

量子ビームが可能にする高分子ナノ構造体の創製

研究代表者 鷲尾 方一
(理工学研究所 教授)

1. 研究課題

高分子材料は、その軽量性、耐薬品性、絶縁性、生体分子適合性等多くの特性を備えている。本研究ではこれらの特性を持つ種々の高分子材料に対し、イオンビームや電子線等のいわゆる量子ビームを利用し、マイクロメートルスケールからナノメートルスケールの3次元構造体の創製技術を開発するとともに、その応用開発を行い、本研究によりもたらされる新しい機能性材料の実用化も目指す。高分子のマイクロおよびナノ構造体は種々のメンブレンフィルター、反射防止膜、MEMS（マイクロマシン）、創エネデバイス作製技術等への応用が期待されているが、現在、ナノ構造体を効率良く作製する実用的な技術は非常に限られており、本研究開発では、汎用性の高い種々の量子ビームを縦横に駆使し、望まれる構造体を安価かつ大量に創製する技術の開を目指すものである。

本研究では、高分子を材料として、放射線照射による化学反応に対する基礎的知見の取得と、応用研究として燃料電池用の空間制御機能材料の創製を目的としている。すなわち、高分子に対するイオンビーム誘起の放射線化学に関して、基礎から応用に至る非常に多岐に渡る先端科学分野に貢献する基礎的研究を行っている。具体的には、量子ビームからの固体材料へのエネルギー付与や放射線場で使用される材料の健全性、材料への機能付与や加工等に関する研究を行う。空間制御機能材料に関しては、イオンビームによって、ナノ空間でのエネルギー付与量を制御し、空間的な分布を持ったラジカルを誘起する。この材料をグラフト反応させることで、機能性材料を創製することができる。このような技術を縦横に駆使し、今年度は再生医療用細胞培養皿作製を目的とした空間制御機能材料の創製を行った。

2. 主な研究成果

本年度は、主に燃料電池用電解質膜の親水/疎水部機能制御技術を応用し、付与領域を微細制御された温度応答性機能膜の作製を試みた。フッ素系高分子のポリエチレンテトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)に対して、中エネルギー照射室にてビームサイズ $\phi 23 \pm 2$ mm に制御した各種イオンを室温真空中(5×10^{-4} Pa 以下)で照射した。照射試料は、厚さ 50 μm の ETFE フィルムを SRIM コードによる各種イオンの飛程分の膜厚になるように重ねあわせて、スタック構造とし Ni メッシュ(200mesh, 開口幅:72 μm , 線幅:50 μm)を上を被せて照射した。イオンビーム照射により、試料内にラジカルを誘起し、後グラフト反応を利用して、空間的に機能制御された再生医療用の温度応答性膜を合成した。

イオンビームグラフト重合によって合成した膜において、面方向での温度応答性部/疎水部の機能制御が適切に行なわれているかを検討するため、 Ar^{+18} イオンビームの照射(6 MeV/u)実験を行ない、温度応答性高分子 N- イソプロピルアクリルアミド(NIPAAm)のグラフト重合を行った。はじめに、微細領域に対して温度応答性部の付与を選択的に行なっているかどうかを確認すべく、顕微 FT-IR を用いて 20 μm 四方の点、

横 22 点×縦 10 点の FT-IR スペクトルを計測した。NIPAAm 中に含有されており、ETFE 中には存在しないアミド結合由来の 1550 cm^{-1} 付近のピークをマッピングした結果を示す(図 1)。

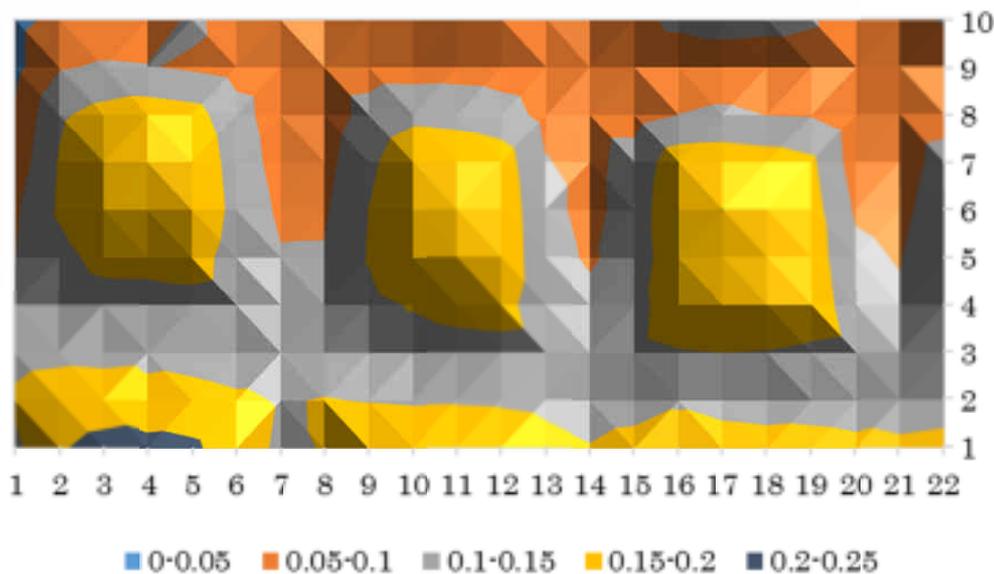


図 1 :顕微 IR による 1550 cm^{-1} (アミド結合) のピーク強度のマッピング

この図からわかるように、アミド結合由来のピークには分布が存在しており、1 辺が $70\text{--}90\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に不連続的に集中している領域がある。さらに、表面の凹凸構造をレーザー顕微鏡により調べた(図 2)。



図 2 レーザー顕微鏡による表面の凸凹構造観察像

凸部の幅、凹部の幅はそれぞれ $83.07\text{ }\mu\text{m}$, $40.61\text{ }\mu\text{m}$, であった。これは Ni メッシュの開口幅と線幅の合計と一致している。図 3 のように図 2 の顕微 IR のマッピング結果とレーザー顕微鏡像を重ね合わせると、レーザー顕微鏡像の凸部分と顕微 IR でアミド結合由来のピーク強度が強い領域とが重なることが分かる。このことから、これまで電解質膜に関して報告した結果と同様に、面内方向でマスク形状に合わせて微細構造的に温度応答性部を膜上に付与することができていることが、

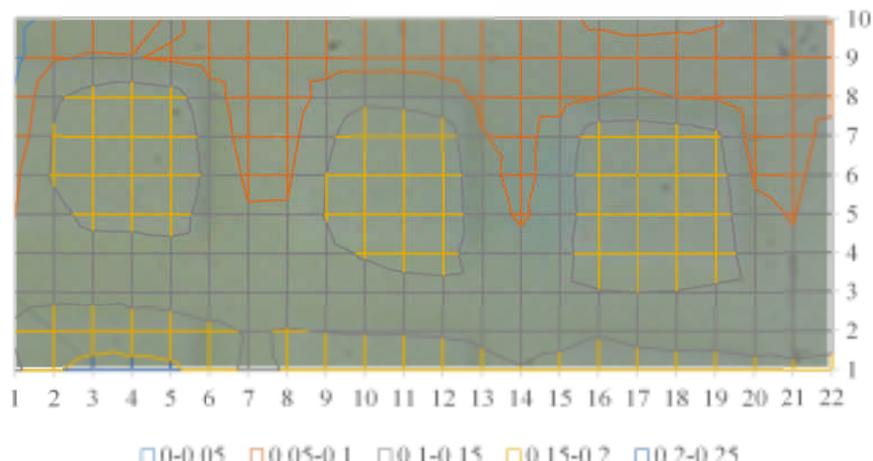


図3 顕微 IR のマッピング結果とレーザー顕微鏡像を重ね合わせ

明らかとなった。

次に作製した膜上で HeLa 細胞（ヒト子宮頸がん由来細胞）を 37°C, 5%CO₂ 雰囲気下で 6 時間培養し、その後 2 時間の剥離処理を行なった時の像を図 4, 5 に示す。

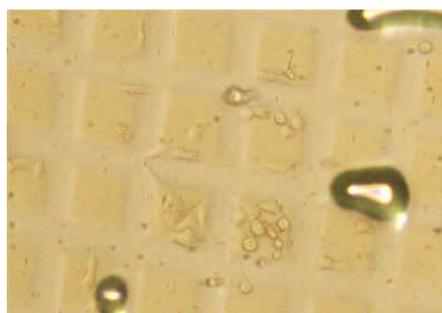


図 4(a) 37°C、6 時間培養を行った膜表面

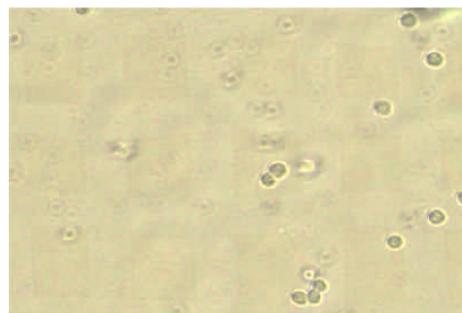


図 4(b) 20°C 2 時間剥離後の膜表面

図 4(a)において機能化された凸領域に細胞が集中して接着していることがわかり図 4(b)においては 20°C で冷却すると、接着細胞がほぼ見られず、膜表面から剥離していることがわかる。これらの結果よりイオンビームグラフト重合法により微細制御した温度応答性を付与することで細胞の接着剥離の領域制御することができた。

3. 共同研究者

篠原 邦夫（理工学研究所・招聘研究員）
 伊藤 政幸（理工学研究所・招聘研究員）
 佐々木 隆（理工学研究所・招聘研究員）
 大山 智子（理工学研究所・招聘研究員）

坂上 和之（高等研・助教）
 三浦 喬晴（理工学研究所・招聘研究員）
 保坂勇志（理工研・次席研究員）
 長澤尚胤（理工学研究所・招聘研究員）

4. 研究業績

4.1 学術論文

Fabrication of thermo-responsive PNIPAAm-g-ETFE for cell culture dishes by pre-irradiation grafting, Yumi Yamahara, Naotsugu Nagasawa, Mitsumasa Taguchi, Akihiro Oshima, Masakazu Washio, Radiation Physics and Chemistry, in press (2017)

4.2 総説・著書

4.3 招待講演

4.4 受賞・表彰

横田龍輝 「放射線グラフト法を用いた高分子アクチュエータの開発」 第 16 回放射線線プロセスシンポジウム、放射線照射工業連絡協議会・奨励賞、2016 年 11 月 東京

山原有未 「医療デバイス応用に向けた温度応答性膜の放射線滅菌適性評価」 第 59 回放射線化学討論会、若手最優秀講演賞、2016 年 9 月 高崎

西留武宏 「電子線グラフト重合法による燃料電池用電解質膜に向けたアクリル酸電解質膜の作製」、第 53 回アイソトープ放射線研究発表会 若手優秀講演賞

Y, Yamahara, “Fabrication of thermos-responsive Membrane for Medical Devices by Radiation Grafting”, iia (international irradiation association) scientific award, IRaP2016, Sep. 2016, Côte d’Azur, France

4.5 学会および社会的活動

日本放射線化学会や日本アイソトープ協会、日本加速器学会等の活動を通じ、本プロジェクトの成果を種々の場で発信するとともに、実用に際するきょうづお研究も視野に入れた活動を強化する。

5. 研究活動の課題と展望

イオンビームや、種々のエネルギーの電子線、更には良く制御された（空間的、時間的に）X線などを用い、微細な構造を持つ、種々の先端デバイスの創製について、一層の期待がもたれている。2017 年度には、これら量子ビームを組み合わせた実用的なナノデバイス創製に向けた研究を継続する。