

解説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 88 [10], 341-347 (2015)

SiO₂ナノ粒子表面にグラフトしたポリスルホベタインブラシ鎖の分子鎖形態

菊地守也^{*,†}・川口正剛^{**}・高原 淳^{***,****}

^{*}山形大学工学部 山形県米沢市城南4丁目3-16 (〒992-8510)

^{**}山形大学大学院理工学研究科 山形県米沢市城南4丁目3-16 (〒992-8510)

^{***}九州大学先端物質化学研究所 福岡県福岡市西区元岡744 (〒819-0395)

^{****}JST, ERATO高原ソフト界面プロジェクト 福岡県福岡市西区元岡744 (〒819-0395)

[†]Corresponding Author, E-mail: m-kikuchi@yz.yamagata-u.ac.jp

(2015年2月24日受付, 2015年3月31日受理)

要 旨

単分散シリカナノ粒子表面上にグラフトしたpoly[3-(*N*-2-methacryloyloxyethyl-*N,N*-dimethyl) ammonatopropanesulfonate] (SiNP-PMAPS) 鎖の分子鎖形態は、幅広い塩濃度水溶液 ($C_s = 0.05 \sim 5.0$ M) 中でシンクロトン放射光小角X線散乱と動的光散乱測定により評価された。SiNP-PMAPS溶液からの散乱因子は、Schulz分布を仮定したSiNPコアと排除体積効果を考慮したPMAPS鎖からなるコア-コロナモデルを用いて解析された。SiNP表面上にグラフトされたPMAPSブラシ鎖は、 C_s の増加とともに剛直な高分子鎖として振る舞うことが明らかとなった。

キーワード：シンクロトン放射光小角X線散乱, ポリマーブラシ, 分子鎖形態, ポリスルホベタイン

1. 緒 言

同一モノマーまたは異なるモノマーの側鎖に正と負の両方の電荷を有する両性高分子電解質は、ポリアミノ酸、タンパク質、DNA、細胞膜表面のように天然高分子中に数多く存在するため、古くから多くの注目と関心¹⁻³⁾を集めてきた。ほとんどの両性高分子電解質は理論予測⁴⁾と一致して、一般に室温では脱イオン水には溶解しない。これは、異符号の電荷間に静電的な引力が強く働いているためである。一方、外部条件(塩の添加, pH, 温度)を変化させると静電的な相互作用が弱められ、水に溶解できるようになる。さらに、両性高分子電解質鎖は、通常の高分子電解質鎖(電荷間には斥力)とは異なり、塩濃度(C_s)の増加とともにより大きくなる。このような性質は、通常の高分子電解質の性質との対比から逆高分子電解質効果と呼ばれており、生体適合性、水中での防汚性、水潤滑等において優れた特性を示すことが期待されている。とくに固体基板表面上に固定化された両性高分子電解質ブラシに関する研究が近年活発化している⁵⁾。

固体基板表面上に片末端がグラフトしたポリマー鎖の形態について簡単に述べる。平板表面にグラフトしたポリマー鎖の形態は一般に、グラフト間距離(D)とグラフト鎖の回転半

径($\langle S^2 \rangle^{1/2}$)の比、すなわちグラフト密度(σ , chains nm^{-2})に依存して、三つの状態をとることが知られている^{6,7)}。 D が $2\langle S^2 \rangle^{1/2}$ よりも大きい場合($\sigma < 0.01$ chains nm^{-2})には、隣接するグラフト鎖同士にはとくに強い相互作用が働かず、グラフト鎖は孤立鎖と同程度の $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ を有するランダムコイル形態(マッシュルーム形態ともいう)をとる。一方、 D が $2\langle S^2 \rangle^{1/2}$ よりも小さくなる($0.01 < \sigma < 0.1$ chains nm^{-2})とグラフト鎖は準希薄状態となり、隣接するグラフト鎖間に排除体積効果が働き、グラフト鎖は基板から垂直方向に伸長した準希薄ブラシ形態となる。さらに D が小さくなる($\sigma > 0.1$ chains nm^{-2})とグラフト鎖は濃厚状態となり、グラフト鎖間に強い浸透圧が働き、グラフト鎖は自身の経路長に匹敵するほど垂直方向に延伸し、きわめて高い圧縮弾性率を示す濃厚ブラシ構造を形成する⁸⁾。しかしながら、球状表面上にグラフトした両性高分子電解質鎖が C_s の変化とともにどのように形態が変化するかについては必ずしも明らかにされていないのが実情である。

本解説では、ポリマーブラシの分子鎖形態を明らかにするために、Fig. 1に示すような代表的な両性高分子電解質



[氏名] きくち もりや
 [現職] 山形大学工学部技術部 技術職員
 [趣味] お酒を楽しむこと
 [経歴] 2007年3月山形大学大学院理工学研究科博士後期課程物質生産工学専攻修了。同年4月九州大学先端物質化学研究所高原研究室 学術研究員。2009年4月JST, ERATO高原ソフト界面プロジェクト研究員。2012年6月九州シンクロトン光研究センター協力研究員。2014年4月より現職。博士(工学)。専門：希薄溶液散乱, 高分子合成。

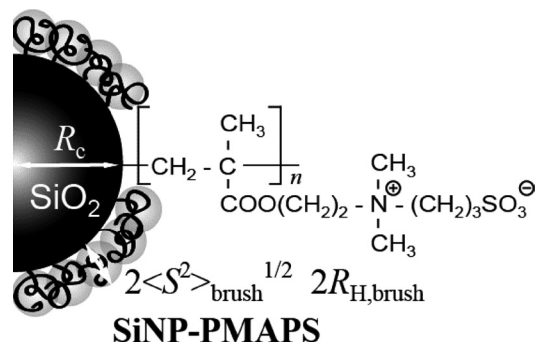


Fig. 1 Schematic cross-sectional view of SiNP-PMAPS.