

自己評価報告書

平成23年 4月19日現在

機関番号：13201

研究種目：新学術領域研究

研究期間：2008～2012

課題番号：20106007

研究課題名(和文) 高分子ブラシの機能と近傍の水の動態との相関に関する研究

研究課題名(英文) Correlation between the Structure of Water in the Vicinity of Polymer Brushes and Their Function

研究代表者

北野 博巳 (KITANO HIROMI)

富山大学大学院理工学研究部(工学)・教授

研究者番号：40115829

研究分野：高分子界面科学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：高分子ブラシ・両性高分子・水の構造・和周波発生法

1. 研究計画の概要

生体適合性や環境応答性など様々な機能を有する高分子ブラシの近傍における水の構造を、振動分光法など種々の手法により調査し、当該ブラシの機能と近傍水の構造との相関を明らかにする。

2. 研究の進捗状況

温度可変赤外分光法により、高分子材料中の水の温度摂動に伴う状態変化を調査し、当該材料の機能(生体適合性)との相関を検討した。固体高分子中に単分子状態で存在する水は、多くの場合、凝縮、結晶化しうることを見出した。また、高い降温速度で処理した材料中の水が、昇温過程で結晶化(低温結晶化)することも明らかになった。低温結晶化水の存在が、当該材料の生体適合性発現の鍵となる、と提案されているが、本研究結果によれば、材料の機能と再結晶化水の有無との間には、何ら相関は見出せなかった。

さらに、物質材料研究機構の魚崎浩平教授、野口秀典准教授との共同研究により、両性高分子ブラシ近傍の水を、和周波発生(Sum Frequency Generation, SFG)法により調査した。可逆的付加解裂連鎖移動(Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer, RAFT)重合によ

り得られるカチオン性及びアニオン性モノマーを等量含んだ両性高分子により修飾された熔融石英プリズム表面では、それぞれが単独で修飾されている熔融石英表面と比較して、2800-3800 cm^{-1} に現れるO-H伸縮振動帯のSFG強度の低下が観測された。これは、電気二重層の厚みと相関があると考えられる。たとえば、pHを一定にしなが、種々のイオン強度をもつ電解質溶液でSFGスペクトルを観測すると、界面水のSFGピーク強度がイオン強度の平方根の逆数に比例して変化する。つまり、SFGピーク強度は界面に形成される電気二重層の厚みに比例するため、SFGで観測された界面水は主に電気二重層中で配向しているものと考えられる。このことを踏まえると、両性高分子を修飾した熔融石英表面は、カチオン性またはアニオン性高分子を修飾した熔融石英表面に比べ電気二重層の厚みが薄く、水の構造が大きく乱れてはいないことを示唆しており、Raman散乱法で得られた両性高分子の測定結果やRichmondらの報告とよい一致を示した。

3. 現在までの達成度

これまでの達成度は、以下に述べるようにおおむね順調に進展している。極低含水率下

において、固体高分子中の水（収着水）は温度摂動に対し何ら状態変化がない、すなわち不凍水のみであると考えられてきた。しかしながら、本研究により、収着水は、凝縮・結晶化・蒸着、昇華・融解・蒸発が起こりえること、さらには、再結晶化水が、非晶氷から結晶氷への転移ではなく、単分子状態の水が昇温で蒸着様の過程を経て生成されることを初めて明らかにした。さらに、固体高分子中における水の凝縮・蒸着、昇華・蒸発、再結晶化は、示差走査熱量測定法に代表される熱量測定では原理的に捉えることができないことを明らかにした。これらの結果は、高分子中の水を理解する上で、極めて重要な知見を与える。

これまでに Raman 分光法により高分子水溶液中の、また多重全反射赤外分光法により高分子薄膜中の水の構造を明らかにしてきた。両法は高分子近傍および高分子中の水の構造を観測するには有用な手法ではあるが、高分子-水界面構造を選択的に観ることはできない。和周波発生法は、材料-水界面の水のみの情報を選択的に捉える極めて効果的な手法である。本手法により、得られた知見は、上述の Raman および赤外分光法により得られた情報と矛盾するものではなく、生体適合性材料は、近傍の水構造を乱さないことがその特性発現の駆動力となっていることを示した。研究代表者達がこれまでに提案してきた仮説の正当性が裏付けられたものであり、極めて大きな成果である。

4. 今後の研究の推進方策

今後さらに、原子移動ラジカル重合法により得られる双性イオン型高分子ブラシや、連鎖移動ラジカル重合法により得られる共重合体薄膜近傍の水の構造を、和周波発生法により検討する。また、表面増強赤外分光器を新たに構築し、高分子ブラシ表面に吸着した生体分子の構造と高分子ブラシ近傍の水の構

造の相関を検討する。

5. 代表的な研究成果

〔雑誌論文〕（計 10 件）

1. Silica particles coated with zwitter-ionic polymer brush: Formation of colloidal crystals and anti-biofouling properties in aqueous medium. Suzuki, H.; Murou, M.; Kitano, H.; Ohno, K.; Saruwatari, Y., *Colloids Surfaces B: Biointerface*, **2011**, *84*, 111-116.
2. Image Printing on the Surface of Anti-biofouling Zwitterionic Polymer Brush by Ion Beam Irradiation. Kitano, H.; Suzuki, H.; Kondo, T.; Sasaki, K.; Iwanaga, S.; Nakamura, M.; Ohno, K.; Saruwatari, Y., *Macromol. Biosci.*, **2011**, *11*, 557-564.
3. Suitability of Synthetic Copolymer Membranes as a Human Skin Alternative for In Vitro Skin Permeation Testing. Miki, R.; Kimura, S.; Ueda, H.; Shima-mura, T.; Numajiri, S.; Seki, T.; Juni, K.; Kitano, H.; Morimoto, Y., *Alternatives to Animal Testing and Experimentations (AATEX)*, **2010**, *15*, 14-27.
4. Drying dissipative structures of colloidal crystals of silica spheres coated with polymer brushes of poly(carboxy- methyl betaine). Okubo, T.; Suzuki, H.; Kitano, H.; Ohno, K.; Mizutani, M.; Tsuchida, A., *Colloid Polym. Sci.*, **2010**, *288*, 1233-1243.
5. Direct spectroscopic observation of binding of sugars to polymers having phenylboronic acids substituted with an *ortho*-phenylazo group. Okasaka, Yu; Kitano, H., *Colloids Surfaces B: Biointerfaces* **2010**, *79*, 434- 439).
6. Thermally Latent Water in a Polymer Matrix. Gemmei-Ide, M.; Ohya, A.; Kitano, H. (**2010**, *J. Phys. Chem. B* *114*, 4310-4312).
7. Recognition of peptide inhibitor by β -secretase at an exterior surface of SAM. Kitano, H.; Kondo, Y. Saito, D.; Gemmei-Ide, M.; Morita, H.; Kana-yama, N., *Colloids Surfaces B: Biointerfaces* **2010**, *78*, 155-162.
8. Molecular Recognition at the Exterior Surface of Zwitterionic Telomer Brush. Kitano, H.; Suzuki, H.; Matsuura, K.; Ohno, K., **2010**, *Langmuir* **2010**, *26*, 6767-6774.
9. Temperature-Responsive Polymer Brush Constructed on a Glass Surface by Atom Transfer Radical Polymerization. Kitano, H.; Kondo, T.; Suzuki, H.; Ohno, K., *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *345*, 325-331.
10. Structure of Water in the Vicinity of Amphoteric Polymers as Revealed by Vibrational Spectroscopy. Kitano, H. and Gemmei-Ide, M. *J. Biomaterials Sci. Polym. Ed.* **2010**, *21*, 1877-1893.