

自己評価報告書

機関番号：17102

研究種目：新学術領域研究

研究期間：2008～2012

課題番号：20106002

研究課題名（和文） 表面微細加工とナノグラフト層形成によるソフトインターフェースの精密設計

研究課題名（英文） Precise Design of Soft Interfaces through Surface Microfabrication and Nano-graft Layer Formation

研究代表者

高原 淳 (TAKAHARA ATSUSHI)

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究者番号：20163305

研究分野：高分子化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：表面化学修飾、ナノファイバー、表面構造制御、ナノインプリンティング、ステント、界面構造解析

1. 研究計画の概要

本研究では先ず表面修飾可能な官能基（例えば Br 基）を有し、かつ様々なナノ・マイクロ形状が精密に制御可能な高分子を合成し、そのフィルム表面に対してマイクロ・ナノインプリンティングによるパターンニング、あるいは基板上への高分子溶液のエレクトロスプレーデポジション(ESD)によるナノファイバー不織布調製を行い、様々な形態を有する表面を形成する。さらにそれら表面へ表面開始原子移動ラジカル重合(ATRP)を利用して、さまざまな表面特性を有するポリマーナノグラフト層を形成し、様々な表面3次元形態、表面物理化学的性質と分子運動特性を有するソフトインターフェースを調製する。

2. 研究の進捗状況

1) 固体表面からの制御ラジカル重合：モデル実験としてポリ(フッ化ビニリデン-co-トリフルオロエチレン)(P(VDF-co-TrFE))を用いて高分子固体表面からの制御ラジカル重合を検討した。P(VDF-co-TrFE) (VDF/ TrFE = 75/25, mol/mol)のフィルム(厚さ：80 μ m)表面からの直接原子移動ラジカル重合によりフィルム表面にポリアクリル酸 t-ブチル(PtBA)をグラフトした。得られたフィルムを p-トルエンスルホン酸および炭酸水素ナトリウム水溶液で処理することでグラフトポリマーをポリアクリル酸(PAA)ポリアクリル酸ナトリウム(PAANa)へと変換した。また、ポリスチレン(PS)のグラフトも行った。さらに、得られたフィルムを濃硫酸と反応させることによってグラフトポリマーをポリスチレンスルホン酸(PSSA)へと変換

した。各反応後のフィルムの全反射赤外分光法(ATR-IR)、X線光電子分光法(XPS)から構造確認を行い、接触測定により表面濡れ性がナノグラフト高分子層の形成により自在制御できることを確認した。

2) 表面開始 ATRP を利用した電界紡糸ファイバーの構造・物性制御： ATRP 開始骨格を側鎖に有するコポリマー Poly(methyl methacrylate)-co-poly(2-(2-Bromoisobutyryloxy)ethyl methacrylate) (PMMA-co-PBIEM) を上記のようなラジカル重合により合成し、電界紡糸法によりファイバー不織布膜を調製した。Fig. 2 は電界紡糸ファイバー不織布の SEM 像である。紡糸条件の最適化によりマイクロメートルオーダーのファイバーの調製に成功した。親水性モノマーである 3-{dimethyl(2'-methacryloyloxyethyl) ammonium} propane sulfonate (DMAPS)、2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) と疎水性モノマーである 2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate (FA-C8) を用い、ファイバー膜の繊維形態を損なうことなく表面開始重合を行うことで親水性、撥水性不織布膜を調製した。表面開始重合前後の XPS 測定と SEM 観察の結果から表面開始重合の進行と重合後の繊維形態の維持が確認された。また、ファイバー断面の AFM 観察からはグラフト層と考えられる部分が確認された。表面開始重合前後での水の静的接触角測定の結果、PDMAPS、PHEMA をグラフトした場合は接触角、 $\square\square$ が 10° 以下に減少し、親水性の向上が観測された。一方、PFA-C8 をグラフトした場合は $\square\square$ が約 150° となり、撥水性表面への改質に成功した。これら薄膜の濡れの機構に関

して詳細な検討を行った。

3) 表面に微細構造を有するポリ乳酸(PLA) フィルムの精密構造解析および細胞培養挙動評価: 熔融プレス法により膜厚200 μmに調製したPLAフィルムに対しNILを行った。NILにはLine/Space = 400 nm/600 nm (LS 500) のパターンが形成されたモールドを用い、条件を押付温度353 K、押付圧力20 MPaとした。NIL後の表面形状をSEMにより観察し、周期構造のサイズを放射光を用いた小角X線散乱測定(SR-SAXS)により評価し、規則的な微細構造形成を確認した。また、NILフィルム上でのマウス線維芽細胞NIH3T3の培養を行いSEMによる細胞形態の観察を行いNIL_PLA上で培養した細胞の形態のSEM観察より細胞が足場表面のパターンに沿って進展している様子を観察した。一方で、線幅200 nm以下のNIL_PLAフィルム上で培養した細胞は球状であった。これらより、表面微細構造を制御することで細胞形態の制御が可能であることが示唆された。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

研究過程で生じたいくつかの問題点は精密な分子特性解析と精密重合法を駆使することによりほぼ解決した。

4. 今後の研究の推進方策

1) ナノインプリント表面およびナノファイバーファブリックの表面官能基からのATRPによる親水・疎水性ソフトインターフェースの形成: 重合開始基を導入した高分子からそれぞれナノインプリント表面、ナノファイバー不織布を調製し、表面からの原子移動ラジカル重合による表面化学修飾を行う。このグラフト層の膜厚、グラフト深さを制御し、ナノインプリント表面およびナノファイバーファブリックの形状への影響を最小にした表面物性自在制御技術確立する。

2) ソフトインターフェースの界面特性解析: ソフトインターフェースとして重要な水界面、あるいは生理環境下での構造を評価する。濡れ特性は空気中および水中での接触角測定より評価する。水界面での表面の形状は原子間力顕微鏡、レーザー顕微鏡で観察する。また単一ナノファイバーの分子鎖凝集状態を放射光顕微赤外により解析する。

3) ソフト界面の精密構造制御による薬物徐放性層のステンレス基板への固定化: 様々な金属酸化物に対して高い接着性を示すドーパミンを側鎖に有するメタクリレートとスルホン基を有するメタクリレートを共重合し、ステンレス(SUS)基板上に高分子ナノ薄膜を固定化し、その表面に蛍光色素FITC

を封入したカチオン性PLGA複合ナノ粒子(FITC-NP)と負の表面電荷を有するヘパリン(Hep)を交互に積層することで生体適合性薬物徐放層を調製し、FITCの徐放挙動を検討する。

5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計3件)

- ① T. Kimura, M. Kobayashi, M. Morita, A. Takahara, Preparation of Poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) Film with a Hydrophilic Surface by Direct Surface-initiated Atom Transfer Radical Polymerization without Pretreatment, Chem. Lett., Chemistry Letters, 38, 446-447(2009). 査読有
- ② T. Yano, W.-O. Yah, H. Yamaguchi, Y. Terayama, M. Nishihara, M. Kobayashi, A. Takahara, Preparation and Surface Characterization of Surface-modified Electrospun Poly(methyl methacrylate) Copolymer Nanofibers, Chem. Lett. 39, 1110-111(2010). 査読有
- ③ T. Shinohara, T. Shirahase, D. Murakami, T. Hoshino, M. Kikuchi, J.-I. Koike, H. Masunaga, H. Ogawa, A. Takahara, Characterization of Surface Microstructures on Bio-based Polymer Film Fabricated with Nano-imprint Lithography by Synchrotron Radiation Small Angle X-ray Scattering. Mater. Sci. Eng. in press. 査読有

[学会発表] (計2件)

- ① A. Takahara, Precise Design and Characterization of Polyelectrolyte Brushes, International Symposium on Nanobio-Interfaces Related to Molecular Mobility (ISNI2009) Tokyo November (2009).
- ② A. Takahara, Precise Design and Physicochemical Characterization of Polymer Brushes, International Symposium on Nano Structures, Pohang, Korea, November (2010).

[図書] (計1件)

- ① 高原 淳・栗原 和枝・前田 瑞夫 編、ソフトマター～分子設計・キャラクターゼーションから機能性材料まで～、丸善(2009).

[その他]

ひらめき☆ときめきサイエンス開催予定
2011年10月