

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16H04577

研究課題名(和文)異種界面での化学結合を伴わないナノ-バイオハイブリッド材料作製技術の開発

研究課題名(英文) Novel approach of the surface functionalization of nanomaterials based on noncovalent chemistry

研究代表者

丸山 達生 (Maruyama, Tatsuo)

神戸大学・工学研究科・教授

研究者番号：30346811

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、重合性官能基としてメタクリロイル基、親水基としてポリエチレングリコール鎖、疎水基としてアルキル鎖からなる重合性界面活性剤を新規に設計、合成した。この合成した重合性界面活性剤を用いて、金ナノ粒子表面上での重合を行った。金ナノ粒子と重合性界面活性剤を混合するだけで重合性界面活性剤が金ナノ粒子表面に吸着し表面を被覆することが可能であり、界面活性剤同士を重合することで、洗浄操作による界面活性剤が金ナノ粒子表面からの脱着を防ぐことに成功したと考えられる。同様の結果を、カーボンナノチューブでも達成した。これにより物理的に剥がれない界面活性剤システムを開発できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

カーボンナノ材料や金属ナノ粒子は特有の光学的・熱・電気・磁気的性質や機械的特性をもつことから、機能性材料として広く注目を集めている。カーボンナノ材料や金属ナノ粒子表面は一般に強い疎溶媒性を示すため、成形加工等のハンドリング過程において溶媒中で凝集してしまうことや、反応点が限られているといった問題がある。これらナノ材料と他の材料を複合化させるためには、ナノ材料表面を修飾し、表面改質を行うことが必要である。本研究では界面活性剤をナノ材料表面で重合させることで剥がれない界面活性剤・剥がれない表面機能化を達成した。本方法は、材料表面の材質に依存しないため様々な材料に適用可能である。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed to develop polymerizable surfactants, which lead to stable surface functionalization. One of the polymerizable surfactants we synthesized was designed and synthesized to consist of a methacryloyl group, oligo(ethylene glycol) and a long alkyl group. The surfactant assisted the dispersion of gold nanoparticles in water. The polymerization of the surfactant on the gold nanoparticles did not affect the dispersion. After the polymerization, the gold nanoparticles kept the well dispersion state in water. The dispersion was not affected by washing the nanoparticles or by diluting the dispersion. The polymerization of the surfactant was also achieved on carbon nanotubes and improved the dispersion of carbon nanotubes in water. The present approach based on the polymerizable surfactant successfully realized non-detachable surfactant and stable surface functionalization.

研究分野：生物化学工学

キーワード：ナノ材料 界面活性剤 重合 生体分子 分散状態

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノ材料や金属ナノ粒子は特有の光学的・熱・電気・磁氣的性質や機械的特性をもつことが 20 世紀後半から広く知られるようになり、次世代機能性材料として広く注目を集めている。近年、これらの性質を利用して、生体分子や高分子材料と複合化させることによるバイオ分野や医療分野等への応用が試みられている。しかしながら、カーボンナノ材料や金属ナノ粒子表面は一般に強い疎溶媒性を示すため、成形加工等のハンドリング過程において溶媒中で凝集してしまうことや、反応点が限られているといった問題がある。すなわち、これらナノ材料と他の材料を複合化させるためには、ナノ材料表面を修飾し、表面改質を行うことが必要である。界面活性剤を用いて表面を物理的に修飾し、溶媒、特に水中での安定性向上が多くの研究例で報告されている。しかし、界面活性剤とナノ材料との相互作用は物理的吸着に基づいているため、界面活性剤濃度が十分でない場合や、透析や洗浄により界面活性剤濃度が低下した場合はナノ材料同士が凝集してしまう。また、溶液中の固定化されていない界面活性剤が生体分子など、複合化する材料や共存する材料の機能を阻害する恐れもある。

### 2. 研究の目的

本研究では、カーボンナノ材料と金属ナノ粒子表面の修飾に適した重合性界面活性剤を新規に開発し、これらナノ材料の表面上で界面活性剤同士の重合を行なうことを試みた。本方法により、界面活性剤のナノ材料表面からの脱着を防ぎ、それに伴うナノ材料同士の凝集と、フリーの界面活性剤による生体分子の機能阻害の防止が期待できる。また、重合性界面活性剤分子中に反応点を導入することで、ナノ材料表面上に反応点を提示することも可能になると考えられる。ナノ材料を多種の溶媒に安定に分散させることと、ナノ材料表面に他の材料を固定化する反応点を付与することが可能となれば、カーボンナノ材料や金属ナノ粒子の応用の幅がさらに拡大することが期待できる。

### 3. 研究の方法

カーボンナノ材料として Carbon nanotubes (CNTs)、金属ナノ材料として金ナノ粒子を用いた。CNT は市販のものを用い、金ナノ粒子はクエン酸還元により合成した。

ここでは CNTs の表面修飾方法について概説する。重合性界面活性剤を新規に設計、合成した。重合性官能基にはラジカル重合可能な官能基を用いた。また、疎水鎖として主に脂肪族炭化水素を、親水基はノニオン性の官能基を使用した。これらを用いて合成した界面活性剤の分子の模式図を Fig. 1 に示す。

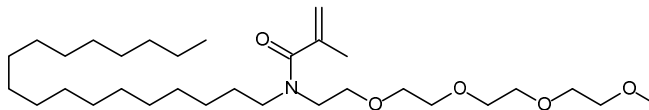


Fig. 1 CNT 用に開発した重合性界面活性剤 1

合成後、<sup>1</sup>H-NMR で同定および界面張力測定などの評価を行った。この重合性界面活性剤を用いて CNTs (径 1.2 ~ 1.5 nm, 長さ 2 ~ 5 μm) の分散実験を行った。まず、界面活性剤トルエン溶液 (重合性界面活性剤+架橋剤) に CNTs を加え、超音波処理し、CNTs 分散液を得た。その後ラジカル重合開始剤 azobisisobutyronitrile (AIBN) を加えて界面活性剤同士を CNTs 表面上で重合させた。重合後、遠心分離して一旦 CNTs を沈殿させた後、溶媒を交換し、分散状態を維持できるかどうかを近赤外分光光度計によって確認した。また、比較対象として架橋剤なしの場合など様々な重合条件で検討を行った。

### 4. 研究成果

#### 4. 1. 重合性界面活性剤による Carbon nanotube (CNTs) の分散

##### 4. 1. 1. 重合性界面活性剤の分析・評価

重合性界面活性剤および市販の界面活性剤である Span80 の界面張力の測定結果を Fig. 2 に示す。懸滴法により界面活性剤トルエン溶液を細管の先端から水中に押し出し、その液滴の形状の画像解析および密度差から Young-Laplace 法を用いて界面張力を求めた。

合成した重合性界面活性剤は市販の界面活性剤と比較しても、同程度の濃度で十分な界面活性性能を有していることを確認した。

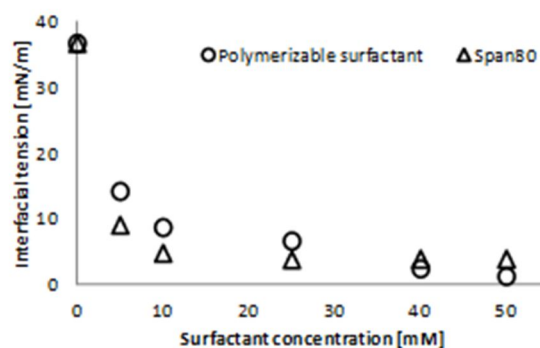


Fig. 2 重合性界面活性剤 1 の表面張力

#### 4. 1. 2. 分散・重合実験

様々な条件で CNTs トルエン分散液中の重合性界面活性剤 1 の重合を行った。結果を Table 1 にまとめた。洗浄後も分散状態を維持できたのは、架橋剤 (N,N'-methylenebisacrylamide) を加えて分散中に重合を行った場合のみであった。また、架橋剤を加えずに重合したポリマーを後入れした場合は分散液を得ることができたのに対して、予め架橋剤を加えて重合したポリマーを CNTs/toluene 液に後入れした場合は洗浄前も分散液を得ることができなかった。これはポリマーが架橋される事によってポリマーが後から CNTs にまとわりつきにくくなるためであると考えられる。

重合性界面活性剤 1 で分散させた CNT の原子間力顕微鏡 (AFM) 観察画像を Fig. 3 に示す。バンドルが解けて CNTs が 1 本 1 本散らばっている様子が観察できる。また、CNTs 配向しているように見えるのは分散液の溶媒が乾いていく際に配向を起こしたものと考えられる。

TEM による観察においても、CNTs が 1 本 1 本散らばっている様子が観察できた。また CNTs の周りに濁ったものが観測でき、CNTs にまとわりついている重合性界面活性剤であると考えられる。

これらの結果から、合成した重合性界面活性剤を用いてバンドルが解けた CNTs の toluene 分散液を調製でき、架橋剤加えて CNTs 分散中に重合することで CNTs 表面に界面活性剤を固定できることが示唆された。

Table 1 CNT のトルエン分散液調製

	分散重合	分散重合+架橋剤	分散重合(架橋剤のみ)
重合前	○	○	○
重合後	○	○	×
洗浄後	×	○	×

	ポリマー後入れ	ポリマー(+架橋剤)後入れ	モノマー
重合前	-	-	○
重合後	○	△	-
洗浄後	×	×	×

○:分散 △:数日後析出 ×:析出

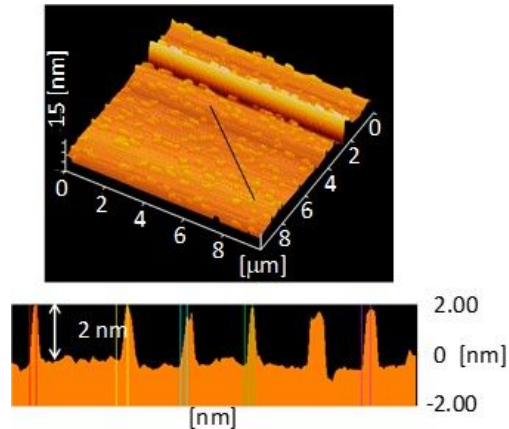


Fig. 3 重合性界面活性剤 1 により分散した CNT の AFM 観察

#### 4. 2. 重合性界面活性剤による金ナノ粒子の分散

本研究では、Fig. 4 に示した、重合性官能基としてメタクリロイル基、親水基としてポリエチレングリコール鎖、疎水基としてアルキル鎖からなる重合性界面活性剤 2 (12-GMA-EG7) を新規に設計、合成した。合成は、<sup>1</sup>H-NMR および MALDI-TOF/MS により確認した。この重合性界面活性剤 2

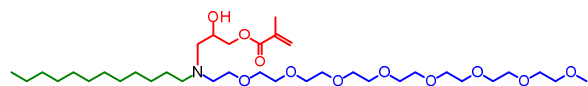


Fig. 4 金ナノ粒子用に開発した重合性界面活性剤 2 (C12-GMA-EG7)

の重合性を評価するために、水中重合開始剤を用いた重合反応を行い、MALDI-TOF/MS により重合物の生成を確認した。つまり重合性界面活性剤 2 に重合性があることが判明した。

この合成した重合性界面活性剤 2 を用いて、金ナノ粒子 (AuNPs) の分散実験を行った (Fig. 5)。その結果、重合性界面活性剤 2 が 0.3 mM 以上の場合 AuNPs を安定的に分散可能であることが判明した。

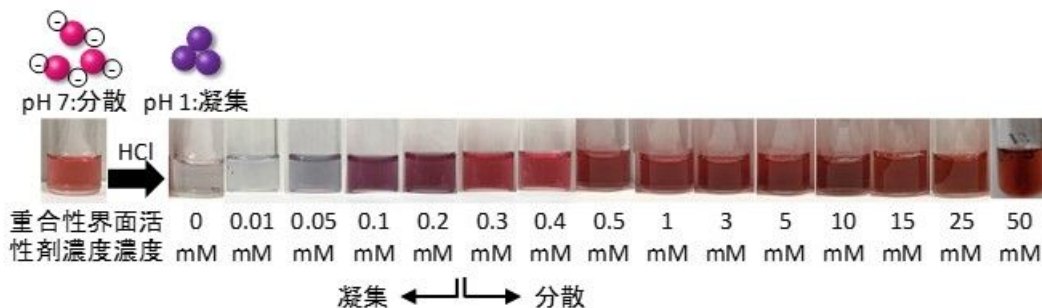


Fig. 5 重合性界面活性剤 2 による金ナノ粒子の分散

金ナノ粒子 (AuNPs) 表面上でのこの合成した重合性界面活性剤 2 の重合を行った。水中で AuNPs と重合性界面活性剤を混合し、界面活性剤被覆 AuNPs を作製した後に、架橋剤に N,N'-methylenebisacrylamide、重合開始剤に ammonium persulfate と

N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine を用い重合を行うことで界面活性剤重合 AuNPs を作製した。AuNPs, 界面活性剤被覆 AuNPs および界面活性剤重合 AuNPs の粒径を DLS により測定した。それぞれ粒径は 26 nm, 50 nm, 50 nm であった。ここから、AuNPs と重合性界面活性剤を混合するだけで重合性界面活性剤が AuNPs 表面に吸着し表面を被覆することが可能であり、重合操作後も被覆状態には変化がないことが示された。また、界面活性剤を添加した AuNPs は酸性条件下でも分散可能であることが明らかになった。

AuNPs 水分散液を遠心分離して一時的に AuNPs を沈殿させて溶媒交換を行うことを繰り返し、界面活性剤を洗浄した。DLS 測定の結果を Fig. 5 に示した。AuNPs のみの場合および界面活性剤で AuNPs を被覆した場合は洗浄操作を行うと粒径が増加し、粒子同士が凝集していることが示唆された。それに対して界面活性剤を AuNPs 表面において重合した場合は、洗浄操作後も粒径は増加せず、分散状態が保たれていることが示された。界面活性剤同士を重合することで、洗浄操作による界面活性剤が AuNPs 表面からの脱着を防ぐことに成功したと考えられる。

また界面活性剤重合後の AuNPs 水分散液を dichloromethane 層と接触させ、遠心分離を行った結果、界面活性剤重合 AuNPs は dichloromethane 層に抽出可能であり、抽出後も分散性を保つことに成功した。これは重合後の界面活性剤が AuNPs 表面からはがれず、また親溶媒基としてポリエチレングリコールを有しているためだと考えられる。この結果から、界面活性剤重合 AuNPs は溶媒交換が可能であることが示された。

以上の結果から、重合性界面活性剤を適切にデザインし、用いることで、カーボンナノ材料や金属ナノ粒子を目的とする溶媒に安定して分散させることが可能であることがあきらかになった。特に界面活性剤がナノ材料表面で重合するために、洗浄操作等により界面活性剤が脱着することがないため、安定分散液が得られたものと考えられる。

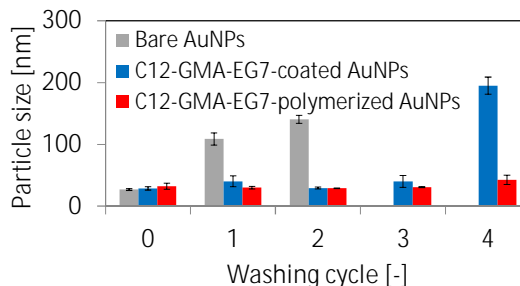


Fig. 5 洗浄操作後の金ナノ粒子の大きさ

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 H. Iguchi, K. Miyahara, C. Higashi, K. Fujita, N. Nakagawa, S. Tamba, A. Mori, H. Yoshitani, A. Nakasuga, T. Maruyama	4. 巻 8
2. 論文標題 Preparation of uncurled and planar multilayered graphene using polythiophene derivatives via liquid-phase exfoliation of graphite	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 FlatChem	6. 最初と最後の頁 31-39
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.flatc.2018.03.003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 M. Hara, S. Kitahata, K. Nishimori, K. Miyahara, K. Tokuda, T. Nishino, T. Maruyama	4. 巻 51
2. 論文標題 Surface-functionalization of isotactic polypropylene via dip-coating with a methacrylate-based terpolymer containing perfluoroalkyl groups and poly(ethylene glycol)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer J	6. 最初と最後の頁 489-499
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-018-0164-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Keisuke Nishimori, Shigeru Kitahata, Takashi Nishino, Tatsuo Maruyama	4. 巻 34
2. 論文標題 Controlling Surface Segregation of a Polymer To Display Carboxy Groups on an Outermost Surface Using Perfluoroacyl Groups	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 6396 - 6404
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.8b00638	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Witta Kartika Restu, Yuki Nishida, Shota Yamamoto, Jun Ishii, Tatsuo Maruyama	4. 巻 34
2. 論文標題 Short Oligopeptides for Biocompatible and Biodegradable Supramolecular Hydrogels	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 8065 - 8074
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.8b00362	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -



1. 著者名 M. Hara, S. Kitahata, K. Nishimori, K. Miyahara, K. Tokuda, T. Nishino, T. Maruyama	4. 巻 51
2. 論文標題 Surface-functionalization of isotactic polypropylene via dip-coating with a methacrylate-based terpolymer containing perfluoroalkyl groups and poly(ethylene glycol).	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 489-499
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-018-0164-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Restu Witta Kartika, Nishida Yuki, Kataoka Toshikazu, Morimoto Masahiro, Ishida Kenji, Mizuhata Minoru, Maruyama Tatsuo	4. 巻 295
2. 論文標題 Palmitoylated amino acids as low-molecular-weight gelators for ionic liquids	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Colloid Polym Sci	6. 最初と最後の頁 1109-1116
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00396-017-4093-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tetsuya Matsuura, Eiko Tsuchiya, Yu Fukui, Tatsuo Maruyama	4. 巻 296
2. 論文標題 Electrospun polymeric short microfibers with surface-selective functionalization	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Colloid Polym Sci	6. 最初と最後の頁 239-244
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00396-017-4235-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuki Nishida, Akiko Tanaka, Shota Yamamoto, Yudai Tominaga, Nobuaki Kunikata, Minoru Mizuhata, and Tatsuo Maruyama	4. 巻 56
2. 論文標題 In Situ Synthesis of a Supramolecular Hydrogelator at an Oil/Water Interface for Stabilization and Stimuli-Induced Fusion of Microdroplets	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed	6. 最初と最後の頁 9410-9414
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201704731	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tetsuya Matsuura, Tatsuo Maruyama	4. 巻 295
2. 論文標題 Hollow phosphorylcholine polymer vesicles prepared by a coaxial electrospray technique	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Colloid Polym Sci	6. 最初と最後の頁 1251-1256
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00396-017-4110-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 C. Higashi, Y. Funasaki, H. Iguchi, and T. Maruyama	4. 巻 6
2. 論文標題 In-situ polymerization of a novel surfactant on graphene surface for the stable graphene dispersion in water	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 88244-88247
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C6RA20315A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Iguchi, C. Higashi, Y. Funasaki, K. Fujita, A. Mori, A. Nakasuga, T. Maruyama	4. 巻 7
2. 論文標題 Rational and practical exfoliation of graphite using well-defined poly(3-hexylthiophene) for the preparation of conductive polymer/graphene composite	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Scientific reports	6. 最初と最後の頁 39937
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi:10.1038/srep39937	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 T. Maruyama, N. Ishizu, Y. Eguchi, T. Hosogi, M. Goto	4. 巻 52
2. 論文標題 Liquid-liquid extraction of enzymatically synthesized functional RNA oligonucleotides using reverse micelles with a DNA-surfactant	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Chemical communications	6. 最初と最後の頁 12376-12379
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C6CC06985A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Matsuura, T. Maruyama	4. 巻 印刷中
2. 論文標題 Calcium phosphate-polymer hybrid microparticles having functionalized surfaces prepared by a coaxially electro spray technique	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.colsurfa.2016.10.036	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 K. Miyahara, R. Sakai, T. Maruyama
2. 発表標題 A clickable surface prepared by simple polymer coating
3. 学会等名 MACRO18 World Polymer Congress (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 原 真奈美, 西森 圭亮, 北畑 繁, 西野 孝, 丸山 達生
2. 発表標題 塗るだけで機能を発現するポリプロピレンの表面修飾コーティング
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金子一貴, 原真奈美, 丸山 達生
2. 発表標題 PEG系高分子の塗布によるセルロース紙表面機能化法の開発
3. 学会等名 化学工学会第20回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 井口 博貴、東 千誠、舟崎 裕一、藤田 佳佑、森 敦紀、中壽賀 章、丸山 達生
2. 発表標題 ポリチオフェンを基本骨格とする導電性高分子を用いたグラフェン分散技術の開発
3. 学会等名 第66回高分子学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 原 真奈美、西森 圭亮、北畑 繁、西野 孝、丸山 達生
2. 発表標題 含フッ素高分子と接着プライマーを用いたポリプロピレンの表面修飾法の開発
3. 学会等名 化学工学会第49回秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 西森 圭亮、北畑 繁、下村 文音、西野 孝、丸山 達生
2. 発表標題 フッ素含有高分子の塗布によるプラスチック表面へのカルボキシ基の提示
3. 学会等名 第66回高分子学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 東 千誠、舟崎 裕一、丸山 達生
2. 発表標題 surface modification of metal nanoparticles using a polymerizable surfactant
3. 学会等名 The 11th SPSJ International Polymer Conference (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 東 千誠、舟崎 裕一、丸山 達生
2. 発表標題 重合性界面活性剤を用いた金属ナノ粒子の表面修飾法の開発
3. 学会等名 第65回高分子学会年次大会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 東 千誠、舟崎 裕一、丸山 達生
2. 発表標題 重合性界面活性剤による金属ナノ粒子表面の機能化
3. 学会等名 第62回高分子研究発表会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 東 千誠、舟崎 裕一、丸山 達生
2. 発表標題 Modification of surfaces of metal nanoparticles using a polymerizable surfactant
3. 学会等名 化学工学会第48回秋季大会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 東 千誠、舟崎 裕一、丸山 達生
2. 発表標題 規重合性界面活性剤を用いた金属ナノ粒子の表面修飾法の開発
3. 学会等名 第65回高分子討論会
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 機能性ポリオレフィン	発明者 丸山達生ら	権利者 神戸大学、東洋紡
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-231032	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 高分散金属ナノ粒子およびその製造方法	発明者 丸山達生、東千誠	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2017-21438	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	田中 勉  (Tanaka Tsutomu)  (90436551)	神戸大学・工学研究科・准教授    (14501)	