

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：82401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2010～2011

課題番号：22850020

研究課題名（和文） その場合重合界面活性剤で被覆したカーボンナノチューブを架橋剤とするヒドロゲルの開発

研究課題名（英文） Development of Hydrogel cross-linked by carbon nanotube assembly wrapped with in-situ polymerizable surfactant

研究代表者

大谷 政孝 (OHTANI MASATAKA)

独立行政法人理化学研究所・生体模倣材料研究チーム・特別研究員

研究者番号：20585004

研究成果の概要（和文）：

重合官能基を有する界面活性剤を新たに設計・合成し、これと単層カーボンナノチューブが水中で形成する集合体の鋳型重合により、新規ヒドロゲル複合材料を開発した。重合性界面活性剤で被覆した単層カーボンナノチューブミセルを、モノマー存在下にて重合を行った場合、初期の分散状態を完全に保持したまま重合が進行し、目的のヒドロゲル複合体が得られることを見出した。また、重合途中での外部磁場の印加によって、カーボンナノチューブの異方的配向を極めて高精度に制御することができた。

研究成果の概要（英文）：

A new class of single-walled carbon nanotube (SWNT)-polymer hydrogel has been developed using a polymerizable surfactant, which we newly developed. The composite hydrogels were prepared by the template and cross-linking polymerization of micellar assembly formed of SWNT and polymerizable surfactant in aqueous solution. In the present polymerization, the external magnetic field was found to have a significant influence on the anisotropic alignment of SWNT in the resultant materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,250,000	375,000	1,625,000
2011年度	1,150,000	345,000	1,495,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：高分子・繊維材料

キーワード：

カーボンナノチューブ・ヒドロゲル・界面活性剤・高分子・ミセル重合・鋳型重合・架橋重合・配向制御

1. 研究開始当初の背景

構成要素の大部分が水であるヒドロゲルは、環境適応型のプラスチック代替材料として広く注目を集めている。アガロースやペクチンに代表される生体高分子を用いたものや、ポリアクリルアミド等の合成高分子を用いたものがこれまでによく知られている。これらのゲル構造の基本骨格は、高分子鎖が多数の架橋点で複雑に絡み合った三次元網目構造から成っている。

ヒドロゲルの骨格となり得る剛直な材料の一つとしてカーボンナノチューブを修飾した複合体が考えられる。カーボンナノチューブは sp^2 炭素で構成された繊維状構造を有しており、機械的強度に非常に優れている。実際、カーボンナノチューブを用いたゲルが国内外の研究グループからいくつか報告されている (Shinkai, S. *et al. Chem. Lett.* **2004**, *33*, 120–121; Adronov, A. *et al. J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2887–2894. など)。しかしながら、カーボンナノチューブを用いたヒドロゲルを作成するにはいくつかの問題点がある。1つ目は溶解性の問題である。未修飾のカーボンナノチューブは不溶性であり容易に凝集体を形成するため、水中での取り扱いに困難を要する。2つ目は架橋構造の導入の難しさである。カーボンナノチューブ上に共有結合によって架橋点を導入するには、 π 共役系を化学修飾する必要がある。そのためナノチューブの骨格を乱雑に破壊してしまい、ナノチューブ本来の優れた強度・物理的特性を著しく損なう。そこで、重合官能基を導入した両親媒性分子を用いたカーボンナノチューブの界面制御に着目した。界面活性剤中に架橋構造を形成しうる複数の重合官能基を導入できれば、ナノチューブの孤立分散・水溶化と架橋部位の導入をナノチューブの特性を損なうことなく同時に達成できると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、重合性界面活性剤とカーボンナノチューブから成る分子集合体を基本骨格とした新規なヒドロゲルの開発を目的とした。カーボンナノチューブの疎水性表面を重合性界面活性剤で巧みに制御することで、ナノチューブ上を起点とした三次元的な架橋構造を形成し、それらを骨格としたヒドロゲルの開発を目指した。

3. 研究の方法

本研究課題は、以下の3つの段階で行った。

(1) 重合性界面活性剤の開発

複数の架橋構造を有し、かつ効率よくカーボンナノチューブとミセル集合体を形成しうる重合性界面活性剤の開発を行った。合成

した界面活性剤は、核磁気共鳴分光法 ($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$)、高分解能質量分析法 (HRMS) で同定した。

(2) 重合性界面活性剤を用いたカーボンナノチューブのミセル化と分散状態の評価

開発した重合性界面活性剤と単層カーボンナノチューブ (SWNT) を水中で混合し、SWNT を核としたミセルを作成した。過剰の SWNT は超遠心分離で取り除いた。得られたナノチューブミセル分散液は、可視・近赤外吸収分光測定、近赤外発光分光測定、ラマン分光測定で評価した。

(3) SWNT ミセルの重合によるヒドロゲルの構築

ナノチューブミセル分散液に開始剤を添加し、ラジカル重合することでヒドロゲルを構築した。得られたヒドロゲルは、各種分光法、電子顕微鏡等でその詳細な構造・物性を評価した。

4. 研究成果

(1) 重合官能基を導入した界面活性剤の合成

重合性界面活性剤の基本骨格には、ナノチューブと安定なミセル形成を示すことで知られるコール酸ナトリウム (SC) を選択した (Nakashima, N. *et al. Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7595–7602.)。SC は、ステロイド骨格に由来した疎水性と、水酸基とカルボン酸から成る親水性によって、水中で高い界面活性を示す。本研究では、3つの水酸基を親水性側鎖で延長し、末端に重合官能基を導入したコール酸誘導体 (SC-Monomer) を新たに設計・合成した (図1)。

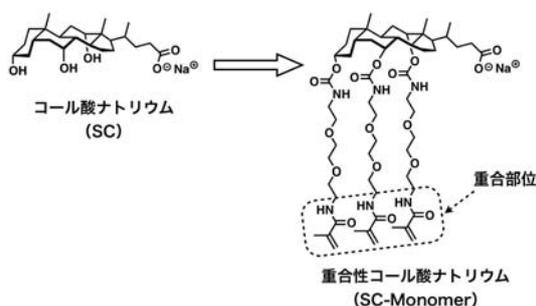


図1. 合成した重合性界面活性剤の構造

(2) 重合性界面活性剤を用いたカーボンナノチューブのミセル化と分散状態の評価

合成したコール酸誘導体は、カーボンナノチューブと安定な水中ミセルを形成した (図2a)。界面活性は、ミセル内に取り込むことができた SWNT 量で比較した。未修飾のコール酸ナトリウムと比べて、合成したコール酸誘導体はおよそ8倍量のカーボンナノチ

ューブを可溶化することができた (図 2b)。これはコール酸へ親水性の高い側鎖を複数導入したことで、水中でより強固なミセルを形成したためと考えられる。また近赤外発光測定の結果、ミセル内部のカーボンナノチューブは良好な孤立分散状態であることが明らかとなった。

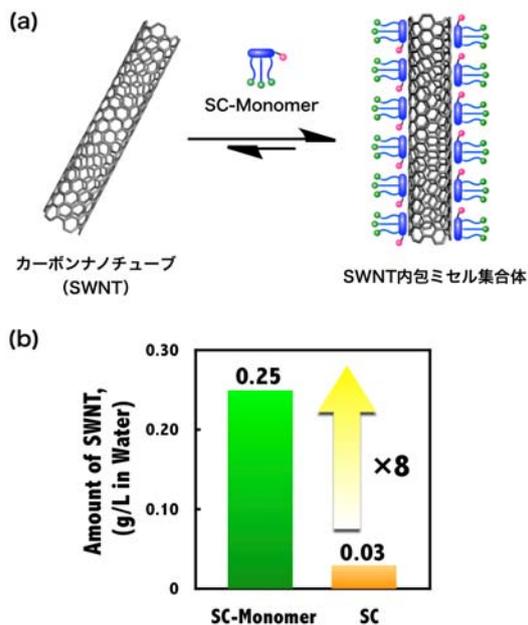


図 2. (a) SWNT の水中ミセル化；(b) SWNT 可溶化能の比較

(3) SWNT ヒドロゲルの構築

重合性界面活性剤で被覆した SWNT ミセルを水溶性アクリル系モノマーの共存下でその場合重合させると、速やかに系は固定化され、SWNT を含むヒドロゲルが得られた (図 3a)。SWNT ヒドロゲルは、重合前の溶液状態を完全に保持しており、溶液と同様の光吸収・近赤外発光特性を示した。これは重合性界面活性剤が SWNT 上でミセル状態のまま架橋構造を形成し、孤立分散した SWNT を瞬時に固定化することができたためと考えられる。

また、SWNT ミセルのその場重合反応を磁場存在下で行うことで、ヒドロゲル内の SWNT の配向を制御することができた。得られた SWNT 配向ゲルは、従来報告されている配向 SWNT-高分子複合材料と比較して極めて高い光学異方性を示した (図 3b・3c)。

一連の結果は、孤立分散化したカーボンナノチューブを溶液プロセスによってヒドロゲル中に迅速に固定化する方法を提供する。また高い光学異方性を示す SWNT 配向材料は、近赤外・テラヘルツ領域において光応答を示す機能性材料などさらなる応用が期待される。

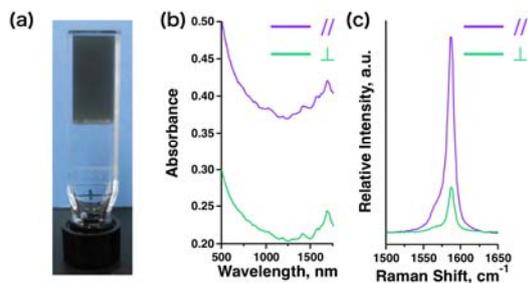


図 3. (a) SWNT ヒドロゲル；(b) SWNT 配向ゲルの偏光吸収スペクトル；(c) 偏光ラマンスペクトル

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 3 件)

① 大谷政孝・石田康博・相田卓三、カーボンナノチューブを孤立内包した高分子ミセル複合体：磁場が制御するナノチューブ-界面活性剤複合体の鋳型重合と異方的配向、日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 26 日、慶應義塾大学 (神奈川県)

② 大谷政孝・石田康博・相田卓三、重合性界面活性剤で被覆した単層カーボンナノチューブ複合体の鋳型重合：外部磁場印加によるカーボンナノチューブの異方的配向と重合反応様式の制御、第 60 回高分子学会年次大会、2011 年 5 月 26 日、大阪国際会議場 (大阪府)

③ 大谷政孝・石田康博・相田卓三、単層カーボンナノチューブ-界面活性剤複合体の鋳型重合：カーボンナノチューブの異方的配向を固定した材料の創製、日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月 11 日、日本化学会第 91 春季年会(2011)講演予稿集

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

大谷 政孝 (OHTANI MASATAKA)

独立行政法人理化学研究所・生体模倣材料研究チーム・特別研究員

研究者番号：20585004

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし