

プロジェクト名：ポリマーナノスフィア積層粒子層状組織体の創製による新機能発現

代表者：藤森 厚裕（大学院理工学研究科・准教授）

1. 研究目的

我々は、極めて簡易的な手法により、一桁ナノサイズで粒子高さが均質に揃った高分子微粒子を組織化し、高秩序に二次元集積・三次元積層した「ポリマーナノスフィア積層粒子層状組織体」を生み出した。これはソフトマテリアルの一種である、極めて安価な汎用疎水性高分子を気/水界面においてナノ粒子化させた後、組織化させるという「ソフト界面場に誘起される」新規のマテリアルイノベーションである。

現在、高分子微粒子は、触媒、塗料、電子機器等の機能性材料として広範囲に実用利用がなされている。このようなナノ微粒子を二次元的に集積化させた粒子膜は、パターンニング材料、センサー、各種光学素子等へ応用もされ、現在、精力的な研究群が展開されている[1]。我々は上記の新規ナノ微粒子作製法を提案し、更にこうした界面ナノ粒子をボトムアップ法によって積層することで、多粒子積層膜を構築出来ることを見出した[2, 3]。我々が「ポリマーナノスフィア積層粒子層状組織体」と称したこの構造体は、表面圧に依存した単分子膜-単粒子膜転移に伴って得られ、その一次構造の差異(疎水性官能基比)によって粒子形状が制御可能であり、それに基づき発現する物性にも多様性が担保出来る。加えて我々は先行研究として、Langmuir-Blodgett(LB)法により、カルバゾール環を有する三元楕形共重合体の新規のポリマーナノシートの創製を提唱してきた[4]。ここでは、カルバゾールユニット疎水性の高さから、その比率を増加させることで、前述した均質高さの界面ナノ粒子膜の形成が達成され、この三元楕形共重合体は従来の「ポリマーナノシート」と「ポリマーナノスフィア積層粒子層状組織体」という、2種の優れたナノ構造体の形成を可能にする。1年間の研究課題において研究代表者は、こうした「ポリマーナノスフィア積層粒子層状組織体」の形成起源、微細構造、ならびに発現機能について、主に広角X線回折・小角X線散乱を駆使した精密解析に取り組み、特異な構造形成に潜む謎の深淵を探るべく学問体系を確立し、産業応用可能ともなろう優れた物性の探求を目指した。

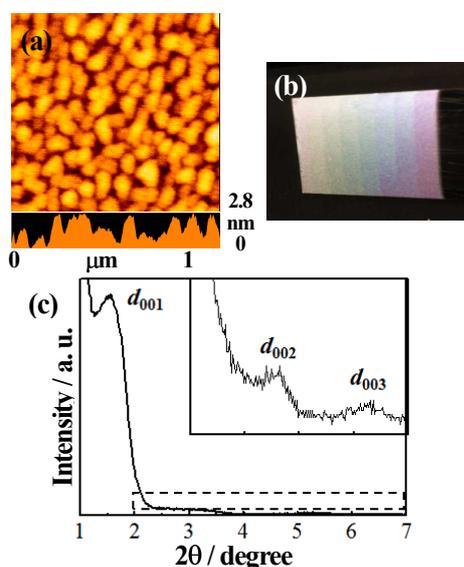


Figure 1. (a) AFM image of single particle layer, (b) step-wise multilayers and (c) out-of-plane XRD profile of multilayers of aromatic polyamides.

2. 研究内容と成果

用いた試料は、系統的に側鎖長の異なる含鎖アルキル芳香族ポリアミド(PABA_n)を直接重縮合法により新規に得た。本手法は、系統的な一次構造変化を示す本化合物群を高效率で得るためには、唯一無二の方法とも言える[3]。更にもう1つの系としては、モノマー試料として octadecyl acrylate (OA)、2-(perfluoro-decyl) ethyl acrylate (FF₁₀EA)並びに、N-vinyl carbazole (NVCz)を様々な比率でラジカル共重合を行い、三元楕形共重合体を得、使用した。各化合物の水面上単分子膜に対しては、表面圧-面積(π-A)等温曲線の測定を行い、単分子膜挙動・並びに単分子膜-単粒子膜転移挙動の検討に使用した。その後 Langmuir-Blodgett(LB)法による累積膜、またはZ型単分子膜を形成させ、物性・構造解析測定に

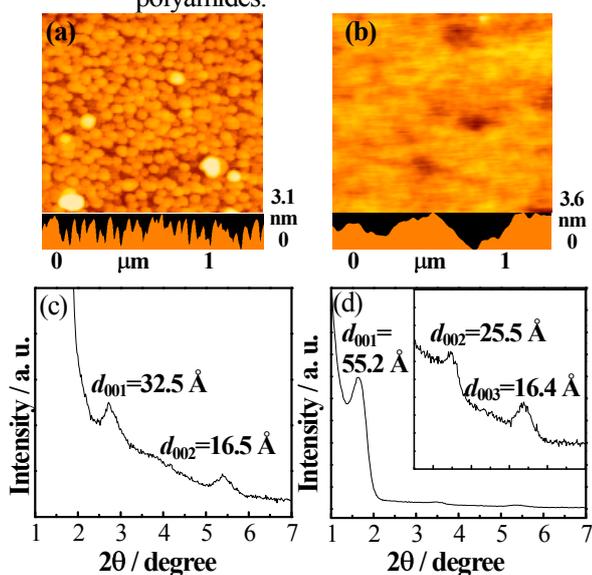


Figure 2. AFM images of (a) single particle layer and (b) monolayer. Out-of-plane XRD profiles of (c) multi-particle layers and (d) multilayers.

使用した。得られた粒子積層体に対しては、in-plane X 線回折・out-of-plane X 線回折・反射型斜入射小角 X 線散乱 (GI-SAXS)、並びに紫外可視分光法・蛍光分光法・赤外分光法を行い、粒子組織体中の構造-機能関連の検討に用いた。また、Z 型単分子・単粒子膜両者に対しては、原子間力顕微鏡 (AFM)測定を行い、側鎖長および、共重合比に依存した表面形態の変化様子を観察した。

芳香族ポリアミド誘導体が形成する、単粒子膜は Figure 1 に示す通り、ナノ粒子群が集積された形態をとり、これを積層させたポリマーナノスフィア積層粒子層状組織体は可視光の領域まで階段状積層することで、極めて明瞭な構造色のグラデーションが達成されることが示された。当該試料に対する out-of-plane XRD からは、3 次反射までが確認され、極めて高度な層状秩序性を有するナノ集積体の形成が構築されていることが分かる。また、もう一方の系として用いたカルバゾール環含有の三元櫛型共重合体 (NVCz:OA:FF₁₀EA=4:1:1)の π -A 等温曲線は、芳香族ポリアミドでも見られた二次元相転移を示唆するプラトー領域が確認され、ポリアミド系と同様な、気/水界面での単粒子膜-単分子膜転移によるナノ微粒子形成の達成が示唆された。ここで、固体基板転写単層膜の AFM 観察の結果から、低圧域においては単分子膜の形成が、高圧域においては単粒子膜の形成が確認された (Figure. 2(a), (b))。このような挙動はバランスのとれた両親媒性能を持つ NVCz:OA:FF₁₀EA=2:1:1 の系では確認されないため、疎水性官能基であるカルバゾール環の増加により、表面圧に依存した形態転移を示すに至ったと推察された。 π -A 曲線、out-of-plane X 線回折、AFM 高さ情報の解析結果の総括から、当該化合物は水面上単分子膜崩壊後、疎水性高分子鎖が水との接触面積を低減させる作用として、高さ方向に積み重なり、bilayer を形成することで安定化する機構が提案された。この結果、全ての高分子鎖が同様の配座変化を示すために、その構造単位が凝集して構築される、高分子ナノ微粒子群の高さが均質に揃うことが推察された (Figure 3)。加えて、LB 法を用いてこの単分子膜および単粒子膜を累積した累積膜に対する out-of-plane XRD の結果からも層状周期の変化 (Fig. 2(c), (d))が見られたことから、共重合比によって新規ポリマーナノシート-ポリマーナノスフィア積層体の形成制御が可能であることも立証された。また、いずれの化学種も蛍光発光性の官能基を有しており、芳香族ポリアミドの系ではナノスフィア積層体は緑色に、三元共重合体の系ではナノスフィア積層体は青色に、それぞれ bulk 状態や溶液状態よりもシャープな発光帯を示すことが明らかとなった (Fig. 4)。これはナノ粒子中で発光性の π 共役系機能性部位が密にスタッキングしているタメと推察される。加えて、水面上単粒子膜の状態において、表面圧変化による圧縮・緩和の反復過程を施すことで、粒子間の欠陥を低減させることが可能であり、高秩序かつ高密度な二次元集積化ナノ粒子単層膜の形成も可能となった。これにより三次元的に鼓動に配列制御された粒子積層体の構築が実現し、その規則配列 (約 3 nm) に由来して、本課題の主目的でもあった、遠紫外線を始めとする短波長光にも対応し得るといふ新機能をもつ、"ナノコロイド"結晶の創製に至った (Figure 5)。

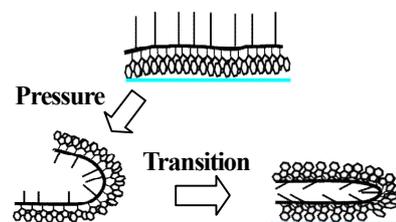


Figure 3. Schematic illustration of formation mechanism for nanoparticles.

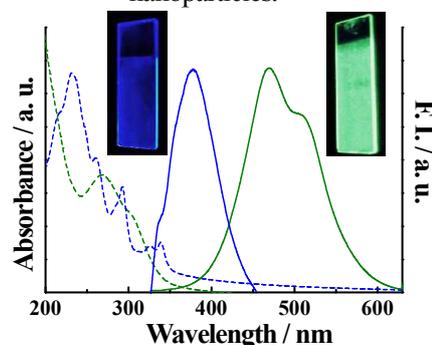


Figure 4. UV-vis (dashed lines) and fluorescence spectrum (solid lines) of multi-particle layers of aromatic polyamide (green) and ternary copolymer (blue).

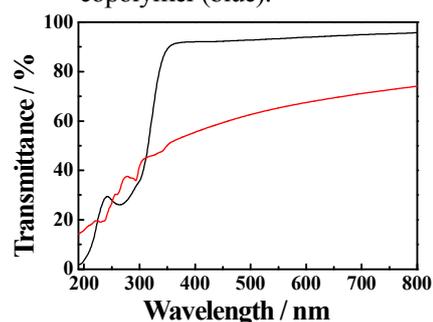


Figure 5. Transmittance spectrum of multi-particle layers of aromatic polyamide (black line) and ternary copolymer (red line).

References

- [1] Permites RB.; Felipe MJL.; Foster EL., *ACS Appl. Mater. Interf.*, **2011**, 3, 817.
- [2] Fujimori, A.; Sato, N.; Chiba, S.; Abe, Y.; Shibasaki, Y., *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114, 1822.
- [3] Shibasaki, Y.; Abe, Y.; Sato, Y.; Fujimori, A.; Oishi, A., *Polym. J.*, **2010**, 42, 72.
- [4] (a) Fujimori, A.; Hoshizawa, H.; Kobayashi, S.; Sato, N.; Kanai, K.; Ouchi, Y., *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114, 2100, (b) Fujimori, A.; Taguchi, M.; Hakozaki, S.; Ochiai, B., *Langmuir*, **2012**, 28, 10830, (c) Fujimori, A.; Arai, S.; Kusaka, J.; Kubota, M.; Kurosaka, K., *J. Colloid Interf. Sci.*, **2013**, 392, 256.