

## 平成26年度科学研究費助成事業（特別推進研究）自己評価書 〔追跡評価用〕

◆記入に当たっては、「平成26年度科学研究費助成事業（特別推進研究）自己評価書等記入要領」を参照してください。

平成26年 4月 25日現在

<b>研究代表者 氏名</b>	福田 猛	<b>所属研究機関・ 部局・職 (研究期間終了時)</b>	京都大学・化学研究所・研究員（学術 研究奨励）
<b>研究課題名</b>	濃厚ポリマーブラシの科学と技術		
<b>課題番号</b>	17002007		
<b>研究組織 (研究期間終了時)</b>	研究代表者 福田 猛（京都大学・化学研究所・研究員（学術研究奨励）） 研究分担者 辻井 敬亘（京都大学・化学研究所・教授） 研究分担者 大野 工司（京都大学・化学研究所・助教） 研究分担者 後藤 淳（京都大学・化学研究所・助教） 研究分担者 佐藤 貴哉（鶴岡工業高等専門学校・物質工学科・教授）		

### 【補助金交付額】

年度	直接経費
平成17年度	190,300 千円
平成18年度	131,400 千円
平成19年度	61,600 千円
平成20年度	44,500 千円
総計	427,800 千円

## 1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか

特別推進研究によってなされた研究が、どのように発展しているか、次の(1)～(4)の項目ごとに具体的かつ明確に記述してください。

### (1) 研究の概要

(研究期間終了後における研究の実施状況及び研究の発展過程がわかるような具体的内容を記述してください。)

#### (1-1) 本特別推進研究の目的および研究期間終了時点における研究の発展状況

界面に一端を固定された高分子鎖の集団に関する従来の研究は、比較的低密度で試料合成も比較的容易な準希薄ポリマーブラシに限られていた。当研究代表者らは、リビングラジカル重合 (LRP) の利用により、桁違いに高密度な濃厚ポリマーブラシの合成に世界に先駆けて成功するとともに、濃厚ブラシ中の柔軟な高分子鎖が、良溶媒中で伸び切り鎖長に匹敵するほど高度に伸長配向するという驚くべき事実を発見した。本研究は、濃厚ポリマーブラシという未知・未経験の高分子系自発配向組織が、様々な分野の基礎および応用科学の新しい局面を拓くシーズになりうるという認識の下で、これを合成、物性、応用の3つの切り口から系統的かつ包括的に研究し、新しい科学技術の領域に育てることを目的とした。

この研究を効果的かつ包括的に行うべく、高分子の合成 (後藤)、物性 (辻井)、材料科学 (大野、佐藤) それぞれの先端的研究者および当代表者 (福田) よりなる研究チームを組み、チームメンバー相互の密接な連携の下で、(1) LRP の基礎化学とその利用による多彩な濃厚ブラシ合成法の開発、(2) 合成したブラシ試料の構造・物性の精密評価、ならびに (3) 濃厚ブラシの新規な分子デバイス等への応用に関する多彩かつ斬新な研究を展開し、多くの成果を得た。例えば、(1) に関して、新しい機構の LRP 法である可逆連鎖移動触媒重合 (RTCP) を開発し、非金属触媒の使用、低毒性および低コスト性を特長とする濃厚ブラシ等新材料の合成に道を拓き、(2) に関して、濃厚ブラシ表面が、あらゆる材料の中でも最も低いレベルの摩擦係数を示すとともに、異物質に対する体積排除効果をもつことを発見した。これら基礎研究の応用として、(3) 濃厚ブラシ付与微粒子の形成する新しいタイプのコロイド結晶 (セミソフト系コロイド結晶) の科学を確立し、その固体電解質としての応用や濃厚ブラシ付与表面の生体適合性材料としての利用の道を拓いた。

#### (1-2) 研究期間終了後における研究の実施状況および発展状況

研究期間終了後、福田は 2010 年 3 月まで京都大学化学研究所・研究員 (学術研究奨励) として LRP の研究などに従事した後、公的研究機関を退職した。その後は、各研究分担者が代表者となって獲得する各種研究費の支援の下で、濃厚ポリマーブラシの科学と技術に関連する研究が継続・進展され、今日に至っている。

辻井らは、膨潤濃厚ブラシ表面が示す極低摩擦現象の機構解明とこの現象を利用する新材料の開発研究を行っている。特に、潤滑機構の理解、具体的には、境界潤滑における非貫入相互作用と流体潤滑における膨潤層粘性に由来する事実に基づき、新しいトライボマテリアルの材料設計が広がっている。たとえば、ボトルブラシ型ゲルでの極低摩擦性の発現、そのナノファイバー補強による高強度化などを実現し、これらの複合材料は濃厚ブラシ効果という観点からバイオインターフェースやイオニクス材料としても期待されている。

大野らは、濃厚ブラシ付与 0 次元 (球状) 粒子のコロイド結晶化の成功を、1 次元粒子 (ナノロッド) および 2 次元粒子 (ナノディスク) に拡張し、階層構造化を次元制御する研究に取り組んでいる。また、親水性濃厚ブラシ付与シリカナノ粒子が優れた血中滞留性とガン組織への集積性を示すことを見出し、濃厚ブラシ付与酸化鉄粒子による新規 MRI 造影剤の開発を行っている。さらに、非相溶のポリマーとポリマーまたはポリマーと液体の組み合わせに対して、濃厚ブラシ付与複合粒子が相溶化剤として働くことを見出し、この現象を基礎・応用の両面から研究している。

後藤らは、フェノール類や炭素化合物が有機触媒型 LRP の触媒として機能すること、特に、ビタミンなどの無毒の天然物も触媒作用を示すことを見出し、その系の反応速度論的解析を行っている。これら触媒は、従来の金属触媒等に比べて環境安全性と費用対効果に優れる特長を有する。また、有機触媒型 LRP の光制御の研究を行い、光照射の強度とオンオフにより、重合速度、つまりブラシ成長速度の微細制御に成功している。

佐藤らは、イオン液体型濃厚ポリマーブラシを付与した単分散シリカ微粒子がイオン液体を含む塗液のキャスト製膜により、高いイオン伝導性の疑似コロイド結晶固体膜を与えることを見出した。微粒子が面心立方格子構造に配列することで、高い分子運動性を有するブラシ鎖末端がシリカ微粒子間隙に連続した 3 次元ハニカム状ネットワークを形成し、これが有効なイオン伝導チャネルとして働いて、固体としては世界トップクラスの高いイオン伝導性 (0.17 mS/cm) を発現すると考えられる。イオン液体間相互作用 (クラスタ形成) の抑制による局所粘度の低下によって高いイオン伝導性が発現していることが明らかとなり、濃厚ポリマーブラシ場特有のイオン輸送機構が示唆された。この微粒子積層電解質のリチウムイオン電池、コンデンサ、有機色素太陽電池、燃料電池などへの応用研究が進展しつつある。

福田らは、ポリマーブラシを付与したカーボンナノチューブ (CNT) が高分子に対する分散性に優れ、この CNT 分散高分子膜が卓越した力学特性と電気絶縁性を示す事実に基づき、強度と防錆性に優れた金属材料向け塗料を私企業との共同で開発している。

## 1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか（続き）

特別推進研究によってなされた研究が、どのように発展しているか、次の(1)～(4)の項目ごとに具体的かつ明確に記述してください。

(2) 論文発表、国際会議等への招待講演における発表など（研究の発展過程でなされた研究成果の発表状況を記述してください。）

## (2-1) 論文発表（以下を含め 56 編；著書、解説論文を除く）

1. “Synthesis of Monodisperse Zinc Sulfide Particles Grafted with Concentrated Polystyrene Brush by Surface-Initiated Nitroxide-Mediated Polymerization”: V. Ladmiral, T. Morinaga, K. Ohno, T. Fukuda, Y. Tsujii, *Euro. Polym. J.*, 45, 2788-2796 (2009).
2. “Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerization (RTCP) of Methyl Methacrylate with Nitrogen Catalyst in an Aqueous Microsuspension System”: M. Yorizane, T. Nagasuga, Y. Kitayama, A. Tanaka, H. Minami, A. Goto, T. Fukuda, M. Okubo, *Macromolecules*, 43, 8703-8705 (2010).
3. “Surface-Initiated Living Radical Polymerization from Narrowly Size-Distributed Silica Nanoparticles of Diameters Less Than 100 nm”: K. Ohno, T. Akashi, Y. Huang, Y. Tsujii, *Macromolecules*, 43, 8805-8812 (2010).
4. “Controlled Synthesis of Hydrophilic Concentrated Polymer Brushes and Their Friction/Lubrication Properties in Aqueous Solutions”: A. Nomura, A. Goto, K. Ohno, E. Kayahara, S. Yamago, Y. Tsujii, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 49, 5284-5292 (2011).
5. Image Printing on the Surface of Anti-Biofouling Zwitterionic Polymer Brushes by Ion Beam Irradiation”: H. Kitano, H. Suzuki, T. Kondo, K. Sasaki, S. Iwanaga, M. Nakamura, K. Ohno, Y. Saruwatari, *Macromol. Biosci.*, 11, 557-564 (2011).
6. “Lubrication Mechanism of Concentrated Polymer Brushes in Solvents”: Effect of Solvent Quality and Thereby Swelling State: A. Nomura, K. Okayasu, K. Ohno, T. Fukuda, Y. Tsujii, *Macromolecules*, 44, 5013-5019 (2011).
7. “Reversible Complexation Mediated Living Radical Polymerization (RCMP) Using Organic Catalysts”: A. Goto, T. Suzuki, H. Ohfuji, M. Tanishima, T. Fukuda, Y. Tsujii, H. Kaji, *Macromolecules*, 44, 8709-8715 (2011).
8. “Iodide-Transfer Dispersion Polymerization (dispersion ITP) with CHI<sub>3</sub> and Reversible Chain Transfer Catalyzed Dispersion Polymerization (dispersion RTCP) with GeI<sub>4</sub> of Styrene in Supercritical Carbon Dioxide”: T. Kuroda, A. Tanaka, T. Taniyama, H. Minami, A. Goto, T. Fukuda, M. Okubo, *Polymer*, 53, 1212-1218 (2012).
9. “Synthesis of Concentrated Polymer Brushes via Surface-Initiated Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization”: S. Yamago, Y. Yahata, K. Nakanishi, S. Konishi, E. Kayahara, A. Nomura, A. Goto, Y. Tsujii, *Macromolecules*, 46, 6777-6785 (2013).
10. “Fabrication of Contrast Agents for Magnetic Resonance Imaging from Polymer-Brush-Afforded Iron Oxide Magnetic Nanoparticles Prepared by Surface-Initiated Living Radical Polymerization”: K. Ohno, C. Mori, T. Akashi, S. Yoshida, Y. Tago, Y. Tsujii, Y. Tabata, *Biomacromolecules*, 14, 3453-3462 (2013).
11. “Colloidal Crystallization of Spindle-Shaped Hematite Particles Coated with Polymer Brush in Deionized Aqueous Suspension”: K. Ohno, Y. Huang, A. Tsuchida, T. Okubo, *Colloid Polym. Sci.*, 292, 723-731 (2014).

## (2-2) 国際会議における招待講演等（以下を含め 55 件）

1. A. Goto, “Reversible Chain-Transfer Catalyzed Polymerization (RTCP) – A New Class of Living Radical Polymerization”, IUPAC 5th International Symposium on Novel Materials and Synthesis (NMS-V) & 19th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XIX), Shanghai, China (2009/10/19).
2. K. Ohno, “Some Applications with Polymer Brush-Grafted Fine Particles Synthesized by Surface-Initiated Living Radical Polymerization”, 11th Pacific Polymer Conference 2009, Cairns, Australia (2009/12/7).
3. K. Ohno, “Biological properties of polymer brush-afforded particles prepared by surface-initiated living radical polymerization: Circulation lifetime in the blood”, MACRO2010 43rd IUPAC World Polymer Congress, Glasgow, UK. (2010/7/12).
4. Y. Tsujii, “Novel tribomaterials newly designed/synthesized by living radical polymerization” 242nd American Chemical Society National Meeting, Denver, USA (2011/8/31).
5. A. Goto, “Living Radical Polymerizations with Organic Catalysts”, 242nd American Chemical Society National Meeting, Denver, USA (2011/8/28).
6. T. Sato, “Smart Coatings for A Safety and High Voltage Energy Storage Devices”, Smart Coatings 2012, Hilton Garden Inn, USA (2012/2/22).
7. T. Fukuda, S. Kuroyama, T. Yanagisawa, “Polymer Coatings and Reduction of Corrosion Costs”, 15<sup>th</sup> Middle East Corrosion Conference & Exhibition, Bahrain, (2014/2/3): to appear in *NACE Web Pages*, Paper #14120 (2014).

## 1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか（続き）

### (3) 主要な研究費の取得状況（研究代表者として取得したもののみ）

「濃厚ポリマーブラシの階層化による新規ナノシステムの創製」、科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業（CREST）、2009-2014年度、直接経費総額 26,405 万円（代表者辻井）

「ポリマーブラシ／無機ナノ粒子複合系次世代多機能型 MRI 造影剤の開発」、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)、産業技術研究助成事業、2009年7月-2013年6月、直接経費総額 5,527 万円（代表者大野）

「精密に構造制御したポリマーブラシ付与複合微粒子の体内動態に関する基礎科学的研究」、文部科学省科学研究費補助金（若手研究 A）、2011年4月から2014年3月、直接経費総額 2,230 万円（代表者大野）

「非金属触媒で制御する超低費用・環境調和型の精密制御リビングラジカル重合の開発」、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)、産業技術研究助成事業、2007-2011年度、直接経費総額 6,280 万円（代表者後藤）

「有機触媒で制御する「二元制御」リビング重合」、文部科学省科学研究費補助金（若手研究 A）、2011-2013年度、直接経費総額 2,250 万円（代表者後藤）

「系統連携円滑化蓄電システム技術開発／次世代技術開発／高イオン伝導ネットワークチャンネルによる安全なリチウムイオン二次電池の研究開発」、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)、産業技術研究助成事業、2008-2009年度、直接経費総額 8,640 万円（代表者佐藤）

「イオン液体と高分子の複合化による高安全固体電解質の研究開発」、経済産業省、地域イノベーション創出研究開発事業、2010-2011年度、直接経費総額 12,264 万円（代表者佐藤）

### (4) 特別推進研究の研究成果を背景に生み出された新たな発見・知見

特別推進研究で萌芽的に開発された有機触媒型 LRP は、その後、多彩な有機化合物の触媒機能の発見に繋がるとともに、適用可能なモノマー種や合成可能な高分子構造の範囲を大きく広げた。これら触媒は、安価、低毒性で、取り扱いが容易であり、触媒種によっては、熱のみならず光照射による重合誘起が可能であることも判明した。濃厚ポリマーブラシを含む構造制御性高分子材料の魅力的な合成法である。

非貫入性相互作用を特徴とする膨潤濃厚ブラシ表面の優れた境界潤滑特性に加えて、流体潤滑状態においても対向ブラシ間の接触が示唆される結果を得た。これは、いわゆる液膜を介した流体潤滑条件が達成されているのではなく、境界潤滑が極限まで低減された膨潤濃厚ブラシ特有の現象であると考えられる。すなわち、流体との界面抵抗を大きく低減し、例えば、細孔流路内への濃厚ブラシ付与により流体抵抗を低減できる可能性がある。潤滑特性に加えて、物質分離、生体親和性、イオン伝導性などでも特異性発現を期待しうる。

特別推進研究により、濃厚ブラシ付与微粒子は、高度に延伸されたブラシ層間の相互作用により、特異なコロイド結晶化挙動を示すことが判明したが、このような微粒子はその厚いブラシ層のゆえに、希薄な状態では、ブラシ高分子に親和的な溶媒中に極めて安定に存在し、また、例えば生体内のように複雑な環境下では、ブラシ層と環境の相互作用が支配する独自の存在分布を示すと考えられる。事実、このような考えにより、親水性濃厚ブラシを付与したナノ粒子が優れた血中滞留性とガン組織への集積効果を示すことが見出され、これが新しいMRI造影剤の開発に繋がった。

また、濃厚ブラシ付与微粒子分散液のコロイド結晶化現象の発見が、イオン液体型濃厚ブラシ付与微粒子からなるイオン伝導性に優れた固体電解質膜の開発に繋がったことは前記した。これに次いで、イオン液体型濃厚ブラシ表面の低摩擦特性の実用化を目指し、高ロバスト低摩擦表面の開発に着手した。イオン液体でウエッティングされたイオン液体型濃厚ブラシは、Ball on Disk型摩擦試験機によるマクロ測定結果で、 $10^{-3}$  以下という極めて低い摩擦係数を示し、荷重15N、同一場所での1500サイクルに及ぶ摩擦試験においてもその摩擦係数は保たれた。これは、イオン液体の耐熱性、高安定性と相まって、新しい省エネルギー材料として期待しうる知見である。

## 2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況

特別推進研究の研究成果が他の研究者に活用された状況について、次の(1)、(2)の項目ごとに具体的かつ明確に記述してください。

### (1) 学界への貢献の状況（学術研究へのインパクト及び関連領域のその後の動向、関連領域への関わり等）

ポリマーの希薄溶液・準希薄溶液・濃厚溶液とは、ポリマーの濃度と分子量によって決まる分子鎖どうしの重なり度の違いによって、分子鎖の形態や運動を含む溶液の諸性質に関する法則が異なるという認識から生まれた学術概念である。ポリマーの希薄ブラシ・準希薄ブラシ・濃厚ブラシという学術用語は、このポリマー溶液の概念からの類推であり、溶液濃度を表面密度（グラフト密度）で置き換えれば、この類推が妥当であることが了解される。事実、分子鎖どうしの重なりがほとんど起こらない希薄ブラシや、重なりが比較的軽度にかかる準希薄ブラシの性質に関して、対応する溶液について確立された（3次元空間の）諸法則を2次元空間に演繹することにより、一定の予測が成立する。そしてこれらの予測が正しいことは、多くの実験的研究で証明されていた。一方、濃厚ブラシ（正確には、濃厚ポリマーブラシ）が研究者の興味を引くことは、従来ほとんどなかったといえる。その最大の理由は、表面密度がおおよそ  $0.1 \text{ chains/nm}^2$  より大きい領域を意味する濃厚ブラシの合成が従来の表面グラフト技術ではほとんど不可能であったためである。我々は、表面開始 LRP 法の開発により、表面密度が  $0.7 \text{ chains/nm}^2$  にも及ぶ濃厚ブラシの合成に成功し、これらの新試料を用いて、濃厚ブラシに関する理論的予測を実証するとともに、この新規な高分子集合系が示す、ある意味予想外で驚くべき諸性質を明らかにしてきた。例えば、表面密度の上昇に伴い、グラフト鎖（ブラシ）が伸びきり鎖長に匹敵するほど高度に延伸されること、そのような系は体積排除効果、すなわち、ブラシ間隔に比してサイズの大きい粒子をブラシ層から選択的に排除する（エントロピー）効果を示すこと、また、この現象とも関係するが、濃厚ブラシ間の摩擦係数はあらゆる材料の中で最も低いレベル（ $10^4$  以下）にあることを見出したことは特筆される。

本特別推進研究の実施期間から今日に至るまで、我々は、(1) LRP 法とそれによる濃厚ブラシの合成技術の開発、(2) 濃厚ブラシの性質の実験的・理論的解明と学術的体系化、および (3) 新しい系（例えば非平面系）への拡張、ならびに (4) 濃厚ブラシを新材料として応用するための基礎研究を展開してきた。(1) LRP に関しては、例えば可逆連鎖移動触媒重合(RTCP)と命名する新しい機構の LRP 法を開発し、LRP の化学的及び実用的汎用性を向上させた。(2) については、その一部を上記した。また、(3) 非平面系への拡張に関しては、例えば球状微粒子表面への濃厚ブラシ付与は、微粒子表面から半径方向への距離の増大に伴いブラシの有効密度が濃厚系から準希薄系に変化する特異な系を与える。このような微粒子の高濃度集合系は、この特異性を反映した独自のコロイド結晶を形成する。つまり、ブラシ分子量が低いときは細密充填構造の、同分子量が高いときは面心立方構造のコロイド結晶を与える。微粒子間相互作用がブラシ外周部の分子鎖集合状態を反映する結果である。(4) 応用面に関しては、例えばイオン液体ポリマーを濃厚ブラシに有する球状微粒子の形成する疑コロイド結晶構造を用いて、高イオン伝導性の新規固体電解質を開発し、その全固体型リチウムイオン電池への応用にも成功している。

これらの研究成果は、特別推進研究の開始以後に、100 編を超える審査付き国際論文や国内外の学会で多数回発表してきたが、これら論文の引用は総数で約 2400 に達する。（本特別推進研究申請時の調書に記載した研究代表者らによる関連論文約 70 編を加えると、引用総数は現在 8000 を超える。）また、研究メンバーが行った国内外の学会や研究集会、講演会での招待講演の総数は 100 件以上にのぼる。さらに内外の研究グループから共同研究の申し出を数多く受け、すでにその研究成果を多数の論文として発表している。以上は、本研究に対する外部からの評価と学界への貢献度の高さを示す。何よりも、既述のように、本特別推進研究の開始当初は、「濃厚ポリマーブラシ」あるいは“Concentrated Polymer Brush”という学術用語はほとんど知られず、使われることもなかったが、近年はこの用語の認知度が国内外の学界で高くなったことが実感される。濃厚ポリマーブラシが、学術的にも実際的にも魅力的な新領域であることが広く浸透しつつあるものと喜ばしく感じる次第である。

## 2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況（続き）

(2) 論文引用状況（上位10報程度を記述してください。）

【研究期間中に発表した論文】（引用数に限らず、研究内容を特徴的に示す論文）

No	論文名	日本語による簡潔な内容紹介	引用数
1	Fabrication of High-Density Polymer Brush on Polymer Substrate by Surface-Initiated Living Radical Polymerization: C. Yoshikawa, <u>A. Goto</u> , <u>Y. Tsujii</u> , <b>T. Fukuda</b> , K. Yamamoto, A. Kishida, <i>Macromolecules</i> , <b>38</b> , 4604-4610 (2005)	LRP(ATRP)により、有機高分子（テトラフルオロエチレン系共重合体フィルム）の表面に構造の明確な濃厚ポリマーブラシ（ポリメタクリル酸2-ヒドロキシエチル；表面密度 0.3 chains/nm <sup>2</sup> ）を付与することに成功した世界初の報告。	74
2	Synthesis of Monodisperse Silica Particles Coated with Well-Defined, High-Density Polymer Brushes by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization: <u>K. Ohno</u> , T. Morinaga, K. Koh, <u>Y. Tsujii</u> , <b>T. Fukuda</b> , <i>Macromolecules</i> , <b>38</b> , 2137-2142 (2005).	LRP(ATRP)より、単分散性の各種シリカ微粒子（直径 100-1500 nm）の表面に構造の明確な濃厚ポリマーブラシ（ポリメタクリル酸メチル；表面密度 0.65 chains/nm <sup>2</sup> ）を付与することに成功した世界初の報告。	278
3	Structure and Properties of High-Density Polymer Brushes Prepared by Surface-Initiated Living Radical Polymerization: <u>Y. Tsujii</u> , <u>K. Ohno</u> , S. Yamamoto, <u>A. Goto</u> , <b>T. Fukuda</b> , <i>Adv. Polym. Sci.</i> , <b>197</b> , 1-45 (2006)	LRP法に基づく各種基材表面への濃厚ポリマーブラシ調整法と濃厚ブラシ付与表面の性質と応用を論じた総説。	303
4	Mechanism and Kinetics of Dithiobenzoate-Mediated RAFT Polymerization, 1: The Current Situation: C. Barner-Kowollik, M. Buback, B. Charleux, M. L. Coote, M. Drache, <b>T. Fukuda</b> , <u>A. Goto</u> , B. Klumperman, A. B. Lowe, J. B. MacCleary, G. Moad, M. L. Monteiro, R. D. Sanderson, M. P. Tonge, P. Vana, <i>J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.</i> , <b>44</b> , 5809-5831 (2006).	ジチオベンゾエート系 RAFT 重合は、汎用性の高い LRP であるが、スチレン等の重合系は速度減衰を伴う特異な挙動を示し、その解釈は大きな論争を呼んでいる。反応速度論的観点からこの問題を厳密に議論した国際協同論文。	290
5	Protein Repellency of Well-Defined, Concentrated Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) Brushes by Size-Exclusion Effect: C. Yoshikawa, <u>A. Goto</u> , <u>Y. Tsujii</u> , <b>T. Fukuda</b> , T. Kimura, K. Yamamoto, A. Kishida, <i>Macromolecules</i> , <b>39</b> , 2284-2290 (2006).	シリコン基板表面に付与したポリメタクリル酸2-ヒドロキシエチル系の希薄ブラシや準希薄ブラシの表面は容易にタンパクを吸着するものの、同濃厚ブラシ表面は強いタンパク排除機能をもつことを示す世界初の報告。	95
6	Suspensions of Silica Particles Grafted with Concentrated Polymer Brush. A New Family of Colloidal Crystals: <u>K. Ohno</u> , T. Morinaga, S. Takeno, <u>Y. Tsujii</u> , <b>T. Fukuda</b> , <i>Macromolecules</i> , <b>39</b> , 1245-1249 (2006).	濃厚ブラシ付与単分散シリカ微粒子の分散液は、粒子濃度の増加に伴って無秩序相から共存相を挟んでコロイド結晶相に転移し、ブラシ分子量の増大に伴って、結晶構造が最密充填から面心立方に転移することを発見し、この新しい結晶系をセミソフトコロイド結晶と命名した。	62
7	Living Radical Polymerizations with Germanium, Tin, and Phosphorus Catalysts—Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerization (RTCP): <u>A. Goto</u> , H. Zushi, N. Hirai, T. Wakada, <u>Y. Tsujii</u> , <b>T. Fukuda</b> , <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , <b>129</b> , 13347-13354 (2007).	非遷移金属を触媒として用いるはじめてのリビングラジカル重合を開発した。遷移金属触媒とは異なる新規の反応機構で重合が進行することを反応速度論的に明らかにした。	48
8	Highly Controlled Living Radical Polymerization through Dual Activations of Organobismuthines: S. Yamago, E. Kayahara, M. Kotani, B. Ray, Y. Kwak, <u>A. Goto</u> , <b>T. Fukuda</b> , <i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> , <b>46</b> , 1304-1306 (2007).	有機ビスマス化合物を用いた新規リビングラジカル重合を開発した。有機ビスマス化合物の高い活性が反応速度論的に証明され、非共役モノマーを含む多彩なモノマーに適用された。	71
9	Living Radical Polymerization with Nitrogen Catalyst; Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerization (RTCP) with N-Iodosuccinimide: <u>A. Goto</u> , H. Zushi, N. Hirai, T. Wakada, <b>T. Fukuda</b> , <i>Macromolecules</i> , <b>41</b> , 6261-6263 (2008).	有機触媒型リビングラジカル重合の触媒として窒素を中心元素とする N-コハク酸イミドを用いることができた。各種の機能性モノマーに適用され、モノマー汎用性が向上した。	31
10	High-Pressure Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate for Well-Defined Ultrahigh Molecular-Weight Polymers: T. Arita, <u>Y. Tsujii</u> , <b>T. Fukuda</b> , <i>Polymer</i> , <b>49</b> , 2426-2429 (2008).	LRP(ATRP)法により、高圧（5000 気圧）の下でシリコン基板表面にメタクリル酸メチルをグラフト重合させた結果、高分子量(> 2000000)で分布の狭い濃厚ポリマーブラシ得た世界初の例を示す報告。	18

## 【研究期間終了後に発表した論文】(引用数に限らず、研究内容を特徴的に表す論文)

No	論文名	日本語による簡潔な内容紹介	引用数
1	Phenols and Carbon Compounds as Efficient Organic Catalysts for Reversible Chain Transfer Catalyzed Living Radical Polymerization (RTCP): <u>A. Goto</u> , N. Hirai, K. Nagasawa, <u>Y. Tsujii</u> , <u>T. Fukuda</u> , H. Kaji, <i>Macromolecules</i> , <b>43</b> , 7971-7978 (2010)	フェノール類や炭素化合物が有機触媒型 LRP の触媒として機能することを発見した。ビタミンなどの無毒の天然物も触媒として利用することが可能である。これら触媒は、環境安全性に特に優れる特長を有する。	12
2	A Systematic Kinetic Study in Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerizations (RTCPs) with Germanium, Tin, Phosphorus, and Nitrogen Catalysts: <u>A. Goto</u> , T. Wakada, <u>Y. Tsujii</u> , <u>T. Fukuda</u> , <i>Macromol. Chem. Phys.</i> , <b>211</b> , 594-600 (2010).	有機触媒型 LRP の反応速度論的研究を行った。各種の触媒の触媒活性を実験で系統的に評価し、触媒構造の設計指針を示した。	11
3	A Versatile Method of Initiator Fixation for Surface-Initiated Living Radical Polymerization on Polymeric Substrates: <u>K. Ohno</u> , Y. Kayama, V. Ladmiral, <u>T. Fukuda</u> , <u>Y. Tsujii</u> , <i>Macromolecules</i> , <b>43</b> , 5569-5574 (2010).	汎用性ポリマーフィルム基材表面へ表面開始リビングラジカル重合の開始基を効率的に導入する方法を新たに開発し、濃厚ブラシを付与する技術の応用範囲を拡大した。	14
4	Lubrication Mechanism of Concentrated Polymer Brushes in Solvents: Effect of Solvent Quality and Thereby Swelling State: A. Nomura, K. Okayasu, <u>K. Ohno</u> , <u>T. Fukuda</u> , <u>Y. Tsujii</u> , <i>Macromolecules</i> , <b>44</b> , 5013-5019 (2011)	混合溶媒中、膨潤度の関数として濃厚ポリマーブラシの潤滑性を評価し、境界潤滑と流体潤滑の詳細、すなわち、各々非慣性相互作用と膨潤層の粘性抵抗に由来することを実証した。	18
5	Novel Solid-State Polymer Electrolyte of Colloidal Crystal Decorated with Ionic-Liquid Polymer Brush: <u>T. Sato</u> , T. Morinaga, S. Marukane, T. Narutomi, T. Igarashi, Y. Kawano, <u>K. Ohno</u> , <u>T. Fukuda</u> , <u>Y. Tsujii</u> , <i>Advanced Materials</i> , <b>23</b> , 4868-4872.(2011)	イオン液体型濃厚ポリマーブラシを表面に有するシリカ微粒子により形成される疑似コロイド結晶構造を用いて、高イオン伝導性の新規固体電解質を開発し、その全固体型リチウムイオン電池への応用にも成功した。	11
6	Surface-Initiated Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization from Fine Particles Functionalized with Trithiocarbonates: <u>K. Ohno</u> , Y. Ma, Y. Huang, C. Mori, Y. Yahata, Y. Tsujii, T. Maschmeyer, J. Moraes, S. Perrier, <i>Macromolecules</i> , <b>44</b> , 8944-8953 (2011).	RAFT 重合の連鎖移動剤として機能するトリチオカーボネート基を有するシランカップリング剤を新規に合成することで、表面開始 LRP の汎用性をさらに拡げることに成功した。	20
7	Blood Clearance and Biodistribution of Polymer Brush-Afforded Silica Particles Prepared by Surface-Initiated Living Radical Polymerization: <u>K. Ohno</u> , T. Akashi, Y. Tsujii, M. Yamamoto, Y. Tabata, <i>Biomacromolecule</i> , <b>13</b> 927-936 (2012)	濃厚ブラシ付与シリカナノ粒子の構造パラメータ(粒径、グラフト鎖長)がその体内動態に及ぼす影響について体系的に検討するとともに、ガン組織の蛍光イメージングに成功した。	8
8	Lubrication Mechanism of Concentrated Polymer Brushes in Solvents: Effect of Solvent Viscosity: A. Nomura, <u>K. Ohno</u> , <u>T. Fukuda</u> , <u>T. Sato</u> , <u>Y. Tsujii</u> , <i>Polym. Chem.</i> , <b>3</b> , 148-153 (2012)	高粘性を有するイオン液体を用いて、濃厚ポリマーブラシの潤滑特性に対する粘度の効果を検討し、その流体潤滑機構を明らかにした。	7
9	Visible-Light-Induced Reversible Complexation Mediated Living Radical Polymerization of Methacrylates with Organic Catalysts: A. Ohtsuki, <u>A. Goto</u> , H. Kaji, <i>Macromolecules</i> , <b>46</b> , 96-102 (2013).	有機触媒型 LRP の光誘起に成功した。光照射のオンオフで、重合を明確にオンオフでき、光照射の強度で、重合速度を細かく制御することができた。	8
10	Controlled Polymerization of Protic Ionic Liquid Monomer by ARGET-ATRP and TERP: Y. Nakamura, K. Nakanishi, S. Yamago*, <u>Y. Tsujii</u> , K. Takahashi, T. Morinaga, <u>T. Sato</u> , <i>Macromolecular Rapid Communications</i> , <b>35</b> , 642-648 (2014)	プロトン伝導性を有するイオン液体モノマーの LRP (ARGET-ATRP および TERP) による制御重合に成功した。	0

### 3. その他、効果・効用等の評価に関する情報

次の(1)、(2)の項目ごとに、該当する内容について具体的かつ明確に記述してください。

#### (1) 研究成果の社会への還元状況（社会への還元の程度、内容、実用化の有無は問いません）。

論文・著書や各種学会・研究集会・講演会等による研究成果の公表・解説を通じて、研究成果の知的・技術的な社会還元がなされることは言を待たないが、この点については、本評価書の他所に記載した。ここでは、研究成果の応用と実用化による社会還元の観点から、主な具体例を挙げる

**LRP 関係**：特別推進研究で萌芽的に開発された有機触媒型 LRP 法は、その後、発展して、多彩な高付加価値の高分子材料を創製する素地を備えた。高付加価値高分子材料を低コストで生産可能な方法であり、これまでに民間企業 12 社と連携して、各種の製品開発を共同研究として行い、多数の特許を出願し、そのうち 1 社にて実用化が始められた。

[特許]“リビングラジカル重合触媒および重合方法”：後藤淳、福田猛、辻井敬亘；国立大学法人京都大学；特願 2009-183915 (2009/08/06).；(国際出願) PCT/JP2010/003181 (2010/05/10).；公開 WO2011/016166 (2011/02/10). (他に重合関連特許 16 件)

**極低摩擦表面**：イオン液体型濃厚ブラシ表面の極低摩擦特性の実用化を目指し、高耐久性低摩擦表面の開発を行っている。イオン液体でウエットングされたイオン液体型濃厚ブラシは、Ball on Disk 型摩擦試験機によるマクロ測定結果で、 $10^{-3}$  以下の摩擦係数を示し、15N 荷重下、同一場所での1500サイクルに及ぶ摩擦試験においてもこの摩擦係数は保たれた。イオン液体の耐熱性、高安定性と相まって、本形は新しい省エネルギー材料として期待する。さらに本系は、電界、圧力、磁界、温度などの外部刺激で摩擦係数を能動的に制御可能な全く新しいタイプの極低摩擦表面の開発へと繋がるものと期待する。

[特許]“摺動機構および摺動部材”佐藤貴哉、上條利夫、森永隆志、辻井敬亘、栗原和枝；独立行政法人国立高等専門学校機構；特願 2014-021021 (2014/02/06)

**濃厚ブラシ付与微粒子**：濃厚ブラシ付与複合粒子の優れた血中滞留性とガン組織への集積性に着目し、分子標的が可能な新規ナノ粒子型 MRI 用造影剤開発のプラットフォーム技術を確立することを目的に国内企業と共同研究を進めている。被曝がなく低侵襲な可視化診断法として、磁気共鳴画像法 (MRI) の普及は目覚ましい。分子標的型 MRI 造影剤を製品化できれば、疾患部位における分子標的薬のリガンド分子の発現の有無を MRI で調べ、発現が陽性で治療効果が見込まれる患者を選別してから、分子標的薬での治療を開始することが可能となると期待される。

[特許]“複合粒子を含む MRI 造影剤”：多胡善幸、吉田慎一、大野工司、辻井敬亘、田畑泰彦；(株)カネカ、国立大学法人京都大学；特願 2010-269386 (2010/12/02)；(国際出願) PCT/JP2011/072431 (2011/09/29) (他に関連特許 2 件)

**濃厚ブラシ付与微粒子積層型固体電解質**：濃厚ブラシ付与微粒子積層型固体電解質の搭載により、難燃型の 9V 高電圧駆動の薄型固体リチウムイオン電池の開発に世界で初めて成功した。また、バイポーラ設計を適応し、7.5V 駆動の電気二重層キャパシタを開発、その性能評価を終えた。電解質のイオン伝導コンセプトはイオン種が異なっても適応可能で、プロトン性イオン液体を基材とする固体電解質の創製にも成功し、固体高分子燃料電池 (PEFC) の無加湿条件下における安定駆動も実現した。

[特許]“イオン液体ポリマー複合微粒子を用いた高分子固体電解質”：、辻井敬亘、大野工司、福田猛、佐藤貴哉；国立大学法人京都大学、独立行政法人国立高等専門学校機構；特許 5093656 (2012/09/28) (他に関連特許 1 件)

**カーボンナノチューブ複合化防食性高分子コーティング**：濃厚ブラシを難溶性素材であるカーボンナノチューブ (CNT) に付与する基礎研究を基盤に、高分子のグラフト化により CNT を溶剤及び樹脂 (塗膜) 中に高濃度で均一粒子状に分散する汎用技術を開発した。この技術に基づいて、塗膜の強度、硬度、衝撃耐性、磨耗耐性に加え、グラフト化薄膜が CNT を絶縁化する効果により防食性にも優れた世界初の CNT 複合塗料を (株) 竹中製作所との共同で開発した。すでに、一部関連製品が同社から上市されている。



### 3. その他、効果・効用等の評価に関する情報（続き）

(2) 研究計画に関与した若手研究者の成長の状況（助教やポスドク等の研究終了後の動向を記述してください。）

#### 研究分担者

本特別推進研究の研究分担者であった大野工司助教は、研究期間の終了直後に京都大学化学研究所准教授に昇任し、ポリマーによる各種材料の表面改質の研究等に従事している、特に、濃厚ブラシおよび濃厚ブラシ付与微粒子の基礎と応用に関する同氏の独創的な研究は、世界的にも高い評価を得ている。

同じく後藤淳助教もその後、京都大学化学研究所准教授に昇任し、新材料開発のための基礎研究等に従事している。特に、各種非金属触媒に基づく可逆連鎖移動触媒重合（RTCP）の開発研究は、簡便かつ安全でしかも低コストのリビングラジカル重合（LRP）として、内外の高い評価を受けている。

#### 博士研究員（ポスドク）

ポスドクとして研究に参加した Vincent Ladmiral は、その後、豪国シドニー大学、同ニューサウスウェールズ大学、次いで英国シェフィールド大学のポスドクを経て、現在、母国仏国のモンペリエ国立研究所の常勤研究員として LRP 研究等に活躍している。現在、後藤との共同研究計画が進行中である。

同じく高卫平は、米国デューク大学でポスドクを勤め、顕著な研究成果を挙げた後、母国中国の清華大学教授に着任した。

同じくポスドク 1 名は、東北大学多元科学研究所所助に転出し、研究教育に従事している。

同じくポスドク 1 名は、契約期間の終了後、母国韓国に戻り、公立研究所の研究員に採用されたと聞いているが、詳細は不明である。

#### 大学院学生／ポスドク

大学院博士課程学生／ポスドクとして研究に参加した森永隆志は、2008 年に鶴岡工業高等専門学校・物質工学科・助教に転出し、その後、同准教授に昇任し、固体電解質などの開発研究と教育活動に従事している。

同じく高慶武は、加国クイーンズ大学、次いで米国ミシガン大学でポスドクを勤めた後、米国 Dow Chemical 社の研究員に転出した。

同じく郭泳完は、米国カーネギーメロン大学のポスドクを勤めた後、米国 Silveline 社に就職し、現在マネージャーとして活躍している。高・郭両氏は、ポスドクとしての滞米中にも、LRP 関連を主とする多くの論文を発表している。

同じく吉川千晶は、独立行政法人物質・材料研究機構に就職し、現在、生体機能材料ユニットの MANA 研究者として、濃厚ブラシを利用した生体材料等の開発研究に従事している。

他に、大学院修士／博士課程学生として研究に参加した野村晃敬は、濃厚ポリマーブラシの摩擦研究で学位を取得後、米国ジョージア工科大学でポスドクを勤めている。