

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. 研究計画の概要

「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。

具体的には、下記の課題に取り組む。

- (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

本研究は、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。

2. 研究の進捗状況

(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。

(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しめ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。

3. 現在までの達成度

② おおむね順調に進展している。

界面不活性性が、高分子効果に依ること、高分子に普遍的現象であること、そして機能材料への応用を目指した転移高分子の構築に成功しており、順調である。ただし、鏡像電荷効果が原因であることの直接証拠となる誘電率の効果の検証がポリマー合成にやや手間取っており、若干遅れている。また、より構造が明確なイオン性ブロックポリマーを合成するため、新たに RAFT 重合に取り組んでいる。新しい合成法であるため、その習得に若干時間を要したが、現在は順調に進んでいる。

4. 今後の研究の推進方策

(1) 上述のカチオン性ポリマーは保護基を外してカチオン性としたため、四級化度（イオン化度）を十分にあげることが難しかった。そのため、イオン性モノマーをそのまま重合してジブロックコポリマーを得るため、RAFT 重合法を新たに採用し、イオン化度 100% のポリマーを得て、より精細な検討を行う。すでにカチオン性ポリマーの合成に成功しており、その界面不活性性とミセル形成能を確認できている。今後は、臨界ミセル濃度 (cmc) の添加塩濃度依存性など、アニオン性に見られた界面不活性高分子の特異的性質がカチオン性でも観察されるか検証を行う。

(2) 界面不活性の発現の主因は、気水界面における鏡像電荷効果（界面からのクーロン斥力）と考えられ、いままでの諸現象はこれにより定性的に説明可能である。しかし、より直接的かつ定量的知見を得るため、界面不活性性に対する溶媒の誘電率の効果を検討する。使用する高分子であるポリ (n-ブチルアクリレート) とポリスチレンスルホン酸のジブロックコポリマーの合成はリビングラジカル重合により成功している。今後は、溶媒の水に有機溶媒を添加し、その誘電率を変化させ、起泡性と表面張力の変化を測定する。鏡像電荷説が正しければ、溶媒の誘電率が低下すれば、鏡像電荷は弱まり、界面不活性から界面活性へと変化するはずである。

(3) 機能材料への展開を目指して、pH に続き、温度により転移を起こす高分子の合成と系の構築を行う。疎水鎖、イオン性親水鎖に加え、温度により親水/疎水の転移を起こす、ポリ N-イソプロピルアクリルアミド (PNIPAM) を第 3 のブロックとして加えたトリブロックコポリマーを合成し、温度により

疎水性/イオン性のバランスが変化する高分子を合成し、温度、特に体温附近の 37°C 附近で界面活性/不活性の転移を起こす系の構築を目指す。すでに、RAFT 重合によりカチオン鎖と PNIPAM のジブロックポリマーの合成に成功しており、温度によりユニマー/ミセルの転移をすることを確認できている。これをさらにトリブロックポリマーへと展開する。(4) 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合成し、その界面活性等、基礎物性の調査を行う。ポリベタインは生体適合性に優れており、新たな機能材料への展開も期待できる。

5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計 11 件)

① 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

② 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

③ 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

[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

[図書] (計 2 件)

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