

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)

主たる共同研究者: 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:平成 24 年度は濃厚ポリマーブラシの新たな合成法と修飾反応の開発を重点的に検討し、主に以下の二つの成果を得た。

(i) ボトルブラシポリマーの新規合成法開発:有機テルル化合物と有機ハロゲン化合物の反応性を検討することにより TERP が原子移動ラジカル重合(ATRP)開始基と共存できることを明らかにした。これを利用して、ATRP 開始基を持つモノマーの TERP による制御重合、つづいて得られたマクロ ATRP 開始基からの ATRP により、短工程でボトルブラシポリマーを得る方法を開発した。

(ii) 重合末端での選択的な高分子反応開発:TERP により合成したリビングポリマー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が進行することを見出した。この反応は、種々の構造を持つポリマーに適用可能であり、官能基を持つジエン存在下で反応を行うことで簡便に高選択的にポリマー鎖中央に官能基を導入できた。ポリマーブラシ最表面への環状ポリマー構造や官能基の導入が可能になると期待される。

今後はこれらの重合法や末端変換法をポリマーブラシ合成へ展開することで、階層構造を持つ新しいポリマーブラシの合成とその性質の解明について検討する。

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配向膜の創製:酸化鉄ロッド(長軸 200nm、短軸 35nm)表面からのメタクリル酸メチルの表面開始リビングラジカル重合を行い、グラフト鎖分子量の異なるロッド状複合粒子を調製した。ロッド状複合粒子のトルエン分散液を調製し、ディップコート法によりガラス表面に複合粒子の膜を形成させ、その表面構造を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。図 1 に示すように、グラフト鎖の短いロッド 1(数平均分子量 $M_n=88,000$)の膜では、複合粒子の構造異方性によりロッドが配向する様子が観察された。グラフト鎖が長くなるに伴い、異方性が減少することによる配向性の低下が見られ、グラフト鎖が最も長いロッド 3($M_n=660,000$)では形状が球形に近づくことから酸化鉄ロッドコアは等方的に近い状態で存在した。

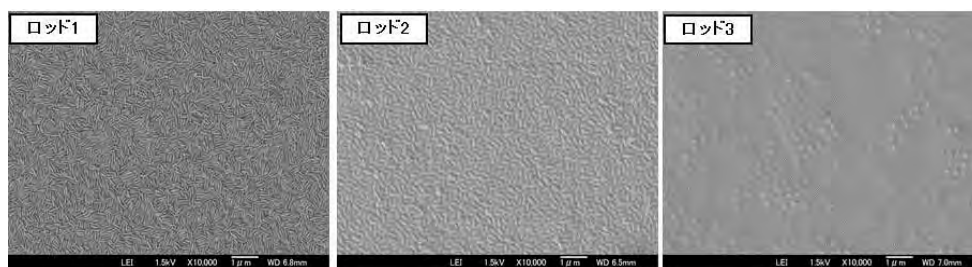


図 1. ロッド状複合微粒子膜の SEM 写真
(1: $M_n=88,000$, 2: $M_n=202,000$, 3: $M_n=660,000$)

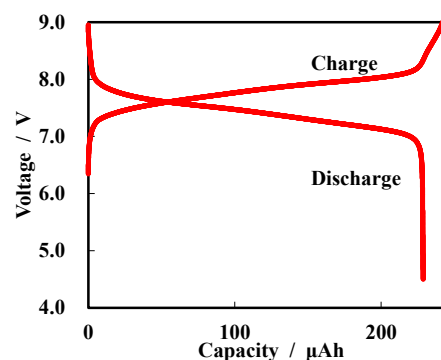
(ii) セルロースナノファイバー/濃厚ポリマーブラシ階層構造体の創製:高潤滑性や生体適合性を発現する濃厚ポリマーブラシと強度に優れるセルロースナノファイバー(CNF)の複合化により、高機能材料の創製を企図した。具体的には、バクテリア産生 CNF の不織布を作製し、(a)親水性

高密度ボルトブラシの含浸・固定化、または、(b) CNF 表面への親水性濃厚ブラシ付与に成功した。これにより、水湿潤系において、極低摩擦特性(CNFのみのシートと比較して摩擦係数が2桁程度低減)、生体適合性(非特異的相互作用による細胞接着抑制効果)、イオン伝導性(イオン液体含浸による安全・安心電解質膜としての有用性)を確認した。

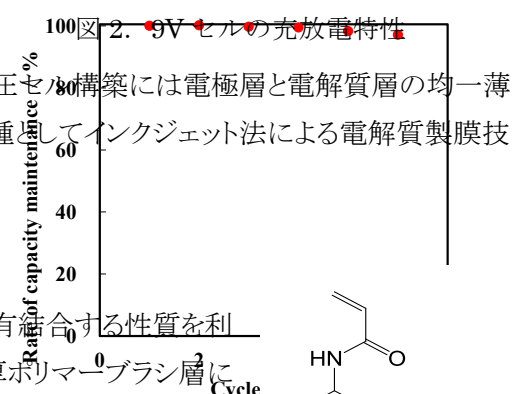
(2) 全固体型高電圧マイクロ蓄電デバイス(オンボードデバイス)の開発

(i) 微粒子集積電解質膜組成の最適化: 微粒子積層型固体電解質では、複合微粒子のブラシ鎖の重合度(D_P)が100程度の際に $D_P=50$ の約2倍のイオン伝導性を示すことが明らかになっている。平成24年度はコア微粒子直径のイオン伝導性に与える影響を検討した。コア微粒子直径1500nmの微粒子は130nmの場合と比べて2倍以上のイオン伝導性を示した。コア直径とブラシ鎖長の最適化によってイオン液体を超える高いイオン伝導性の発現が期待できる。今後、磁場勾配NMR法による各種イオンの自己拡散係数の評価により、高イオン伝導のメカニズム解明を行うとともに、薄膜化、ブラシ架橋技術と組み合わせ、新規固体電解質の実用性を実証する。

(ii) デバイス試作と評価: 微粒子積層型固体電解質を用いた9V駆動バイポーラ型リチウムイオン電池を試作し、優れた電解質特性をセルにて実証した。特に、電解質層並びに電極層の膜厚均一性を高め、単電池の配列設計を変更することにより、9V \leftrightarrow 4.5V駆動の高安全性と高電圧を特徴とする薄型ラミネートセルを確立し、充放電深度100%での6サイクル充放電を確認した。

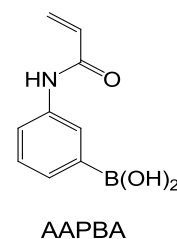


(iii) バイポーラ電池のオンボード化: オンボード高電圧セル構築には電極層と電解質層の均一薄膜化技術が鍵となることが判った。均一製膜法の一つとしてインクジェット法による電解質製膜技術を確立した。



(3) 高感度グルコース検出バイオデバイスの開発

本研究ではボロン酸基がグルコースと可逆的に共有結合する性質を利用し、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重点的に行った。



(i) 糖応答性材料設計・開発・機能評価: 生理活性条件下(pH7.4)での糖応答性の改善を目指して、ボロン酸含有モノマーAAPBAとN-イソプロピルアクリルアミド(NIPAM)との共重合体ブラシを合成した(AAPBA:NIPAM=7:3, 1:1, 1:9, 0:1)。ITO基板の上に作製した各濃厚ポリマーブラシに対してについてサイクリックボルタメトリー測定(CV)を行ったところ、期待どおり、NIPAMユニットによる温度相転移に由来する電流変化を確認できた。

(ii) デバイス設計、開発・応答性評価:次に CV による糖応答を評価した。十分量のグルコースを添加したにも関わらず、組成比が PAAPBA:PNIPAM= 1:9、1:1 では膨潤・脱膨潤転移による電流値の変化がほとんど観察されなかった。一方、化学組成比 7:3 の共重合ブラシでは、糖による変化がある程度観察された。今後、PNIPAM の化学組成を最適化し、糖濃度による膨潤・脱膨潤転移の最適組成や膨潤膜厚などについて調べる予定である。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. K. Ohno, H. Tabata, Y. Tsujii, “Surface-Initiated Living Radical Polymerization from Silica Particles Functionalized with Poly(ethylene glycol)-carrying initiator”, *Colloid Polym. Sci.*, **291**, 127-135 (2013). DOI: 10.1007/s00396-012-2734-7
2. D-H. Hwang, A.Nomura, J. Kim, J-H. Kim, H. Cho, C. Lee, K. Ohno, Y. Tsujii, “Synthesis and Characterization of Polystyrene Brushes for Organic Thin Film Transistors”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**, 4137-4141 (2012). DOI: 10.1166/jnn.2012.5930
3. S. Feng, W. Xu, K. Nakanishi, Y. Yamago, “Highly Controlled Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP) in Ionic Liquids (ILs). A New Role of ILs in Radical Reaction”, *ACS Macro Lett.* **1**, 146-149 (2012). DOI:10.1021/mz200133d
4. E. Mishima, S. Yamago, “Highly 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. Part A: Polym. Chem.* **50**, 2254-2264 (2012). DOI:10.1021/bk-2012-1101.ch007
5. Y. Nakamura, A. Arima, S. Tomita, S. Yamago, “Photo-induced 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
6. E. Mishima, T. Tamura, S. Yamago, “Controlled Copolymerization of Acrylate and 6-Methyleneundecane by Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP)”, *Macromolecules*, **45**, 2989-2994 (2012). DOI:[10.1021/ma300325r

7. E. Mishima, T. Tamura, S. Yamago, “Controlled Copolymerization of 1-Octene and (Meth)acrylates via Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP)”, *Macromolecules*, **45**, 8998-9003 (2012). DOI:10.1021/ma301570r
8. Y. Sharma, A. Tiwari, S. Hattori, D. Terada, A. K. Sharma, R. Murugan and H. Kobayashi, “Fabrication of Three-dimensional Conducting Scaffolds Based on Polyaniline-carbon nanotube/poly(N-isopropyl acrylamide-co-methacrylic acid nanofibers for Tissue Engineering Application”, *International Journal of Macromolecules*, **51**, 627-631 (2012). DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2012.06.014
9. D. Terada, H. Kobayashi, K. Zhang, A. Tiwari, C. Yoshikawa and N. Hanagata, “Transient Charge-masking Effect of Applied Voltage on Electrospinning of Pure Chitosan Nanofibers from Aqueous Solutions”, *Science and Technology of Advanced Materials*, **13**, 015003-1-015003-9 (2012). DOI: 10.1088/1468-6996/13/1/015003
10. A. Tiwari, H. Kobayashi and A. P. F. Turner, “Detection of p53 pointmutation using sequence-specific molecularly-imprinted PoPD electrode”, *Biosensors & Bioelectronics*, **35**, 224-229 (2012). DOI:10.1016/j.bios.2012.02.053
11. C. Yoshikawa, S. Hattori, T. Honda, C.-F. Huang and H. Kobayashi, “Non-biofouling of Well-defined Concentrated Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)”, *Materials Letters*, **83**, 140-143 (2012). DOI:10.1016/j.matlet.2012.05.123

(3-2) 知財出願

- ① CREST 研究期間累積件数(国内 5 件)