

自己評価報告書

平成 23 年 5 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：新学術領域研究（計画研究）

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・工学研究科・准教授

研究者番号：40165783

研究分野：高分子界面化学

科研費の分科・細目：4703・高分子化学

キーワード：高分子電解質ブラシ，X線反射率，臨界塩濃度，臨界ブラシ密度，ホフマイスター順列

1. 研究計画の概要

本研究では、両親媒性高分子が自己組織化により形成する界面高分子ブラシの構造・特性と分子特性の相関を明らかとすると共に、界面系であるが故に発現する性質・機能・応答、密生系であるがゆえに発現する諸現象を、定量的に明らかとする。特に、本申請者が世界に先駆け発見した絨毯層/ブラシ層の構造転移に着目し、それらを応用・発展させて新たなソフトインターフェースを構築し、機能材料へと応用する試みに対して、その基盤となるナノ構造および特性に関する定量的データ・指針を、分子レベルおよび界面組織体レベルで、集積・提供することを目的とする。領域内他班にて推進されるソフトインターフェース研究に対して、本班は、基礎的物理学の見地から高分子界面密生相特にイオン性高分子ブラシに対する構造、特性に関する情報を提供することにより、本研究全体の飛躍的進展が期待される。イオン鎖と疎水鎖からなる両親媒性ジブロックコポリマーをリビングラジカル重合法を駆使して、その鎖長、鎖長比を制御して合成し、その水面単分子膜中に形成される高分子電解質ブラシのナノ構造を表面圧-面積曲線（ π -A 等温線）と X 線反射率 (XR) 測定により解明するとともに、ブラシ密度や塩濃度の変化に伴う、ナノ構造の転移現象を追跡し、高分子電解質ブラシの形成機構を解明し、その普遍性と特異性を明らかとする。

2. 研究の進捗状況

(1) 弱酸性ブラシのナノ構造とその転移

水面単分子膜中のポリアクリル酸ブラシのナノ構造解析を XR により行った。絨毯層

／ブラシ層の 2 層構造形成が確認された。また、塩添加によるブラシの伸張とそれに続く収縮が観察され、これが弱酸性ブラシの特性であることを確認した。

(2) 強酸性ブラシのナノ構造に対する添加塩イオン種の効果

ポリスチレンスルホン酸ブラシに対する Li^+ 、 K^+ 、 Na^+ の添加効果の相違を検討した。いずれの場合も臨界塩濃度が観察されたが、その順番は、 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ となり、構造形成イオンの方がブラシ収縮をより低い濃度で誘起することが分かった。これは、高分子電解質ブラシ内が高度にイオンが密集した状態となっており、その中の水が高度に配向しており、水の構造を誘起する構造形成イオンの方がよりブラシ内の水相に入りやすく、構造転移を起こしやすいと解釈できる。

(3) カチオン性ブラシのナノ構造とその転移

カチオン性高分子ブラシの X 線反射率によるナノ構造とその転移に関する解析を精力的に行った。新たに導入した RAFT 重合法により、四級化アンモニウムカチオンを有する QBm と n-ブチルアクリレート のジブロックコポリマーを合成し、その水面単分子膜中のカチオン性ブラシの構造解析を行った。まず、表面圧-面積曲線（ π -A 等温線）の測定を行ったところ、意外にも、大面積領域から、表面圧 π の上昇が見られ、その後、かなり広範囲にわたるプラトー領域を経て、第 2 の上昇が見られた。第 2 の上昇領域は、以前検討を行ったアニオン性ブラシとほぼ等しく、ブラシ形成によるものと考えられた。新たに発見された第 1 の領域は、島状のドメイン構造

を取るためと考えられ、ブリュースター角顕微鏡(BAM)による観察を行ったところ、数10ミクロン程度のドメインが観察された。

カチオン性ブラシのナノ構造に対する添加塩の効果をXRにより検討した。アニオン性ブラシ同様、臨界塩濃度の存在が確認されたが、その濃度は0.02M程度と、アニオン性の場合より一桁低い値となった。我々の従来解釈によると、これは98%という非常に高い対イオン固定が起きていることを意味する。四級化アンモニウムカチオンの特性である可能性があり、今後の課題である。

(4)ベタイン系ブラシのナノ構造とその転移

ベタインを親水鎖としたポリマーを用いて、ベタインブラシの検討を行った。アニオンとカチオンを分子内に併せ持つ両性イオンであるベタインは、予想通り、その構造が添加塩に対し非常に鈍感であり安定であることが確認された。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

弱酸性ブラシと強酸性ブラシのナノ構造とその転移に関する類似点、相違点が明確に出来た。また、カチオン性ブラシの検討により、絨毯層のみ/絨毯層+ブラシ層の構造転移が電荷の正負に関係なく、普遍的なものであることを証明できたことは大きな成果であるが、カチオン性ブラシの臨界塩濃度が、アニオン性に比べ一桁以上低いことは、予想外であった。これは用いた四級化アンモニウムカチオンの特性と考えられ、新たなテーマとして、さらに検討を進める必要がある。また、疎水鎖として、poly(n-butyl arylate)を用いたポリマーでの2段階の π -A等温線の発現も予想外であり、疎水鎖の影響も今後検討していく必要があることが判明した。しかし、これによりBAMの技術を確立できたことは、今後の研究の遂行に極めて有効である。新たに取り組んだRAFT重合法による新規ブロックコポリマーの合成法も確立され、ベタイン系ブラシの解析も順調に進んでいる。

4. 今後の研究の推進方策

その高い生体適合性から大きな注目を浴びているベタイン系ブラシのナノ構造とその転移、特に、この両イオン性ブラシが、カチオン性やアニオン性のブラシと異なる点を明確にして、その機能発現メカニズムの探求へと進めたい。また、環境応答型高分子ブラシの構築を目指す研究もすでにスタートしており、温度によって親水性/疎水性の転移を示すN-イソプロピルアクリルアミド鎖を有する、トリブロックコポリマーの合成を進めている。現在は、まだジブロックの合成

までにとどまっているが、その温度応答性はすでに確認できている。トリブロックポリマーの合成に成功すれば、温度に応答して、ブラシ構造の形成/崩壊を制御できる系が構築できるとともに、絨毯層形成のメカニズムに資する重要なデータが得られることが期待される。さらには、UV照射により、中性/カチオン性の転移を示すマラカイトグリーン導入ブラシの構築も検討しており、光応答性高分子電解質ブラシの構築に挑戦する。

5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計11件)

①Rati 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

[学会発表] (計35件)

①中山駿一、山田佑、プロイサイ・ケウサイハ、松岡秀樹「強イオン性両親媒性ジブロックコポリマー単分子膜のナノ構造に対する添加塩イオン種、濃度およびポリマー鎖長の効果」、第58回高分子討論会、2009年9月16日～18日、熊本大学 工学部 黒髪地区

②中山駿一、山田佑、プロイサイ・ケウサイハ、松岡秀樹、「強イオン性水面高分子ブラシのナノ構造に対する添加塩イオン種の効果」、第59回高分子学会年次大会、2010年5月26日～28日、パシフィコ横浜

③ Shinichi Fujita, Arjun Ghosh, Shin-ichi Yusa, Yoshiyuki Saruwatari, Hideki Matsuoka, "RAFT Synthesis of cationic amphiphilic diblock copolymer and nanostructure analysis of its monolayer on the water surface", 2010環太平洋国際化学会議 (PacifiChem 2010) 2010年12月15日～20日ハワイコンベンションセンター、ワイキキ周辺ホテル

[図書] (計4件)

①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