

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15624

研究課題名（和文）生体回路反応から着想を得た汎用ポリマーブラシコーティング技術の開発

研究課題名（英文）Development of polymer brush coating technology inspired by a chemical reaction in the body

研究代表者

佐藤 知哉（Sato, Tomoya）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究員

研究者番号：40783874

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究プロジェクトでは、高分子鎖を基材表面に高密度にグラフトすることで得られる「ポリマーブラシ」を簡易合成できる精密重合法の確立を目的とした。その際に、生体内の反応に強く関与する分子や環境に着目し、種々の添加剤を、既存のポリマーブラシ合成手法に組み込むことを着想した。その結果、従来では有機溶媒を用いて実施されていた疎水性ポリマーブラシの合成系に水を一定量添加することで、短時間で十分厚膜なポリマーブラシが得られることを見出した。また、親水性ポリマーブラシの合成系にチオールと酵素を添加することで、溶液の耐酸素性が向上し、厚膜なポリマーブラシが合成できることも確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子を表面にグラフトすることで得られる「ポリマーブラシ」は、その構造に起因する特異な表面機能を付与できる新しい表面改質材料として注目されている。しかし、従来の合成法は、酸素による反応阻害のため汎用性に課題があり、身の回りの部素材に直接適用することは困難であった。本研究では、生体内の環境に着目することで、従来技術では困難なポリマーブラシの簡易合成の実現に繋がる知見を得ることに成功した。これを活用することで、各種部素材の表面に多様な機能、例えば、はっ水／はっ油性、防汚性、着水防止機能など、を付与することが容易になるため、新しい高機能実用表面の創製に繋がることを期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this project, we have developed a facile and reproducible process for fabricating “polymer brushes” by surface grafting of polymer chains via covalent bonding. We specially focused on the effects of additives and solvents on the reactivities of reaction solutions of surface-initiated atom transfer radical polymerization in air (“paint-on” SIATRP). Inspired by living organisms, thiol, enzyme, coenzyme, and water are used for the purpose of reducing oxygen concentration in the solution. Thanks to the additives, the life time of reaction solutions of “paint-on” SI-ATRP could be successfully extended, and the thicknesses of the resulting hydrophilic or hydrophobic polymer brushes became thick enough for practical use. By using the method established, we finally succeeded in fabricating fluoropolymer brushes above wafer-scale dimensions (e.g., about 21 cm × 30 cm, nearly letter size).

研究分野：高分子化学

キーワード：ポリマーブラシ グラフト 精密重合法 簡易合成 表面 むれ 親水性 疎水性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜材料は、分子骨格や膜厚の制御により光学特性や表面特性を任意に制御できることから、基礎研究・産業応用の両面で広く研究されている。中でも、高分子鎖を基材に固定したポリマーブラシは、従来の有機薄膜材料とは異なった新しい構造・物性を有する材料として注目されている。とりわけ、基材表面の重合開始層からの精密重合法によって合成されるポリマーブラシ (例えば、*Macromolecules*, 1998) は、高分子鎖が基材から垂直方向に高度に伸長した構造を取り、「低摩擦特性」、「高圧縮弾性」、「生体適合性」など、特異な機能が発現することが見出されている (例えば、*Chem. Lett.*, 2003)。

特に、Matyjaszewski, 澤本らが開発した原子移動ラジカル重合法 (ATRP) は、適用可能なモノマーの種類が多く、精密な構造のポリマーが合成可能なため、ポリマーブラシの合成手法として最も広く利用されている。ATRP はポリマーの生長末端を、銅などの金属触媒を用い、可逆的に活性化/不活性化することで、重合を制御することが特長である。しかし、この触媒系は、系中の溶存酸素により失活しやすく、合成には厳密な脱酸素条件が必須である。還元剤 (例えば、アスコルビン酸: AA) を利用し、耐酸化性を改善した合成手法 (ARGET-ATRP) も提案されているが、閉鎖系環境が必要であることに変わりはなく、ポリマーブラシの量産化や大面積化への適用は困難である。

申請者が所属する研究グループは最近、ARGET-ATRP を改良し、アスコルビン酸 (AA) を還元剤として活用することで、開放系でもポリマーブラシを合成可能な“Paint-on” SI-ATRP (*ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014) を世界に先駆けて開発した。この手法は、重合開始層に、溶液を“はけ塗り、「Paint-on」”することで、ポリマーブラシを簡易に合成できるため、従来法では不可能であったポリマーブラシの大面積化 (300 cm²) が可能となった。しかし、この手法では、反応溶液中の溶存酸素による還元剤の失活は防ぐことができないため、精密性が低く反応が長時間継続しない、すなわち、十分な膜厚が得られないという大きな課題が依然として残されている。

2. 研究の目的

本研究では、閉鎖系環境が不要で精密かつ厚膜なポリマーブラシの高効率、大面積合成技術を実現するため、ATRP の低い耐酸素性を克服することを目的とする。

この実現のため、申請者は生体内の反応に着目した。生体内では恒常性を維持するために、幾重にも重なる反応を組み合わせた回路を形成し、持続的な化学物質の濃度の安定化と除去を行っている。この生体に特有の機構に倣い、酸素を除去するための添加剤や環境を“Paint-on” SI-ATRP に組み込むことで、大気中でも還元剤 / 金属触媒活性が一定時間持続する反応溶液を作製し、各種機能を発現できるポリマーブラシの簡易合成技術の実現を図る。

3. 研究の方法

本研究では、実用ポリマーブラシの実現を目的とし、親水性や疎水性の各種モノマーに適用可能な合成手法を確立するために、主に下記 (1)、(2) のふたつの系について検討を行った。

(1) 種々の添加剤がポリマーブラシ合成用溶液の溶存酸素濃度に与える影響の確認と親水性厚膜ポリマーブラシの合成

“Paint-on” SI-ATRP では、モノマー、銅触媒、配位子、還元剤 (AA)、溶媒を混合して得られる溶液を用いて反応を進行させ、ポリマーブラシの合成を行う。しかし、この溶液は、反応性を数時間程度しか維持できない。また、反応性の持続 / 消失の詳細の各種センサー等による分析も未実施であった。

そこで、生体内に存在する種々の分子 (チオール、酵素、補酵素) をポリマーブラシ合成用の“Paint-on” SI-ATRP 反応溶液に添加し、その耐酸素性を評価した。モノマーには酵素の反応を阻害しにくいポリエチレングリコールメタクリレート (PEGMA) を用いた。また、pH を一定にするためにリン酸バッファーを用い、一定温度のもと反応を実施した。耐酸素性の評価には、新たに稼働させた溶存酸素センサーを用い、溶液中での酸素濃度の増減を観察することで実施した。

また、それぞれの溶液に重合開始性官能基で被覆したシリコン基板を浸漬することで、親水性ポリマーブラシの合成も同時に行った。得られた試料のぬれ性と膜厚の測定を行うことで、各条件で合成した親水性ポリマーブラシの機能評価とその比較を行った。

(2) 水の添加による疎水性ポリマーブラシの短時間、簡易、大面積合成とその機能確認

従来では有機溶剤を用いていた疎水性ポリマーブラシ合成系に水を添加することで、反応溶液の活性の向上を試みた。“Paint-on” SI-ATRP では、大気中で十分厚膜 (例えば、10 nm 以上) にポリマーブラシを成長させることが可能なモノマー種に制限があった。特に、疎水性モノマーに、上記 (1) や先行研究で実施した溶液組成を直接適用することは困難であった。また、研究開始当初、疎水性モノマーと混合可能であるエタノールを溶媒として用いることを検討したが、短時間で十分な膜厚のポリマーブラシを得るためには、反応速度と溶液の耐酸素性を高める工夫が必要であった。そこで、この実現のために、生体内の環境からヒントを得、水を適量添加し反応溶液を作製することを着想した。具体的には、溶媒としてエタノール/水=エタノール/水=100/0, 99/1, 98/2, 83/17, 67/33, 50/50, 33/67, 17/83, 0/100 (v/v) を、疎水性のモデルモノマーとしてメチルメタクリレート (MMA) を、それぞれ用いて反応溶液を作製し、その耐酸素性を色の变化

と相分離の様子から評価した。

次に、この反応溶液に重合開始性官能基で被覆したシリコン基板を浸漬し、容器を密封せずに反応させることでポリ MMA (PMMA) ブラシを合成した。得られた試料の膜厚を測定し、ポリマーブラシの成長速度を算出した。

さらに、最適化した溶媒条件を用いて、実用サイズのガラス基板 (A4 サイズ) 上での疎水性ポリマーブラシの合成を実施した。溶媒にエタノール/水=98/2 (v/v) を、モノマーに市販品として入手可能で水との親和性が最も低いもののひとつである 1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート (HDFDA) を、それぞれ用いて調製した重合溶液を重合開始性官能基で被覆したガラス基板二枚で挟み込み反応させることで、ポリ HDFDA (PHDFDA) ブラシを合成した。得られた試料のぬれ性、防汚性、耐指紋性、自己洗浄機能、着氷防止機能の評価を行うことで、疎水性ポリマーブラシの合成の確認と実用性の評価も実施した。

4. 研究成果

(1) 種々の添加剤がポリマーブラシ合成用反応水溶液の溶存酸素濃度に与える影響の確認と親水性厚膜ポリマーブラシの合成

図1は、“Paint-on” SI-ATRP で使用するプロトタイプ反応溶液と生体内に存在する種々の分子(チオール, 酵素, 補酵素)を順次添加した反応溶液中に溶存している酸素濃度の経時変化である。いずれの反応溶液も、初期では溶存酸素量が、飽和量の半分 (4 mg/L) 以下であったが、時間が経過するにつれて溶存酸素量が増加していく様子が確認できた。また、ポリマーブラシ合成に適した低い溶存酸素濃度であった時間(プロファイルの平坦領域)が、プロトタイプの反応溶液では約120分であったのに対し、チオールを加えたものでは約300分、チオールと酵素またはチオール、酵素と補酵素を加えたものは約400分となった。これは、チオールによる酸素の捕捉や還元剤の再生、酵素と補酵素による酸化型チオールの還元が経時的に生じたためであると考えられる。以上の結果から、溶存酸素の半永久的な除去には至らなかったものの、生体内部に存在する成分を添加することで、“Paint-on” SI-ATRP の失活がより長時間抑制可能であることが示された。

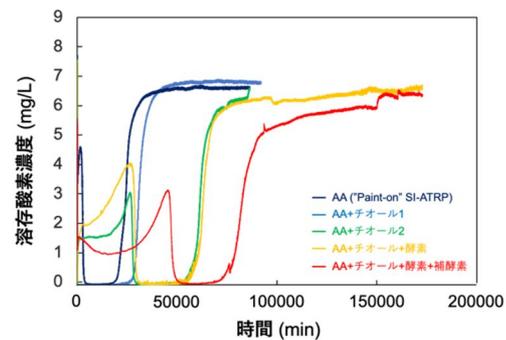


図1. “Paint-on” SI-ATRP および各種添加剤を利用した改良型“Paint-on” SI-ATRP の反応溶液中の溶存酸素の経時変化

さらに、重合開始性官能基で被覆したシリコン基板を改良した“Paint-on” SI-ATRP 反応溶液に浸漬したところ、継続評価中の結果ではあるが、膜厚が10 nm を超えるポリ PEGMA (PPEGMA) ブラシが合成可能であった。得られた PPEGMA ブラシ表面での見かけの水接触角は約40°であり、典型的な PEG 含有ブラシと同様であったことから、本手法によって弱い親水性表面が形成可能であることが分かった。一方で、合成した PPEGMA ブラシ表面から水滴を除去する際、水滴の動きに先行して極薄い水膜が形成されている様子が観察されたことから、PPEGMA 上では新奇な濡れ現象が生じている可能性が示唆された。

(2) 水の添加による疎水性ポリマーブラシの短時間、簡易、大面積合成とその機能確認

図2aは、溶媒にエタノール/水を、モノマーに MMA を用いて作製した“Paint-on” SI-ATRP 反応溶液の反応中(反応開始直後)と反応終了後の様子である。いずれも反応前後で酸素による銅触媒の失活に伴う色の変化が確認された。また、水の添加量が50 vol% 以上の場合、溶液の相分離の様子が見られた。これらの反応溶液に重合開始性官能基で被覆したシリコン基板を15分間浸漬することで合成した PMMA ブラシの膜厚は、約5 nm から45 nm であり(図2b)、均一な反応溶液を用いた場合は、水の添加量が2 vol% の時に最大となった。これは、水の添加効果によって溶液の耐酸素性と反応速度が向上されたことが原因であると考えられている。一方で、相分離した反応溶液を用いた場合、ブラシ膜厚の増大は抑えられた。モノマーが相分離した場合でも、表面開始重合が進行するという報告(但し密封系, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2018)はあるものの、“Paint-on” SI-ATRP を用いたポリマーブラシの合成には、水の添加量が少量の均一系の反応溶液を使用することがより好ましいことが分かった。

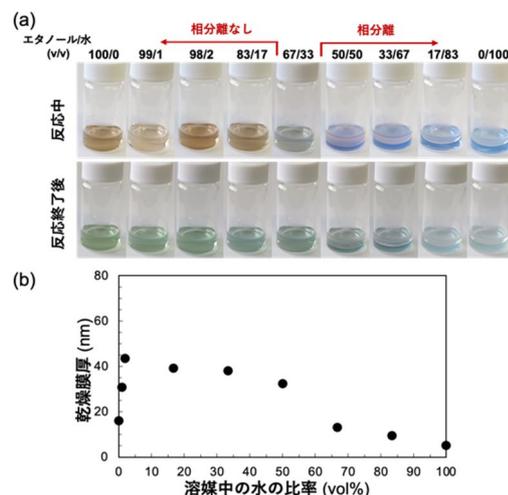


図2. (a) エタノール/水を溶媒として用いた“Paint-on” SI-ATRP 反応溶液の反応中および反応後の様子と (b) 各反応溶液から合成した PMMA ブラシの乾燥膜厚

また、最大の膜厚を得られた重合系において、反応時間と PMMA ブラシの膜厚から算出した反応速度は約 5.2 nm/min であり、大気開放系にもかかわらず、密封容器中で溶液に浸漬する従来の手法と遜色ない速度であることが確認できた。本手法により、反応溶液の耐酸素性の向上と反応性が大幅に改善され、開放系での厚膜なポリマーブラシの短時間合成が達成できた。

この手法を展開することで、本プロジェクトの終了までに、異なる官能基を持つ 12 種類の疎水性モノマーを原料にポリマーブラシが合成できることも確認している (図 3)。本手法は、市販品として入手可能かつフッ化アルキル基を有し水との親和性が最も低いモノマー (NFHMA や HDFDA)にも適用可能であったことから、多種多様な原料に適用可能なポリマーブラシの汎用合成法としての有効性が示された。

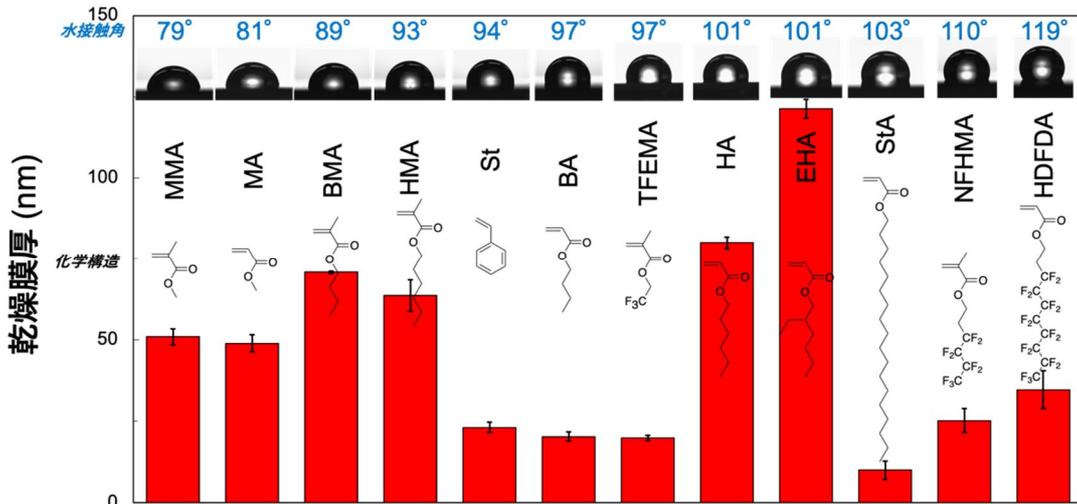


図 3. (a) エタノール水を溶媒として用いた“Paint-on” SI-ATRP 反応溶液の反応中および反応後の様子と (b) 各反応溶液から合成した PMMA ブラシの乾燥膜厚

MMA: methyl methacrylate, MA: methyl acrylate, BMA: *n*-butyl methacrylate, HMA: *n*-hexyl methacrylate, St: styrene, BA: *n*-butyl acrylate, TFEMA: 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate, HA: *n*-hexyl acrylate, EHA: 2-ethylhexyl acrylate, StA: stearyl acrylate, NFHMA: 1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*-nonafluorohexyl methacrylate, HDFDA: 1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*-heptafluorodecyl acrylate.

さらに、改良した手法を応用することで、実用サイズ (25 cm² やレターサイズ等) の各種有機・無機基板上に PHDFDA ブラシを合成することが可能であることも確認した (図 4a)。いずれの基材表面でも、“Paint-on” SI-ATRP 前後でクラックなどの基材ダメージは観察されなかった。一方で、PHDFDA ブラシの被覆によって、各種基材表面は、例えば、はっ水性 (水接触角が 110°以上)、はっ油性 (油の転落角が 20°以下)、防汚性、耐指紋性、自己洗浄機能、さらには着氷防止機能を有することが確認できた (図 4b-d)。

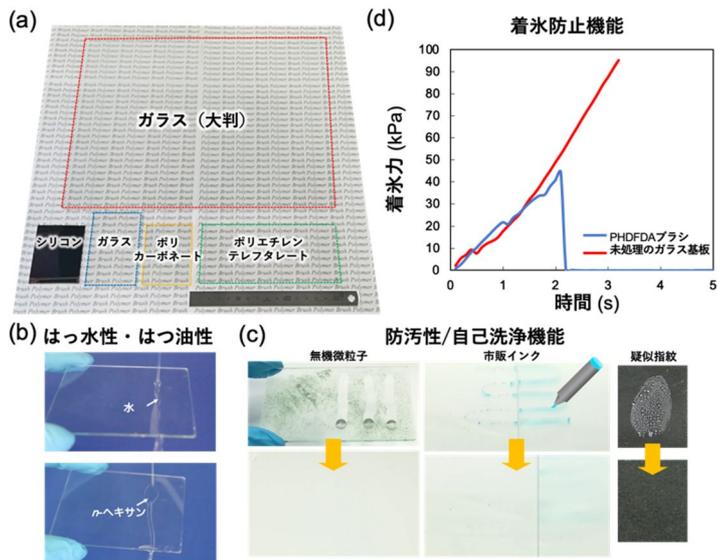


図 4. (a) 本手法を用いて合成した大面積 PHDFDA ブラシの外観および (b-d) の各種表面機能 (b) はっ水性とはっ油性、(c) 防汚性 / 自己洗浄機能、(d) 着氷防止機能 (100 kPa 以下で効果ありと判定)。

困難な大面積ポリマーブラシが実現したことで、その新たな機能の発見に繋げることができた。以上の結果から、本提案で確立した手法は、各種基材の表面機能の向上に有効であると結論づけられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tomoya Sato, Gary J. Dunderdale, and Atsushi Hozumi	4. 巻 3
2. 論文標題 Simple and Scalable Protocol for Producing Hydrophobic Polymer Brushes Beyond Wafer-Scale Dimensions toward Real-Life Applications	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Appl. Polym. Mater.	6. 最初と最後の頁 1395, 1405
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsapm.0c01244	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

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 佐藤知哉, 浦田千尋, 穂積 篤
2. 発表標題 疎水／親水性ポリマーブラシの簡易合成技術
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤知哉, 浦田千尋, 穂積 篤
2. 発表標題 種々の基材の表面高機能化を可能にするポリマーブラシ簡易合成技術の開発
3. 学会等名 2020年 繊維学会秋季研究発表会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤知哉, 浦田千尋, 穂積 篤
2. 発表標題 疎水／親水性ポリマーブラシの簡易／大面積合成技術
3. 学会等名 関西接着ワークショップ2020年度第2回研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤知哉, 中村 聡, 浦田千尋, 穂積 篤
2. 発表標題 “Paint-on” SI-ATRP法を用いて作製した疎水性ポリマーブラシの特性評価
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤 知哉、浦田 千尋、穂積 篤
2. 発表標題 ポリマーブラシ薄膜を利用した異種材料複合化技術の開発
3. 学会等名 表面技術協会 第 141 回講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤 知哉、浦田 千尋、穂積 篤
2. 発表標題 ゾル-ゲル法を利用した重合開始層の簡易形成：超親水性から疎水性を示す有機高分子薄膜の合成
3. 学会等名 電子情報通信学会 有機エレクトロニクス研究会 (OME)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤 知哉、浦田 千尋、穂積 篤
2. 発表標題 Ultra-Large-Scale Preparation of Hydrophilic Polymer Brushes in Air
3. 学会等名 The 6th Global Conference on Polymer and Composite Materials (PCM 2019)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 佐藤知哉、穂積篤	4. 発行年 2021年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 12
3. 書名 撥水・撥油・親水性材料の開発動向	

1. 著者名 佐藤知哉、穂積篤	4. 発行年 2020年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 10
3. 書名 月刊 機能材料 (2020年6月号【特集】高撥水・高親水性材料の開発動向)	

1. 著者名 佐藤知哉、Gary J. Dunderdale、浦田千尋、穂積篤	4. 発行年 2019年
2. 出版社 一般社団法人 日本塗装技術協会	5. 総ページ数 11
3. 書名 塗装工学	

〔産業財産権〕

〔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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------