

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05263

研究課題名（和文）高分子表界面メソスケール領域の水の結晶化における階層的直接観測

研究課題名（英文）Direct Observation of Hierarchical Crystallization of Water on the Polymer Surfaces at the Mesoscale.

研究代表者

源明 誠（Gemmei, Makoto）

富山大学・学術研究部工学系・准教授

研究者番号：70334711

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：近赤外・中赤外領域における全反射吸収分光法により、高分子ブラシ内の水の構造を解析した。膜厚 70 nm, 217 nm, 1130 nm の高分子ブラシは、高圧下における原子移動ラジカル重合により調整した。高分子水溶液との比較から、液体水接触により、含水率 29 wt% に相当する水が高分子ブラシ内に浸透していることがわかった。また、近赤外吸収スペクトルから、水分子の回転運動は強く抑制されており、遊離の高分子水溶液 10 wt% 中の水の運動性と同程度であることが判明した。これは、高分子鎖片末端が固体表面に固定化により、高分子鎖の運動性が低下し、それに伴い、水分子の運動性も抑制されていることを示している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでの高分子表界面の水の構造解析は、和周波発生分光法によりなされてきたが、界面に限定された水のみでの評価であり、厚みのあるメソスケール領域の水構造の評価はなされてこなかった。本研究では、表界面 100 nm から 500 nm の領域を限定的に評価できる近赤外領域の全反射吸収法を実現した。本手法により、近年注目されている高分子ブラシによる固体表面の機能発現に關与するとされる水をメソスケールで評価可能となった。高分子表面の機能評価および機能発現に關与する水の動態の解明に寄与することができると期待される。

研究成果の概要（英文）：The structure of water in polymer brushes was analyzed by total reflection absorption spectroscopy in the near- and mid-infrared regions. Polymer brushes with thicknesses of 70 nm, 217 nm, and 1130 nm were prepared by atom transfer radical polymerization under high pressure. Comparison with aqueous polymer solutions showed that water content of the polymer brush by liquid-water contact was 29 wt%. The near-infrared absorption spectrum of water in the polymer brush revealed that the rotational motion of water molecules is strongly suppressed and is comparable to the mobility of water in a 10 wt% free polymer solution. This indicates that the immobilization of one end of the polymer chain on the solid surface reduces the mobility of the polymer chain, which in turn suppresses the mobility of the water molecules.

研究分野：高分子界面科学

キーワード：水構造 高分子界面 全反射吸収法 近赤外分光法

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

バルクと表面をつなぐ表面ナノ・メゾスケール(十～百ナノメートル)領域は、現行の分析手法の空白領域であり、当該領域の水の動態を明らかにすることは、高分子表面特性の発現機構の解明、新規機能材料の開発指針の策定において重要な知見を与える。

固-液界面の理解は、物理的要請からバルクの物理化学的評価に基づき推し量られているのが大半であるが、近年、表面選択的分光技術の普及により表面数分子層の評価が行われ、バルクと表面数分子層の構造(物性)の相違、表面物性の理解が進みつつある。一方で、様々な固-液界面での反応、あるいは物質の吸脱着現象を考えた場合、表面数分子層の構造のみでは吸着現象を説明できないのが現状である。

一般に用いられている高分子材料は、特定の官能基を導入することで、目的にあった機能が付与されている。これらの材料は分子レベルでは絡み合った状態であり、高分子鎖の配列に依存した機能ではなく、導入された官能基の特性に依存した機能が発現する。一方、近年、画期的なりビング重合法である原子移動ラジカル重合法が開発され、固体表面に高分子鎖を緻密に成長させた高分子ブラシができるようになった。この高分子ブラシは一般に使用されている高分子材料とは異なり、分子レベルで高分子鎖が次元規制された構造を有している。高分子ブラシは導入された官能基によらず水中で防汚性や生体適合性、潤滑性などの機能を発現することが報告されている^{1,2}。この機能発現にはブラシと水との相互作用が関与していることが指摘されている。これまでに高分子ブラシー水系の、高分子ブラシ内部に限定した評価はなされていない。

高分子-水系の水の評価法として代表的な示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry, DSC 法) や、界面および表面選択的測定手法として和周波分光法 (Sum Frequency Generation, SFG 法) がある。DSC 法は系の温度変化に伴う熱流束をプローブとする。昇温過程での吸熱ピークは水の融解と昇華および水の蒸発に伴うもの、降温過程での発熱ピークは水の凍結に伴うものである。DSC 法では試料全体、SFG 法では界面および表面のみしか評価できないことから、これらの手法ではブラシ内部に限定した測定はできない。

ブラシ内部を選択的に測定できる測定手法に内部全反射吸収法 (Attenuated Total Reflection, ATR 法) がある。高屈折率の台形型の ATR 結晶にこれより低い屈折率の試料を密着させ、結晶の端から光を入射すると臨界角以上では光が全反射する。ATR 法はこの全反射の際に入射光が基板の表面から試料側にもぐり込んだ光 (エバネッセント波) により、基板表面から限定された空間のみの観測や、全反射が繰り返しおこることによる高感度な測定が可能な手法である。

2. 研究の目的

本研究では、手法の制限から評価領域も物理化学現象も異なる情報、すなわち、バルク水と界面水の振動スペクトル構造を比較・議論し続ける状況を打破するために、表面ナノ・メゾスケール領域の水を *in-situ* で階層的且つ選択的に評価可能な振動分光装置を開発し、バルク水と界面水の階層的構造の直接的評価により、これまでになされてきた上述の議論・問いに対する明確な解答を導き出すことを目的とする。

これまでの界面水に関する研究は、バルクの性質から界面を類推していたが、近年では、先に挙げた界面分光分析法の最先端手法の一つである和周波発生分光 (SFG) 法により、サブナノメートル(数分子層)の界面水の実像が明らかにされつつある。非常に特異的かつこれまで得られなかった情報を与えることは間違いなく、当該手法による研究論文はトップジャーナルに頻出する。しかしながら、装置構成において現段階では高額であり一般機器として用いることはできない。さらに先述したように、「吸着現象」に注目した場合、サブナノメートル領域の分子像よりも、より厚みのあるメゾスケール領域の分子像の解明が重要である。

3. 研究の方法

3. 1. 透過法による P(PEGMA)水溶液の Near-IR 測定

Near-IR スペクトルは、Spectrum One NTS FT-NIR Spectrometer (Perkin Elmer Instrument) を用いた。測定条件は分解能 4 cm^{-1} 、積算時間 2 分、波数領域 $7800\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ で、window が sapphire

基板の自作セルを用いて行った。

3. 2. ATR 法による P(PEGMA)水溶液および P(PEGMA) brush の Mid/Near-IR 測定

ATR Near/Mid-IR スペクトル測定には、Spectrum One NTS FT-NIR Spectrometer (Perkin Elmer Instrument) を用いた。Fig. 1 のような測定セルを自作し、それを覆うように恒温セルを取り付け光学系を配置した。測定は温度 $28 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 、分解能 4 cm^{-1} 、測定波数 $7800\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$ 、積算時間 12 時間の条件のもと行った。Si 基板のみのスペクトルを参照スペクトル、P(PEGMA)水溶液または P(PEGMA) brush を含めたスペクトルを試料スペクトルとし、それらの差をとることで測定セル内のスペクトルを得て、その得られたスペクトルから平均スペクトルを求めた。

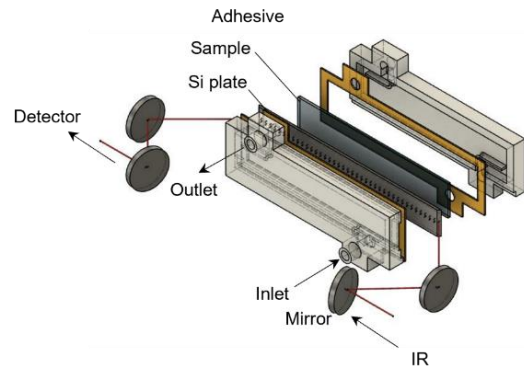


Fig. 1 ATR near/mid-IR 測定用セル

4. 研究成果

4. 1. 透過法による P(PEGMA)水溶液の Near-IR スペクトル

種々含水率の P(PEGMA)水溶液の透過法による測定結果を Fig. 2 に示す。Fig. 16 より、 5958 cm^{-1} に等吸収点が現われており、 $\sim 6900 \text{ cm}^{-1}$ は $\nu_1 + \nu_3$ 、 $\sim 5150 \text{ cm}^{-1}$ は $\nu_2 + \nu_3$ 、 $\sim 4400 \text{ cm}^{-1}$ は CH_3CH 伸縮 + CH 変角振動、 $\sim 4050 \text{ cm}^{-1}$ は $\nu_1 + \nu_2$ と帰属される吸収バンドが現われた⁴。スペクトルの吸収強度は含水率の増加に伴い増加した。

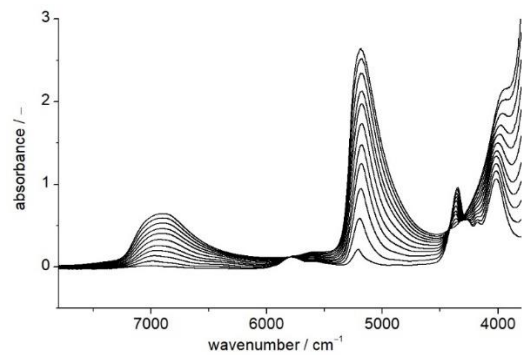


Fig. 2 透過法による種々含水率の P(PEGMA)水溶液の near-IR スペクトル

4. 2. P(PEGMA)水溶液の ATR-near/mid-IR スペクトル

種々含水率の P(PEGMA)水溶液の ATR-near/mid-IR スペクトルを Fig. 3 に示す。透過法で得られたスペクトルと同様、吸収強度は含水率の増加に伴い増加した。透過法でのスペクトルと比較して吸光度が 100 分の 1 程度と小さく、baseline の傾きが各測定で異なっていたため、透過法測定で観られた 5859 cm^{-1} の等吸収点と 7800 cm^{-1} で直線となるよう 78.2 wt% を基準にして Baseline 補正を行った。Fig. 3 にスペクトルの帰属を水に由来する振動を黄色三角で、polymer に由来する振動を水色三角でそれぞれ示した。ここで、IV (4180 cm^{-1}) IX (1963 cm^{-1}) は官能基による特性吸収としての既知の帰属はなかったが、含水率の減少とともにピークが明確にあらわれたため、polymer 由来と分離した。

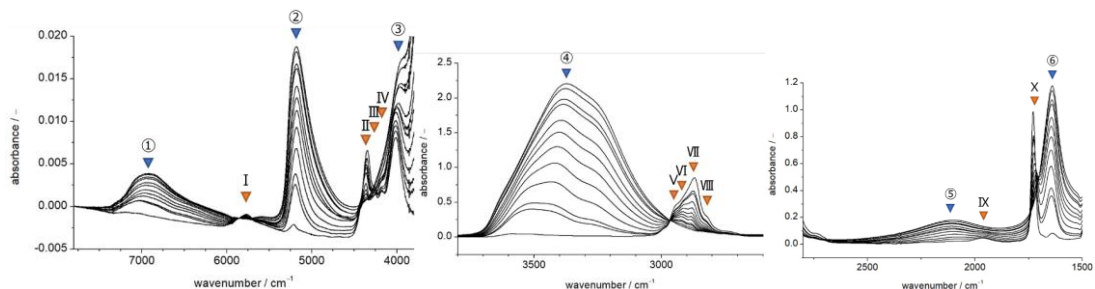


Fig. 3 ATR 法による種々含水率の P(PEGMA)水溶液の near/mid-IR スペクトル

左： $7800 \text{ cm}^{-1}\text{--}3800 \text{ cm}^{-1}$ 、中央： $3800 \text{ cm}^{-1}\text{--}2500 \text{ cm}^{-1}$ 、右： $2800 \text{ cm}^{-1}\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$

4. 3. P(PEGMA) brush と水溶液の比較

Fig. 4 に純水, P(PEGMA) brush 中および遊離高分子水溶液 (32.1 wt%) 中の水の OH 伸縮振動 $\nu_1+\nu_3$ 領域 (左図) および基準振動領域 (右図) の ATR near/mid-IR スペクトルを示す。なお, 遊離高分子水溶液中の水のみのスペクトルは遊離高分子水溶液のスペクトルと含水率 1.2 wt% のスペクトルとの差スペクトルをとり, また, P(PEGMA) brush 中の水のみのスペクトルは膨潤膜と乾燥膜との差スペクトルを取って得た。ブラシ膜厚が薄くなるにつれてスペクトル形状は純水 (点線) に近くなり, それは基準振動領域で特に顕著であった。これは, もぐり込み深さの波数依存性から, 膜厚の薄いものではブラシの外の水まで観測していることに由来するものだと考えられる。Fig. 5 より, 1130 nm の膜厚の P(PEGMA) brush での $\nu_1+\nu_3$ 領域は確実にブラシ内部のみを観測できていると言える。種々含水率の P(PEGMA) 水溶液と P(PEGMA) brush (1130 nm) 中の水の吸収強度の比較から, 膨潤ブラシの含水率を見積もった。Fig. 6 に示すように水溶液のスペクトルにおける $\nu_1+\nu_3$, $\nu_2+\nu_3$ および $\nu_1 & \nu_3 & 2\nu_2$ でのそれぞれの特性吸収は, 含水率に対して直線性が観られた。この回帰直線に基づいてブラシの吸収強度を当てはめたところ, 各領域で同程度の値が得られたことから, 含水率を ~ 29 wt% と決定した。

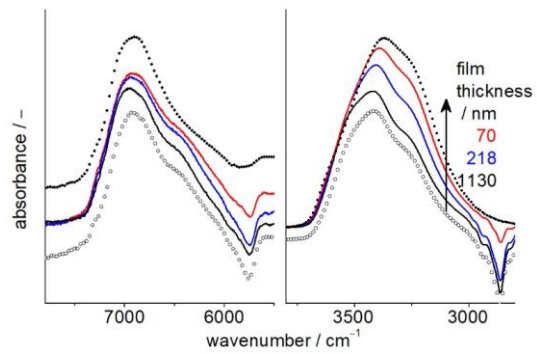


Fig. 4 膨潤 P(PEGMA) brush 中の水の ATR near/mid-IR スペクトル

点線：純水, 実線：P(PEGMA) brush

白抜き点線：P(PEGMA)水溶液 (32.1 wt%)

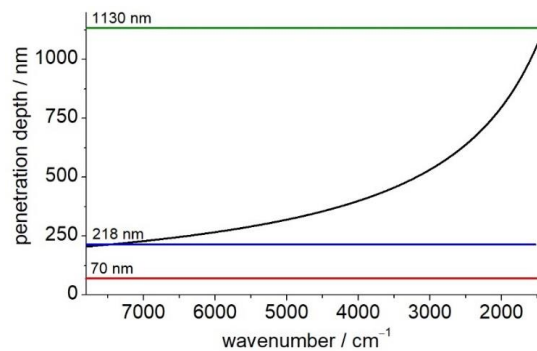


Fig. 5 もぐり込み深さ波数依存 (入射角 50°)

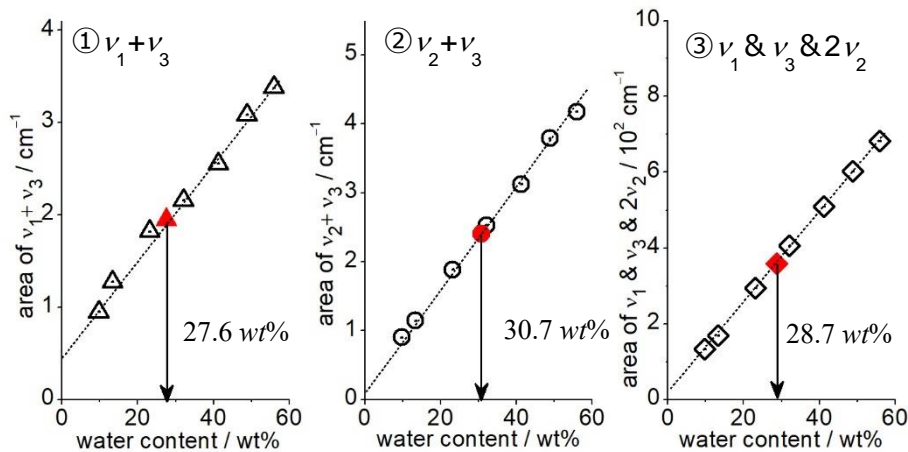


Fig. 6 水の OH 伸縮振動の含水率依存性

○ : P(PEGMA)水溶液, ● : P(PEGMA) brush

4. 4. $\nu_1+\nu_3$ 領域のカーブフィッティング

純水のスペクトルの OH 伸縮振動 $\nu_1+\nu_3$ 領域は二次微分スペクトルより 6 つのピークが検出されており, 高波数側から, $\nu_1+\nu_2+\nu_R$ (ν_R : rotational mode), 単量体から 5 量体の水分子であると帰属されている⁶ (Fig. 7)。含水率が 13.2–55.9 wt% の P(PEGMA) 水溶液のスペクトルを二次微分して検出された成分から, 純水のピークをもとに 6 つのピークを抽出した。フィッティング結果より, それぞれのピークにおける吸収強度の含水率による変化を Fig. 8 に示す。単量体から 5 量体の水分子であると帰属されている波数では, 水溶液のプロットに相関がみられなかった。こ

これは、低含水率では高分子-水間の水素結合の成分が主成分であるが、含水率の上昇に伴い水-水間の多量体の成分が増え、これらが混在してくることで、単純な成分分離はできなくなるためであると考えた。一方、 7475cm^{-1} はほかの成分とは異なり、 $\nu_1+\nu_2+\nu_R$ と、回転モードが含まれているとされることから、この成分について検討を行った。水溶液では含水率の増加に伴い水の回転モード由来の成分が増加していることから、これは高分子鎖との相互作用によって補足されていない水が増加していくことによるものだと考えられる。対して高分子ブラシの吸収強度は、類推した含水率範囲をみると水溶液の含水率が10wt%のものと比較しても小さな成分しかないことがわかる。このことは、ブラシでは高分子鎖の片末端が固定化されているため遊離の高分子鎖と比較して高分子鎖の運動性が抑制されており、その結果水の回転運動が制限されていることを示唆している。

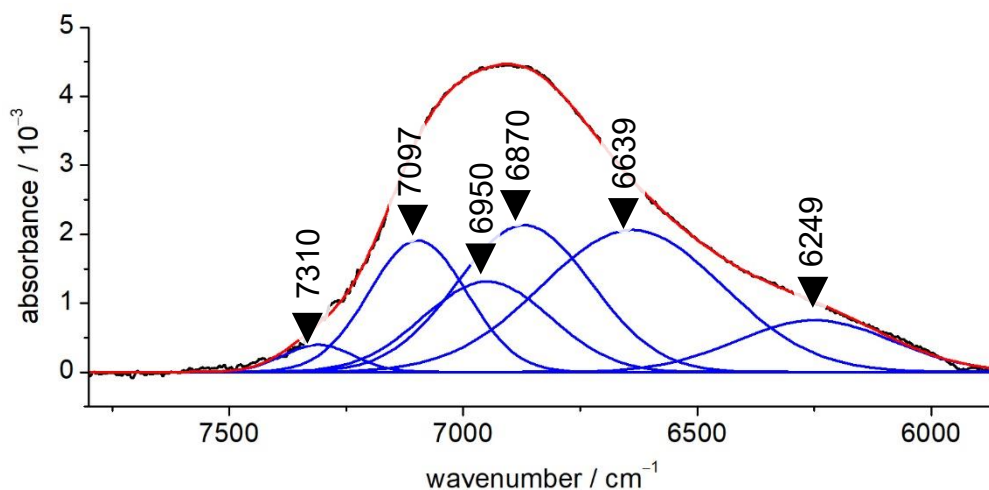


Fig. 7 純水の OH 伸縮振動 $\nu_1+\nu_3$ 領域でのカーブフィッティング

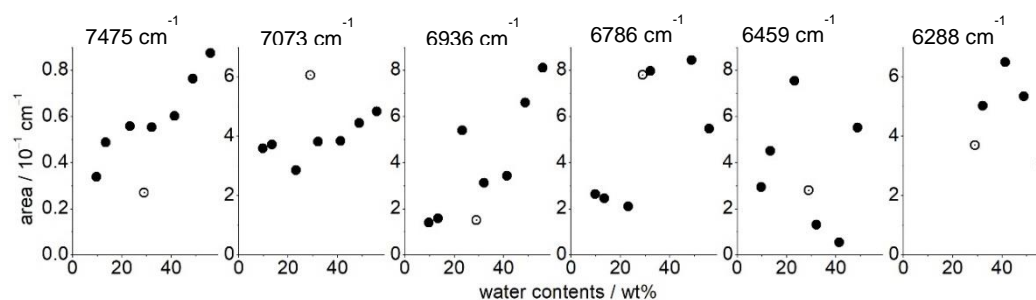


Fig. 8 各ピークでの吸収強度の波数依存性

● : P(PEGMA)水溶液, ○ : P(PEGMA)brush

4. 5. まとめ

遊離高分子鎖と比較して、ブラシでは高分子鎖の運動性が抑制されていることによって水の回転運動が制限されていることが示唆された。しかしこれは、水分子の「運動」についてであり、「構造」という意味で言えば今回の研究で成果は得られなかった。今後は水構造の検討として、カーブフィッティング結果より、同じような含水率でも成分比に大きな違いが得られたことから、このスペクトル分解の解釈を検討していく必要がある。

<参考文献>

1. E. Schönemann, *et al.*, *Biomacromolecules*, 2021, 22, 4, 1494-1508.
2. M. Mizukami, *et al.*, *Soft Matter*, 2019, 15, 39, 7765-7776.
3. N. Harrick “Infrared reflection spectroscopy” *Interscience Publishers*, 1967, 327
4. 尾崎幸洋, 河田聡 “近赤外分光法” *大昭和印刷*, 1996, 216
5. René Le Toullec, Paul Loubeyre, and Jean-Pierre Pinceaux, *Phys. Rev.*, 1989, B 40, 2368
6. H. Maeda *et al.*, *J. Near Infrared Spectrosc.* 3, 1995, 191-201

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 源明 誠, 加賀谷 重浩	4. 巻 20
2. 論文標題 振動分光法と熱量測定法で観える高分子中の水構造の相違	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 オレオサイエンス	6. 最初と最後の頁 329-336
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5650/oleoscience.20.329	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shigehiro KAGAYA, Yumi SAEKI, Daiki MORISHIMA, Takehiro KAJIWARA, Waka KAMICHATANI, Hideyuki YANAI, Toshifumi KATOH, Mitsuru SAITO, Makoto GEMMEI-IDE, Yoshinori INOUE	4. 巻 36
2. 論文標題 Potential of Carboxymethylated Polyallylamine as a Functional Group on Chelating Resin for Solid-Phase Extraction of Trace Elements.	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 583-588
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/analsci.19SBP10	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shigehiro KAGAYA, Takayuki HASHIMOTO, Kazunori KITAMORI, Makoto GEMMEI-IDE	4. 巻 69
2. 論文標題 Effect of Coexisting Organic Compounds on the Sorption of Inorganic Mercury(II) with Iron(II) Sulfide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 BUNSEKI KAGAKU	6. 最初と最後の頁 647-651
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/bunsekikagaku.69.647	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 YOKOTA Yuki, GEMMEI-IDE Makoto, INOUE Yoshinori, KAGAYA Shigehiro	4. 巻 37
2. 論文標題 Applicability of Internal Standardization with Yttrium to the Solid-phase Extraction of Trace Elements in Groundwater and Wastewater Using an Aminocarboxylic Acid-type Chelating Resin	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 1147 ~ 1156
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/analsci.20P387	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nobuhiro Yasoshima, Tatsuya Ishiyama, Makoto Gemmei-Ide, and Nobuyuki Matubayasi	4. 巻 125
2. 論文標題 Molecular Structure and Vibrational Spectra of Water Molecules Sorbed in Poly(2-methoxyethylacrylate) Revealed by Molecular Dynamics Simulation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 12095-12103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c07342	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Makoto GEMMEI-IDE, Shigehiro KAGAYA	4. 巻 71
2. 論文標題 Mid-infrared Spectroscopic Analysis of Water Structure in Solid Polymers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 BUNSEKI KAGAKU	6. 最初と最後の頁 235-246
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/bunsekikagaku.71.235	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------