

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研究分担グループ長:辻井敬亘(京都大学・化学研究所、教授)(研究代表者)
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) 合成手法の展開
- 2) 新規ビルディングユニットの合成と階層構造化
- 3) イオンイメージセンサ高性能化のための表面改質(領域内連携研究:澤田チーム)

(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)
(主たる共同研究者)

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) 微粒子集積電解質膜組成の最適化
- 2) バイポーラ型高電圧デバイス開発
- 3) マイクロデバイス開発

(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・MANA、生体機能材料ユニット、グループリーダー)

(主たる共同研究者)

②研究項目

高感度グルコース検出バイオデバイスならびに細胞増殖制御デバイスの開発

- 1) 糖応答性デバイスの構築
- 2) 濃厚ブラシとタンパク/細胞との相互作用
- 3) 細胞増殖足場としての展開
- 4) 新規バイオインターフェースに関するスカウティング

§ 2. 研究実施の概要

(1) 階層構造化ソフトマテリアルの創製

<合成手法の展開> 本年度はこれまでに開発した濃厚ポリマーブラシ合成法と組み合わせることで、材料創製の進展が見込める手法や、新モノマーの重合法の開発を行った。

(i) LED 光源を用いた光重合法:有機テルル化合物を用いるリビングラジカル重合法(TERP)を低強度光源である LED を用いて行う光重合法を開発した。LED は省エネルギー・安価で入手が容易・装置が簡便であるなどの特徴を持つ。これをこれまでに開発した TERP を用いた濃厚ポリマーブラシ合成に組み合わせることで、合成効率と実施利便性の向上が期待できる。

(ii) 新規イオン液体モノマーの制御重合:新規な構造を持つプロトン性イオン液体モノマー DEMH-TFSI の TERP を用いた高度な重合制御法を開発した。狭い分子量分布を持つ分子量約 40 万の高分子量ポリ DEMH-TFSI の合成や、ポリ DEMH-TFSI をセグメントとして持つブロック共重合体の合成に成功した。本重合は新たなリチウムイオンバッテリー (LIB) 材料の創製に活用できると期待される。

(iii) ポリマー末端修飾法:可逆的連鎖移動触媒重合 (RTCP) 法により合成したポリマーは、ヨウ素末端を有する。これを、1級アミン (RNH₂) と反応させたところ、極めて高い収率で反応が進行し、RNH 基として、長鎖アルキル基などをほぼ定量的にポリマー末端に導入することに成功した。本手法により、様々な官能基を導入可能であると期待される。

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ディスク状粒子の合成:球状 polystyrene (PSt) 微粒子を機械的に変形して作製したディスク状微粒子の表面をシリカで被覆することで固定化開始剤の導入を可能とし、次いで、表面開始原子移動ラジカル重合(表面開始 ATRP)により、濃厚ポリマーブラシの付与に成功した。今後は、この複合微粒子の高次構造制御に取り組む予定である。ディスク状の粒子は、2次元の異方性を有することから従来の球状粒子やロッド状粒子を用いた複合微粒子では発現しない多彩な高次構造を生じると予想され興味深い。

(ii) 4本鎖星型ブロックコポリマーの精密合成と構造均一性ゲルの創製:4本枝鎖を有する星型ブロック共重合体を合成し、選択溶媒(イオン液体)中、マイクロ相分離ドメインを架橋点とするゲルの創製に成功した。

<イオンイメージセンサの高性能化のための表面改質(澤田チームとの領域内共同研究)>

澤田チームが開発中のイオンイメージセンサーの感度向上と機能化に向けて、センサー表面に、耐水性向上、サイズ排除・生体適合性の付与、電気二重層利用をそれぞれ目的として、疎水性ポリマー (PMMA)、親水性ポリマー (PPEGMA)、イオン液体性ポリマー (PDEMM-TFSI) の各種濃厚ブラシ膜の形成に成功した。ブラシ形成プロセスはセンサー駆動に大きな影響がないことを確認し、バイオインターフェースとしてのイメージセンサーの活用範囲を拡大しうることが示唆された。

(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

今年度、微粒子積層電解質膜組成の最適化とバイポーラ型高電圧デバイスの試作評価を終了、高電圧デバイスのマイクロ化プロセス開発に着手した。

(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において、複合微粒子のブラシ鎖の重合度(DP)と、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。イオン伝導性は、ブラシ鎖長の増加に伴い低下することが明らかとなった。微粒子表面から離れるに従い、濃厚ブラシ効果が損なわれることに起因していると考えられる。また、ポリマーグラフト量を一定として、コア微粒子直径を 280、500、1550 nm に増大させた結果、固体状態におけるイオン液体含有可能量の増大とイオン伝導性の向上が確認された。コア微粒子直径 130 nm では固体状態を維持できないイオン液体含有量(PSiP/IL = 60/40)においても固体状態を維持しており、イオン液体含有量増大分(約 1.5 倍)を上回るイオン伝導性の上昇(約 3 倍)が確認された。

(ii) **バイポーラ型高電圧デバイス開発:** 膜強度を向上した架橋型微粒子積層型固体電解質を開発、3V 級 LIB で充放電が可能であることを確認した。一方従来型の微粒子集積電解質膜を電気二重層キャパシタ(EDLC)に応用して、バイポーラ型 EDLC (7.5V 駆動)の設計・試作評価を実施し、実用レベルの充放電特性とサイクル安定性を確認した。

(iii) **マイクロデバイス開発:** シリコン基板上への活性炭電極の形成プロセス、ディップコーティング法による同基板上への微粒子配列薄膜の形成方法を確立した。

(3) 高感度グルコース検出バイオデバイスならびに細胞増殖制御デバイスの開発

(i) **糖応答性デバイスの構築:** 高感度グルコース検出バイオデバイスとして、pH 中性領域における検出速度・感度の改善を目指して、糖応答分子設計と濃厚ブラシ構造構築に関して再検討を行った。今後、澤田チームとの領域内連携で進めているイメージセンサーの高機能化に展開する。

(ii) **濃厚ブラシとタンパク/細胞との相互作用:** 細胞接着は一般的に材料表面に吸着したタンパク層を介して起こる。そこで、微粒子系を対象に、濃厚 PSSNa ブラシに吸着するタンパク(静電相互作用によると考えられる)を液体クロマトグラフィー質量分析法により同定し、興味深いことに、参照基板とは吸着タンパクの種類が異なることを明らかにした。この特異性は、短繊維/細胞凝集塊形成に影響を及ぼすと考えられる。また、濃厚ブラシに接触する細胞(血管内皮細胞)では、炎症系および血管新生遺伝子の発現量がブラシの化学組成によって異なることを見出した。

(iii) **細胞増殖足場としての展開:** セルロースナノファイバー(CNF)では濃厚 PSSNa ブラシ付与により、生分解性の細胞接着性ナノファイバー(シルクフィブロインなど4種)では湾曲培養皿の利用により、短繊維/細胞凝集塊の形成に成功した。足場材料の短繊維化と濃厚ブラシ効果の活用により、中心部分に壊死を引き起こさない大きいサイズの細胞凝集体を形成可能な技術を創成した。

(iv) **新規バイオインターフェースに関するスカウティング:** 濃厚ブラシの新規バイオインターフェース応用を検討するために、細胞接着性、細胞毒性、細胞機能発現などに関する基礎的な評価を行った。特に、親水性濃厚ブラシ表面の細胞接着抑制機能とナノ材料(ナノシート、ナノファイバー等)の細胞アフィニティを利用して、細胞内への新規な物質導入デバイスに関する基礎的検討(新規細胞内物質導入法の探索)を行った。特に、接着、非接着基材上でモデル金属酸化物やモデル siRNA の細胞内取り込みが変化することが示唆された。

§ 3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

論文詳細情報(国際)

- 1 Yasuyuki Nakamura, Kouji Nakanishi, Shigeru Yamago, Yoshinobu Tsujii, Kenichi Takahashi, Takashi Morinaga and Takaya Sato, “Controlled Polymerization of Protic Ionic Liquid Monomer by ARGET-ATRP and TERP”, *Macromol. Rapid Commun.* Vol. 35, No.6, pp. 642–648, 2014 (DOI: 10.1002/marc.201300855)
- 2 Miho Tanishima, Atsushi Goto, Lin Lei, Akimichi Ohtsuki, Hironori Kaji, Akihiro Nomura, Yoshinobu Tsujii, Yu Yamaguchi, Hiroto Komatsu and Michihiko Miyamoto, “Macromolecular Architectures Designed by Living Radical Polymerization with Organic Catalysts”, *Polymers*, Vol.6, No.2, pp.311-326, 2014 (DOI: 10.3390/polym6020311)
- 3 Lin Lei, Miho Tanishima, Atsushi Goto and Hironori Kaji, “Living Radical Polymerization via Organic Superbase Catalysis,” *Polymers*, Vol.6, No.3, pp.860-872, 2014 (DOI: 10.3390/polym6030860)
- 4 Yasuyuki Nakamura, Takahiro Arima and Shigeru Yamago, “Modular Synthesis of Mid-Chain Functionalized Polymers by Photoinduced Diene- and Styrene-Assisted Radical Coupling Reaction of Polymer-End Radicals”, *Macromolecules*, Vol 47, No.2, pp.582-588, 2014 (DOI:10.1021/ma402354m)
- 5 Osamu Sato, Takahiro Kasai, Akihiro Nomura, Yoshinobu Tsujii, Sungmin Kang, Masatoshi Tokita and Junji Watanabe, “Viscoelastic PS Brush Surface Offering Strong Anchoring at Low Temperature and Near-Zero Anchoring at High Temperature for LC Molecules”, *Liquid Crystals*, Vol. 40, No. 2, pp.221-227, 2013 (DOI: 10.1080/02678292.2012.736546)
- 6 Osamu Sato, Takahiro Kasai, Misa Sato, Koichi Sakajiri, Yoshinobu Tsujii, Sungmin Kang, Junji Watanabe and Masatoshi Tokita, “High-Density Poly(hexyl methacrylate) Brushes Offering a Surface for Near-Zero Azimuthal Anchoring of Liquid Crystals at Room Temperature, *J. Mater. Chem. C*, Vol. 1, pp.7992-7995, 2013 (DOI: 10.1039/C3TC31700E)
- 7 Keita Sakakibara, Mari Granstrom, Ilkka Kilpelainen, Joho Helaja, Santtu Heinilehto, Rintaro Inoue, Toshiji Kanaya, Jonathan P Hill, Fumiaki Nakatsubo, Yoshinobu Tsujii and Katsuhiko Ariga, “Light-Harvesting Nanorods Based on Pheophorbide-Appending Cellulose”, *Biomacromolecules*, Vol. 14, No. 9, pp. 3223-3230, 2013 (DOI: 10.1021/bm400858v)
- 8 Yasuyuki Nakamura and Shigeru Yamago, “Organotellurium-mediated Living Radical Polymerization under Photoirradiation by a Low-Intensity Light-Emitting Diode”,

- Beilstein J. Org. Chem.*, Vol. 9, pp.1607-1612, 2013 (DOI: 10.3762/bjoc.9.183)
- 9 Shigeru Yamago, Yoshikazu Yahata, Kouji Nakanishi, Shota Konishi, Eiichi Kayahara, Akihiro Nomura, Atsushi Goto and Yoshinobu Tsujii, “Synthesis of Concentrated Polymer Brushes via Surface-Initiated Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (SI-TERP)”, *Macromolecules*, Vol. 46, No. 17, pp.6777-6785, 2013 (DOI:10.1021/ma401385a)
- 10 Ashutosh Tiwari, Yashpal Sharma, Shinya Hattori, Dohiko Terada, Ashok K. Sharma, Anthony PF Turner and Hisatoshi Kobayashi, “Influence of poly(N-isopropylacrylamide)-CNT-polyaniline three-dimensional electrospunmicrofabrics scaffolds on cell growth and viability”, *Biopolymers*, vol. 99, No. 5, pp. 334-341, 2013 (DOI:10.1002/bip.22170)
- 11 Naomi Sekiya, Shigeru Ichioka, Dohiko Terada, Sunao Tsuchiya and Hisatoshi Kobayashi, “Efficacy of a Poly Glycolic Acid (PGA)/Collagen Composite Nanofiber Scaffold on Cell Migration and Neovascularization in vivo Skin Defect Model”, *J. Plast. Surg. Hand Surg.*, vol. 47, No. 6, pp. 498-502, 2013 (DOI:10.3109/2000656X.2013.788507)
- 12 Dohiko Terada, Shinya Hattori, Takako Honda, Masanori Iitake and Hisatoshi Kobayashi, “Embossed-carving Processing of Cytoskeletons of Cultured Cells by using Focused Ion Beam Technology”, *Microsc. Res. Tech.*, vol. 76, pp. 290-295, 2013 (DOI:10.1002/jemt.22166)
- 13 Hisatoshi Kobayashi, Dohiko Terada, Yokoyama Yoshiro, Dae Wonmoon, Yoshihiro Yasuda, Hiroyuki Koyama and Tsuyoshi Takato, “Vascular-inducing poly(glycolic acid)-collagen nanocomposite-fiber scaffold”, *J. Biomed. Nanotech.*, vol. 9, No. 8, pp. 1318-1326, 2013 (DOI:10.1166/jbn.2013.1638)
- 14 Atsushi Goto, Akimichi Ohtsuki, Haruki Ohfuji, Miho Tanishima and Hironori Kaji, “Reversible Generation of a Carbon-Centered Radical from Alkyl Iodide Using Organic Salts and Their Application as Organic Catalysts in Living Radical Polymerization”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 135, No.30, 11131-11139, 2013 (DOI: 10.1021/ja4036016)

(3-2) 知財出願

- ① 平成 25 年度特許出願件数(国内 0件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 5件)