

研究報告書

「バイオメテック分子技術と自己組織化による磁性機能素子の創出」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成24年10月～平成28年3月

研究者: 藪 浩

1. 研究のねらい

反射型電子ペーパー普及における現状の課題は、画素の高精細化と高速駆動化、そしてマルチカラー化である。様々な駆動方式の電子ペーパーが提案されているが、その中でも二色に着色し、帯電したヤヌス型粒子(ツイストボール)を電場によって反転させるツイストボール方式もその一つである。本素子においては、画素の精細度と反応速度が粒子のサイズと電場に対する反応性に依存する。現状では数十ミクロンのヤヌス型粒子を電場で回転させることで表示を可能にしているが、画素が粗く反応が鈍いなどの課題を抱えていた。

研究代表者はポリマーの溶液に貧溶媒を加え、良溶媒を蒸発除去することにより、貧溶媒にポリマー微粒子を形成する「自己組織化析出(Self-Organized Precipitation, SORP)法」を考案している。極性が同じ程度のポリマーからサブミクロンサイズのヤヌス型微粒子が得られる。このようなヤヌス型粒子を着色し、外場に応答する物質を導入できれば、微細でマルチカラーのツイストボールが実現できる。そのためには、各相を色分けする顔料ナノ粒子や外場に応答する材料を各相に選択的に導入しなければならない。

ごく最近、研究代表者はドーパミンを側鎖に含む両親媒性ポリマーを合成し、これを分散剤として用いることで、酸化チタンナノ粒子を有機溶媒中に高濃度かつ安定に分散できる事を見いだした。そこで、ドーパミンを側鎖に含む両親媒性ポリマーを合成し、顔料ナノ粒子や無機ナノ粒子などに吸着させて有機溶媒に可溶化した後、SORP法により微粒子化する事が出来れば、磁場に応答して高速に色相を変化させる高機能な有機・無機ハイブリッド微粒子が作製できるのではないかと考えた。

本研究の目的は、多様な材料に接着するドーパミンを側鎖に持つ両親媒性ポリマーを合成し、磁性酸化物ナノ粒子などの無機ナノ粒子や顔料ナノ粒子を被覆した後、これらのポリマー被覆ナノ粒子から自己組織化析出(SORP)法によって、各半球が色分けされ、磁場によって回転するサブミクロンサイズのヤヌス型微粒子を作製・利用することで、磁場応答性着色ヤヌス粒子を用いたマルチカラー表示可能な高精細・高速駆動反射型表示素子を開発することである。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究の目的は、多様な材料に接着するドーパミンを側鎖に持つ両親媒性ポリマーを合成し、磁性酸化物ナノ粒子などの無機ナノ粒子や顔料ナノ粒子を被覆した後、これらのポリマー被覆ナノ粒子から自己組織化析出(SORP)法によって、各半球が色分けされ、磁場によって回転するサブミクロンサイズのヤヌス型微粒子を作製・利用することで、磁場応答性着色ヤヌ

ス粒子を用いたマルチカラー表示可能な高精細・高速駆動反射型表示素子を開発することである。本研究の成果は以下の様に総括される(下図参照)。

本目的を達成するために、本研究では具体的には①バイオメテックユニバーサル接着ポリマーの合成、②ナノ材料とのコンポジット化、③SORP 法によるヤヌス微粒子作製、④ヤヌス微粒子を用いた表示デバイスの原理検証という 4 つのマイルストーンを置き、研究を遂行した。その結果、カテコール基含有両親媒性ブロック・ランダムコポリマーの合成に成功し、これらを用いて多様なナノ粒子の表面を被覆、有機溶媒中に分散可能にさせ、ヤヌス微粒子中へのナノ粒子の導入に成功した。磁性ナノ粒子を導入したヤヌス粒子はハニカムマトリクス中で磁場応答性を示し、表示デバイスとしての原理検証を行った。

さらに、本研究遂行の波及効果として、末端官能基ポリマーを用いたナノ粒子-ポリマーコンポジットの作製手法の発見やカテコール含有両親媒性ポリマーの接着材料や接着性ハイドロゲルへの展開を行った。また、さきがけ内共同研究により、メカノクロミック材料や多孔体作製手法などの成果を得た。

以上の成果から、本研究期間を通して、論文 18 報、特許 4 件を報告した。

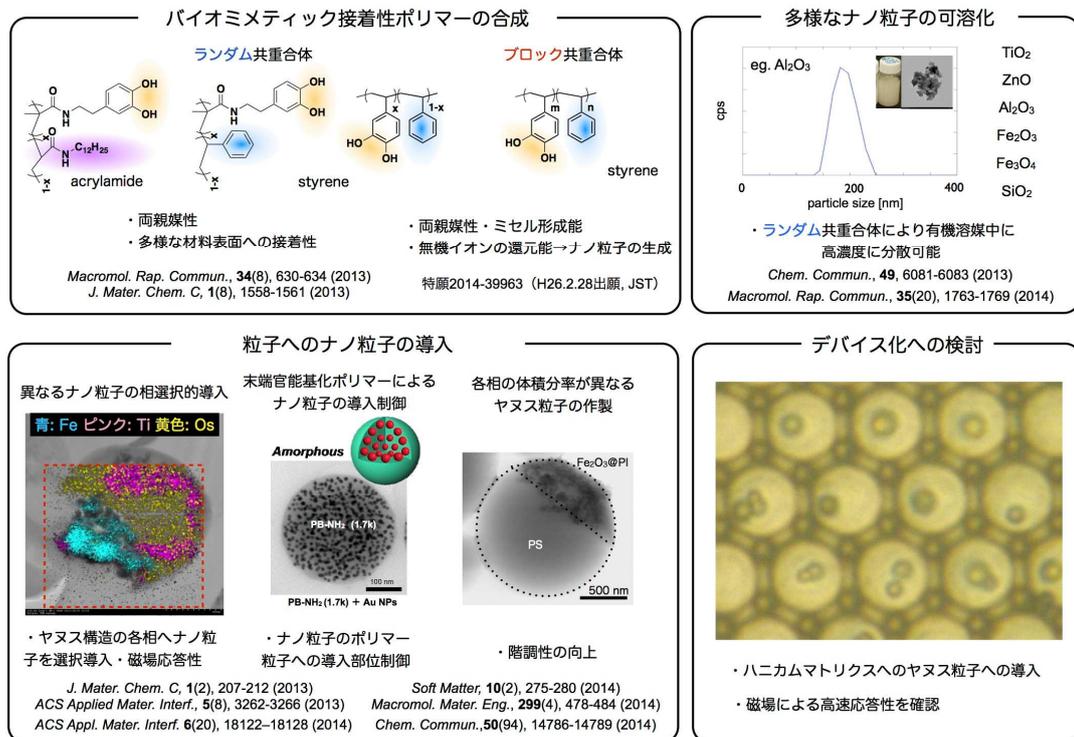


図1. 本研究の成果

(2) 詳細

研究テーマ① バイオメテックユニバーサル接着ポリマーの合成

フリーラジカル重合を用いてカテコール基を側鎖に持つドーパミンメタクリルアミド(DMA)と疎水性モノマーを共重合したランダム共重合体の合成手法を確立した。また、リビングラジカル重合の一種である可逆的-付加開裂連鎖移動(RAFT)重合を用いて、分子量制御されたジメトキシスチレンとスチレンのブロック・ランダム共重合体の合成手法を初めて確立し、メキ

シ基の脱保護によってカテコール基を含有するランダム・ブロック共重合体の作製に成功した。本成果は特許申請を行い(特許1)、論文報告(論文5)を行った。

研究テーマ② ナノ材料とのコンポジット化

研究テーマ①で合成したランダム・ブロック共重合体を用いて、磁性材料や顔料として使用される金属酸化物ナノ粒子(TiO_2 , ZnO , SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 等)、着色用有機顔料ナノ粒子、ハイドロキシアパタイト、カーボンブラックなど、多様なナノ粒子材料を直接被覆し、有機溶媒中での高濃度分散に成功し、論文報告を行った(論文2)。

研究テーマ③ SORP 法によるヤヌス微粒子作製

研究テーマ②で作製したポリマー被覆ナノ粒子を用いて、これらのナノ粒子を導入したヤヌス粒子の作製を SORP 法を用いて作製した。被覆ポリマーを構成する疎水モノマーの組成を変えることによって、特定のポリマー相にナノ粒子を導入する手法を確立した(論文1)。また、ヤヌス粒子の片方だけではなく、両方の相に異なるナノ粒子を導入出来ることを明らかとした(論文4)。磁性ナノ粒子を導入したヤヌス粒子は磁場に対して配向し、磁石を近づけると凝集することから、磁場によるヤヌス粒子の配向制御が可能であることが示された。さらに、追加支援により購入した磁性プローブを用いることで、ヤヌス粒子の磁区構造に関する情報が得られた。

研究テーマ④ ヤヌス微粒子を用いた表示デバイスの原理検証

研究テーマ③で作製した磁性ヤヌス粒子分散液をハニカム状のマトリクスに減圧下で導入する手法を確立し、マトリクス中にヤヌス粒子を導入できることを明らかとした。さらに、マトリクスに導入したヤヌス粒子を外部磁場により回転・配向させることができることを明らかとした。これらの成果により、ヤヌス微粒子を用いた表示デバイスの原理検証に成功した。

また、以上の研究課題に加え、末端官能基化ポリマーを用いたナノ粒子-ポリマーコンポジットの作製手法を見だし、有機-無機コンポジット微粒子作製法へと展開した(論文3)。さらにカテコール含有ポリマーが多様な材料表面の表面修飾や接着材料として応用できることを明らかとし、熱ナノインプリントの際の接着層や、多様な材料へハイドロゲルを接着させることにも成功した(特許3)。さきがけ研究内での共同研究を推進し、メカノクロミック材料(特許2)や多孔体の作製手法(特許4)などの成果を得た。

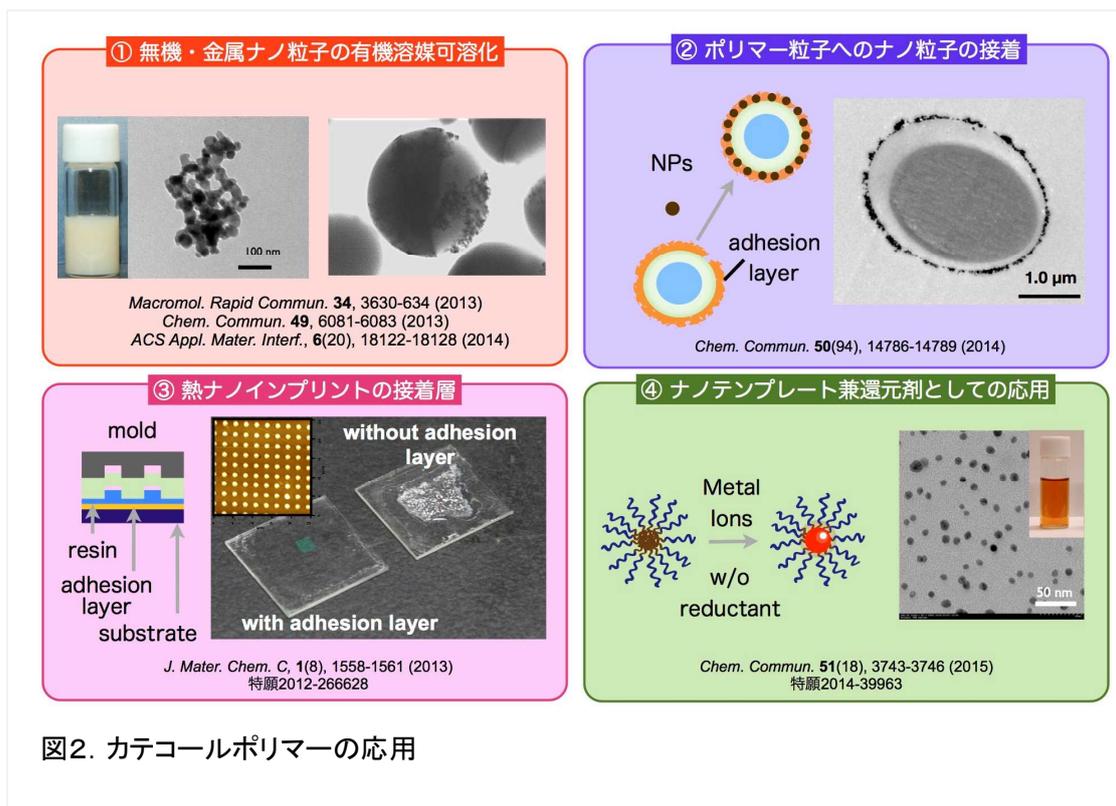


図2. カテコールポリマーの応用

3. 今後の展開

本研究では、ポリマー微粒子の構造制御と、ナノ粒子の導入手法を確立することで、表示素子などへの応用可能なヤヌス微粒子材料の開発を行った。本研究成果は新規のディスプレイ材料の開発につながると期待される。また、本研究過程で見いだされたポリマー微粒子の構造制御技術は、望みの構造を持つ微粒子の合成技術につながると期待される。さらに、カテコール基含有ポリマーは多様な材料に接着できることから、接着剤への展開が期待される。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

研究成果に記載したとおり、研究目的はほぼ予定通り達成された。研究実施体制および研究費は不足無く、充実して研究を遂行できた。また、SciFoS活動や新技術説明会などを通して、企業に研究成果を広くアピールできたことは大きな成果であった。実際これらの活動から共同研究や技術指導に発展した課題がいくつもあり、社会・経済への波及効果への礎を築けたのではないかと考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

藪研究者は、バイオミメティックユニバーサル接着ポリマーの合成、ナノ材料とのコンポジット化、自己組織化析出法によるヤヌス微粒子作製、ヤヌス粒子を用いた表示デバイスの原理

検証という4つのマイルストーンを決め、研究遂行を確実に行うことにより、本研究の目的を達成できた点が評価される。具体的には、カテコール基含有両親媒性ブロック・ランダムコポリマーの合成に成功し、これらを用いて多様ナノ粒子の表面を被覆、有機溶媒中に分散可能にさせ、ヤヌス微粒子中へのナノ粒子を導入することができた。磁性ナノ粒子を導入したヤヌス粒子はハニカムマトリクス中で磁場応答性を示し、表示デバイスとしての原理検証まで行った。

さらに、カテコール含有ポリマーが多様な材料表面の表面修飾や接着材料として応用できることを明らかとしたことをきっかけに、さきがけ内外の研究者と連携を密に取り、また、SciFoS (Science for Society) 活動や新技術説明会などを通して、論文発表のみでなく、特許出願も積極的に行ったことは大きな成果である。今後、日本の産業力のさらなる発展と社会の持続的成長に貢献することを期待する。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. T. Arita*, M. Kanahara, K. Motoyoshi, K. Koike, T. Higuchi, H. Yabu* "Localization of polymer-grafted maghemite nanoparticles in a hemisphere of Janus polymer particles prepared by a self-organized precipitation (SORP) method", *Journal of Materials Chemistry C*, **2013**, 1(2), 207-212
2. Y. Saito*, M. Shimomura, H. Yabu* "Dispersion of Al₂O₃ nanoparticles stabilized with mussel-inspired amphiphilic copolymers in organic solvents and formation of hierarchical porous films by the breath figure technique", *Chemical Communications*, **2013**, 49(54), 6081-6083
3. M. Kanahara, M. Shimomura, H. Yabu* "Fabrication of Gold Nanoparticle/Polymer Composite Particles with Raspberry, Core-shell and Amorphous Morphologies at Room Temperature via Electrostatic Interactions and Diffusion", *Soft Matter*, **2014**, 10(2), 275-280
4. H. Yabu*, H. Ohshima, Y. Saito "Double-Phase-Functionalized Magnetic Janus Polymer Microparticles Containing TiO₂ and Fe₂O₃ Nanoparticles Encapsulated with Mussel-Inspired Amphiphilic Polymers", *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2014**, 6(20), 18122-18128
5. Y. Saito, H. Yabu* "Synthesis of Poly(dihydroxystyrene-block-styrene) (PDHSt-b-PSt) by the RAFT Process and Preparation of Organic-Solvent-Dispersive Metal Nanoparticles by Automatic Re-reduction of Metal Ions in the Presence of PDHSt-b-PSt", *Chem. Commun.*, **2015**, 51(18), 3743-3746

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 4 件

1.

発 明 者: 藪浩、齊藤祐太

発明の名称: カテコールセグメントを含むブロック共重合体及び該ブロック共重合体で被覆



された無機ナノ粒子、並びに、カテコールセグメントを含むブロック共重合体の製造方法及び該ブロック共重合体で被覆された無機ナノ粒子の製造方法

出願人：科学技術振興機構

出願日：2014/2/28

出願番号：特願 2014-39963 号

2.

発明者：藪浩、齊藤祐太、齊藤尚平、山口茂弘、信末俊平

発明の名称：メカノクロミック発光材料、該メカノクロミック発光材料を架橋したメカノクロミック樹脂

出願人：科学技術振興機構

出願日：2014/11/18

出願番号：特願 2014-233309 号

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- ①文部科学大臣表彰 若手科学者賞「自己組織化によるナノ構造粒子作製法と高機能化に関する研究」(2014.4.17)
- ②日本画像学会 コニカミノルタ科学技術振興財団 研究奨励賞「有機・無機ハイブリッドにおける相分離構造を有する高分子微粒子の電子ペーパーへの応用」(2014.6.11)
- ③ MRS Fall Meeting Science As Art Competition 1st Prize “Compound Eye Particles”(2014.12.04)