

平成 22 年 6 月 8 日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2007 年～2009 年
 課題番号：19750106
 研究課題名 (和文) 濃厚高分子ブラシによる表面修飾基板を用いた
 機能性無機/有機複合材料の創製
 研究課題名 (英文) Development of Functional Inorganic/Organic Hybrid Materials by Using
 Surface Initiated Polymer Brush Matrix
 研究代表者
 東京大学・大学院工学系研究科・助教
 西村 達也 (NISHIMURA TATSUYA)
 研究者番号：00436528

研究成果の概要 (和文)：天然の有機無機複合体 (バイオミネラル) に倣う、温和な条件を用いた高分子/無機結晶複合体の構築が次世代環境低負荷材料のために求められている。本研究では濃厚高分子ブラシをテンプレートに用いた有機無機複合材料の開発と、結晶成長に与える影響を調べた。感温性高分子ブラシを用いたところ、薄膜状の複合体が得られ、また、ナノフェイバ状炭酸カルシウムが配向を揃えて成長する事を明らかにした。

研究成果の概要 (英文) : I report a new approach to the formation of unidirectionally oriented fibrous calcium carbonate crystals using a surface-initiated thermo-sensitive polymer brush of poly(*N*-isopropylacrylamide) above the lower critical solution temperature (LCST).

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
19 年度	1,200,000	0	1,200,000
20 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
21 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	570,000	3,670,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学 (機能性高分子化学)

キーワード：炭酸カルシウム、高分子ブラシ、バイオミネラリゼーション、有機/無機複合体、結晶成長

1. 研究開始当初の背景

貝殻真珠層や歯、骨などの生体内の有機/無機複合体をバイオミネラルと呼ぶ。これらは精緻な階層構造を持ち、その構造に由来する高い機能 (光学機能、力学特性) を発現している。例えば、貝殻真珠層はアラゴナイト型炭酸カルシウム薄膜 (1 μm) と数十 nm の生体高分子薄膜が交互に積み重なった構造を持ち、力学的な強度を稼いでいるだけで

はなく、回折格子として働き、反射光が虹色に呈色する。

材料化学者は、早くからバイオミネラルに注目し、新しい材料のヒントを得るために、生成機構と生体に倣った形成を行ってきた¹⁾。加藤らは、貝殻真珠層の形成機構のエッセンスを取り入れた新しい複合体の構築を開発し、キチンやキトサンなどの多糖と水溶性酸性高分子の協同効果を利用した薄膜状炭酸

カルシウム結晶の構築を見いだしてきた²⁾。その後、世界中で高分子を用いた無機結晶成長の制御に関する研究が行われ、様々な種類の高分子を用いた報告が発表され始めた。しかし、用いられる高分子の多くは、天然由来高分子、または、シンプルな合成高分子が塗布された基板に限られていた。天然有機無機複合体の形成機構は、複雑な構造と高度な機能を持つ生体高分子が、見事に無機結晶の結晶成長をコントロールしながら、精緻な構造を作り出している。いまだ、人工ではこのような複雑な構造を自己組織的に作り出した例はない。すなわち構造制御された高分子を用いる有機無機複合体は開発されておらず、次世代の環境低負荷が望まれる材料開発にとって、このような天然に倣う精密合成の確立は急務である。

2. 研究の目的

本研究では、バイオミネラルに倣う新しい無機/有機複合体の構築を目指し、濃厚高分子ブラシを結晶成長基板に用いた。濃厚高分子ブラシは、様々な高分子の末端を基板に化学固定した表面修飾基板のことを指し、リビング重合を用いることにより、一様に厚みを持った基板を作ることが出来る。これまでの研究では、水溶性高分子を基板に塗布し、結晶成長の基板として用いる事は、困難であったが、高分子ブラシを用いれば、結晶成長中に溶け出すこともなく、基板として特徴的な効果を示すと期待し、本研究を行った。また、濃厚高分子ブラシは、隣接の高分子鎖の影響により、主鎖が基板に対して垂直に配向するため、キャストフィルムやスピコートフィルムとは異なる性質を持つことも期待した。すなわち、生体にならない、集合構造が明確で均一な分子量をもつ高分子による基板を用いれば、これまでは得られなかった精緻な構造の有機無機複合体の構築が可能となる。

3. 研究の方法

本研究では、感温性高分子のポリ N-イソプロピルアクリルアミド(PNIPAM)を基板からブラシ状に重合した基板を用いた。(図 1) シランカップリング剤により、重合開始点を化学結合させたガラス基板を ATRP (リビング重合) 溶液に浸し、一定時間静置することにより、厚み 150 nm の PNIPAM 濃厚高分子ブラシを得た。得られた高分子基板を水溶性高分子 (ポリアクリル酸:PAA) が存在する塩化カルシウム水溶液に浸し、炭酸アンモニウムを昇華することにより炭酸カルシウムの結晶成長を行った。結晶成長溶液を 20°C、40°C の恒温槽に入れ、基板の結晶成長に与える影響を調べた。

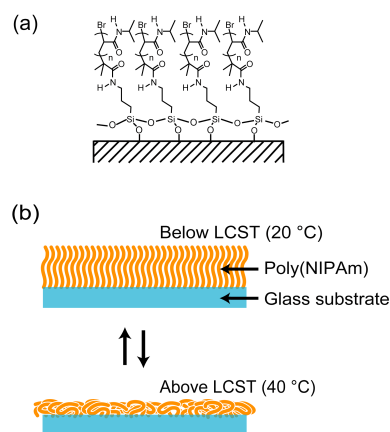


図 1. 本研究で使用した濃厚高分子ブラシの化学構造 (a) と温度による相転位の模式図 (b)

4. 研究成果

(1) 得られた高分子ブラシの赤外吸収スペクトル、および、断面電子顕微鏡観察、原子間力顕微鏡の観察により、150 nm の高分子が基板から重合していることがわかった(図 2)。PNIPAM は温度に対して親-疎水性を可逆的に変化させる。得られた基板の表面も 32°C 付近 (下限臨界溶解温度: LCST) を境に、親水性と疎水性を変化させ、接触角が大きく変化した。

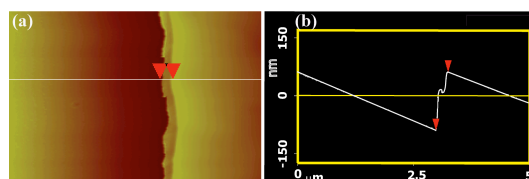


図 2. 本研究で使用した濃厚高分子ブラシの原子間力顕微鏡像 (a) とその高さ方向に関するプロファイル (b)

(2) LCST 以下の温度 (20°C) の親水性状態の基板を用いて、結晶成長を行ったところ、基板上に炭酸カルシウム薄膜結晶が形成した。薄膜は同心円状のパターン構造を有しており、この結果はヒドロゲルを用いて得られた薄膜結晶に特有な構造であった。すなわち、親水性高分子ブラシは、結晶成長溶液中において、膨潤した状態にあり、カルシウムイオンの拡散に影響を及ぼしている事が明らかになった。

一方、LCST 以上の温度 (40°C) では、高分子鎖が相転位して疎水性を示している状態である。この温度で結晶成長を行ったところ、パターン構造は形成せず、平滑な薄膜となった。さらに、得られる炭酸カルシウムの結晶形も変化し、熱的に安定なカルサイトから、バテライトが成長した。この結果は、結晶成長基板の親水-疎水性の違いや、膨潤度の違いにより、形成する結晶の多形やモルホロジ

一が制御できる事を示している。

(3) 40°Cの結晶成長条件において、バテライトのナノファイバーが基板の上に配向しながら成長する事を見いだした。配向ナノファイバーは太さ数十 nm、長さ数十 μmにも達し、バンドル構造を形成しながら、基板から成長していた。(図3)

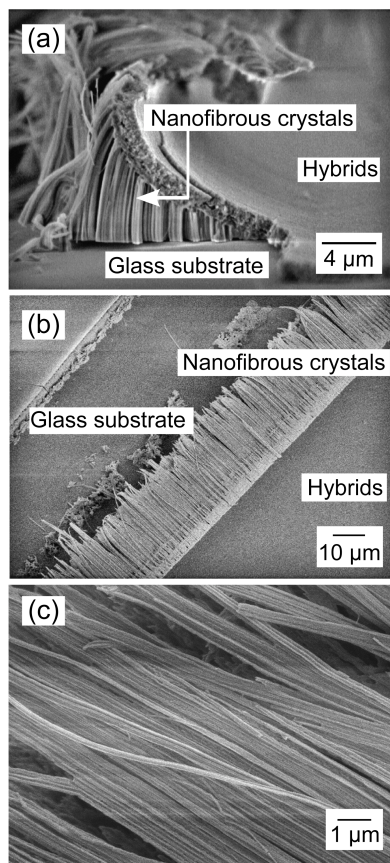


図3. 配向ナノファイバーの電子顕微鏡写真

透過型電子顕微鏡写真から、得られた配向ナノファイバーの多形はバテライトからできていること、結晶 c 軸が成長方向に配向していることが明らかとなった。また、このファイバーは数十 nm 程度のナノ粒子が、単結晶のように結晶軸を揃えて成長していた。このような結晶は、メソクリスタルと呼ばれ、一般的に生体内のバイオミネラルに見られる特徴である。本研究で得られた配向ファイバーは、生体内と同じ機構で形成されたと考えられる。すなわち、nm サイズの微粒子状炭酸カルシウムが溶液中で安定化され、それらが自己組織的にファイバー状に集合し、結晶成長した。

(4) 配向したナノファイバーは、光学材料に応用が期待され、さらに、ファイバー状のテンプレートとなることが期待できる。本研究で用いた自然に倣う低環境負荷性の有機/無機複合体の合成は、次世代の機能性材料開

発に対して大いに有用である。

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 8 件)

Macromolecular Templating for the Formation of Inorganic-Organic Hybrid Structures

Takashi Kato, Takeshi Sakamoto, and Tatsuya Nishimura,

MRS Bulletin, **35**, 127-132 (2010) 査読有り

Crystallization of unidirectionally oriented fibrous calcium carbonate on thermo-responsive polymer brush matrices

Surjith Kumar, Takahiro Ito, Yuki Yanagihara, Yuya Oaki, Tatsuya Nishimura and Takashi Kato, *CrystEngComm*, DOI: 10.1039/b923049a 査読有り

CaCO₃/chitin-whisker hybrids: formation of CaCO₃ crystals in chitin-based liquid-crystalline suspension

Yuya Yamamoto, Tatsuya Nishimura, Tsuguyuki Saito and Takashi Kato
Polym. J., **41**, 522 (2009) 査読有り

Three-Dimensional Relief Structures of CaCO₃ Crystal Assemblies Formed by Spontaneous Two-Step Crystal Growth on a Polymer Thin Film

Takeshi Sakamoto, Akira Oichi, Yuya Oaki, Tatsuya Nishimura, Ayae Sugawara, and Takashi Kato

Cryst. Growth Des., **9**, 622 (2009) 査読有り

Calcium Carbonate/Polymer Thin-Film Hybrids: Induction of the Formation of Patterned Aragonite Crystals by Thermal Treatment of a Polymer Matrix

Takeshi Sakamoto, Akira Oichi, Tatsuya Nishimura, Ayae Sugawara, and Takashi Kato
Polym. J., **41**, 522 (2009) 査読有り

Nanosegregated Amorphous Composites of Calcium Carbonate and an Organic Polymer

Yuya Oaki, Satoshi Kajiyama, Tatsuya Nishimura, Hiroaki Imai, and Takashi Kato

Adv. Mater., **20**, 3633 (2008) 査読有り

Macroscopically Ordered Polymer/CaCO₃ Hybrids Prepared by Using a Liquid-Crystalline Template

Tatsuya Nishimura, Takahiro Ito, Yuya Yamamoto, Masafumi Yoshio, and Takashi Kato
Angew. Chem. Int. Ed., **47**, 2800 (2008) 査読有

り

Effects of Peptides on CaCO₃ Crystallization: Mineralization Properties of an Acidic Peptide Isolated from Exoskeleton of a Crayfish and Its Derivatives

Yuya Yamamoto, Tatsuya Nishimura, Ayae Sugawara, Hiroataka Inoue, Hiromichi Nagasawa, and Takashi Kato

Cryst. Growth Des., **8**, 4062 (2008) 査読有り

〔学会発表〕(計 10 件)

構造制御された有機高分子をテンプレートに用いる有機/無機複合体の開発

西村達也、日本化学会春季年会、2010 年 3 月 27 日、近畿大学

バイオミネラル形成過程に倣う配向性薄膜状有機/無機複合体の構築とモルホロジー制御

豊田健、西村達也、加藤隆史、他 2 名、日本化学会春季年会、2010 年 3 月 27 日、近畿大学

有機高分子を用いるヒドロキシアパタイト薄膜の開発

西村達也、加藤隆史、他 2 名、ポリマー材料フォーラム、2009 年 11 月 27 日、タワーホール船堀

液晶性高分子をテンプレートに用いた配向性薄膜状有機/無機複合体の構築

豊田健、西村達也、加藤隆史、他 2 名、日本化学会第 3 回関東支部大会、2009 年 9 月 4 日、早稲田大学

液晶性高分子をテンプレートに用いた配向性薄膜状有機/無機複合体の構築

豊田健、西村達也、加藤隆史、他 2 名、第 13 回液晶化学研究会シンポジウム、2009 年 5 月 12 日、東工大すずかけキャンパス

有機/無機複合体における有機高分子の設計と構造制御

西村達也、他 3 名、第 57 回(2008 年)高分子討論会、2008 年 9 月 26 日、大阪

高分子液晶をテンプレートに用いる有機/無機複合体の配向制御

西村達也、伊藤隆広、加藤隆史、他 3 名、第 12 回(2008 年)液晶化学研究会シンポジウム 2009 年 6 月 6 日、東京

配向キチン誘導体を用いる無機結晶の結晶成長制御

西村達也、伊藤隆広、加藤隆史、他 3 名、第 57 回(2008 年)高分子学会年次大会 2008 年

5 月 30 日、横浜

バイオミネラル化に倣う有機/無機複合体の合成と構造制御

西村達也、伊藤隆広、加藤隆史、他 3 名、第 56 回高分子討論会、2007 年 9 月 20 日、名古屋工業大学

Macroscopically Ordered Polymer/CaCO₃ Hybrids Prepared by using a Liquid-Crystalline Template

Tatsuya Nishimura, Takahiro Ito, Yuya Yamamoto, Masafumi Yoshio, Takashi Kato
Gordon Research Conferences Polymers (East)、June 21 (2007)、Mount Holyoke, USA

〔図書〕(計 3 件)

バイオミネラル化にならう無機/有機ハイブリッド薄膜の構築

加藤隆史、西村達也、坂本健
日本結晶成長学会誌、**35**, 145 (2008).

アメリカザリガニ外骨格より単離・精製したペプチドによる炭酸カルシウムの結晶成長制御

西村達也、山本祐也、井上宏隆、長澤寛道、加藤隆史

"バイオミネラル化とそれに倣う新機能材料の創製", 第 2 編 第 1 章 第 2 節, (監修/加藤隆史), シーエムシー出版, p.110 (2007).

炭酸カルシウム薄膜

坂本健、西村達也、加藤隆史

"バイオミネラル化とそれに倣う新機能材料の創製", 第 2 編 第 1 章 第 1 節, (監修/加藤隆史), シーエムシー出版, p. 101 (2007).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

名称: 複合材料、機能材料、複合材料の製造方法及び複合材料薄膜の製造方法

発明者: 加藤隆史、緒明佑哉、西村達也、梶山智司、今井宏明

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特開 2009-62445

出願年月日: 2007 年 9 月 5 日

国内外の別: 国内

名称: 複合材料、機能材料、複合材料の製造方法及び、複合材料薄膜の製造方法

発明者: 加藤隆史、齊藤継之、緒明佑哉、西村達也

権利者: 同上

種類：国際特許
番号：W02010/018808 A1
出願年月日：2010年2月18日
国内外の別：国際

○取得状況（計0件）

〔その他〕
ホームページ等

<http://kato.t.u-tokyo.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者
西村達也 (NISHIMURA TATSUYA)

研究者番号：00436528

(2) 研究分担者
(3) 連携研究者