

Title	イニフーター重合法を利用したレドックス活性高分子の合成とその電気化学的特性評価
Author(s)	平間, 進
Citation	
Issue Date	1998-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2433
Rights	
Description	Supervisor:横山 憲二 助教授, 材料科学研究科, 修士

イニフーター重合法を利用した レドックス活性高分子の合成とその電気化学的特性評価

平間 進 (横山研究室)

【目的】

レドックス活性高分子を電子伝達メディエーターとして修飾した電極が注目されており、バイオセンサー等に応用されている。しかし今まで報告されているレドックス活性高分子修飾電極では、レドックス活性高分子の固定化の位置や量、レドックス活性高分子内のメディエーターの導入量、すなわちポリマー内のレドックスサイト数を同時に制御することは困難であった。

本研究では、イニフーター重合法を用いてレドックス活性高分子を電極表面上で合成することを目的とした。この重合法の特長は紫外線を照射した時にその部分のみリビングラジカル重合をおこすことである。これによりレドックス活性高分子の膜厚(重合時間で制御)、メディエーター固定化の量(イニフーターの濃度で制御)、メディエーター固定化の位置(紫外線照射位置によって制御)、高分子内のメディエーターの導入量(ビニルモノマーの仕込み比で制御)を同時に制御することが可能であると考えられる。

そこで、電子伝達メディエーターとして機能するフェロセンを持つモノマーを用いてイニフーター重合を行った。まずは溶液中均一系で行い、得られたポリマーについて時間と転化率、分子量などの関係を調べ、その結果からリビングラジカル重合系の検討を行った。次にその知見をもとに電極表面で重合を行い、作製したレドックス活性高分子修飾電極の電気化学的挙動を調べ、メディエーターとして利用することを目的とした。

【実験】

・溶液中均一系で行ったイニフーター重合

イニフーター重合は石英反応器中に原料を入れ、脱気、窒素置換した状態で紫外線を照射することによって行った。イニフーターにベンジル N,N-ジエチルジチオカルバメート、ビニルモノマーにビニルフェロセン(VFc)を用い、反応性を上げるためにスチレン(St)を、溶媒との親和性を高めるためにメタクリルアミド(MAm)を混合させたランダム共重合について行った。それぞれの生成物について、NMR、GPCにより構造や分子量を調べた。

・レドックス活性高分子修飾電極の作製

イニフーター化ポリスチレンを塗布したグラッシーカーボン電極をVFcとStまたはMAmのメタノール溶液中に浸し、電極表面でイニフーター重合を行った。作製した電極について、電気化学特性をサイクリックボルタンメトリー(CV)によって調べた。

【結果と考察】

均一溶液系のイニフーター重合の場合、リビング重合の挙動がみられた。また、NMRからVFcの導入率はほぼ一定の値となることがわかった。

次に、作製したレドックス活性高分子修飾電極についてリン酸緩衝液(pH7.1)中でCVによって電気化学的挙動を調べたところ、フェロセンの酸化還元に伴う電流ピークが見られた。また、重合時間の増加とともに電流ピークは増加する傾向が見られた。

さらに、この電極を用いて還元型グルタチオンの酸化に伴うキャタリティック電気化学特性を調べたところ、酸化波の増幅が見られた。この場合も重合時間の増加とともにキャタリティック電流は増加する傾向があった。以上のことから、メディエーター導入量を制御したレドックス活性高分子修飾電極を作製でき、これらの電極は電極触媒などへ応用できる可能性が示唆された。

図は 平成 9 年度修士論文研究発表要旨集参照

keywords

レドックス活性高分子修飾電極, メディエーター, イニフーター重合, フェロセン