

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2007～2010

課題番号：19350058

研究課題名（和文）界面不活性高分子-その特性発現機構の解明および自己組織体のナノ構造と応用

研究課題名（英文）Non-Surface Active Polymers ---Mechanism of its Special Characteristics, Nanostructure of their Self-Assembly, and Applications

研究代表者

松岡 秀樹 (MATSUOKA HIDEKI)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40165783

研究成果の概要（和文）：我々が発見した界面化学の常識を覆す特性，すなわちイオン性両親媒性高分子の「界面不活性」性の発現が，気水界面における鏡像電荷効果による静電斥力と水中での安定なミセル形成により発現するものであることを明らかとした．さらに，pH や温度など外部因子の変化で，イオン性と疎水性のバランスを調整・変化させることにより，ミセル/ユニマー転移と界面活性/界面不活性の転移を制御することに成功した．

研究成果の概要（英文）：“Non-surface activity” of ionic amphiphilic diblock copolymers, which we found experimentally first in the world, is out of common sense of surface and interface chemistry. We have clarified that this unique property is due to image charge repulsion at the air/water interface and also to stable micelle formation in bulk solution. Furthermore, we have succeed to control the transition between unimer and micelle, and between non-surface active and surface active by external factors such as pH and temperature, which change the balance of ionicity and hydrophobicity of block polymers.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
2008年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2009年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：両親媒性高分子、イオン性高分子、界面不活性、表面張力、鏡像力

1. 研究開始当初の背景

「界面不活性性」は我々が世界に先駆け発見したイオン性両親媒性ブロックコポリマーの不思議な特性である．両親媒性であるにもかかわらず，気水界面に吸着せず，溶液の表面張力は低下せず，起泡性も示さない．一方，溶液中では，ミセル会合体が形成されている．この現象は界面化学の常識を覆す極めて特異なものである．なぜなら，界面化学では，ミセル会合体は，「界面活性物質」が臨

界ミセル濃度(cmc)以上で形成されるものと定義されているからである．我々は，界面不活性性に対する添加塩の効果や疎水鎖長の効果などから，この不思議な特性の発現には，気水界面における鏡像電荷効果が重要な因子であると提唱してきた．すなわち，鏡像電荷による静電斥力が疎水性吸着に勝れば，界面不活性性が発現しうるとの考え方であり，多くの現象はこれにより説明できていた．しかし，その一方，疎水鎖長が同じ場合，より

疎水性の高い疎水鎖を有する高分子がより高い界面不活性性を示すこと、および、いわゆる通常の高分子電解質のホモポリマーが界面活性を示すことなどが、この解釈では説明不可能な現象として残っており、界面不活性性発現の機構には、別の因子の関与を考慮の必要性が生じていた。一方、鏡像電荷効果と疎水性のバランスが重要な因子とすると、このバランスを、外部因子、すなわち pH や温度により調整することが出来れば、界面不活性／界面活性の転移を自在に制御することが可能と考えられるようになっていた。

2. 研究の目的

「界面不活性両親媒性高分子」は我々が世界に先駆け発見した新規物質である。これは、従来の教科書を書き換える可能性を秘めた研究成果である。本研究では、その特性発現機構の解明を進め、高分子故にこのような不思議な現象が現れることを証明し、高分子とは何か、との本質に迫る。そしてさらに、その特性を生かし、自己組織化挙動を制御することにより、新たな機能材料創成の基礎を築く包括的研究を行う。本研究は、イオン性両親媒性高分子という低分子や他の高分子とは異なる性質を示す物質について系統的に調査を行うことにより、高分子化学の分野に新しい一領域を開拓するものであるとともに、基礎から応用までの系統的研究であり、「界面不活性両親媒性物質の化学」「イオン性両親媒性高分子の化学」とも呼ぶべき、新たな学問領域を創出するものである。

3. 研究の方法

様々なイオン鎖と疎水鎖を有するブロックコポリマーをニトロキシラジカルによるリビングラジカル重合法および RAFT 重合法により、その鎖長および鎖長比を厳密に制御して合成し、その界面不活性性とミセル形成挙動を精査することにより、下記の課題に取り組んだ。

- (1) 「界面不活性」性発現の根源が、鏡像電荷にあることの証明
- (2) それぞれのブロック鎖長比が界面不活性性に与える影響
- (3) ブロック鎖長が与える影響
- (4) 界面不活性の普遍性の証明
- (5) pH や塩濃度など、外部刺激に対して界面活性／界面不活性転移する高分子の創成

界面不活性性は、表面張力測定および起泡性の観察により、ミセル形成挙動は、静的光散乱 (SLS) および蛍光分光法による臨界ミセル濃度 (cmc) 決定により行った。また、ミセルのナノ構造とその変化は、動的光散乱法 (DLS)、原子間力顕微鏡 (AFM)、および中性子小角散乱法 (SANS) により行った。

4. 研究成果

(1) 界面不活性性に対するブロック鎖長および鎖長比の影響を詳細に検討した。界面不活性性は、気水界面における疎水鎖の吸着力とイオン鎖による鏡像電荷効果の兼ね合いで発生する現象と考えられる。イオン鎖と疎水鎖の長さが同等である場合は、界面不活性性を示すが、疎水鎖がイオン鎖の 3 倍以上の長さとなると、疎水吸着が鏡像電荷効果に打ち勝ち、界面活性となることが分かっていた。しかし、単なる相対的な「比」では説明できない現象が観察されたため、ポリ(*n*-ブチルアクリレート)とポリスチレンスルホン酸のブロックポリマーを用いて、ブロック比を 1:1 に固定したまま、絶対鎖長の異なる数種のポリマーを合成し、その界面不活性性を起泡性と表面張力測定にて調査した。その結果、ブロック比 20:20 以上のポリマーは界面不活性性を示したが、それ以下のポリマーは界面活性であった。これにより、鎖長の絶対値も重要な因子であることが確認されるとともに、界面不活性性は、重合度 20 以上の「高分子」が発現する特性であり、一種の高分子効果であることが確認された。

(2) 新たにイオン鎖がカチオンの高分子を合成し、その界面不活性性を調査した。疎水鎖がポリイソプレン、親水イオン鎖が四級化ポリビリルピリジンのポリマーをアニオン重合により合成した。その結果、界面不活性性を確認することができ、この特性がアニオン性、カチオン性を問わず、イオン性ブロックポリマーに普遍的な現象であることが確認された。

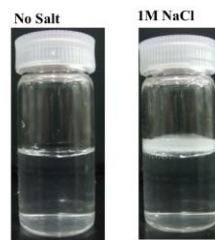


図1 ポリイソプレン-*b*-ポリ(四級化ビリルピリジン) ジブロックコポリマー水溶液の起泡性。純水中(左)では界面不活性で起泡性を示さない。塩を添加すると(右)界面活性に転移する。

界面不活性性の原因として、気水界面が負に帯電しているから、との説も唱えられたが、本研究により、明確に否定された。

(3) ポリスチレンを疎水鎖、ポリアクリル酸を親水鎖とするブロックコポリマーをニトロキシラジカルリビングラジカル重合法により合成した。ポリアクリル酸は弱酸であり、中性およびアルカリ性ではアニオンに帯電するが、酸性条件ではほぼ中性として振る舞う。これに対応して、中性およびアルカリ性では起泡性を示さず界面不活性性を示し、酸

性では良い起泡性を示し界面活性となることを確認した。これは pH に応答して界面活性/不活性の転移を示す世界初の高分子である。これにより、環境に応答して特性の転移を起こす系の構築の第一歩を達成した。



図2 ポリスチレン-*b*-ポリアクリル酸ジブロックコポリマー水溶液の起泡性の pH 依存性。ポリアクリル酸のカルボキシル基が解離してアニオンとなる中性およびアルカリ性では界面不活性となるが、解離しない酸性では界面活性を示す。

(4) cmc の特異な塩濃度依存性

以前、ポリイソブレンとポリスチレンスルホン酸ナトリウムからなるジブロックコポリマーが界面不活性性を示し、その cmc が塩濃度の増加に伴い、増加する傾向を発見していた。一般に、イオン性界面活性の cmc は、塩の添加により減少するとされており、Corrin-Harkins 則として古くから知られている。これは、ミセル会合体内でのイオン性頭部間の静電斥力が塩により遮蔽され、よりミセル会合体を形成しやすくなるためと説明されてきた。これに反する我々の発見は、これもまた界面化学の常識を覆すものであったが、その普遍性を証明する必要があった。pH 転移に用いたポリスチレンと弱酸であるポリアクリル酸のブロックポリマーについて検討したところ、やはり同様の傾向を確認した(下図)。

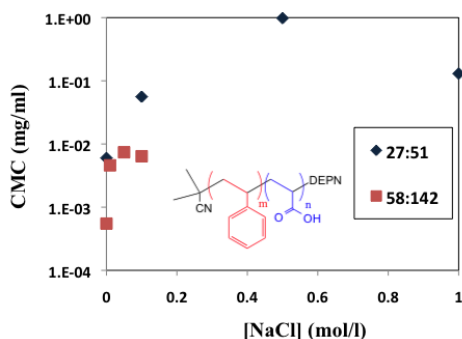


図3 ポリスチレン-*b*-ポリアクリル酸ジブロックコポリマーの臨界ミセル濃度 (cmc) の添加塩濃度依存性。Corrin-Harkins 則に反し増加する。

よって、この現象は界面不活性性高分子に普遍的な特性であることが確認されたと共に、塩の添加によりミセル形成/崩壊を制御することが可能であることを示す成果である。

(5) カチオン性ブロックポリマーの界面不活性性をさらに確認するため、RAFT 重合によりカチオン性モノマー (MAPTAC) を直接重合し、100%イオン鎖のイオン性両親媒性ブロックコポリマーを合成した。疎水鎖は poly(*n*-buty acrylate) とした。このポリマーも界面不活性性を示すことが確認され、鏡像電荷がその発現機構における重要因子であることが確認された。また、蛍光プローブ法によりミセルの疎水性コア内の極性とマイクロな粘度を定量的に評価することに成功した。これは、今後期待される薬物輸送システムへの応用において、薬物の内包能、保持能、放出能を評価する上で、重要な知見といえる。

(6) 温度による界面活性/不活性転移

ポリ-N-イソプロピルアクリルアミド (PNIPAm) は、温度上昇に伴い、親水性から疎水性に転移する高分子であり、その転移温度 (LCST) は 32 °C 付近である。この PNIPAm とカチオン性の PMAPTAC のジブロックコポリマーにより、ミセル形成と界面活性/不活性転移の温度制御を試みた。

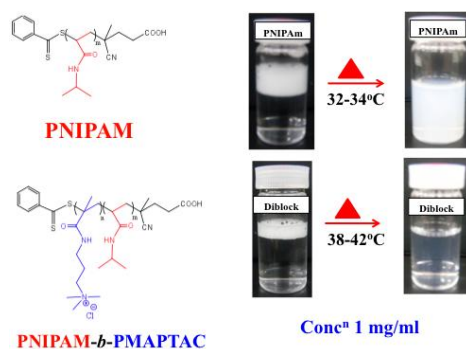


図4 PNIPAm ホモポリマーと PNIPAm-*b*-PMAPTAC ジブロックコポリマーの構造式と、その水溶液の起泡性と温度効果

図4に示したように、PNIPAm ホモポリマーは室温で水溶性であり回目活性を示すが、LCST 以上で疎水性となり溶液は白濁した。ブロックコポリマーは、室温では両親媒性のため、水に溶解し、また界面活性を示した。しかし、LCST 以上では起泡性を示さず、界面不活性に転移した。また、水溶液中では、ミセル会合体が形成されていた。これは、PNIPAm 鎖が疎水鎖に転移したため、unimer/micelle の転移、界面活性/不活性の転移を温度変化により、同時に達成することになる。これは世界初の成果であり、新規な材料として期待されるため、特許を申請

中である。なお、この成果より、「ミセル形成」も界面不活性性発現機構に関与する因子であることが分かった。

(7) ミセルの安定性起源

上記の PNIPAm の成果、そして、高分子電解質ホモポリマーの多くが界面活性を示すことを考慮すると、界面不活性性という不思議な特性の発現機構には、気水界面における鏡像電荷効果に加え、水溶液中でのミセル形成も重要な因子であると考えられる。疎水鎖の存在のため、気水界面に吸着しようとする高分子は、イオン鎖による鏡像電荷による静電斥力により、不安定化されるが、完全に吸着できないほど不安定ではないと考えられる。高分子電解質ホモポリマーは吸着するからである。しかし、両親媒性ブロックポリマーは水中で安定なミセルを形成するため、このミセルが不安定化された吸着状態より、より安定であれば、気水界面への吸着が妨げられ、界面不活性性を発現すると考えられる。

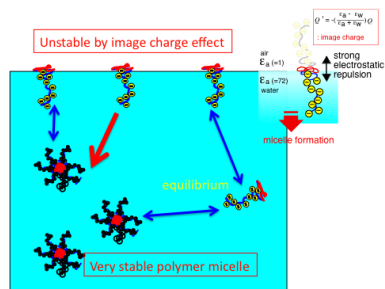


図5 界面不活性性発現機構の模式図

(8) カチオン性、アニオン性に加え、第3のイオン鎖として、両性イオンであるベタインを親水鎖とするブロックポリマーを RAFT による合成し、その界面活性等、基礎物性の調査を行った。ミセル形成は確認されたものの、界面不活性性は確認されなかった。これは、両イオン性であるトータルでは非イオン性として振る舞うためと考えられる。ポリベタインは生体適合性に優れており、今後新たな機能材料への展開が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 11 件)

① Rati Ranjan Nayak, Tasuku Yamada, Hideki Matsuoka, "Non-Surface Activity of Cationic Amphiphilic Diblock Copolymers", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, in press. 査読有

② H.Matsuoka, Y.Suetomi, P.Kaewsaiha, K. 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). 査読有

③ K.Matsumoto, F.Ozaki, H.Matsuoka,

Synthesis of proton-conducting block copolymer membranes composed of a fluorinated segment and a sulfonic acid segment, *J. Polym. Sci. A*, 46 (13) 4479-4485 (2008) 査読有

④ P.Kaewsaiha, K.Matsumoto, H.Matsuoka, *Sphere to Rod Transition of Non-Surface Active Amphiphilic Diblock Copolymer Micelles --- A Small-Angle Neutron Scattering Study ---*, *Langmuir*, 23(18), 9162-9169 (2007). 査読有

⑤ 松岡 秀樹 「イオン性両親媒性高分子の特性・自己組織化とその制御」, *高分子*, 2010年, 59巻, 7月号. 477-480. 査読有

〔学会発表〕(計 46 件)

① Hideki Matsuoka, "Molecular Weight Dependence of Non-Surface Activity of Ionic Amphiphilic Block Copolymers", The 83rd ACS Symposium on Colloid and Interface Chemistry / The 13th IACIS Conference, 2009年6月14日～18日, Columbia University, NY, USA

② Hideki Matsuoka, "Universality and Control of Non-Surface Activity of Ionic Amphiphilic Diblock Copolymers" [Keynote Lecture] International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science (NCSS2010), 2010年9月19日～22日, 幕張メッセ 国際会議場

〔図書〕(計 4 件)

① 松岡秀樹 (分担執筆) 「ソフトマター分子設計・キャラクター化から機能性材料まで」, pp.138-151, 丸善, 2009年11月.

② 松岡秀樹 (分担執筆) 「第3版 現代界面コロイド化学の基礎」, 丸善 2009年4月.

③ 松岡秀樹 (分担執筆) 『現代界面コロイド科学の事典 シャンプーから宇宙まで』 丸善, 2010年, 4月.

④ 松岡 秀樹 (共同編集) 『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』 化学同人, 2011年, 3月.

〔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: 京都大学

種類:

番号: 特願 2011-040995

出願年月日: 2011年2月26日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松岡 秀樹 (MATSUOKA HIDEKI)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 40165783