

「プロセスインテグレーションによる
機能発現ナノシステムの創製」
平成 21 年度採択研究代表者

平成 21 年度 実績報告

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。本年度はまず、階層化ビルディングユニットの合成基盤として、新規に、ナノサイズ・シリカ粒子(0 次元系コア)ならびに酸化鉄ナノロッド(1 次元系コア)への精密ポリマーグラフト化手法を確立するとともに、金属触媒を用いない 2 種の相補的なリビングラジカル重合(LRP)法による制御グラフト重合を達成した。この新規グラフト重合法は特に、電池や医療材料の創製において実際的に有用であると期待される。さらに、上記ナノシステムの応用として本研究で目指す電気化学デバイスならびにバイオデバイスにおいては、それぞれに優れた基本性能—例えば、イオンチャンネル内での優れたリチウムイオン伝導特性ならびに親水性濃厚ポリマーブラシの細胞接着抑制機能—を確認した。今後は、更なる合成基盤の拡充に加え、これらを基盤に各グループが連携し、階層化の精密制御ならびに構造・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、教授)、山子 茂 (京都大学、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、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

新規グラフト手法の確立: 従来法よりも重合の汎用性が高く、また、電池の劣化要因や医療材料としての毒性懸念のない濃厚ポリマーブラシの合成法として、山子、後藤らによりそれぞれ独自に開発された、金属触媒を用いない2つの相補的な LRP 法 (TERP 法と RTCP 法) の適用を検討した。図1に示すように、有機テルル化合物を用いた制御ラジカル重合 (TERP) では、 α -ブromoエステル **1** を出発原料として、ヒドロシリル化とメチルテラニルリチウムとの反応により有機テルル重合開始剤 **2** を合成するとともに、これを固定したシリコン基板において TERP 法により、グラフト密度 0.53 鎖/nm²、表面占有率 0.21 の濃厚ポリスチレンブラシの合成に成功した。さらに、**2** を固定化する際に塩を添加することにより、グラフト密度が向上する可能性が示唆された。また、触媒にはじめて非遷移金属を利用した可逆移動触媒重合 (RTCP) 法でも同様に、重合の開始部位となるヨウ素を有するシランカップリング剤 (表面固定化開始剤) を新たに合成し、濃厚ポリマーブラシの構築に成功した。RTCP 法では、重合触媒に天然物のビタミンを用い、不活性ガス置換なしに 10 分程度での重合で、簡便かつ高速に濃厚ポリマーブラシを作製できることを実証した。また、RTCP 法を応用して、水酸基による重合開始に成功した (原著論文 2 を参照)。

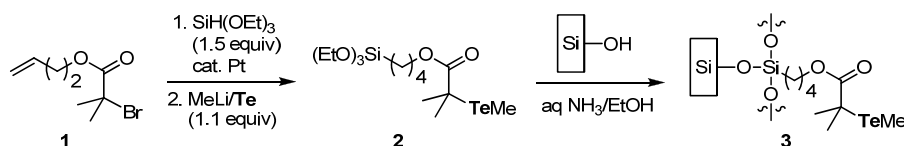


図 1. 表面開始有機テルル重合開始剤の合成

新規ビルディングユニットの合成: 逆ミセル法およびリシン添加法により粒径 100nm 以下のシリカ微粒子を調製した後、(2-Bromo-2-methyl)propionyloxypropyltriethoxysilane(BPE)の固定化を含む反応プロセスの最適化により、分散性を維持したまま重合開始基の固定化に成功するとともに、表面開始原子移動ラジカル重合(ATRP)によりポリメタクリル酸メチル(PMMA)の高密度グラフト化(約 0.7 chains/nm²)を達成した(リシン添加法では、コア粒径 10~20nm の粒径分布の狭い高密度ポリマーブラシ付与微粒子の調製に成功)。これにより、これまで易凝集性ゆえに困難であった 100nm 以下のシリカコア粒子を有するビルディングユニットの合成ルートを確立した。

0 次元コア(粒子)を用いたコロイド結晶化を、1 次元および 2 次元材料に拡張することは、階層構造化の次元制御を達成する上で欠かすことができない。本年度は、酸化鉄ナノロッド(FeRod)表面への高密度グラフト化を検討した。FeRod は純水に FeCl₃、KH₂PO₄を溶解し室温で 6 ヶ月間静置、または 110 °Cで 6 日間攪拌することにより二種類の大きさのものを作成した。得られた FeRod の高い分散性を保持したまま BPE の固定化と表面開始 ATRP に成功した。

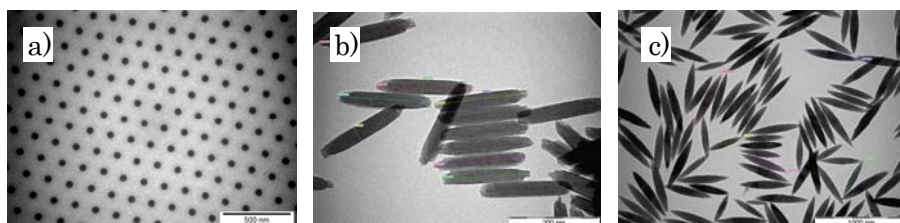


図2. PMMA 付与新規ビルディングユニットの電子顕微鏡写真;[コア材料] a) 粒径 55 nm のシリカ粒子、b,c) 酸化鉄ナノロッド(FeRod)。

(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

イオン液体濃厚ポリマーブラシを有するシリカ複合微粒子とイオン液体からなる疑似コロイド結晶固体膜は、高いイオン伝導性を有する新規固体電解質膜(イオンネットワークポリマー電解質)として機能する。今年度はまず、パルス磁場勾配 NMR 法による固体内 Li⁺拡散を評価した結果、Li⁺の拡散係数に関して、当該研究開発の電解質膜は固体系にもかかわらずイオン液体中より約 4 倍高い拡散係数を有することを確認した。当該電解質膜では、イオン液体中で問題となる強いイオン間相互作用が緩和され、チャンネル内に電解質として有利なイオン移動環境が構築されていることが明らかとなった。

当該イオンチャンネルポリマー電解質の実用化には、電解質の薄膜化が重要であり、今年度はディップコーティング法を利用した薄膜化電解質膜の試作を実施した。複合微粒子、イオン液体、増粘剤、希釈溶剤の組成と引き上げ方法を適正化することで膜厚数ミクロンの電解質薄膜を基板上に形成できることが判明した。その他、イオン液体ポリマーセグメントを含有する AB 型ブロック共重合体の合成経路も検討中であり、相分離による自己組織化プロセスを階層構造化に利用する予定である。

(3)高感度グルコース検出バイオデバイスの開発

ボロン酸含有モノマーの合成と併行して、ブラシ構造自身の in vivo センサーとしての可能性を

検討した。血糖値センサーは一般的に血液や涙液などと接して用いられるが、それらに含まれるタンパク質の不可逆吸着やそれにより引き起こされる細胞接着がセンサー感度の低下や長期安定性の損失などの原因となっている。そこで、3種類の親水性ポリマー（poly(hydroxyethyl acrylate) (PHEMA)、poly(hydroxyethyl acrylate) (PHEA)、poly(poly(ethylenoxide)methyl ether methacrylate) (PPEGMA)）を用いて化学組成の異なる濃厚ブラシ表面を作製し、ブラシの構造と化学組成が細胞接着に与える影響について検討した（原著論文1を参照）。各種ポリマーブラシ表面にマウス繊維芽細胞 L929 を播種し、培養 24 時間後の接着量を蛍光顕微鏡により評価した（図3）。同種ポリマーで比較すると、準希薄ブラシには細胞が著しく接着しているが、濃厚ブラシでは膜厚によらずほとんど接着しなかった。また、化学組成や表面接触角が異なるにも関わらず、濃厚ブラシ構造にすることで細胞接着が大幅に抑制されることが確認された。前述のように、細胞接着は一般的にタンパク吸着によって起こるため、細胞の非接着特性を有する濃厚ブラシでは、タンパク吸着も抑制されていると考えられる（現在評価中）。以上、濃厚ブラシはセンサーデバイスとして、高感度・長期安定性が期待できることを明らかにした。

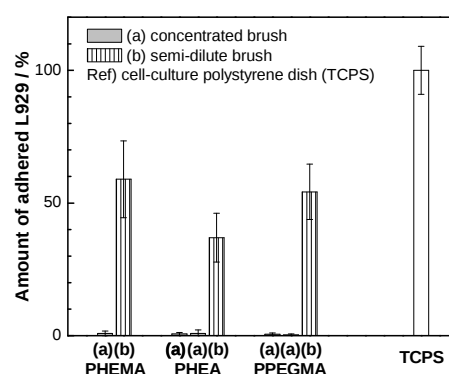


図3. 各種親水性ポリマーブラシ基板へのマウス繊維芽細胞 L929 の接着特性 (24 時間後の相対値、細胞播種量 = 5.0×10^4 cells/cm²) (原著論文1を参照)

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. C. Yoshikawa, Y. Hashimoto, S. Hattori, T. Honda, K. Zhang, D. Terada, A. Kishida, Y. Tsujii, H. Kobayashi, "Suppression of Cell Adhesion on Well-defined Concentrated Polymer Brushes of Hydrophilic Polymers" *Chem. Letters*, 2010, **39**, 142-143. *
2. J. Kim, A. Nomura, T. Fukuda, A. Goto, A. Y. Tsujii, "Use of Alcohol as Initiator for Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerization (RTCP)", *Macromol. React. Eng.*, **4**, 272-277 (2010).