

氏 名	もうり えみこ
学位の種類	博士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2337 号
学位授与の日付	平成 16 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学研究科高分子化学専攻
学位論文題目	Studies on Nanostructure of Ionic Amphiphilic Diblock Copolymer Monolayer at the Air-Water Interface by X-ray and Neutron Reflectometry (X線および中性子反射率法による気液界面に形成したイオン性両親媒性高分子単分子膜のナノ構造に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教授 澤 本 光 男 教授 福 田 猛 教授 木 村 俊 作

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、X線・中性子反射率法を用い、イオン性両親媒性高分子単分子膜の構造に関して検討したものであり、序論と7章で構成されている。第2章以降の計7章は、2部で構成され、第1部の第2章では、イオン性両親媒性高分子の合成とその基本的性質について述べられている。第2部は計6章で構成され、2章で合成した高分子が気水界面で形成する単分子膜の構造を主にX線反射率 (XR) 測定および中性子反射率 (NR) 測定を用いて調査した結果が述べられている。

第2章では、弱酸性のポリメタクリル酸を親水鎖として有する新規な両親媒性の高分子 $\text{poly}(\text{diethylsilacylobutane})_m\text{-}b\text{-poly}(\text{methacrylic acid})_n$ ($(\text{Et}_2\text{SB})_m\text{-}b\text{-(MAA)}_n$) の合成について述べられている。また、表面圧-面積曲線 (π - A) 測定により、このポリマーを気水界面に展開することで単分子膜が形成されることが示唆された。

第3章では、第2章で合成したポリマーおよび、比較的一般的に用いられるブロックポリマー (α -methyl styrene) $_m$ - b -(methacrylic acid) $_n$ ($(\text{MeSt})_m\text{-}b\text{-(MAA)}_n$) の単分子膜特性を比較した。その結果、 $(\text{Et}_2\text{SB})_m\text{-}b\text{-(MAA)}_n$ は、Siを含むポリマーの柔軟な性質により、非常に表面の平滑な単分子膜を形成し、XR及びNR測定による調査に適した系であることが明らかになった。 $(\text{Et}_2\text{SB})_m\text{-}b\text{-(MAA)}_n$ 系について、親水鎖の長さが異なる $m:n = (40:x)$ の3つの試料が形成する単分子膜の構造を比較したところ、同一表面圧での疎水層の厚さが親水鎖長に対して極小を示すことが明らかになった。この現象は、水中のPMAA層の構造によることが第5章から第7章の成果により明らかになった。

第4章では、単分子膜構造のpH依存性について調査を行っている。中性・酸性条件下における単分子膜構造はほぼ同一であったが、アルカリ条件下では異なった。このことから、界面におけるPMAAのpKaがバルク中のメタクリル酸よりも高く、アルカリ側にシフトしていることが示唆された。

第5章では、第3章で示したXRデータの詳細な解析により、水中のPMAA鎖の構造が単純な一層構造ではなく、2つの層から成ることが明らかになった。その二層とは、疎水層に近い約10~20Å程度の層 (dense carpet 層) と、その下の層 (diffuse brush 層) であり、前者は後者よりもPMAA密度が高い。また、この dense layer の厚さは、ほぼ一定であり、試料のPMAA鎖長および表面圧 (グラフト密度) には依存しないことが明らかになった。carpet層は、疎水鎖が水と直接接することを避けるために形成されていると考えられ、15Å程度の厚さがこれに十分なcriticalな厚さと考えられる。carpet層の形成現象はこれまで理論的にも予測されておらず、興味深い新規な知見である。そこで、さらに種々の鎖長を有する試料を合成し、XRに加えNRを用いて詳細を調査した。

第6章では、一部を重水素化した高分子 ($(\text{Et}_2\text{SB-}d_{10})_{23}\text{-}b\text{-(MAA)}_{49}$) を合成し、XR法に加えNR法を用いて、二層構造の形成とその詳細を確認した。

第7章では、親水鎖の長さが異なる $m:n = (30:x)$ の試料を5種類合成し、単分子膜構造の親水鎖長依存性をさらに詳細に調査した。その結果、第3章で見いだされた、一定表面圧下において、疎水層の厚さが親水鎖長に対して極小をとる現象

が再び観察された。この現象はPMAAの二層構造と密接に関係していることが明らかになった。ある一定のPMAA鎖長までは、ほぼcarpet層のみが形成されるが、ある鎖長を超えるとbrush層が併せて形成される。このPMAAの臨界鎖長が、疎水層厚が極小をとるPMAA鎖長に対応していることが明らかとなった。このことから、carpet層とbrush層の表面厚に対する寄与はそれぞれ異なり、carpet層は表面圧を上昇させるが、brush層は表面圧を低下させる効果を有することが示唆された。また、これまでの結果を総合的に見ると、臨界鎖長は、親水鎖と疎水鎖の比によって決定されることが示唆された。

第8章では、単分子膜構造の添加塩濃度依存性について研究を行い、興味深い現象が得られた。無塩系からNaCl 0.1Mまでは、塩濃度の増加に伴い親水鎖brush層/subphase界面、すなわちブラシ先端の粗さが大きくなる現象が観察された。しかし、1M以上では逆にこの界面粗さが減少した。また、疎水層の膜厚も、約0.1Mで極小をとる傾向が得られた。このように、ある濃度を境界として添加塩がイオン性ポリマーブラシの構造に与える影響が変化することが明らかになった。添加塩濃度の変化は、少なくとも2つの相反する効果、すなわち、解離度の変化と遮蔽効果をもたらし、それらのバランスによって単分子膜の構造が決定されることが示唆された。

論文審査の結果の要旨

本論文は、新規に合成したイオン性両親媒性高分子が水面上で形成する単分子膜のナノ構造に関して、X線・中性子反射率法により検討した結果をまとめたものである。単分子膜構造に対する高分子の鎖長・鎖長比、表面圧、pH、添加塩濃度等の影響に関して調査した成果は、以下のようにまとめられる。

1. 親水鎖が水面下で形成している層は、水面上の疎水鎖からブラシが一様に水中に伸びている均一な構造ではなく、水面直下の密度の高いdense carpet層とその下の密度のより低いdiffuse brush層の二層構造をとっている。
2. carpet層の厚さは、鎖長・鎖長比および表面圧に依存せず、約10-20Åとほぼ一定である。
3. carpet層は、疎水鎖が水と直接接することを避けるために形成されていると考えられ、15Å程度の厚さがこれに十分なcriticalな厚さと考えられる。
4. 親水鎖の重合度が低い場合は、carpet層のみが形成されている。親水鎖の重合度がある程度になると、親水層はcarpet層/brush層の二層構造に転移する。このbrush層の形成点は、親水鎖と疎水鎖の鎖長比によって決定されると考えられる。
5. 同一表面圧下、単分子膜中の疎水層の厚さは、親水鎖長に対して極小をとり、この極小は、brush層が形成される点に相当する。このことから、carpet層の形成は、表面圧の上昇に寄与するが、brush層の形成は表面圧を低下させることが示唆される。
6. 単分子膜のナノ構造は、pH7-10の間で転移が起きる。これはバルク水中のカルボキシル基のpKaより高く、ブラシ内のカルボキシル基は異常なpKa値を有すると考えられる。
7. 単分子膜に対する添加塩濃度の影響はある濃度を境に大きく変化する。低濃度領域ではブラシ先端の粗さが塩濃度と共に増加し、その後減少する。

本論文は、新規高分子を合成し、その高分子単分子膜の構造を比較的新しい手法であるX線・中性子反射率法による厳密な測定により、イオン性両親媒性高分子の構造とその単分子膜構造の関係、さらに単分子膜構造と界面特性の関係を定量的に明らかにしたものである。特に本研究によって見出されたcarpet層の存在は、界面科学の本質にかかわる重要な知見であると考えられる。よって、本論文は、博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成15年12月17日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。