

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：82626  
研究種目：基盤研究(C) (一般)  
研究期間：2014～2016  
課題番号：26410214  
研究課題名(和文)ハイブリッド化による高機能バイオポリマー漆膜の創製

研究課題名(英文)Fabrication of bio-based urushiol thin films

研究代表者  
渡邊 宏臣 (Watanabe, Hirohmi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・機能化学研究部門・主任研究員

研究者番号：30373385

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：天然樹脂であり、かつ高い付着接着特性や抗菌抗酸化性など優れた特徴を有する漆について、その高い複合性に着目し、さまざまな素材と複合化することで高機能・多機能化を図った。特に、無機低分子化合物との複合化においては、表面開始原子移動ラジカル重合の開始点を複合化により固定化することで、さまざまな基板からのポリマーブラシ生長を可能とし、これにより超親水性表面の創製というこれまでにない新しい機能をウルシオール薄膜に付与することに成功した。加えて、有機低分子化合物との複合化においては、側鎖のパッキング構造が薄膜の機械的強度と大きく結びついているという、学術的に新しい知見を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：We have demonstrated the hybridization of urushiol with other materials. The hybridization with initiator-containing silane coupling agent imparts the surface-initiated atom-transfer-radical polymerization (SI-ATRP) of polymer brushes from urushiol thin films. Since urushiol thin film can form on variety of substrates, the concept shown here could be a universal approach for surface modifications of substrates. With the hybridization with hydrogenated urushiol, the regular side chain structure of hydrogenated urushiol increase the mechanical strength of the thin film at high contents of the material. It may arise from the highly packed structure of the side chain. Our results will help to develop biomimetic catechol-based coatings.

研究分野：高分子材料化学

キーワード：漆 ウルシオール ハイブリッド

### 1. 研究開始当初の背景

漆は、ウルシノキ(漆の木; Poison oak) から採取した樹液を原料とする天然樹脂であり、漆工をはじめとするさまざまな用途に古くから利用されてきた。漆あるいは漆膜の一般的な特性として、天然物であるために環境に優しい事はもとより、耐久性(特に耐薬品性)に優れている点が挙げられる。また高い接着特性や、抗菌効果および防腐効果を有している点も重要な特徴である。

漆の主成分はウルシオールと呼ばれるカテコール化合物である(図1)。水中で機能を発現するイガイ接着タンパク質のミメティック分子として知られる L-3,4-dihydroxyphenylalanine もカテコール化合物であるが、これら他の低分子カテコール化合物とウルシオールとで大きく異なる点は、漆が不飽和結合を有した長鎖アルキル側鎖を有する点である。これによりウルシオールは、時間を要するカテコール部位の酸化重合だけでなく、短時間の加熱によっても硬化が可能となる。研究代表者らはこれまでこの特性を利用し、単純な加工時間の短縮手法としてだけでなく、“熱ナノインプリントによる表面凹凸構造を有した漆膜の作製”など、表面モルフォロジー制御による新たな表面機能の発現を行ってきた。

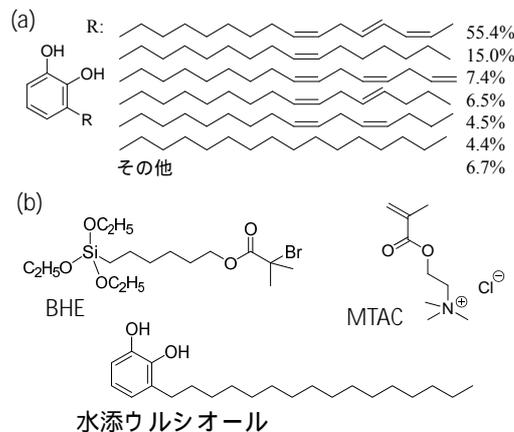


図1 化学構造式: (a) ウルシオール, (b) 本研究で使用した化合物

### 2. 研究の目的

天然樹脂である漆は、機能性マテリアルとして特徴的かつ魅力的な素材であるが、本研究において新たに着目したのは、漆の持つ高い複合性である。例えば輪島塗では“地の粉”と呼ばれる珪藻土と混合することにより、堅牢な漆器を生み出している。これはまさに有機・無機のハイブリッド材料であり、これがすでに江戸時代初期から知られ、そして利用されていたことは驚きを禁じ得ない。そこで本研究では、漆と他のナノ材料や低分子化合物とを組み合わせることにより、機能の強化やこれまでにない新しい機能の発現を目

的とする。例えばイモゴライトなどの無機ナノ材料とナノレベルで複合化することにより、コーティング膜として耐磨耗性などの材料の物性向上が期待される。また機能性を有した低分子材料と複合化することで、その機能をマトリクス内に固定化することができる。漆膜はその優れた接着特性により様々な基材に強く付着する。この特性は複合化後も大きくは変化しないものと期待され、本手法を確立することで、基材を選ばないユニバーサルな高機能・多機能コーティング材料が創製されるものと期待される。

### 3. 研究の方法

ハイブリッドの様式としては、低分子無機化合物との複合、無機ナノ材料との複合、および低分子有機化合物との複合、の三種類についてそれぞれ検討する。

#### (1) 低分子無機化合物とのハイブリッド

低分子化合物として、プロモ基を有したシランカップリング剤である [6-(2-bromo-2-methylpropionyloxy)hexyl]triethoxysilane (BHE) を、2-bromoisobutryl bromide を出発物質として二段階で新に合成し、これを用いた(図1)。BHE は金属アルコキシド部位を有するため、これとウルシオールのフェノール性水酸基との縮合反応により、共有結合を介して有機・無機ハイブリッド化が実現される。BHE の末端プロモ基は表面開始原子移動ラジカル重合 (SI-ATRP) の開始点となることから、スピコートとそれに続くナノインプリントにより表面凹凸構造を有したハイブリッドフィルムに、SI-ATRP により [2-(methacryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride (MTAC) ポリマーブラシを成長させ、表面の形状と化学種双方を制御した新たな表面機能の発現を試みた。なお、BHE のウルシオールに対する比率は 20 mol% で固定した。

#### (2) 無機ナノ材料とのハイブリッド

無機ナノ材料として、天然のアルミナシリケートであるイモゴライトを用いた。イモゴライトは芋子石より取れる長さ数百ナノメートルで直径数ナノメートルのチューブ状の鉱物であり、その外表面はアルミナより構成される。アルミナ表面はカテコール化合物と強い相互作用を示すため、イモゴライトは未修飾の状態のままウルシオールと高い相溶性が期待できる。実際には、天然のイモゴライトをそのまま用いるのではなく、長さの比較的そろったイモゴライトを報告例に従って人工的に合成し、これをウルシオール溶液中に分散させた。その分散液をスピコートにより Si 基板やガラス上に成膜した後、原子間力顕微鏡 (AFM) による表面観察や走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた断面観察によって、無機材料の分散状態などのモルフォロジーについて詳細な考察を行った。また、無機ナノ材料のハイブリッド化による摩擦特性などの膜物性の変化についても検討を行った。

また新たに、ウルシオール<sup>1</sup>の熱硬化に不可欠である鉄を内包したイモゴライトの新規合成も試みた。

### (3) 低分子有機化合物とのハイブリッド

有機化合物として、ウルシオール<sup>1</sup>の側鎖二重結合を水添し飽和アルキル側鎖とした水添ウルシオール (図 1) を合成し、これを用いた。この両者の比率を変化させたスピコート薄膜について、接触角測定や X 線光電分光分析 (XPS) による表面分析を行った。加えて、機械的強度などの膜物性を評価することで、側鎖二重結合の役割などを明らかにした。

## 4. 研究成果

### (1) 低分子無機化合物とのハイブリッド

ウルシオールと BHE のハイブリッド薄膜について、加熱前後およびトリフルオロエタノール (PMTAC ポリマーブラシ合成の際の溶媒) 浸漬後の赤外分光スペクトル測定および水晶振動子マイクロバランス測定の結果から、BHE は共有結合を介してウルシオールマトリクス中に取り込まれており、プロモ末端も保持されていることを確認した。また AFM を用いた表面観察では、ナノインプリンターを用いて表面に 5 μm 間隔のライン&スペースパターンを転写した薄膜、あるいは平膜のいずれにおいても相分離は生じずに均質に複合化されていることが明らかであった。続いて、ハイブリッド薄膜の機械的特性をバルジ試験および座屈試験を用いて評価した (表 1)。ウルシオール単体と比較してヤング率が大きく上昇した一方で、極限引張強度は低下した。これは有機-無機ハイブリッド化により硬くて比較的脆い金属酸化物の特性が反映されたためと考えられる。

表 1 ハイブリッド薄膜の機械的特性

サンプル	表面粗さ [nm] <sup>a, b</sup>	ヤング率 [GPa] <sup>c</sup>	極限引張強度 [GPa] <sup>d</sup>	極限伸び <sup>d</sup>
ウルシオール	1.4	0.8 ± 0.1	0.46	1.2
ウルシオール/BHE	0.4	1.6 ± 0.3	0.14	1.2

<sup>a</sup> AFM 観測結果, <sup>b</sup> RMS 値, <sup>c</sup> 座屈法より算出, <sup>d</sup> バルジ試験より算出

さらにこのハイブリッド薄膜表面に、SI-ATRP を用いて PMTAC ポリマーブラシをグラフトした。表面グラフトの確認は赤外分光分析で行った。AFM および SEM による表面モルフォロジー観察では、ポリマーブラシ生長の前後でモルフォロジー変化が生じないこと、およびポリマーブラシの膜厚は約 110 nm であることが、明らかとなった。これらの結果は、複合化によりウルシオールマトリクス内に固定化されたプロモ基が、重合開始点としてきちんと作用することを示している。加えて Si 基板やガラスといった理想的な表面だけでなく、ポリエチレンなどのポリオレフィンや表面改質が難しいとされるフ

エノール樹脂などの熱硬化性樹脂からも PMTAC ポリマーを生長させることができ、基材を選ばないユニバーサルな高機能・多機能コーティング材料であることが、垂直剥離試験などより明らかであった。パターンングされたサンプルおよび平膜サンプル、加えて Si 基板より直接ポリマーブラシを生長させたそれぞれのサンプルについて、その静的接触角の値を表 3 に示す。PMTAC が双イオン性のポリマーであることに起因し、各サンプルが親水性へと大きく変化した。その中でも特に、ナノインプリンターによる表面モルフォロジーの制御、および表面グラフトによる化学種の制御を同時に行ったサンプルが、極めて親水的な表面となった。このようにウルシオールと低分子無機化合物とをハイブリッドすることで、低分子無機化合物の特性 (ここではポリマーブラシ生長の開始点) についてウルシオール薄膜を介してさまざまな基板に新たに付与できることが、本研究より明らかとなった。

表 2 サンプルの静的接触角

サンプル	PMTAC グラフト前	PMTAC グラフト後
平膜	66 ± 2	14 ± 2
L & S (p) <sup>a</sup>	81 ± 1	< 5
L & S (o) <sup>b</sup>	137 ± 2	9 ± 3
直接作製 <sup>c</sup>	73 ± 1	11 ± 2

<sup>a</sup> パターン表面に並行方向, <sup>b</sup> パターン表面に垂直方向,

<sup>c</sup> BHE を直接 Si 基板上に作製し、その後グラフト

### (2) 無機ナノ材料とのハイブリッド

イモゴライトを報告例に従って人工的に合成し、これをウルシオール溶液中に分散させることで、カテコール部位をアンカーとした自発的な表面修飾を試みた。その可視紫外分光分析や赤外分光分析、熱量計測定の結果からは、イモゴライト表面がウルシオールによって修飾されていること、およびその被覆率は比較的高いことが確認された。次に酢酸 (II) 鉄と混合の後にシリコン基板上に製膜し、さらに 100℃ で 10 分間加熱し得られた熱硬化薄膜について、表面モルフォロジーなどを検討した。原子間力顕微鏡の観察結果からは、ウルシオール単体膜の場合と同様に膜表面は平滑であることが、また接触角測定より表面エネルギーもほぼ同等であることが確認された。しかしながら SEM による断面観察からは、イモゴライトは薄膜中で強く凝集しており、加えて凝集塊は基板側に多く存在していることが明らかとなった。

ハイブリッド化により材料特性の改善を図る場合、いかに均一に分散するかが重要であることから、次にイモゴライトの表面修飾による分散性の改善を試みた。具体的には、イモゴライトの外表面はアルミナで構成されているため、リン酸系の表面開始剤を用いて表面改質を試みた。しかしながら FT-IR お

よび熱重量測定の結果からは、表面修飾率に乏しく、そのためか複合化したとしても均質な複合には至らなかった。

鉄を内包したイモゴライトの利用では、FT-IRの結果からイモゴライト中に鉄が担持されること、およびこの鉄イモゴライトを用いることによって硬化時間を大幅に短縮できることを確認した。しかしながらやはり分散性に問題があり、薄膜中での凝集が観察された。以上のことから、チューブ状無機ナノ材料を用いた場合における複合化の手順は確立したものの、より優れた特性（例えば機械的強度など）を実現するためには、この分散性の改善が今後の課題となる。

### (3) 低分子有機化合物とのハイブリッド

ウルシオール側鎖二重結合の水添反応は、パラジウム-活性炭素エチレンジアミン複合体を触媒としてエタノール中で行った。合成の確認は、<sup>1</sup>H-NMRおよびFT-IRを用いて行った。<sup>1</sup>H-NMRの結果からは、その純度が95%であることも明らかとなった。興味深い事に、二重結合の位置や数が異なり混合物として存在するウルシオールが液体であるのに対し、単一の成分からなる水添ウルシオールは固体結晶として得られた。これは飽和アルキル側鎖の高いパッキング性と大きく関係するものと考えられる。

次に水添ウルシオールとウルシオールの比率を変化させたハイブリッド膜を作製し、その物性を比較した。その結果、薄膜の表面モルフォロジーや光学特性は水添後もほとんど変化していないことが、それぞれAFMによる表面観察および可視紫外分光分析より確認された。しかしながら濡れ性においては、水添ウルシオールの濃度が高くなるにつれて接触角が上昇し、水添ウルシオール単体膜はウルシオール単独膜の場合と比較して25°程度上昇していた(図2)。またXPSによる表面解析の結果からは、水添ウルシオール膜はウルシオール膜と比較して表面に炭素の割合が多いことが明らかとなった。これらの結果は、水添ウルシオールの長鎖アルキル側鎖の高いパッキング性により、側鎖が薄膜表面に凝集した状態で偏析していることを示唆している。

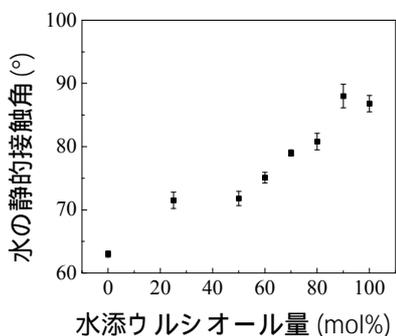


図2 複合化の比率と接触角の関係

続けて機械的強度測定などの物性評価を行った。その結果、水添ウルシオール比率の増加は極限引張強度やヤング率の低下をもたらした。ヤング率を例にとると70 mol%においてウルシオール単独と比べて約半分の0.4 GPa程度となることが明らかとなった(図3)。しかしながらそれ以上の高濃度においては、極限引張強度とヤング率の両方が再び上昇に転じ、水添ウルシオール単独膜では、ヤング率を例にとるとウルシオール膜の約8割程度まで回復することも明らかとなった。この複雑な挙動は、二つの相反する要素に起因すると思われる。その一つが二重結合の寄与であり、水添ウルシオールの増加は架橋密度の低下をもたらした。結果、機械的強度が低下する。しかしながら、側鎖構造が均一である水添ウルシオールは、先に述べたように高濃度になるに従って側鎖のパッキングと表面への偏析を生じ、これが高濃度領域で高い機械的強度をもたらしたものと考えられる。この知見は、本研究の目的とする漆の高機能性コーティング材料としての展開だけでなく、他の天然材料から高機能性コーティング材料を得る際にも新しい材料設計指針として非常に有用であるものと考えられる。

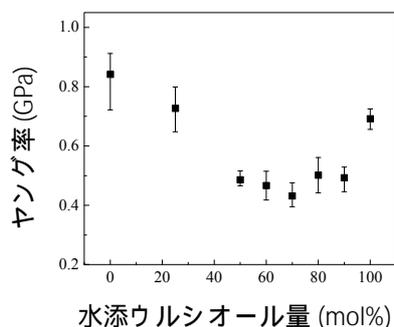


図3 複合化の比率とヤング率の関係

## 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 2件)

Watanabe, H.; Fujimoto, A.; Nishida, J.; Ohishi, T.; Takahara, A. "Biobased Polymer Coating Using Catechol Derivative Urushiol" *Langmuir* 査読あり, 32, 2016, 4619-4623.

Watanabe, H.; Fujimoto, A.; Yamamoto, R.; Nishida, J.; Higaki, Y.; Takahara, A. "Polymer Brush Growth from Surface-textured Thin Urushiol Films" *Chem. Lett.*, 査読あり, 43, 2014, 1776-1778.

[学会発表](計 2件)

渡邊宏臣・藤本綾・山本梨加・西田仁・檜垣勇次・高原淳「漆を用いたバイオミメティック表面改質: 凹凸構造を有する

漆表面へのポリマーブラシ形成による超親水表面の創製<sub>」</sub>、第 63 回高分子討論会、2014 年 9 月 24-26 (長崎)

Hirohmi WATANABE, Aya FUJIMOTO, and Atsushi TAKAHARA 「 Surface Modification by Natural Thermosetting Polymer “Urushiol” Thin Film<sub>」</sub>、MRS-J / E-MRS Joint Session、2014 年 12 月 10-12 日

〔図書〕(計 0 件)

なし

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

なし

○取得状況(計 0 件)

なし

〔その他〕

ホームページ等

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

渡邊 宏臣 (WATANABE HIROHMI)

国立研究開発法人 産業技術総合研究所・機能化学研究部門・主任研究員

研究者番号：30373385