

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：17401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600027

研究課題名(和文) マイクロアクチュエーターを志向した刺激応答性非対称ナノ薄膜の創成

研究課題名(英文) Construction of stimuli-responsive asymmetric thin film for a micro actuator

研究代表者

國武 雅司 (Kunitake, Masashi)

熊本大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：40205109

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)：様々なヤヌス型ヘテロ界面膜を用いて、温度、pH、化学などの刺激応答に伴うナノ膜の構造変化の観察を試みた。観察手段としては、光学顕微鏡、走査型フォース顕微鏡、レーザー共晶点顕微鏡などの手法を駆使した。

また、両連続相構造などのマイクロエマルション状態で作成したヘテロ膜でも検討を行った。その構造性を生かして、アクチュエーターとしての変位が起こる方向性の制御や、変位の拡大を狙った。最終的に界面クリック反応を応用して、ヤヌス型(ヘテロ)ナノ膜の構築に成功した。特に、感温性高分子と水溶性高分子を液液界面で架橋させて作成したヤヌス型フィルムの作成、それを温度に応じて屈曲させることに成功した。

研究成果の概要(英文)：As a new class of thermosensitive polymer materials, “Janus” nanofilms were produced by the Cu(I)-catalyzed Huisgen click reaction at water-oil interfaces (interface click reaction) between thermosensitive polymers and lipophilic or hydrophilic polymers. Because the lipophilic polymer, or hydrophilic polymer and a copper catalyst were present in the oil or aqueous phase, respectively, the crosslinking reaction proceeded only at the phase interface. The thermosensitive “Janus” nanofilms with both hydrophilic and thermosensitive surfaces demonstrated a good performance as an actuator.

研究分野：高分子化学

キーワード：ナノ材料 高分子構造・物性 高分子合成 界面反応 自己組織化 エマルション

1. 研究開始当初の背景

反応選択性が極めて高く、目的の部位どうしを効率よくつなげることが出来るクリック反応は、高分子合成においても構造の多様性・制御性を広げるツールとして幅広く利用されている。副生成物を産まず、穏やかな条件下で確実に反応を起こさせることのできるクリック反応は、ブロックポリマーやグラフトポリマーの合成だけでなく、理想的な高分子間架橋反応としてハイドロゲル、オルガノゲルなどネットワークポリマーの作製にも利用されている。高分子合成に用いられるクリック反応の多くは均一系反応場で用いられることが多いが、固液界面などの不均一反応場においてもクリック反応の応用が試みられている。均一系溶液、固体表面（固液界面）だけでなく、液液（油水）界面を跨いだ高分子間のクリック反応も可能である。申請者は、液液界面でのみ選択的に起こるクリック反応を利用した高分子間架橋反応により、ユニークな高分子ナノフィルムを作成することができることを発見していた。アジド基とアルキン基間の付加環化によるクリック反応は、銅触媒が存在しないと反応が著しく遅い。アルキン基、アジド基、銅触媒を、水相と油相に振り分けることで3要素が出会う場所を界面に限定して高分子間架橋させることが可能となる。液液界面にナノフィルムを形成することができる。特に、水溶性ポリマーと油溶性ポリマーのように極端に性質の異なるポリマー同士を張り合わせたヤヌス（ヘテロ）型（裏と表が異なる）のナノ膜の作成も可能であることを見出していた。さらに静置した巨視的液液界面だけでなく、エマルションや液滴状態の液液界面で界面クリック反応を行うことで、バルーンや複合ゲルなど巨視的な形態の制御も可能であることも明らかにしていた。

2. 研究の目的

本申請研究では、組み合わせるポリマーのひとつを刺激応答性ポリマーに変えることで、刺激応答型ヤヌスフィルムを合成し、これをアクチュエーターと作動することを確認することを目指した。

3. 研究の方法

感温性高分子として、イソプロピルアクリルアミド（NIPAM）を選択し、クリック反応可能なアジド基もしくはアルキン基を有するモノマーユニットとの共重合体を合成した。クリック反応で対となる反応基を持つ親水性、親油性コポリマーも合わせて合成した。水相と有機溶媒相に、それぞれ全く異なる高分子を配置し、界面クリック反応によって架橋することで、片側のみ官能性を有するヤヌス型ナノポリマーフィルムを作成した。例えば、図1のようにNIPAMコポリマーをLCST温度以上で有機溶媒相に溶かしておき、逆に水溶性ポリマーを溶かした水層と液液界面

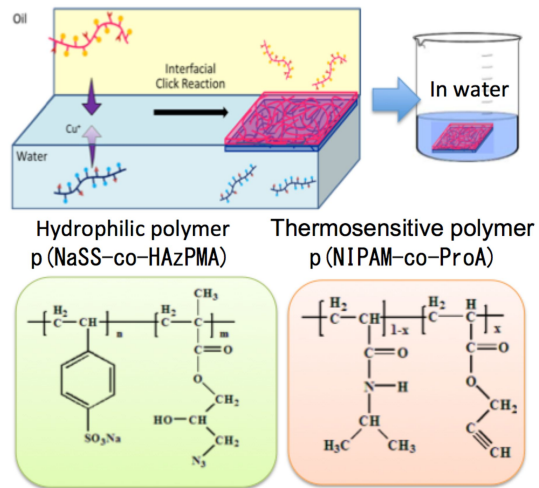


図1 界面クリック反応による高分子間架橋によるヤヌス型ナノフィルム

を形成させ、ここに触媒となる銅イオンを加える事で、架橋反応をスタートさせ、感温性ヤヌス型ナノフィルムを作成した。

4. 研究成果

このヤヌス型感温性ナノフィルムを切り取り、片側のみ針金に固定して、図2のように、水中で温度変化を行った。ヤヌス型感温性ナノフィルムは、LCST温度の上下に温度を変化させると、温度に応じて、曲げ伸びが可逆的に変化することを確認した。写真上では、上面に当たる感温性ポリマー側が、LCST以上で疎水化し表面積を小さくしようと折りたたまれるように曲がっていることがわかる。ヤヌス型ナノフィルムは、大きな変異を引き起こすアクチュエーターとして、高いポテンシャルを持つことが示唆された。巨視的な膜だけではなく、様々な液液界面形態で、界面クリック反応を行うことで、バルーン型や細胞壁型など、ヤヌス型感温性ナノ膜構造を有するソフトマテリアルが構築できることが明らかになった。

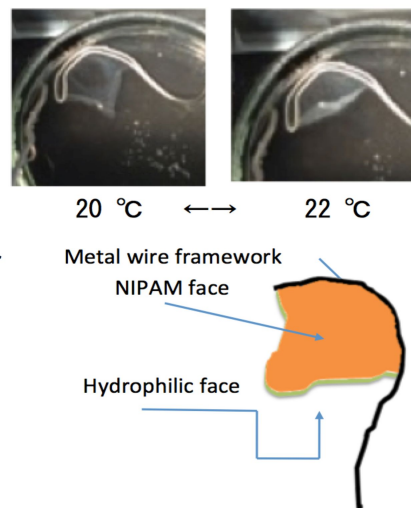


図2 ヤヌス型フィルムの温度変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

R. Higuchi, M. Hirano, Md. Ashaduzzaman, N. Yilmaz, T. Sumino, D. Kodama, S. Chiba, S. Uemura, K. Nishiyama, A. Ohira, M. Fujiki, M. Kunitake, "Construction and Characterization of "Molecular Nonwoven Fabrics" Consisting of Crosslinked Poly(-Methyl-L-Glutamate)", *Langmuir*, 査読有, 29 巻 24 号, 2013, 7478-7487, DOI: 10.1021/la3045576

K. Sakata, S. Taguchi, S. Uemura, M. Kunitake, S. Kawano, T. Nishimi, "Continuous Porous Poly-N-Isopropyl acrylamide Gels Prepared from a Bicontinuous Microemulsion", *Chem. Lett*, 査読有, 43 巻 2 号, 2014, 240-242, DOI: 10.1246/cl.130941

E. Kuraya, S. Nagatomo, K. Sakata, D. Kato, O. Niwa, T. Nishimi and M. Kunitake, "Simultaneous electrochemical analysis of hydrophilic and lipophilic antioxidants in bicontinuous microemulsion", *Analytical Chemistry*, 査読有, 87 巻, 2015, 1489-1493, DOI: 10.1021/ac5044576

〔学会発表〕(計 9 件)

K. Sakata, A. Ono, M. Kunitake, "Organic/Hydro Hybrid Gel Materials Prepared from Bicontinuous Microemulsions", 2013 Kyushu-Seibu/Pusan-Gyeongnam Joint Symposium on High Polymers (15th) and Fibers (14th), 2013/11/8-2013/11/10, Saga University, Saga, Japan

S. Nagatomo, E. Kuraya, K. Sakata, S. Uemura, M. Kunitake, "Electrochemical Analysis of Antioxidants using a Bicontinuous Microemulsion", 2013 Kyushu-Seibu/Pusan-Gyeongnam Joint Symposium on High Polymers (15th) and Fibers (14th), 2013/11/8-2013/11/10, Saga University, Saga, Japan

A. Matsuda, S. Nagatomo, E. Kuraya, K. Sakata, M. Kunitake, "Quantitative Analysis of Antioxidants using Bicontinuous Microemulsion", 第6回三大学ワークショップ, 2013/11/18-2013/11/21, 亜細亜大学, 大韓民国

長友 祥太、藏屋 英介、坂田 耕平、上村 忍、國武 雅司「両連続相マイクロエマルション電気化学による抗酸化物質の分析」、第

50 回化学関連支部合同九州大会、2013/7/6、北九州国際会議場および AIM ビル、福岡県・北九州市

松田 麻子、坂田 耕平、國武 雅司「両連続相マイクロエマルションの反応場としての応用」、第 50 回化学関連支部合同九州大会、2013/7/6、北九州国際会議場および AIM ビル、福岡県・北九州市

國武 雅司「界面クリック反応を利用した新規な高分子ナノ薄膜の創成」高分子学会精密ネットワークポリマー研究会(招待講演)、2013/11/14、東工大蔵前会館ロイヤルブルーホール、東京都・目黒区

白石 寛治、國武 雅司「分岐型アクリル系高分子の合成と電子線レジスト特性の評価」、第 63 回高分子討論会、2014/9/24-2014/9/26、長崎大学、長崎県・長崎市

松尾 元斗、國武 雅司「平衡化処理を用いた基板表面における MOF ナノシート作製」、第 63 回高分子討論会、2014/9/24-2014/9/26、長崎大学、長崎県・長崎市

中村 優祐、上村 忍、國武 雅司「g-C₃N₄ シート材料を志向したヘプタジン環誘導体 2 次元構造の構築」第 4 階化学フェスタ 2014/10/14-2014/10/16、タワーホール船堀、東京都・江戸川区

〔図書〕(計 1 件)

國武 雅司 他、CMC 出版「第 10 章 表面・界面でのクリック反応によるナノフィルム形成「クリックケミストリー -基礎から実用まで- Click Chemistry: Fundamentals and Practical Technologies」(2014)

〔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

<http://chem.chem.kumamoto-u.ac.jp/~polymers>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

國武 雅司 (KUNITAKE Masashi)
熊本大学・自然科学研究科・教授
研究者番号: 40205109

(2) 研究分担者

板谷 謹悟 (ITAYA Kingo)
東北大学・多元物質科学研究所・その他
研究者番号: 40125498

(3)連携研究者 なし