

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03862

研究課題名(和文)動的ポリマーブラシの形成ダイナミクス

研究課題名(英文)Kinetics of dynamic polymer brush formation

研究代表者

横山 英明(Yokoyama, Hideaki)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号：80358316

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：動的ポリマーブラシは、NRでは追跡の困難な短い時間スケールで形成することが予想されるため、時間分解能が高く、高感度の測定が可能なQuartz Crystal Resonator (QCR)により、水/ポリマー界面での動的ポリマーブラシ形成を追跡した。水中での水晶発振の複素周波数変化は、動的ポリマーブラシの粘度に敏感であり、低濃度から急激に増加する性質を示すため、動的ポリマーブラシの生成をより高感度に測定できた。その結果、生え変わりの時間は数十秒かそれ以下で起こり、極めて速い修復が行われることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Quartz Crystal Resonator (QCR), which has high temporal resolution and high sensitivity measurements, is expected to form dynamic polymer brushes in the short time scales difficult to track with NR, so the dynamic polymer brush at the water / polymer interface Dynamic polymer brush formation was followed. Complex frequency change of quartz oscillation in water is sensitive to the viscosity of dynamic polymer brush and shows a property of sharply increasing from low concentration, so it was possible to measure the generation of dynamic polymer brush more sensitively. As a result, it was found that the time of changing life occurred in tens of seconds or less, and extremely fast restoration was carried out.

研究分野：高分子物理

キーワード：ポリマーブラシ

1. 研究開始当初の背景

物体のスケールが小さくなるにつれて、その表面と界面の寄与が無視できなくなり、表面・界面が物質の性質を大きく左右する。ブロックコポリマーのように複数のモノマーより構成される分子においてはその表面への選択的な相互作用により、表面偏析が起こる。本研究者のグループはさまざまなブロックコポリマーの表面析出現象について研究してきた。例えば、フルオロアルキル鎖を側鎖に有するブロックを有するブロックコポリマーの表面への偏析とその表面でのスメクチックレイヤー構造の形成は、表面の高い撥水・撥油性と関連することを見出した。表面へのブロックコポリマーの自発的な偏析を利用することにより、僅かな量のブロックコポリマーの添加で、バルクの物性を変えることなく、表面の性質を大きく変えることができる。これは産業応用上で極めて重要である。

ポリマーブラシは、高分子の末端を固体表面に高密度に固定させることで形成される構造である。ポリマーブラシはタンパク質の非吸着特性などの性質を固体表面に付与することが知られており、表面修飾方法の一つとして注目をされている。ポリマーブラシは主に "grafting-to" 法や "grafting-from" 法によって作製されるが、提案者らにより、ブロックコポリマーの高分子/水界面への自発的な偏析により高密度なポリマーブラシが形成することが明らかとなった(動的ポリマーブラシ、Figure 1)。ブラシ層の構造は中性子反射率法 (NR) によって定量的に解析されたが、動的にブラシが形成する速度は非常に速く測定されていない。ブラシ形成時間は、動的ポリマーブラシの特徴である自己修復性の時間を決める必要なパラメータであるため、動的ポリマーブラシ形成機構・時間の計測が課題であった。

2. 研究の目的

我々は、ブロックコポリマーの表面偏析を利用して、Grafting-from 法に匹敵する極めて高いブラシ密度のポリマーブラシを容易に作製できる動的ポリマーブラシ法 (Figure 1) を開発している。動的ポリマーブラシ法では、両親倍性ブロックコポリマーを低 Tg のエラストマー中に分散させ、水接触時に自発的な表面偏析を誘起し、ポリマーブラシを形成させる。動的ポリマーブラシは、平衡に向かった自発的な過程であるため、自己修復性を有する。これまでに、高密度ブラシの創製は確認されているが、動的な過程を含めたメカニズムは十分に理解されていない。本提案では、動的ポリマーブラシ形成の熱力学・動力学的機構を実験的・理論的に理解し、高速に形成する動的ポリマーブラシを創製する。

3. 研究の方法

室温でゴム状であるポリマー(たとえば、シリコン、ポリブタジエン)に、両親媒性ブロックコポリマーを加えることにより、室温

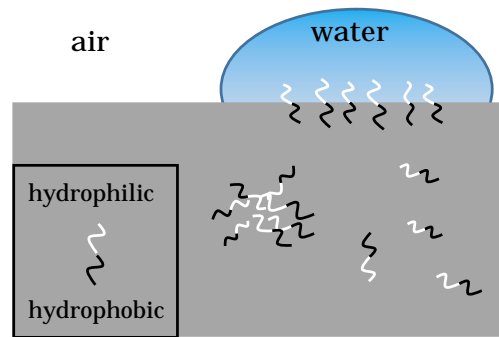


Figure 1 : A schematic diagram of dynamic polymer brush

で水との接触を引き金としたブロックコポリマーの表面偏析による動的ポリマーブラシ形成のダイナミクスを研究する。水との接触をきっかけとした On Demand のポリマーブラシ形成により、疎水性相互作用の低減による蛋白や細胞の吸着抑制効果が期待される。さらに、動的ポリマーブラシは熱力学的平衡へと向かう室温での構造変化を利用して、表面に欠損が生じた場合には、ポリマーブラシを再生する「自己修復性」を期待できる。以上のように、自発的に形成される動的ポリマーブラシは、自己修復性を利用した応用が期待されるが、その構造変化の時間スケールは、ブロックコポリマーのホモポリマー中での拡散と関連し、動的ポリマーブラシの密度は偏析の自由エネルギーに支配されており、物理現象としては必ずしも理解されていない。動的ポリマーブラシが形成される機構・動力学が明確になれば、様々なポリマー材料に応用が可能な基本概念となり、自己修復性ポリマーブラシは多くの応用研究へと発展していくことが期待される。しかしながら数 nm から数十 nm 程度のブラシ層が水接触時のみ形成される動的ポリマーブラシでは、測定法が、時間分解能 10 分程度の中性子反射率 (NR) に限られており、高速な動的変化を追うことができなかった。そこで、本研究では、中性子反射率による平衡構造の測定に加え、水晶発振子の複素インピーダンス測定 (Quartz Crystal Resonator, QCR) を用いた高速測定により、動的ポリマーブラシの静的構造と動的構造変化を理解する。実験結果については、熱力学的な計算により考察し、動的ポリマーブラシ形成を包括的に理解することを目的とする。

QCR は、ブラシ鎖の本数の変化だけではなくブラシ鎖のコンフォメーション変化にも応答するためポリマーブラシの構造変化測定に適している。しかし、それらの効果は分離できないため動的ポリマーブラシの形成のように二つの変化が同時に起こる系の場合、定量的な議論はおろか定性的な議論を QCM 単体から行うことは困難である。また、動的ポリマーブラシの系は水晶、エラストマー、ブラシ層そして水の四層構造になっており非常に複雑である。そこで本研究では

grafting-to 法によるブラシの形成過程の QCM 測定に加え、NR と表面プラズモン共鳴法 (SPR) を用いてブラシ構造変化を定量的に解析し、QCM の複素周波数変化とポリマーブラシの構造変化を定量的に関係づけた。そして、grafting-to 法によるブラシの形成過程の QCM 測定の結果を基に動的ポリマーブラシの形成過程を解析した。

4. 研究成果

マトリクスとして末端が水素化された PDMS とビニルメチルシロキサン-ジメチルシロキサン共重合体を架橋したエラストマーを使用し、両親媒性ジブロックコポリマーとして PEG-PDMS ($M_n \approx 2100-1000$ (ED2-1) 2100-5000 (ED2-5)) を用いた。溶媒に溶解させ白金触媒を加え、スピンキャスト法により水晶振動子の表面に薄膜を作製し、QCM 測定に使用した。

PDMS ホモポリマーに対し、両親媒性ブロックコポリマー ED2-5 が 10wt% 添加されたフィルムを水につけてからの周波数変化 ($-\Delta f$) 及び減衰率変化 ($\Delta \Gamma$) を経過時間に対してのプロットを Figure 2 (a) に示す。また、比較のため、PDMS のみのフィルムでの測定結

果も Figure 2 (a) に同様に示した。 f 及び Γ の基準は空気中で基板にフィルムをコートした状態とした。PDMS のみのフィルムの場合、水の粘度による瞬間的な $-\Delta f$ 、 $\Delta \Gamma$ の変化しかみられない。一方 ED2-5 が 10wt% 添加されているフィルムの場合、試料を水につけてから $-\Delta f$ 、 $\Delta \Gamma$ とともに上昇し極大をとってから下降に転じる奇異な変化を示している。マトリクスと水の界面にブラシが形成されることによる $-\Delta f$ 及び $\Delta \Gamma$ の上昇は予想されたが、Figure 2 (a) のような変化はマトリクスと水の界面における単純な質量増加または粘度上昇が原因で起こっているのではなく、PEG ブラシ鎖と周囲の水との流体力学的相互作用が原因であることを、Grafting-to ブラシによる QCR コントロール実験と理論計算により明らかにした。

次に Figure 2 (a) について細かく見ると、水とフィルムが接触してから三つの特徴的な時間領域が存在することが分かる (Figure 2 (b)) : (1) $-\Delta f$ 、 $\Delta \Gamma$ が共に増加 (0~8 秒)、(2) $-\Delta f$ は減少、 $\Delta \Gamma$ は増加 (8~20 秒)、(3) $-\Delta f$ 、 $\Delta \Gamma$ が共に減少 (20 秒~)。これらの時間領域間ではブラシ鎖のコンフォメーションが大きく異なると考えられる。(1) においてはブラシ鎖がそれぞれ孤立鎖として存在しており、マッシュルーム状の構造をとっている、(2) においてはコポリマーの偏析量が増えることにより大きく伸長されていないが、ブラシ鎖はオーバーラップした状態にある、そして (3) ではブラシ密度が高くなりブラシ鎖が伸長された状態にある、と解釈できる。

以上の様に、QCR、SPR、NR 等の界面解析手法を駆使し、水中でのみ動的に生成するポリマーブラシの形成機構を理解することができた。

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 13 件)

1. K. Yanagi, N. L. Yamada, K. Kato, K. Ito, and H. Yokoyama, "Polyrotaxane brushes dynamically formed at a water/elastomer interface", *Langmuir*, Article ASAP, (2018) DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b00649 [査読有]
2. Y. Tang, X. Lin, K. Ito, T. Ishizone, H. Yokoyama, M. Ulbricht "Tunable magneto-responsive mesoporous block copolymer membranes" *J. Membr. Sci.*, 544, 406-415 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.069> [査読有]
3. H. Tanoue, M. Inutsuka, N. L. Yamada K. Ito and H. Yokoyama, "Kinetics of Dynamic Polymer Brush Formation."

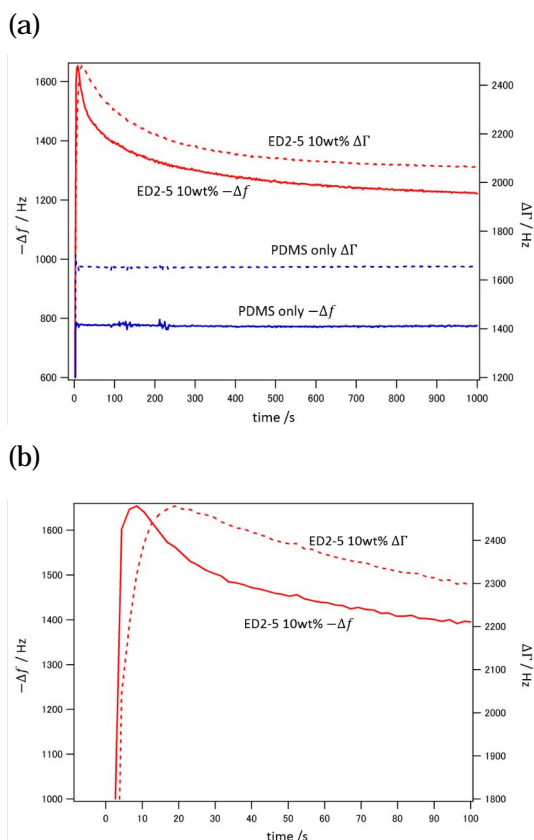


Figure 2 : Frequency and dissipation rate shift after the film contacted with water. (a) 0 ~ 1000 seconds, (b) 0 ~ 100 seconds. Red and blue lines indicate the results of the samples with 10 wt% of ED2-5 and without block copolymer, respectively. Solid lines denote $-\Delta f$, while dashed lines denote $\Delta \Gamma$

Macromolecules, 50, 5549 - 5555 (2017). DOI: 10.1021/acs.macromol.7b00636. [査読有]

4. A. Seki, T. Ishizone, A. Oyane, H. Yokoyama, " A Segregation and Deprotection Approach for Hydrophilic Surfaces Using Amphiphilic Block Copolymers Possessing Polystyrene and Poly[(tri(ethylene glycol) methacrylate)] Segments " , Macromolecular Chemistry and Physics 218, 1700048 (2017). DOI: 10.1002/macp.201700048 [査読有]

5. H. Tanoue N. L. Yamada K. Ito and H. Yokoyama, " Quantitative Analysis of Polymer Brush Formation Kinetics using Quartz Crystal Microbalance: Viscoelasticity of Polymer Brush. " Langmuir, 33, 5166 - 5172 (2017). DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00961. [査読有]

6. M. Inutsuka, H. Tanoue, N. L. Yamada, K. Ito and H. Yokoyama, " Dynamic contact angle on a reconstructive polymer surface by segregation " RSC Adv., 7, 17202-17207 (2017). DOI:10.1039/C7RA00708F [査読有]

[学会発表](計 20 件)

1. Hideaki Yokoyama, invited talk on " Dynamic Polymer Brush using Amphiphilic Block Copolymers " , the American Physical Society March Meeting, March 5-9, 2018 in Los Angeles, California U.S.A.

2. Hideaki Yokoyama, invited talk on " Inclusion Complex Formation of PEG and Cyclodextrin Revealed by Interfacial Analysis of Polymer Brush " , Xiamen Forum 2017 on Mesoscale Assembly, Bioinspired, Materials, Flexible Devices, held between Nov 2nd-3th, 2017 in Xiamen, China.

3. Hideaki Yokoyama, invited talk on " Dynamic Polymer Brush " , Xiamen International Workshop 2016 on " Soft Matter " , 25 November 2016, Xiamen, China.

4. Hideaki Yokoyama, invited talk on " Quantitative Analysis of Growth Kinetics of Polymer Brushes by Quartz Crystal Microbalance " , International Conference on Advanced Polymeric Materials Commemorating the 40th Anniversary of the Polymer Society of Korea (IUPAC-PSK40), 4 October 2016, Ceju, Korea.

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

横山 英明 (Hideaki Yokoyama)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号 : 80358316