

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 5 日現在

機関番号：14301

研究種目：新学術領域研究

研究期間：2008～2012

課題番号：20106006

研究課題名（和文） 高分子イオン密生ソフト界面のナノ構造と機能の相関

研究課題名（英文） Nanostructure and Functionality of Polyelectrolyte Brush Soft Interface

研究代表者

松岡 秀樹 (MATSUOKA HIDEKI)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40165783

研究成果の概要（和文）：イオン性両親媒性ジブロックコポリマー水面単分子膜中の高分子電解質ブラシのナノ構造とその転移について系統的調査を行った。ブラシ密度や塩濃度に応答して、ブラシが伸張/収縮する様子とその条件が明らかとなった。また、両イオン性高分子ブラシは、アニオン性やカチオン性のブラシとは全く異なる構造転移を示すことを見いだすと共に、音頭に応答して、可逆的に伸張/収縮するブラシ系の構築に成功した。

研究成果の概要（英文）：Nanostructure and transition of polyelectrolyte brush in ionic amphiphilic diblock copolymer monolayer on the water surface were systematically investigated by X-ray reflectivity and p-A isotherm techniques as a function of brush density and salt concentration. The detailed nanostructure change and its conditions were clarified. It was also found that inverse-added salt responsibility of zwitter ionic brush is observed compared to cationic, and anionic brushes. Thermo-responsive polymer brush systems were also established.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	6,400,000	1,920,000	8,320,000
2009年度	9,600,000	2,880,000	12,480,000
2010年度	9,600,000	2,880,000	12,480,000
2011年度	9,600,000	2,880,000	12,480,000
2012年度	6,700,000	2,010,000	8,710,000
総計	41,900,000	12,570,000	54,470,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学，機能物質化学

 キーワード：(1)高分子ブラシ (2)イオン性高分子 (3)両親媒性高分子 (4)自己組織化  
 (5)反射率 (6)ホフマイスター順列 (7)臨界塩濃度 (8)臨界ブラシ密度

## 1. 研究開始当初の背景

疎水鎖の十分に長いイオン性両親媒性ジブロックコポリマーを水面上に展開すると、高分子単分子膜を形成し、イオン性の親水鎖は、高分子電解質ブラシとなる。高分子電解質ブ

ラシは高分子イオンが密生した特殊な状況にあり、固体表面間の摩擦を著しく低下させるなど、新たな表面修飾法として注目されている。その機能発現の根本を解明するには、そのナノ構造と、形成条件や外部条件に応答

した構造変化・転移を解明し、それらの相関を解析する必要がある。

我々は、弱酸性、強酸性等様々な水面高分子電解質ブラシのナノ構造とその転移について、表面圧-面積 ( $\pi$ -A) 曲線, X線反射率測定 (XR) および中性子反射率測定 (NR) 等により系統的に研究を行い、重要な知見を蓄積している。その一つは、「絨毯層」の存在である。水面上には疎水鎖層が形成されるが、その直下の水面下にはブラシは形成されず、疎水鎖が密に吸着した絨毯層が形成される。(Fig. 1) これは疎水鎖層が直接水と接触する状態は界面自由エネルギーが高くなり不利であるため、その低減のために生成するものと考えられる。その厚さは、強酸性鎖で、10Å程度、弱酸性鎖で、15~30Å程度である。ブラシ密度が低い、すなわち単位面積あたりの

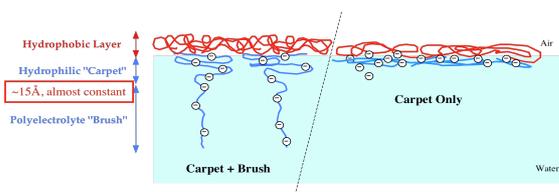


Fig.1 水面高分子電解質ブラシの絨毯層+ブラシ層構造 (左) と絨毯層 only 構造

イオン性鎖の数が少ない場合は、イオン性親水鎖はすべて絨毯層形成に費やされ、ブラシ層は形成されない。ブラシ密度が十分に高い場合、絨毯層の下にブラシ層が形成される。この転移が起きる密度を我々は「臨界ブラシ密度」と呼び、強酸性ブラシの場合、0.12chains/nm<sup>2</sup>程度であり、ブラシ鎖長には依存しないが、添加塩濃度には依存する。弱酸性ブラシの場合は、0.3-0.5chains/nm<sup>2</sup>程度であり、鎖長に依存するが、添加塩濃度にはほとんど影響されない[1]。また、弱酸性ブラシは、添加塩濃度の増加に伴い、その厚みはいったん増加し、極大を示した後低下する傾向を示すが、強酸性ブラシの場合、臨界塩濃度 (csc) と名付けた一定濃度まではナノ構

造は全く影響されず、それを越えた塩濃度で急速にブラシ厚が減少し、ついには絨毯層のみの構造へ転移する。この臨界塩濃度は0.2M程度であり、ブラシ内のイオン濃度2M程度に比し、1/10程度である。このような事実は、強イオン性、弱イオン性それぞれでブラシの形成機構が異なっていることを示唆するものと考えられる。

## 2. 研究の目的

そこで本研究では、(1)強イオン性ブラシのナノ構造転移におよぼすイオン種の効果、(2)カチオン性ブラシのナノ構造とその変化、(3)両イオン性ベタインブラシのナノ構造とその特性、(4)温度応答性ブラシの構築、について系統的研究を行った。イオン性高分子が「密生」している種々の高分子ブラシに対して、そのナノ構造と転移、塩や温度に対する応答性を精査することにより、高分子イオン密生層ならではの機能発現とその根源の解明に取り組んだ。

## 3. 研究の方法

可逆的付加開裂連載移動重合 (RAFT 重合) 方により、種々のイオン性両親媒性ジブロックコポリマーを合成し、水面に展開することにより、水面高分子単分子膜を調整した。イオン性の親水ブロックは「高分子電解質ブラシ」となる。そのナノ構造と転移を、表面圧-面積 ( $\pi$ -A) 等温線およびX線反射率 (XR) 測定により追跡した。

## 4. 研究成果

(1) 強イオン性ブラシのナノ構造転移におよぼすイオン種の効果[4]

強酸性のポリスチレンスルホン酸ナトリウム (PSS) ブラシには、塩添加により突然ブラシが収縮し始める「臨界塩濃度」が存在し、

0.2M 付近であった。これは添加塩として NaCl を用いた場合の結果であるが、イオン種により異なる可能性がある。そこで、添加塩として LiCl と KCl を用いて臨界塩濃度の決定を行った。Fig.2 は、0.1M の塩濃度でのブラシ部分の密度プロファイルである。δ は電子密度に比例するパラメータ、横軸は水面下からの距離 (Å) である。明らかに、同じ 0.1M でもブラシのナノ構造はイオン種により異なることが分かる。LiCl では、ブラシはすでに消滅し、絨毯層のみとなっている。NaCl では、ブラシが収縮していることが分かる。一方、KCl では、ブラシが十分残っている状態となっている。すなわち、ブラシを収縮させる能力は、 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$  の順に強い、ということが出来る。これはもともとタンパク質を析出させる能力順として提唱された Hofmeister 順列と同じ順番である。Hofmeister 順列は、各イオンと水の構造的との相関を反映するものとされており、 $\text{Li}^+$  は、構造形成イオン、 $\text{Na}^+$  は弱い構造形成イオン、 $\text{K}^+$  は構造破壊イオンとされている。高分子電解質ブラシ内はイオン濃度が非常に高く、その中の水の構造も特異なもの、構造的の高いものと推察される。総合的に考えると、構造形成イオンである  $\text{Li}^+$  は構造的の高いブラシ内の水に入りやすく、 $\text{K}^+$  は逆に入りにくいいため、

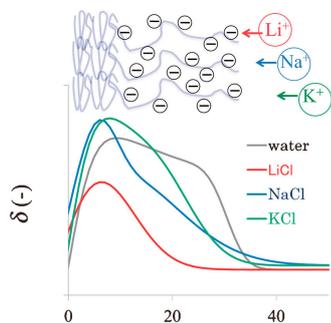


Fig.2 種々の塩を 0.1M 添加したときの PSS ブラシの密度プロファイル

このような結果となったと推察される。

(2) カチオン性ブラシのナノ構造とその変化[6]

ポリスチレンのパラ位に四級化アンモニウム塩をつけたような構造を有する MAPTAC を親水ブロックとしたカチオン性両親媒性高分子 (Fig. 3) を用いて、カチオン性ブラシのナノ構造とそのブラシ密度、塩濃度依存性を調査した。基本的にアニオン性ブラシと同様の結果が得られ、臨界塩濃度も確認された。(Fig. 4) しかし、その値は、0.01M 程度と PSS ブラシに比し、一桁小さい値となった。単純な計算によるとこれはブラシ内のイオン固定度が、99%以上と非常に高いことを意味する。カチオンが三つのメチル基に囲まれているなど、疎水的な環境にあること、および立体障害的なことがその理由として考えられる。

(3) 両イオン性ベタインブラシのナノ構造とその特性

カチオンとアニオンを同一分子内に併せ持ち、分子内塩を形成しているポリベタイン

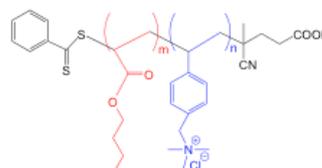


Fig.3 カチオン性両親媒性ジブロックコポリマーの構造

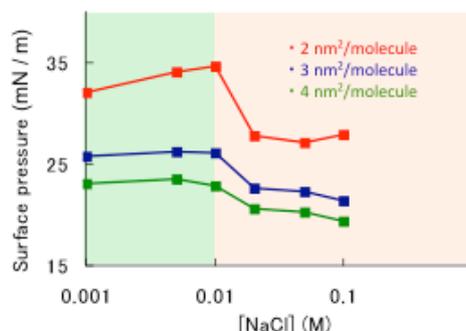


Fig.4 カチオン性両親媒性ジブロックコポリマー (EHA)<sub>141</sub>-b-(QBm)<sub>52</sub> 水面単分子膜の表面圧の塩濃度依存性。

のブラシは、その生体適合性の高さから近年大きな注目を集めている。また、第3のイオン性ブラシとして、アニオン性ブラシおよびカチオン性ブラシとの相違点が基礎化学の面から興味深い。そこで Fig. 5 に示すカルボキシベタインを有する両親媒性ジブロックコポリマーを合成し、その水面単分子膜内のベタインブラシのナノ構造とその転移を調査した。絨毯層+ブラシ層の2層構造を取ることと同じ傾向であったが、塩を添加することによりブラシが伸張するという、アニオン性およびカチオン性とは全く逆の傾向を示した。(Fig. 6) これは無添加塩状態では分子内塩となり実質無電荷であったベタインのアニオンとカチオンが、塩を添加することによりそれぞれフリーな対イオンを持つイオ

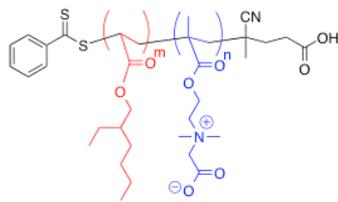


Fig. 5 ベタイン含有両親媒性ジブロックコポリマーの構造

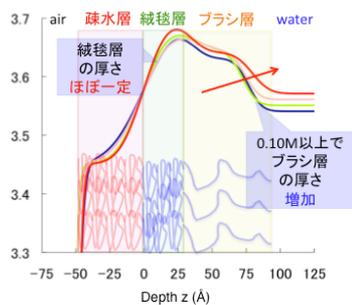


Fig. 6 ベタイン含有両親媒性ジブロックコポリマーの単分子膜の密度プロファイルと塩における変化

ン対となり、それらのイオンとしての強さが異なるため、全体として「イオン性ブラシ」へと転移したためと考えられる。この転移濃度は、やはりイオン種に依存しており、「イ

オン対」としての性質が重要であることを裏付けている。

#### (4) 温度応答性ブラシの構築[7]

poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAm)は、34°C附近に下限臨界相容温度(LCST)を有し、それ以下では親水性、以上では疎水性となる。この PNIPAm と疎水鎖から成るジブロックコポリマー(Fig. 7)を合成し、水面に展開することにより温度応答性ブラシの構築を試みた。XRにより各層の厚さとその温度依存性を測定したところ、Fig. 8 のように、温度によるブラシの伸縮が確認され、またそれが可逆的であることも確かめられた。さらには、LCST が添加塩と塩の種類に依存することを利用して、塩の添加による制御にも成功した。

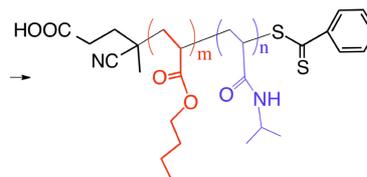


Fig. 7 温度応答性両親媒性ジブロックコポリマーの構造

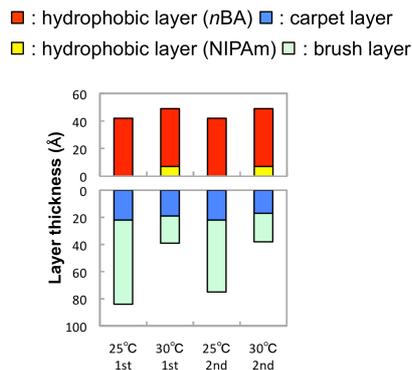


Fig. 8 温度応答性両親媒性ジブロックコポリマー単分子膜内の各層の厚さと温度変化

温度と塩濃度、塩の種類を組み合わせて、自由度の高い制御系が構築可能であることが判明した。

## 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 20 件)

- 1) Arjun Ghosh, Shin-ichi Yusa, Hideki Matsuoka and Yoshiyuki Saruwatari, *Effect of Chain Length and Salt on the Temperature-Responsive Cationic Amphiphilic Diblock Copolymer*, **J. Chem. Biol. Interface**, in press.
- 2) Hideki Matsuoka, Shinichi Fujita, Arjun Ghosh, Shunichi Nakayama, Yuta Yamakawa, Shin-ichi Yusa and Yoshiyuki Saruwatari, *Nanostructure of Cationic Polymer Brush at the Air/Water Interface*, **MATEC Web of Conferences** (EDP Sciences publisher), in press.
- 3) H. Matsuoka, M. Hachisuka, Kyohei Uda, T. Onishi, Shinji Ozoe, *Why Ionic Amphiphilic "Block" Copolymer can be Non-Surface Active? Comparison of Homopolymer, Block and Random Copolymers of Poly(styrenesulfonate)*, **Chem. Lett.**, 41 (10), 1063 - 1065 (2012). DOI:10.1246/cl.2012.1063
- 4) H. Matsuoka, S. Nakayama, T. Yamada, *X-ray Reflectivity Study of Effect of Ion Species on the Nanostructure and its Transition of Poly(styrene sulfonate) Brush at the Air/Water Interface*, **Chem. Lett.**, 41(10), 1060 - 1062 (2012). DOI:10.1246/cl.2012.1060
- 5) Hideki Matsuoka, Hao Chen, Kozo Matsumoto, *Molecular Weight Dependence of Non-Surface Activity for Ionic Amphiphilic Diblock Copolymers*, **Soft Matter**, 8 (35), 9140 - 9146 (2012). DOI:10.1039/C2SM25710F
- 6) Arjun Ghosh, Shin-ichi Yusa, Hideki Matsuoka and Yoshiyuki Saruwatari, "Non-Surface Activity and Micellization Behavior of Cationic Amphiphilic Block Copolymer Synthesized by Reversible Addition - Fragmentation Chain Transfer Process", **Langmuir**, 27(15), 9237-9244 (2011). DOI: 10.1021/la201550a
- 7) Hideki Matsuoka, Yoshiko Suetomi, Ploysai Kaewsaiha, Kozo Matsumoto, *Nanostructure of Poly(Acrylic Acid) Brush and its Transition in the Amphiphilic Diblock Copolymer Monolayer on the Water Surface* **Langmuir**, 25(24), 13752-13762, (2009).

DOI:10.1021/la901466h

[学会発表] (計 98 件)

- 1) Hideki Matsuoka "X-ray Reflectivity Study of Polyelectrolyte Brush at the Air/Water Interface --- Formation Mechanism of Anionic, Cationic, and Zwitter Ionic Brushes", GISAS 2012 Kyoto, Nov.14-15, 2012, Kyoto Institute of Technology
- 2) 守屋翔太郎、ゴーシュ・アルジュン、遊佐真一、松岡秀樹  
「温度応答型イオン性両親媒性高分子の自己組織化挙動とその温度および塩濃度依存性」、第61回高分子討論会、2012年9月19日～21日、名古屋工業大学
- 3) 宇田京平、ゴーシュ・アルジュン、遊佐真一、松岡秀樹  
「温度応答性両親媒性高分子の水面単分子膜形成挙動およびナノ構造解析」、第61回高分子討論会、2012年9月19日～21日、名古屋工業大学
- 4) 木戸優子、蜂須賀正紘、守屋翔太郎、ゴーシュ・アルジュン、松岡秀樹、  
「塩濃度に依存してミセル/ユニマー転移を示す強イオン性両親媒性高分子の合成とその自己組織化挙動」、第58回高分子研究発表会、2012年7月13日、兵庫県民会館
- 5) Hideki Matsuoka, "Polyelectrolyte Brush at the Air/Water Interface --- Formation Mechanism, Nanostructure, and Its Transition", ICOMF14-LB14(14<sup>th</sup> International Conference on Organized Molecular Films), July 10-13, 2012, Paris, FRANCE
- 6) Hideki Matsuoka, Arjun Ghosh, Sivanantham Murugaboopathy, Masahiro Hachisuka, Shotaro Moriya, "Stimuli-responsive non-surface active / surface active transition of ionic amphiphilic diblock copolymers", IACIS (International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference) May 13~18, 2012、仙台国際センター
- 7) MURUGABOOPATHY Sivanantham, MATSUOKA Hideki, "Synthesis of amphiphilic di-block copolymers containing betaine and their self-assembly behavior in water" 第60回高分子討論会、2011年9月28日～30日 岡山大学
- 8) Arjun Ghosh, Shin-ichi Yusa, Hideki Matsuoka, Yoshiyuki Saruwatari "Temperature Responsive Micelles Formation by Polyion Complex and Their Self-assembly Studies in Aqueous Solution"、第60回高分子討論会、

2011年9月28日～30日、岡山大学  
9) 蜂須賀正紘、大西智之、GHOSH Arjun、松岡秀樹、「水／有機溶媒混合系を用いたイオン性両親媒性ジブロックコポリマーの界面不活性性発現機構の調査」  
第63回コロイドおよび界面化学討論会、  
2011年9月7日～9日、京都大学  
10) 山川雄大、GHOSH Arjun、遊佐真一、猿渡欣幸、松岡秀樹、「両イオン性両親媒性ジブロックコポリマー水面単分子膜のナノ構造と環境応答」  
第63回コロイドおよび界面化学討論会、  
2011年9月7日～9日、京都大学  
11) Hideki Matsuoka, Arjun Ghosh, Tomoyuki Ohnishi, Masahiro Hachisuka, Shotaro Moriya, “Origin and control of non-surface activity of ionic amphiphilic diblock copolymers”, 85th Colloid and Surface Science Symposium, June 19～22, 2012, Montreal, CANADA  
12) Hideki Matsuoka, Arjun Ghosh, Tomoyuki Ohnishi, Masahiro Hachisuka, “Effects of salt, chain length, and pH on the non-surface activity of ionic amphiphilic diblock copolymers” 2010環太平洋国際化学会議 (PacifiChem 2010) Dec. 15～20, 2010、ハワイコンベンションセンターおよびワイキキ周辺ホテル  
13) Hideki Matsuoka, Arjun Ghosh, Shunichi Nakayama, Shinichi Fujita, Yuta Yamakawa “Critical Nanostructure Transition of Polyelectrolyte Brush at the Air/Water Interface” HANARO Symposium 2010, Nov. 1～2, 2010, Daejeon Convention Center, KOREA  
14) Hideki Matsuoka “Molecular Weight Dependence of Non-Surface Activity of Ionic Amphiphilic Block Copolymers”, 13th IACIS International Conference on Surface and Colloid Science and the 83rd ACS Colloid & Surface Symposium, June 14～19, 2009, Columbia University, NY, USA  
15) Hideki Matsuoka, “Ionic Amphiphilic Diblock Copolymers: “Non”-Surface Activity, Micellization, Polyelectrolyte Brush Formation”, The 103rd National Meeting of Korean Chemical Society (KCS), April 16, 2009, Coex, KOREA

〔図書〕(計6件)

1) 松岡秀樹 (分担執筆)、エヌ・ティー・エス社、「X線・中性子小角散乱法」、2012年、656ページ(担当：149-159ページ)  
2) 松岡秀樹 (編集および分担執筆)、化学同人、「水面高分子電解質ブラシ『新しい局面を迎えた界面の分子科学 --- 機能デザイン

と計測技術の展開』2011年、199ページ(担当：64-70ページ)

3) 松岡秀樹 (分担執筆)、丸善、『現代界面コロイド科学の事典 シャンプーから宇宙まで』、2010年、273ページ、(担当：82-83ページ)

4) 松岡秀樹 (分担執筆)、丸善、「第3版 現代界面コロイド化学の基礎」、2009年、467ページ、(担当：409-420ページ)

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称：「感温性界面活性剤」

発明者：松岡秀樹、遊佐真一、猿渡欣幸、松岡和義

権利者：大阪有機化学工業株式会社、国立大学法人京都大学

種類：特許

番号：特願 2011-040995

出願年月日：2011年2月26日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

star.polym.kyoto-u.ac.jp

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松岡 秀樹 (MATSUOKA HIDEKI)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40165783

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：