r

22. C. Yoshikawa, K. Zhang, E. Zawadzak, H. Kobayashi, "A Novel Shortened Electrospun Nanofiber Modified with "Concentrated" Polymer Brush" *Science and Technology of Advanced Materials*, **12**, 015003(7pp) (2011). DOI: 10.1088/1468-6996/12/1/015003

**(3-2) 知財出願**

- ① 平成 23 年度特許出願件数(国内 3 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 5 件)