

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 19 日現在

機関番号：12501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810065

研究課題名(和文)透明ポリドーパミン薄膜を基盤とするワンポット階層型薄膜化による粒子表面の自在改質

研究課題名(英文)Surface modification of materials via colorless polydopamine layer-based one-pot hierarchically structured coating

研究代表者

桑折 道済 (Kohri, Michinari)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80512376

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、材料表面を高秩序かつ精密に制御した機能材料の創製を目指し、様々な材質の材料に表面適応可能なユニバーサル表面改質法の開発を目的とした。当グループでこれまで報告してきた、様々な材質の材料に被覆可能でかつ素材の見た目に影響しない「透明ポリドーパミン薄膜被覆法」を基盤とし「ワンポット階層型薄膜化」を開発した。機能団として重合開始基、ポリマー鎖、色素、カルボン酸化合物を用いる透明ポリドーパミン薄膜の作製法を構築し、ワンポット階層型薄膜化による機能性微粒子の新規合成法を確立した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we prepared colorless PDA layer containing atom transfer radical polymerization (ATRP) initiator prepared by the reaction of DA with 2-bromoisobutryl bromide (BiBB). The synthesized colorless PDA/BiBB2 layer ([BiBB]/[DA] = 2) was successfully covered onto various types substrates, e.g., glass plates, flexible polypropylene films, filter papers, silica particles, and polymer particles. Then, the surface-initiated ATRP was conducted to create bio- and smart-interfaces (Hierarchically structured coating). Furthermore, preparation of polymer brush based materials, colored particles, and raspberry-like particles based on colorless PDA coating were also investigated.

研究分野：高分子化学

キーワード：ポリドーパミン 透明薄膜 表面改質 高分子ブラシ 微粒子 コア-シェル粒子

1. 研究開始当初の背景

材料表面を高秩序かつ精密に制御することで、材料に新たな機能を付与できる。微粒子の表面改質による機能付与は、無機材料にはシランカップリング剤、金属材料にはリン酸基含有試薬やチオール含有試薬、高分子材料には重合基含有試薬など、それぞれ固有の表面改質剤が使用されている。いずれも優れた修飾法であるが、使用材料に応じて改質剤を設計する必要があるため、あらゆる材質の微粒子、材料に適応可能なユニバーサル表面改質法の開発が重要である。

上記背景より、我々はこれまでに、材料表面を被覆する重合開始基を含む接着薄膜層(第1層)と、材料に任意の機能を付与する高分子ブラシ薄膜層(第2層)からなる「階層型薄膜化」を開発した。接着薄膜層に、独自に開発した重合開始点を有する「透明ポリドーパミン薄膜」を用いる点がポイントである。ムール貝の接着機構を模倣して作製された高分子「ポリドーパミン」は、様々な材料表面への被覆が可能のため多くの研究が行われているが、濃茶色の着色が問題となっていた。一方我々は、ポリドーパミンを厚さ約5 nmの無色透明な薄膜として得ることに成功し、高分子微粒子表面に基材の見た目を変えずに一様かつ均一に被覆できることを報告した。また、透明ポリドーパミン薄膜に導入したリビング重合開始点から、任意の高分子ブラシ薄膜層を構築することで、微粒子表面を自在に改質可能である。

しかし、階層型薄膜化は多段階操作を必要とする上、導入できる機能団は限られており、微粒子の材質・形状・表面性質が透明ポリドーパミン薄膜被覆に与える影響に関しては未解明なままであった。

2. 研究の目的

本研究では、様々な材質の微粒子ならびに基板に対してする透明ポリドーパミン薄膜の接着能評価、ならびに重合開始基ならびに他の機能団の導入を検討し、透明ポリドーパミン薄膜被覆を基盤とするワンポットでの材料表面改質技術を確認することを目的とした。

3. 研究の方法

微粒子表面への原子移動ラジカル重合(ATRP)開始基を含有した透明ポリドーパミン(PDA)薄膜の被覆とポリマーブラシの付与:ドーパミン(DA)と ATRP 開始基を有する 2-bromoisobutyryl bromide(BiBB)との反応を DMF 中で行い DA/BiBB を合成した。この反応溶液を予め Tris(hydroxymethyl)aminomethane を溶解させた PSt コア微粒子の溶液に加え、コア微粒子表面に PDA/BiBBn 薄膜を被覆し、PSt@PDA/BiBBn コア-シェル粒子を作製した ($n=[\text{BiBB}]/[\text{DA}]$)。その後、微粒子表面からの ATRP によりポリマーブラシを構築するこ

とで PSt@PDA/BiBBn-g-Polymer コア-シェル-コロナ粒子を作製した。コア材料には、大きさと表面電荷の異なる 3 種のポリスチレン(PSt)粒子、シリカ粒子、ガラス基板、ポリプロピレン基板、セルロース基板(ろ紙)、炭酸カルシウム粒子を、ATRP 時のモノマーには 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)、N-isopropylacrylamide(NIPAM)、および glycidyl methacrylate(GMA)を用いた。

また、機能団として、BiBB の代わりにポリエチレングリコール鎖、水溶性色素である Rhodamine B(Rho)、カルボン酸含有化合物の導入を検討し、透明 PDA 薄膜を基盤とするワンポットでの階層型薄膜化による材料表面のユニバーサル改質法の構築を目指した。

4. 研究成果

図1に従来の PDA 被覆と ATRP 開始基を有する透明 PDA 被覆による材料表面改質の結果をしめす。図のように、従来は濃い着色を伴う被覆であった。一方、透明 PDA 薄膜で被覆した材料は、基材の色に影響がなく材質を問わず被覆可能であった。

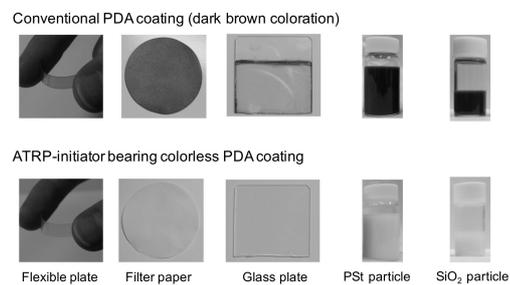


図1 従来の PDA 被覆(上段)と透明 PDA 被覆(下段)による材料表面改質の結果

上記で被覆した材料表面から ATRP により高分子ブラシを構築したところ、水溶性モノマーである HEMA、NIPAM、GMA はいずれも重合可能であることが示された。次に、本知見を参考に、ATRP 開始基の代わりに PEG 鎖を直接導入することで、ワンポットでの階層型薄膜化による材料表面改質を検討した(図2)。

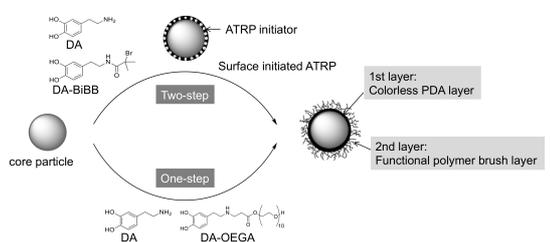


図2 多段階ならびにワンポットでの階層型薄膜化による材料表面改質

コア材質に無機微粒子である炭酸カルシ

ウム粒子を用いて、PEG 鎖導入を行った。疎水性表面を有する炭酸カルシウム粒子は水に分散しなかった一方で、PEG 鎖を導入した PDA 薄膜で被覆後は水によく分散するようになり、ワンポット階層型薄膜化により無機微粒子表面が簡単に改質できること示された。また、導入する PEG 部位と DA の比率を制御することで、PDA 薄膜の着色制御も可能であることが合わせてわかり、無色透明性を維持したワンポット階層型薄膜化技術を達成した。

上記の検討は、被覆対象素材の色に影響しない透明薄膜による改質を目指したアプローチである。一方、見方を変えると、色素などの着色剤を透明 PDA 薄膜中に適切に導入すれば、基材に任意の色を付与可能である。そこで、水溶性色素であるローダミン (Rho) を機能団として導入した。コア材質に PSt 粒子を用いた際の結果を図 3 に示す。使用する粒子に対する DA と Rho の割合 X を変化させて実験を行ったところ、 X の値に応じて色素導入量が制御可能であり、特に $X=2$ の時は高濃度での色素導入が可能であった。また、PDA の高い吸着特性により、一度導入した色素の脱離はほとんど観測されなかった。本手法を応用することで、様々な基材への着色技術開発が期待される。

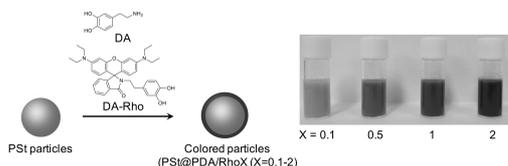


図 3 ワンポットでの着色微粒子作製

本技術のさらなる汎用性の検討のため、機能団の種類を考察した。これまでの導入は、共有結合により DA 部位に機能団を導入し、それらを薄膜化し材料表面に被覆した。カルボン酸化合物は、DA のアミノ基と相互作用することが期待される。そこで、カルボン酸を有するカフェイン酸 (CF) 存在下での DA の重合を検討した。その結果、DA のみの重合の場合は、均一な薄膜が生成し、微粒子をコア材とした際は均一なコア-シェル粒子ができる一方で、CF 存在下では局所的な PDA の凝集が誘発され、ラズベリー状の異型粒子が生成することがわかった。DA と CF が作製する会合体を核として PDA の凝集が起こり、結果として Z 方向への重合が進行し、粒子状に PDA が生成したものと考えられる。本成果は、PDA を薄膜状のみならず、粒子形態で作製できる可能性を示したものである。その後の実験で、PDA のみでも単分散な微粒子を得ることも成功した。

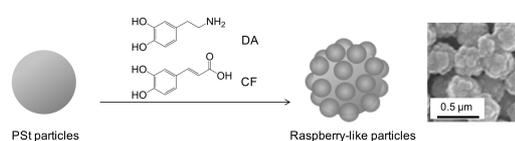


図 4 物理結合による機能団導入による PDA 薄膜の形態制御と異型粒子作製

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 16 件)

A. Kawamura, M. Kohri, T. Taniguchi, and K. Kishikawa, Surface modification of polydopamine particles via magnetically-responsive surfactants, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, 査読あり, 2016, in press.

N. Nishizawa, A. Kawamura, M. Kohri, Y. Nakamura, and S. Fujii, Polydopamine particle as a particulate emulsifier, *Polymers*, 査読あり, 2016, 8, 62(1-15).

doi: 10.3390/polym8030062

M. Kohri, Y. Nannichi, T. Taniguchi, and K. Kishikawa, Biomimetic non-iridescent structural color materials from polydopamine black particles that mimic melanin granules, *J. Mater. Chem. C*, 査読あり, 2015, 3, 720-724.

doi: 10.1039/C4TC02383H

M. Kohri, Y. Nannichi, H. Kohma, D. Abe, T. Kojima, T. Taniguchi, and K. Kishikawa, Size control of polydopamine nodules formed on polystyrene particles during dopamine polymerization with carboxylic acid-containing compounds for the fabrication of raspberry-like particles, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 査読あり, 2014, 449, 114-120.

doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.02.049

H. Kohma, K. Uradokoro, M. Kohri, T. Taniguchi, and K. Kishikawa, Hierarchically structured coatings by colorless polydopamine thin layer and polymer brush layer, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, 査読あり, 2014, 39, 157-160.

doi.org/10.14723/tmrj.39.157

M. Kohri, H. Kohma, K. Uradokoro, T. Taniguchi, and K. Kishikawa, Fabrication of colored particles covered by dye-bearing colorless polydopamine layer, *J. Colloid Sci. Biotechnol.*, 査読あり, 2014, 3,

337-342.

桑折道済, 南日優里, カテコール系高分子を用いる材料表面改質と色材への応用, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* (色材協会誌), 査読あり, 2014, 87, 279-283.

doi.org/10.4011/shikizai.87.279

M. Kohri, Development of HRP-mediated enzymatic polymerization under heterogeneous conditions for the preparation of functional particles, *Polym. J.*, 査読あり, 2014, 46, 373-380.

doi: 10.1038/pj.2014.13

他 8 報

[学会発表](計 16 件)

桑折道済・高麗寛人・浦所加奈子・谷口竜王・岸川圭希, 色素含有透明ポリドーパミン薄膜の被覆による着色粒子の作製, 第 64 回高分子年次大会(2015 年 5 月 27 日(水)~29 日(金), 札幌コンベンションセンター(札幌))

浦所加奈子・南日優里・河村彩香・桑折道済・谷口竜王・岸川圭希, ポリドーパミン黒色粒子の表面改質による構造色の色調制御, 第 64 回高分子年次大会(2015 年 5 月 27 日(水)~29 日(金), 札幌コンベンションセンター(札幌))

桑折道済, サブミクロンサイズの単分散な黒色粒子の精密合成と構造色材料への応用, 化学工学会第 47 回秋季大会(2015 年 9 月 9 日(水)~11 日(金), 北海道大学(札幌))

河村彩香・桑折道済・谷口竜王・岸川圭希, 磁性界面活性剤を用いるポリドーパミン黒色粒子の表面改質, 第 64 回高分子討論会(2015 年 9 月 15 日(火)~17 日(木), 東北大学(仙台))

奥博行・瀧田紘佑・桑折道済・谷口竜王・岸川圭希, ポリドーパミン-無機複合自立薄膜の作製, 第 64 回高分子討論会(2015 年 9 月 15 日(火)~17 日(木), 東北大学(仙台))

浦所加奈子・桑折道済・谷口竜王・岸川圭希, 強磁性元素含有ポリマーの開発と界面制御, 第 5 回 CSJ 化学フェスタ(2015 年 10 月 13 日(火)~15 日(木), タワーホール船堀(船堀))

桑折道済, ポリドーパミンを基盤とするバイオミメティック材料の作製, 第 12 回大阪工業大学界面化学研究会(2015 年 11 月 13 日(金), 大阪工業大学(大阪))

桑折道済・河村彩香・浦所加奈子・谷口竜王・岸川圭希, 磁場応答型界面活性剤ならびにポリマーブラシによる材料表面の改質, 第 25 回日本 MRS 年次大会(2015 年 12 月 8 日(火)~12 月 10 日(木), 横浜市開港記念会館(横浜))

中川恵介・瀧田紘佑・桑折道済・谷口竜

王・岸川圭希・寺本直純, ナノ粒子複合ポリドーパミンによる表面改質, 第 33 回高分子学会千葉地域活動若手セミナー(2016 年 3 月 8 日(火), 東京理科大学(野田))

桑折道済, カテコール系高分子を用いる機能材料, 千葉大学第 1 回若手研究者フロンティア技術交流会(2015 年 3 月 10 日(火), 千葉大学(西千葉))

浦所加奈子・桑折道済・谷口竜王・岸川圭希, ポリドーパミン黒色粒子の表面改質と構造色の色相制御, 第 32 回高分子学会千葉地域活動若手セミナー(2015 年 3 月 9 日(月), 千葉工業大学(津田沼))

奥博行・桑折道済・谷口竜王・岸川圭希, ポリドーパミン-無機ハイブリット薄膜の作製, 第 32 回高分子学会千葉地域活動若手セミナー(2015 年 3 月 9 日(月), 千葉工業大学(津田沼))

M. Kohri, Fabrication of functional polymeric materials based on polydopamine, International Memorial Symposiums of Green MAP-Joint Symposiums of Research Center of NGAP(2015 年 1 月 22 日(木)~24 日(土), 山形大学(米沢))

M. Kohri, H. Kohma, Y. Nannichi, K. Uradokoro, T. Taniguchi and K. Kishikawa, Colorless polydopamine coatings for creating functional interfaces, 第 24 回日本 MRS 年次大会(2014 年 12 月 10 日(水)~12 日(金), 横浜市開港記念会館(横浜))

桑折道済・浦所加奈子・南日優里・高麗寛人・谷口竜王・岸川圭希, 透明ポリドーパミン薄膜被覆を基盤とする機能性粒子の作製, 第 63 回高分子討論会(2014 年 9 月 24 日(水)~26 日(金), 長崎大学(長崎))

M. Kohri, H. Kohma, Y. Nannichi, K. Uradokoro, K. Hamada, T. Taniguchi, and K. Kishikawa, Functional polymer particles based on colorless polydopamine coating, *Frontiers of Polymer Colloids (FPCOL '14)*(2014 年 7 月 20 日(日)~24 日(木), Institute of Macromolecular Chemistry (PRAGUE))

[図書](計 2 件)

M. Kohri, T. Taniguchi, and K. Kishikawa, Glycopolymer-grafted polymer particles for lectin recognition, *Macro-Glycoligands-Methods and Protocols* (Ed. X. Long), Springer, 2015, 226 (137-147: Chapter11)

M. Kohri and A. Kawamura, Colorless polydopamine coatings for creating functional interfaces, *Polymer science: research advances, practical*

applications and educational aspects
(Eds. A. Mendez-Vilas and A.
Solano-Martín), Formatex Research
Center, 2016, in press.

〔その他〕

ホームページ等

[http://chem.tf.chiba-u.jp/gacb03/saito/
toppu.html](http://chem.tf.chiba-u.jp/gacb03/saito/toppu.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

桑折 道済 (KOHRI, Michinari)

千葉大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80512376

(2) 研究分担者

なし ()

研究者番号：

(3) 連携研究者

なし ()

研究者番号：