

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17914

研究課題名(和文) 高分子電解質ブラシのイオン解離促進に向けたX線小角異常散乱法による構造解析

研究課題名(英文) Anomalous small angle X-ray scattering to promote the ionic dissolution of polyelectrolyte brushes.

研究代表者

村上 大樹 (Murakami, Daiki)

九州大学・先導物質化学研究所・助教

研究者番号：80588145

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：高分子電解質を固体基板表面に化学的に結合した高分子電解質ブラシは、その超親水性や低摩擦性などから、広い分野での応用が期待される化合物である。しかし最近の研究では高分子電解質ブラシはブラシ薄膜中で完全にはイオン解離しておらず、そのために十分な性能が発揮されていないことも指摘されている。本研究ではイオン解離を十分に促進された高分子ブラシを作製することを目的に、ブラシ内部でのイオン分布をX線小角異常散乱法により解析し、ブラシ作成条件の検討の目安とすることを当初目的とした。その過程で高分子が水界面でミクロな凝集構造をとっているという、今後のブラシ構造制御に極めて重要かつ新規な知見の発見に成功した。

研究成果の概要(英文)：Polymers chemically grafted to the surface of substrates, known as polymer brushes, are often used to modify surface properties such as the hydrophilicity or hydrophobicity, friction, and adhesiveness. In recent studies, however, it is also known that the degree of ionic dissociation in polyelectrolyte brushes are quite low. This may prevent the high performance of polyelectrolyte brushes as functional materials. So in this study we aim to promote the ionic dissociation of polyelectrolyte brushes. We clarified that the polymer brush/solvent interface exhibited the nanometer scale fine structures at the interface. These structures were also observed in the polyelectrolyte brush/solvent system and the spin-coated polymer film/solvent system. We revealed that these phenomena were corresponding to the phase separation of polymer and solvent at the interface. This is highly important knowledge to control the structure and to promote the ionic dissociation of polyelectrolyte brushes.

研究分野：高分子界面化学

キーワード：高分子ブラシ 界面構造 X線小角異常散乱法 原子間力顕微鏡観察

### 1. 研究開始当初の背景

高分子鎖の末端を固体表面に化学結合により固定した高分子の集まりは高分子ブラシと呼ばれ、表面に様々な化学的特徴を付与できることや、その高い耐久性から注目され、学術面からも実用面からも多くの研究が為されている。申請者自身の最近の研究では特に電荷をもった「高分子電解質ブラシ」に着目し、その液体親和性や接着特性に関する研究を遂行してきた。高分子電解質ブラシは水の接触角が 3°以下にもなるような超親水性や、正・負電荷の相互作用を利用した強い接着性など、多くの応用に向けて非常に優れた特性を示すことが分かっている。

高分子電解質ブラシの最も大きな特徴として高密度の電荷が挙げられるが、これまでの研究からは高密度に合成された高分子電解質ブラシでは、水中においてすら密集した電荷間の反発によるエネルギー不安定を解消するために対イオンの大部分がブラシ内部に濃縮・局在化され、その電荷が打ち消された状態であることが分かっている。申請者自身が行った高分子電解質ブラシ間の微小な静電相互作用を測定した研究結果からは、水中でのイオン解離度はわずか 4%程度に留まっていた。

このことは高分子電解質の高密度の電荷という特徴が、ブラシ状態では十分に生かされていないことを意味している。それにも関わらず高分子電解質ブラシが優れた濡れ性や接着特性を示すことを考えると、高分子電解質ブラシ中のイオン解離を促進することが出来れば、その優れた表面特性にさらに劇的な向上を与え得ることが期待される。

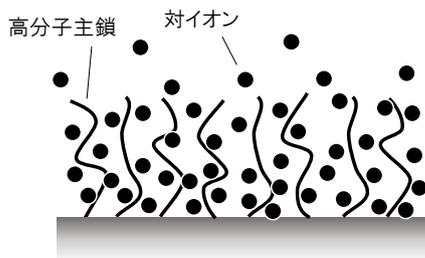


図 1. 高分子電解質ブラシ内の対イオン分布のイメージ

### 2. 研究の目的

本研究の目的は「内部の極性基が十分な割合で解離し、その電荷特性を強く生かすことのできる高分子電解質ブラシを設計する」ことである。

### 3. 研究の方法

上記の研究目的の達成のためにはまず高分子ブラシ内でのイオン分布を正確に把握することが必要である。本研究では特定の原子の位置を選択的に測定することが可能で

ある X 線小角異常散乱法を用いてイオン分布の測定を行うことが当初の計画である。

### X 線小角異常散乱法

通常の X 線小角散乱実験はエネルギー（波長）一定の X 線の散乱により試料中の密度揺らぎ、つまりナノメートルスケールの構造を評価する研究手法である。ある原子がどのように X 線を散乱するかを表す原子散乱因子は、通常 X 線のエネルギーに依存しない。しかし各原子に固有の吸収端の近傍でのみ、原子散乱因子がエネルギーに大きく依存する「異常分散」と呼ばれる現象が起こる。このとき原子散乱因子  $f$  は通常項  $f_0(Q)$  に加え、異常分散項を含んだ複素数の形で表される。

$$f(Q, E) = f_0(Q) + \Delta f'(E) + i\Delta f''(E)$$

ここで  $\Delta f'$ 、 $\Delta f''$  はそれぞれ異常分散項の実部と虚部であり、 $Q$  は散乱ベクトル、 $E$  は X 線のエネルギーを表す。図 2 にそのエネルギー依存性を示すように、吸収端よりも低エネルギーでは、 $\Delta f''$  は値も小さくほぼ一定値であるのに対して、 $\Delta f'$  は大きく変化する。原子どうしの吸収端は通常数百 eV 以上離れているので、この領域で 100~200eV 程度エネルギーを変化させた場合、特定の原子の散乱因子（異常分散項  $\Delta f'$ ）のみが大きく変化し、他の原子からの散乱はほとんど変化しないことになる。これを利用して、試料中の特定の原子の吸収端よりもわずかに小さなエネルギーの複数点で散乱実験を行い、その変化を追跡することで、その原子に関する情報のみを抽出する手法を「X 線小角異常散乱法」と呼ぶ。

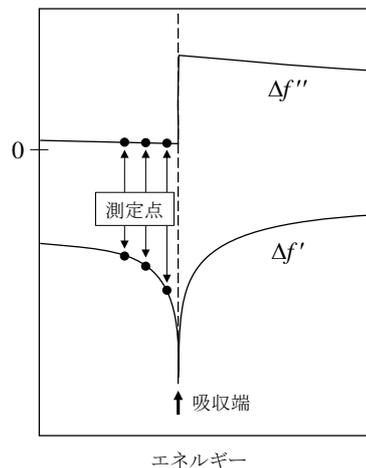


図 2. 吸収端エネルギー近傍での原子散乱因子の変化

しかし近年の研究で溶媒中に置かれた高分子ブラシは特定の条件下で、ブラシ内部で高分子と溶媒の相分離を起こし、ナノメートルスケールの微細な不均一構造を形成していることが示唆されている。この不均一構造形成は本研究の目的である高分子ブラシの

イオン解離促進にも大きく影響する、検討すべき課題である。そこで本研究ではまず原子間力顕微鏡観察を駆使して、高分子ブラシ/溶媒界面の構造を正確に把握することを実施した。

#### 4. 研究成果

##### 1) 高分子ブラシ/溶媒界面の解析

高分子ブラシ/溶媒界面は通常水平方向には均一と考えられていたが、最近のシミュレーション研究により、高分子と溶媒の組み合わせや、ブラシ密度や温度によっては界面水平方向に不均一な密度分布を有していることが予想されている。このような高分子鎖の凝集による密度分布は本研究の主題である高分子電解質ブラシのイオン解離にも大きく関係するため、まずは高分子/溶媒界面の解析を綿密に行った。

高分子ブラシには分子量 140,000 g/mol 程度のポリスチレンを選択し、室温付近でポリスチレンの溶解性が変化するシクロヘキサンを溶媒として採用した。シミュレーション研究の結果を参照して界面構造の変化が起こり得る高分子ブラシ密度として 0.020, 0.027, 0.055 chains/nm<sup>2</sup> の3種のポリスチレンブラシを表面開始 ATRP 法を用いて合成した。これらをシクロヘキサン中 (10°C) で原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察した結果を図3に示す。

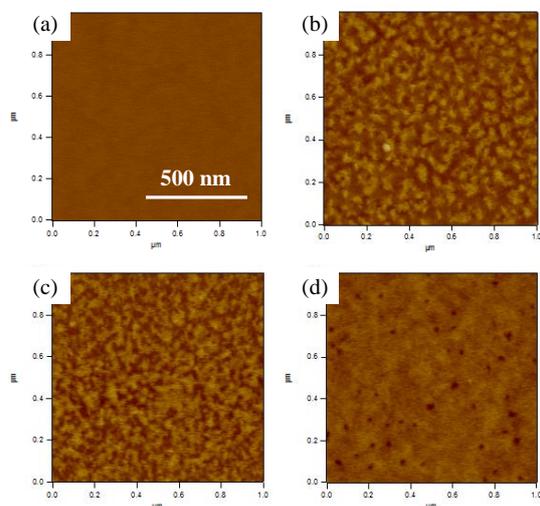


図 3. ポリスチレンブラシの AFM 観察結果

- (a) 0.020 chains/nm<sup>2</sup>\_大気中
- (b) 0.020 chains/nm<sup>2</sup>\_シクロヘキサン中
- (c) 0.027 chains/nm<sup>2</sup>\_シクロヘキサン中
- (d) 0.055 chains/nm<sup>2</sup>\_シクロヘキサン中

0.020 chains/nm<sup>2</sup> のサンプルは大気中ではほぼ平滑だったものが、シクロヘキサン中では微細な島型の界面構造が現れている。サンプルのブラシ密度が増加するにつれて、島型から共連結型、ホール型の構造へと変化している様子も確認された。これらの結果はシミュレーション

研究で予測されたものと非常に良く一致していた。さらにこれらの界面構造は低温では明確に現れるが、温度を上昇すると高分子の溶解温度付近で消失し、これらの結果からこの界面構造形成は界面における高分子と溶媒の相分離によって形成していることを結論付けるに至った。この現象はポリスチレンブラシ/シクロヘキサン系に限らず普遍的なものであり、本研究の対象である高分子電解質ブラシ/水系でも同様に観察された。

##### 2) スピンコート薄膜界面での解析

1)で検証した高分子ブラシ/水界面での相分離が、高分子を溶媒に溶かして基板表面に塗布したスピンコート薄膜でも同様に観察されることも発見した。この界面構造は水との間に特徴的な相互作用が働く生体親和性高分子の場合に、明確に現れていた (図4)。

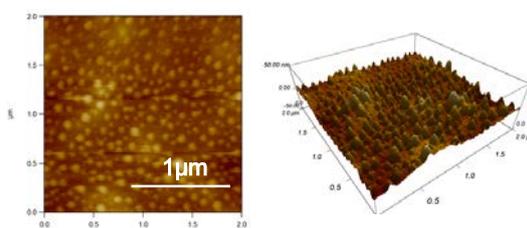


図 4. 生体親和性高分子/水界面に観察された界面微細構造

高分子ブラシに比べて作製が容易であることから、スピンコート薄膜を使ってその詳細の検討を行ったところ、高分子の化学構造によって水との相互作用を変化させることで、この界面構造も劇的に変化することが明らかとなった。タンパク質のような生体成分が界面の微細凹凸構造の凸部にのみ選択的に吸着した様子から、凹部にも AFM 観察では確認できないような微量の高分子鎖が存在しており、タンパク質の吸着を妨げていることを確認した。このことはこの界面構造が高分子と溶媒 (水) の相分離によって生じているという我々の予測と非常によく対応する結果である。

##### 3) まとめ

1)および2)の実験を通して、高分子/溶媒界面には高分子や溶媒の種類、温度や圧力などの外部条件によって、高分子と溶媒の相分離による微細な構造が生じていることを明らかとした。高分子電解質ブラシの構造を制御し、イオン解離の促進という目標に繋げるにはまずこの相分離現象を制御して、高分子の凝集がない均一な状態を作り出すことが必要である。高分子電解質ブラシのイオン解離を直接的に実験により達成するには至ら

なかったが、本研究ではそのための基礎的な理論基盤構築に向けて極めて重要な成果を挙げたと言える。

#### 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 2 件)

- 1) Daiki Murakami, Shingo Kobayashi, Masaru Tanaka  
Interfacial Structures and Fibrinogen Adsorption at Blood-Compatible Polymer/Water Interfaces. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2016, 2, pp2122-2126、  
査読有  
DOI: 10.1021/acsbiomaterials.6b00415
- 2) Daiki Murakami, Yuki Norizoe, Yuji Higaki, Atsushi Takahara, Hiroshi Jinnai  
Direct Characterization of In-plane Phase Separation in Polystyrene Brush / Cyclohexane System. *Macromolecules*, 2016, 49 (13), pp4862-4866, 査読有  
DOI: 10.1021/acs.macromol.6b00151

[学会発表] (計 8 件)

- 1) 村上大樹、北原洋子、小林慎吾、田中賢  
バイオ界面における面内相分離構造と抗血栓性との相関、2016年11月21-22日、福岡国際会議場 (福岡県福岡市)
- 2) 村上大樹、北原洋子、小林慎吾、田中賢  
抗血栓性高分子の界面構造と機能相関の研究、日本バイオマテリアル学会九州講演会 2016、2016年9月23日、熊本大学薬学部宮本記念館 (熊本県熊本市)
- 3) 村上大樹、北原洋子、小林慎吾、田中賢  
細胞挙動制御に及ぼすバイオマテリアル/水界面微細構造の効果、第65回高分子学会討論会、2016年9月14-16日、神奈川大学横浜キャンパス (神奈川県横浜市)
- 4) 村上大樹、北原洋子、小林慎吾、田中賢  
血液適合性高分子の界面構造と機能相関の解明、第45回医用高分子シンポジウム、2016年7月25-26日、産業技術総合研究所臨海副都心センター (東京都江東区)
- 5) 村上大樹、北原洋子、小林慎吾、田中賢  
生体親和性高分子/水界面に自発形成される微細構造と機能相関の研究、第65回高分子学会年次大会、2016年5月25-27日、神戸国際会議場 (兵庫県神戸市)

#### 6) 村上大樹

血液適合性高分子の界面特性解析  
繊維学会西部支部講演会、2016年3月4日、九州大学 (福岡県福岡市)

- 7) 村上大樹、北原洋子、小林慎吾、田中賢  
生体適合性高分子/水界面の構造解析と中間水理論の考察、第37回日本バイオマテリアル学会大会、2015年11月9-10日、京都テルサ (京都府京都市)

- 8) 村上大樹、小林慎吾、田中賢  
生体適合性高分子/水界面の構造・物性解析、繊維学会西部支部講演会、2015年8月28日、サンメッセ鳥栖 (佐賀県鳥栖市)

[その他]

ホームページ : <http://www.soft-material.jp/>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

村上 大樹 (MURAKAMI, Daiki)  
九州大学・先端物質化学研究所・助教  
研究者番号 : 80588145