

量子ビームを用いたソフトインターフェースの 分子鎖凝集状態評価

Analyses of Molecular Aggregation States of Soft Interfaces Utilizing Quantum Beam



九州大学・先導物質化学研究所
JST/ERATO ソフト界面プロジェクト
高原 淳

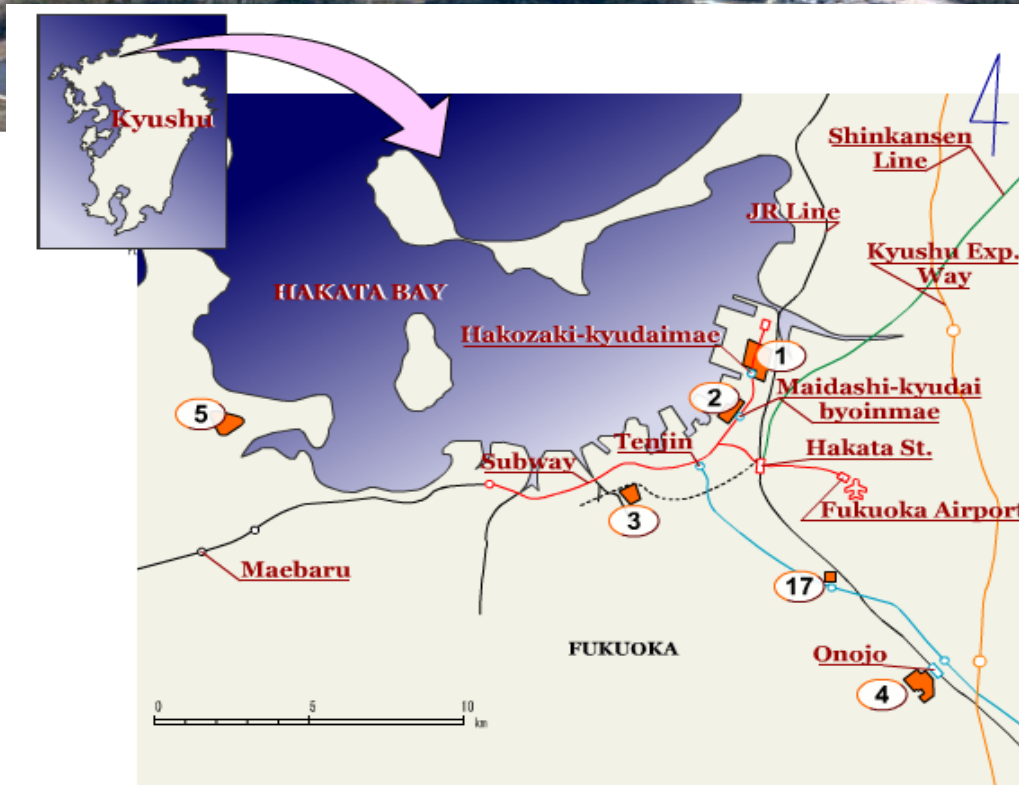


takahara@cstf.kyushu-u.ac.jp
<http://takahara.ifoc.kyushu-u.ac.jp>



1. はじめに
2. フルオロアルキルアクリレート系高分子の表面分子鎖凝集状態のGIWAXDによる解析
3. ポリ(フルオロアルキルアクリレート)ブラシの超臨界二酸化炭素中での膨潤挙動(NR)
4. 高分子電解質ブラシの水界面での分子鎖凝集状態評価(NR)

ソフトインターフェースの構造と物性の関係



1. はじめに

ソフトインターフェースとは？

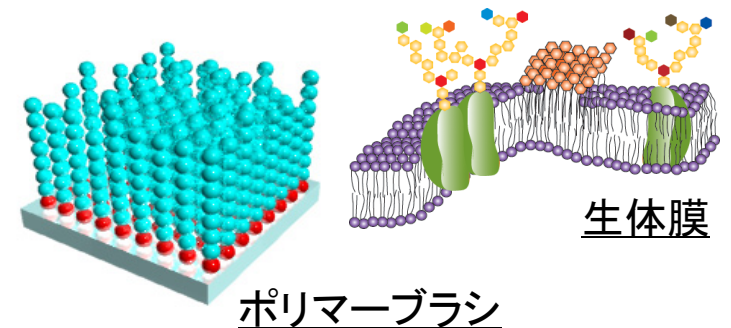
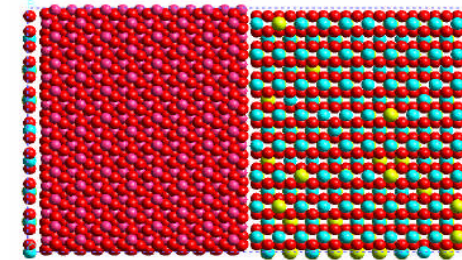
ソフトマター（プラスチック、ゴム、ゲル、液晶、生体膜など）を形成する界面

† 固体金属やセラミクスの場合、

- 界面の分子運動は“室温”で凍結

† ソフトインターフェースは、

- 有限の厚み(広がり)を有する
- 動的な特性を有する(様々な階層の分子運動)
- 界面が様々な機能を持つ(能動的)
- 階層構造による高次機能
- 多様な環境下で機能を発揮(空気、水など)

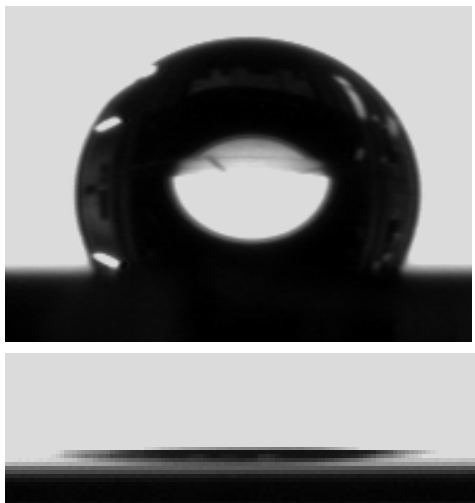


ソフトインターフェースはその複雑さ故、基礎科学が確立されていない。

- 化学的に精密に設計された表面の欠如
- 様々な環境における構造や物性、特に動的特性の評価法の未確立

1945年にノーベル物理学賞を受賞し、パウリの原理で有名なパウリは、「固体は神が作りたもうたが、表面は悪魔が作った」と述べている。しかし、表面・界面の有する特異的な性質が、現代社会で重要な様々な機能デバイスの物性を支配している。

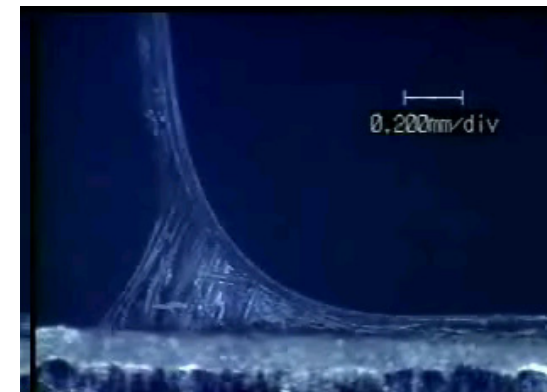
どのようなところでソフトインターフェースは活躍しているのか



濡れ性制御・汚れ防止



摩擦・摩耗



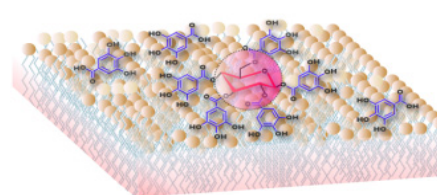
接着・粘着・剥離



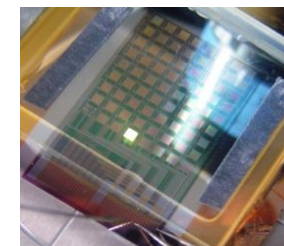
ステント・ガイドワイヤー



コンタクトレンズ

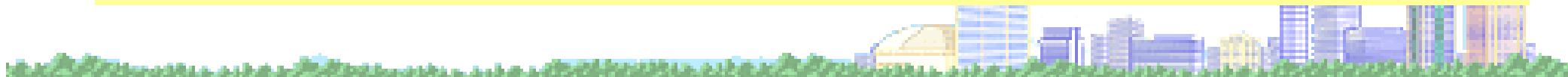


バイオセンサ

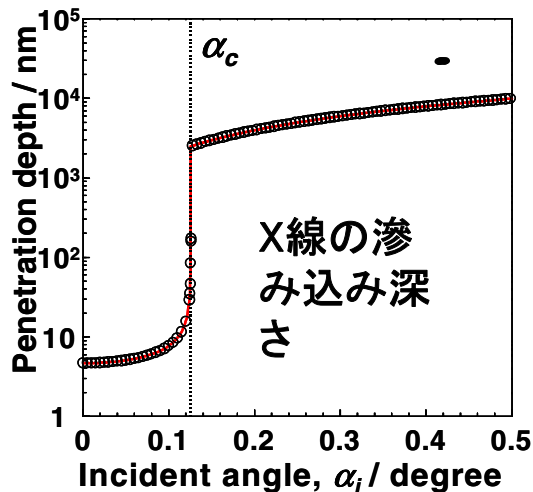


フレキシブル電子回路

生体材料、精密電子機器、センサー、自動車など最先端の分野で界面の特性が機能物性を制御している



2. フルオロアルキルアクリレート系高分子の表面分子鎖凝集状態のGIWAXDによる解析



$$l = \frac{1}{\sqrt{2k\{\sqrt{(\alpha_c^2 - \theta^2)^2 + 4\beta^2} + \alpha_c^2 - \theta^2\}^{1/2}}}$$

X-ray α_i

全反射の臨界角、 α_c 以下だと表面10nm程度の構造の情報が得られる

試料

散乱ベクトル
 $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$

GI-SAXS

小角領域の周期とパターン

1. 相分離の大きさ
2. 結晶の長周期構造
3. ミセルサイズ・形状
4. ナノ空孔の大きさ

$2\theta_{xy}$

GIWAXD

広角領域の回折

- 格子定数
- 微結晶の大きさ
- 結晶の乱れ

$2\theta_{xy}$



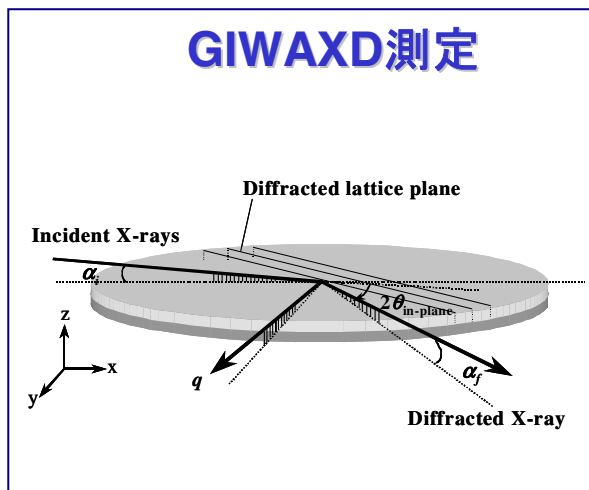
実験室系と放射光GIWAXDデータ(XU)との精度比較

(JASRI 佐々木、九大 高原)

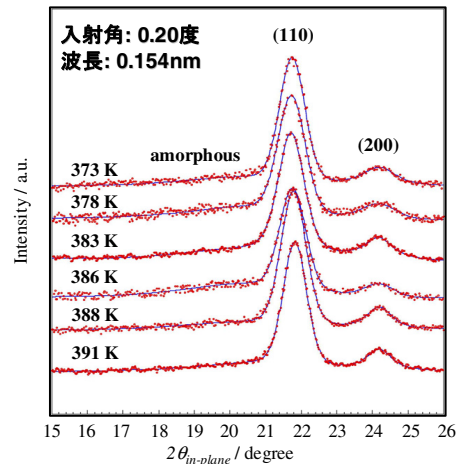
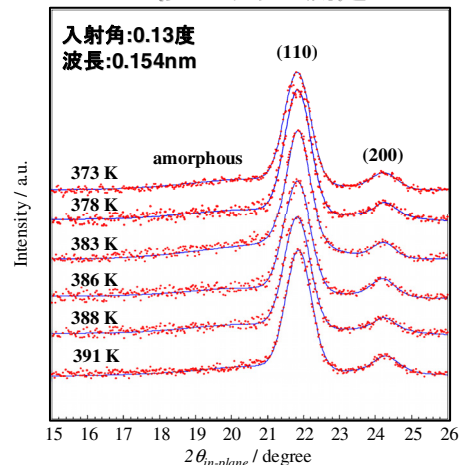
ポリエチレン薄膜(膜厚400nm、斜方晶)

実験室装置 ⁽¹⁾

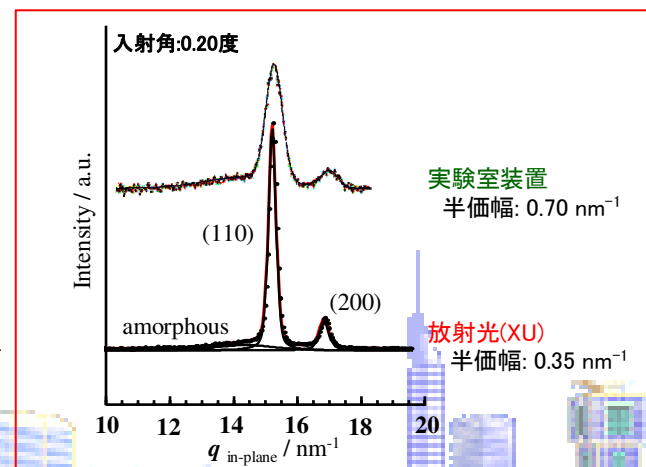
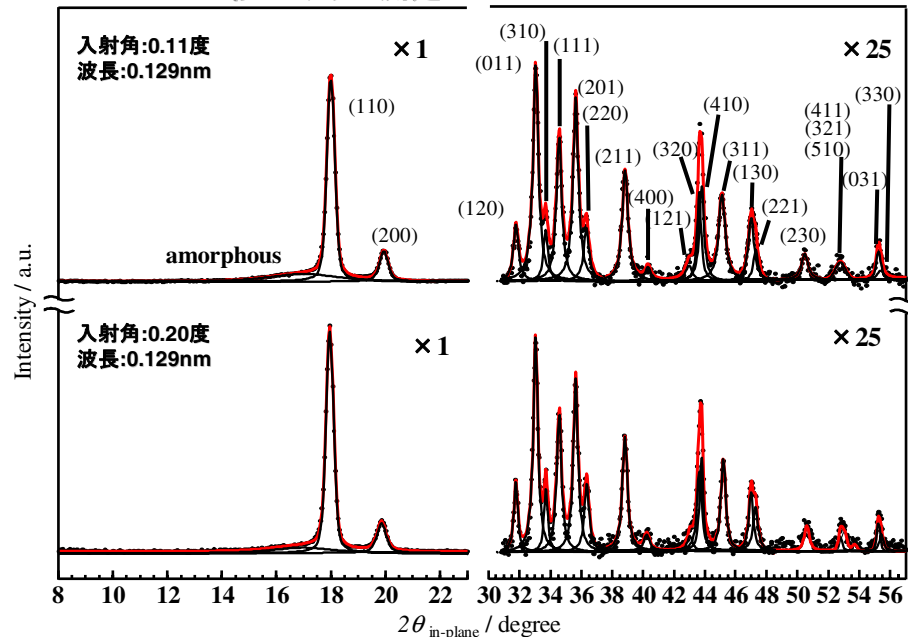
アンジュレータ放射光ビーム ⁽²⁾



300秒/ステップ測定



3秒/ステップ測定

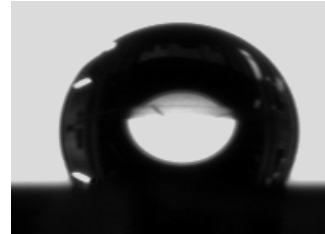
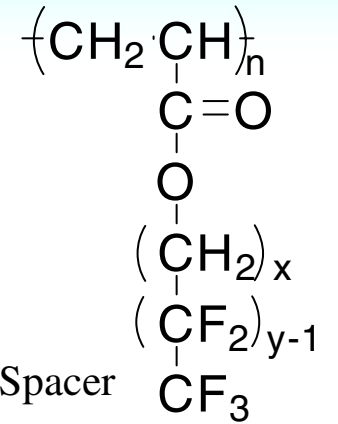


(1) H. Yakabe, S. Sasaki, O. Sakata, A. Takahara, and T. Kajiyama, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn*, Vol.29 (1), p.251-254 (2004).

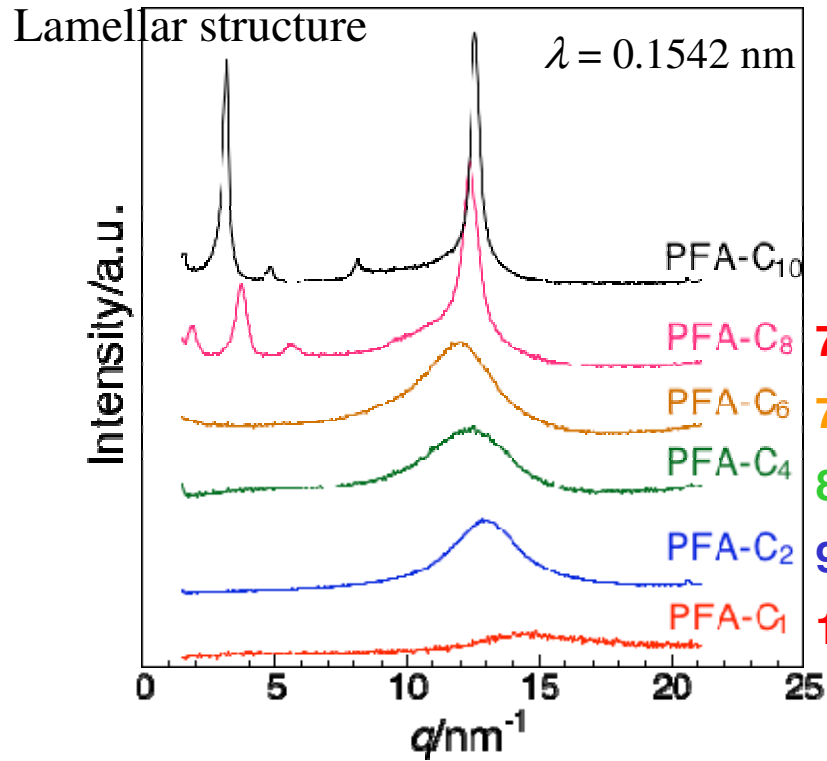
(2) H. Yakabe, S. Sasaki, O. Sakata, A. Takahara, and T. Kajiyama, *Macromolecules*, Vol.36(16), p.5905-5907 (2003).

長鎖ポリフルオロアクリレートがなぜ水を弾きやすいのか (撥水、撥油処理)

粉末X線回折



Packing of R_f groups



表面張力

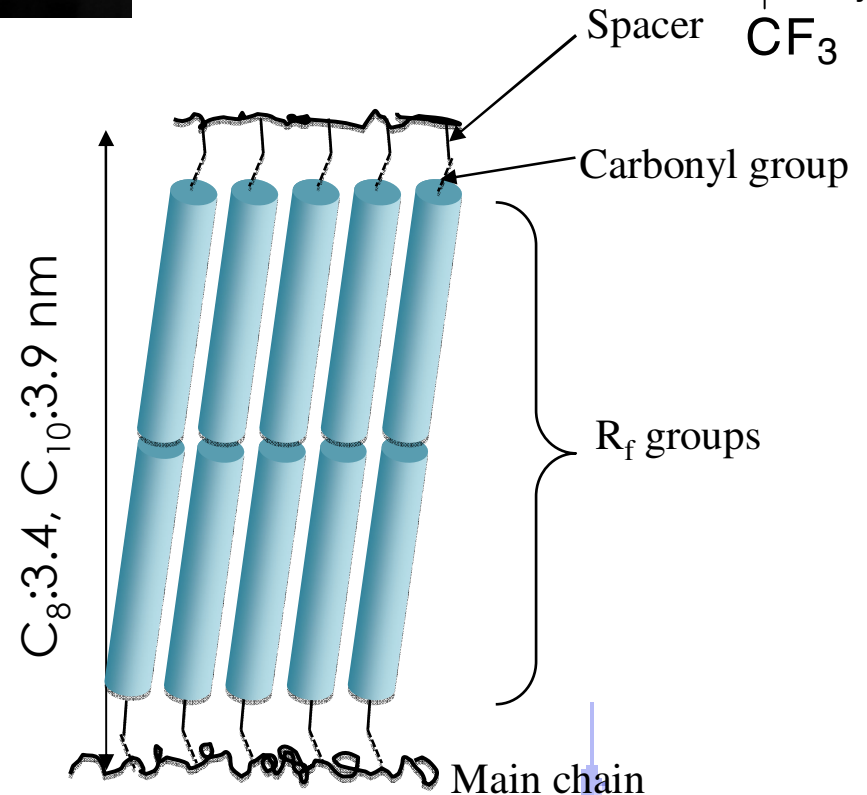
7.43 mN m⁻¹

7.6

8.48

9.1

12.6

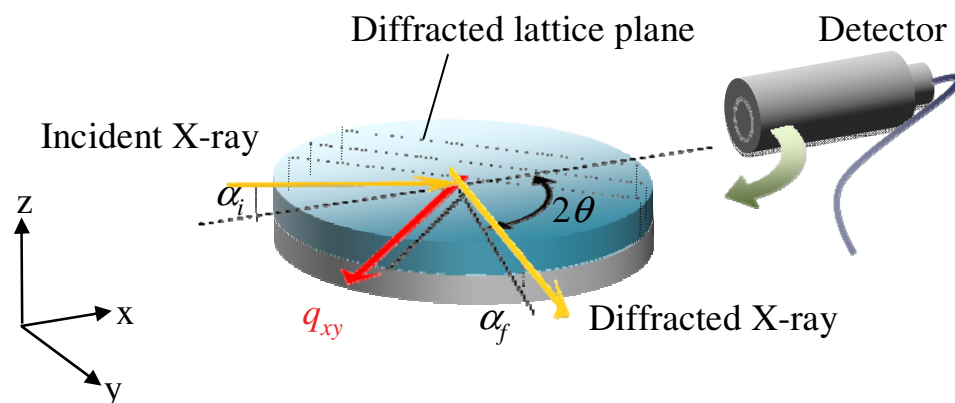


FC(フルオロアルキル)基の長さの増加に伴うフィルムの表面張力の低下→表面でのFC基の配向・結晶性との関連



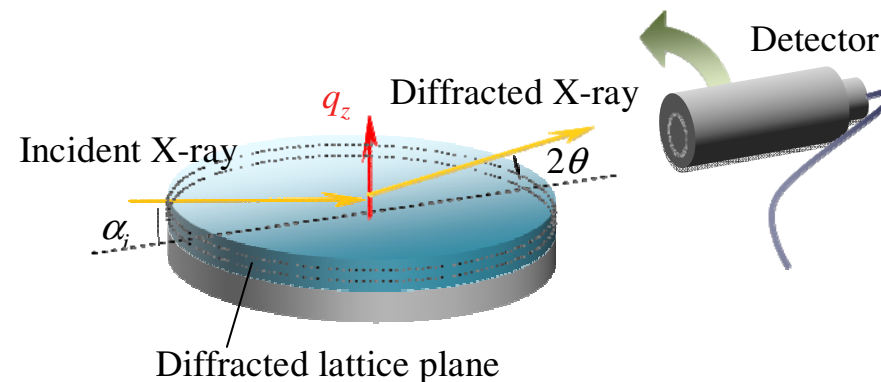
GIWAXD

In-plane GIWAXD



- ・膜面に垂直方向の周期性

Out-of-plane GIWAXD



- ・膜面に平行方向の周期性
(平行に配列したラメラ構造の周期)。

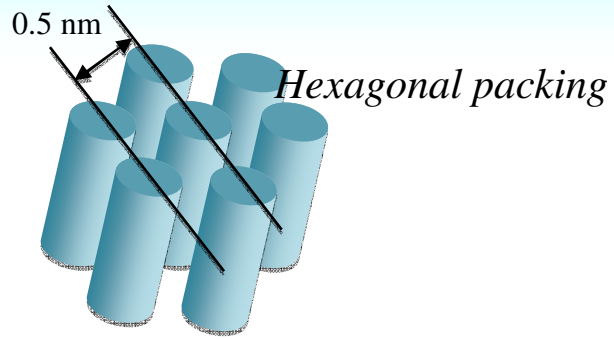
GIXD

BL-13XU、BL-40B2 at SPring-8

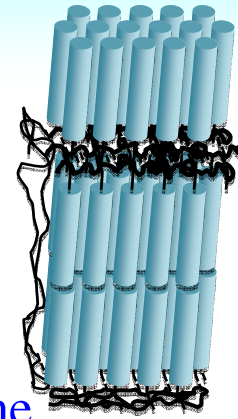
q : Scattering vector ($= 4\pi\sin\theta/\lambda$) /nm⁻¹

θ : Bragg angle/°、 λ : Wavelength of incident X-ray/nm





In-plane

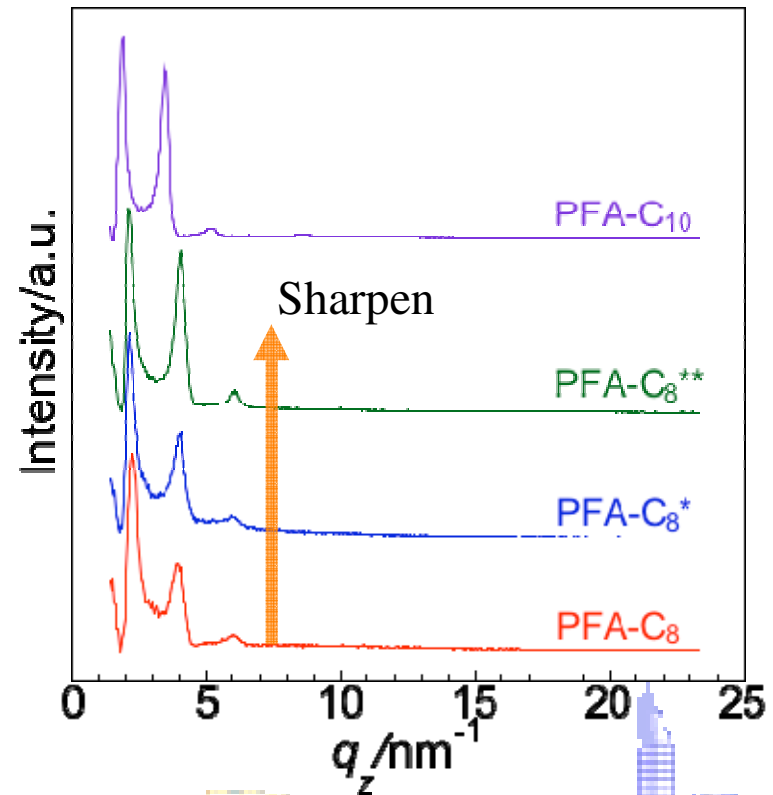
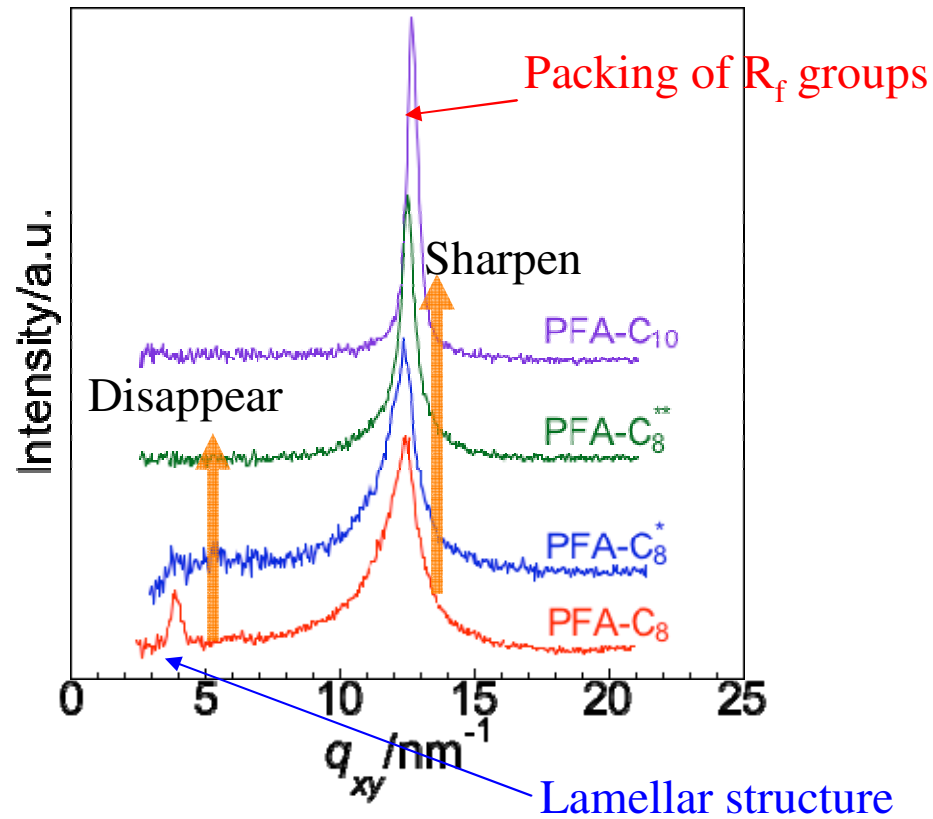


Out-of-plane

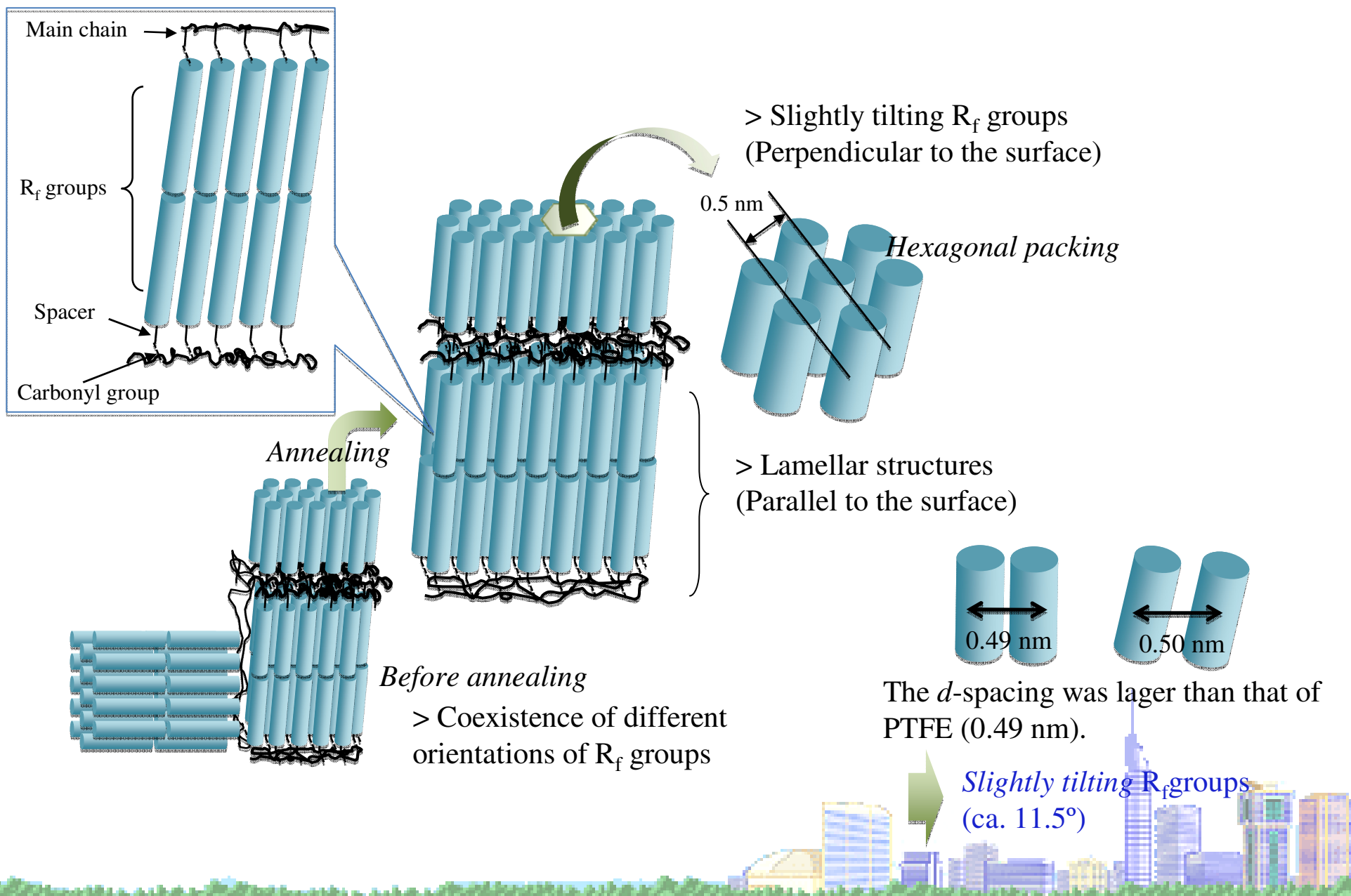
$$\gamma_{SV} = 7.43 \text{ mN m}^{-1}$$

*: annealed at 333

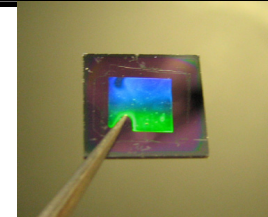
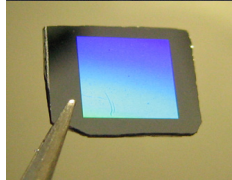
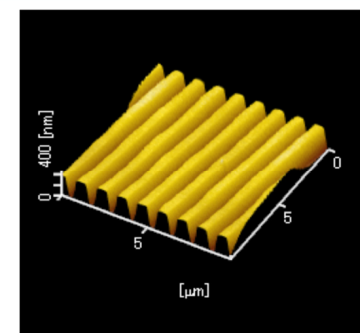
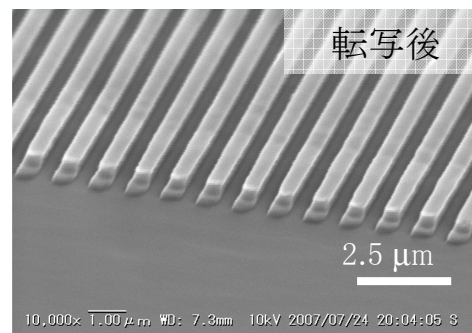
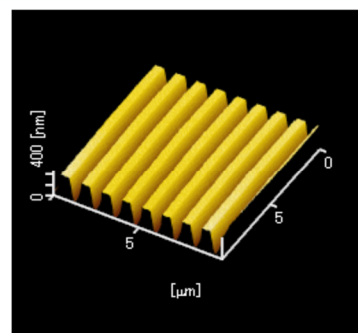
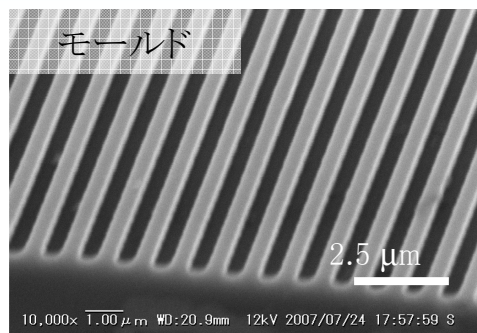
K**: annealed at 348 K



PFA-C₈の表面分子鎖凝集構造



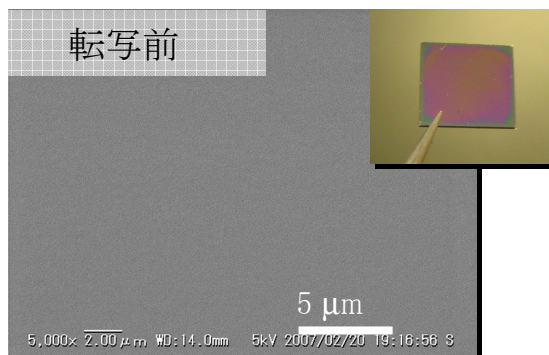
ナノインプリントによるPFA-C8への表面微細構造形成



押付



離型



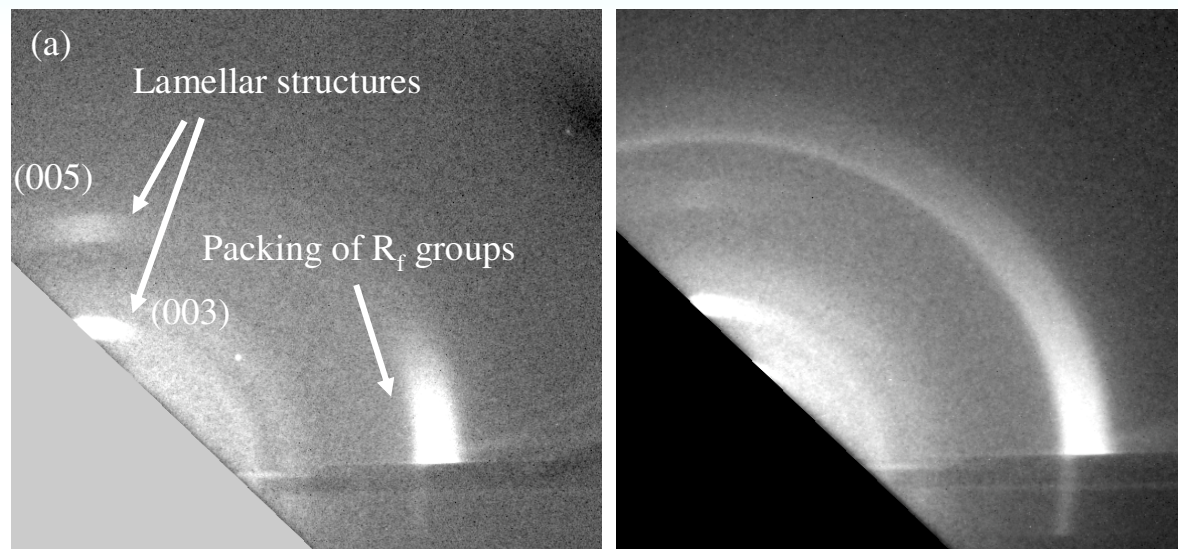
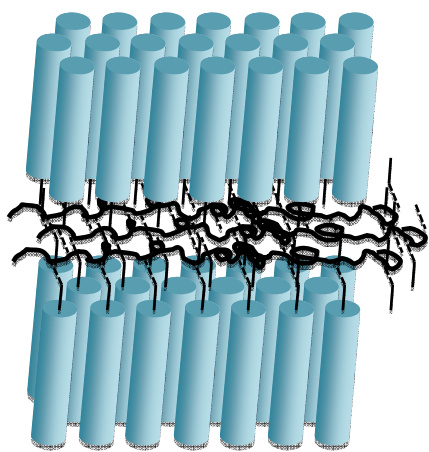
- モールドの形状を反映したパターンが形成
- 100nmまでの加工を現在までに室温で実現
- 加熱・冷却の熱サイクルを必要とせずに室温条件下でナノインプリントが可能

Soft Matter, 4 (2008).

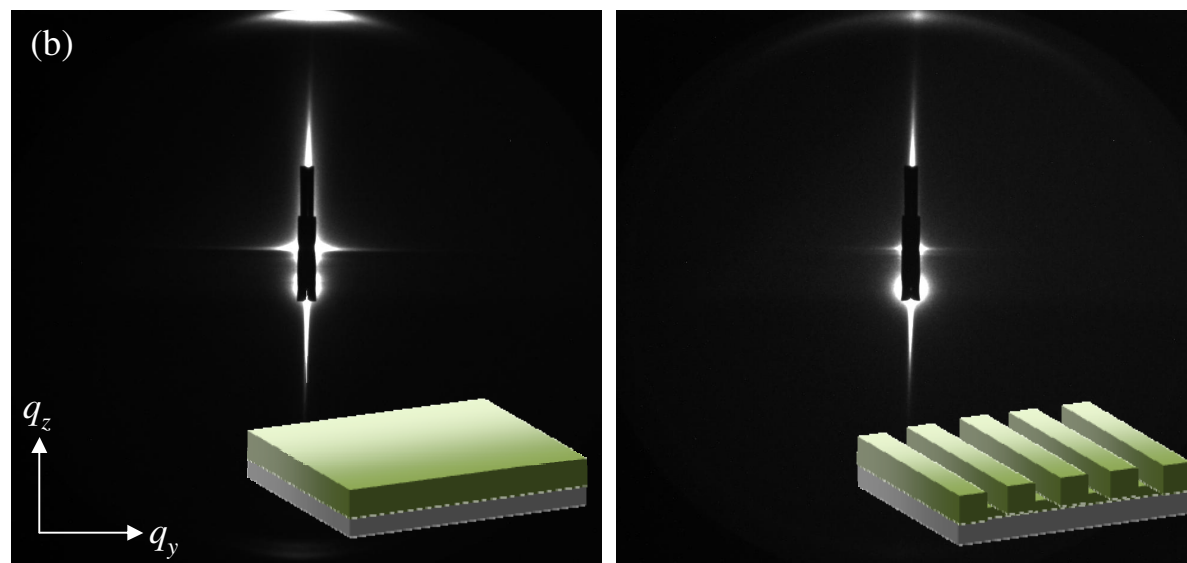
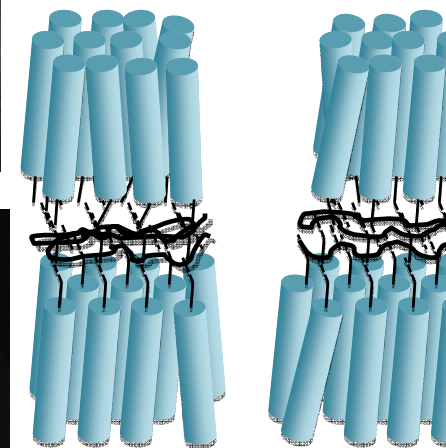
なぜ室温でインプリントできるか
 結晶性であるが平滑な薄膜
 長鎖フルオロアルキル基の結晶内での弱い分子間相互作用

GIWAXD at SPring-8 BL40B2

高度に配向したFA基



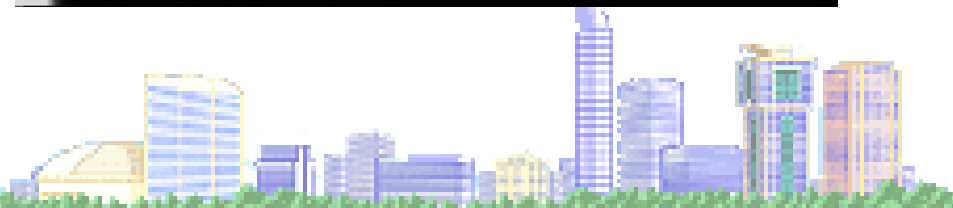
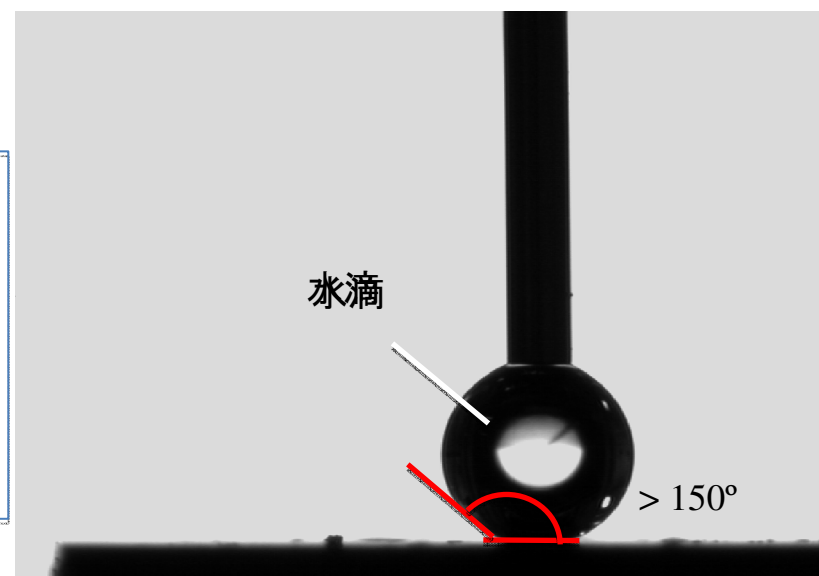
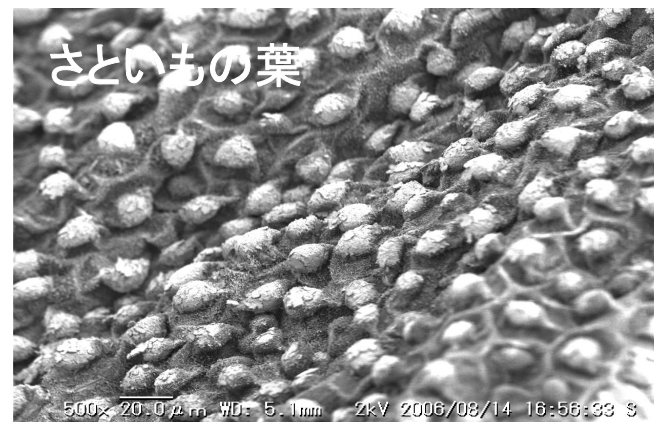
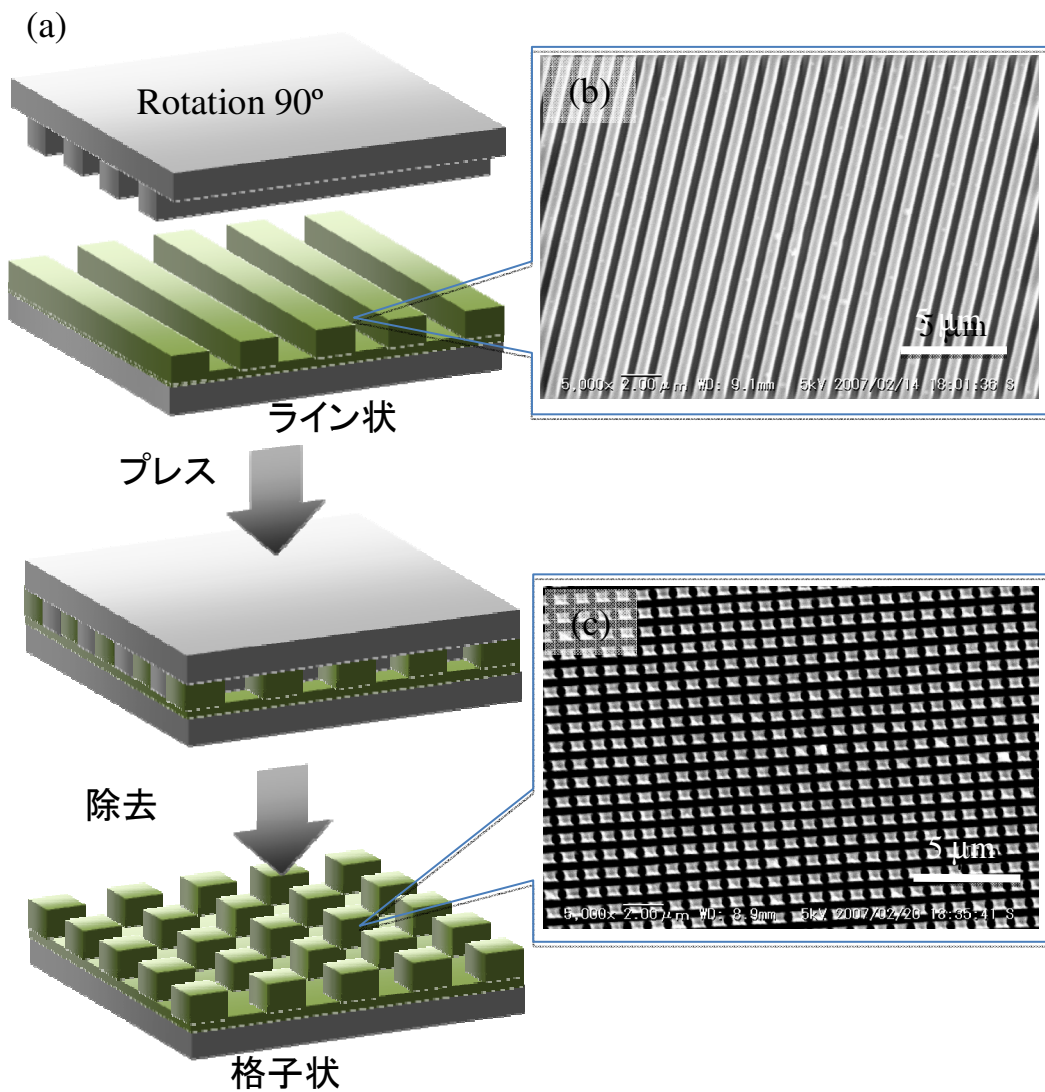
FA基間の分子間力が弱いので変形可能



ナノインプリント後もFC基は配向を保っている



里芋の葉のように超撥水性を示す表面を作る (ナノインプリントを繰り返し、蓮の葉様の構造を形成する)

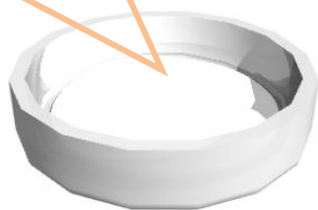
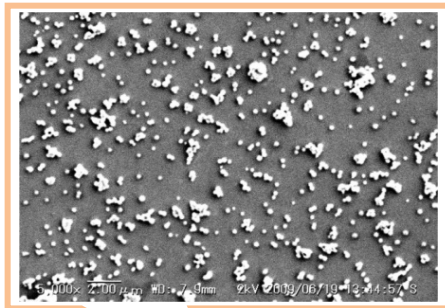
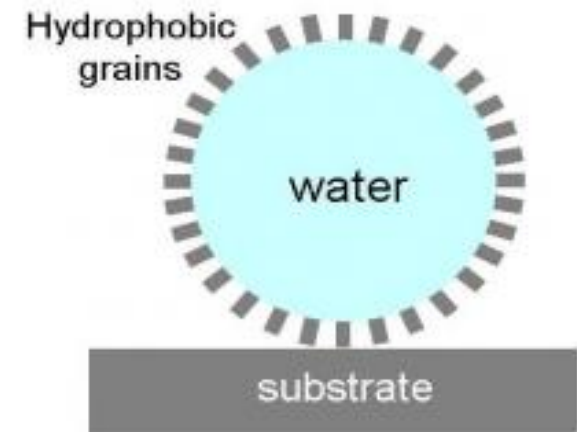
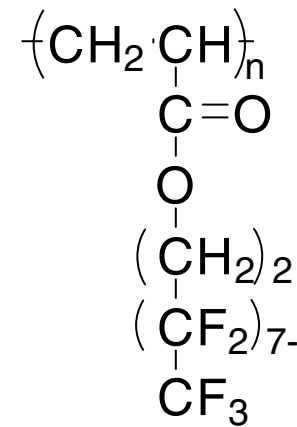


撥水性材料を利用した液体ビー玉

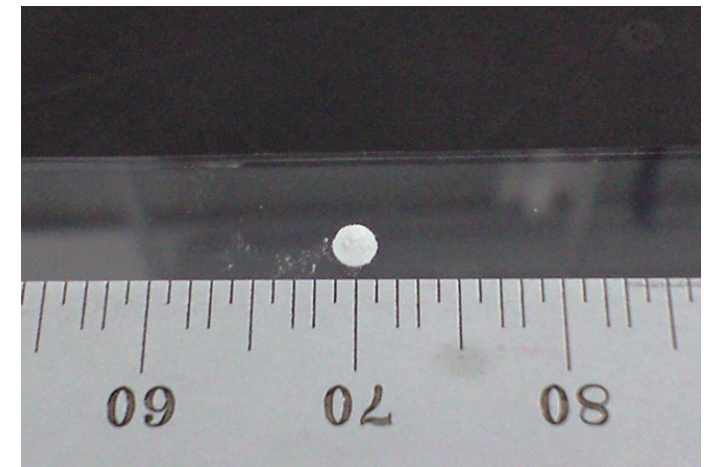
撥水性の材料の表面では水滴が丸くなる。
水を撥水性の物質で覆うとどうなるか？

生物ではアブラムシの一種が樹液を摂取し、排泄物として分泌する甘露を撥水性の物質で覆いビー玉状にして、自分自身が甘露に捉えられないようにしている。
→液体の梱包、輸送、マイクロ反応容器としての利用

$$\gamma_{SV} = 7.43 \text{ mN m}^{-1}$$



5-10 μl
の水



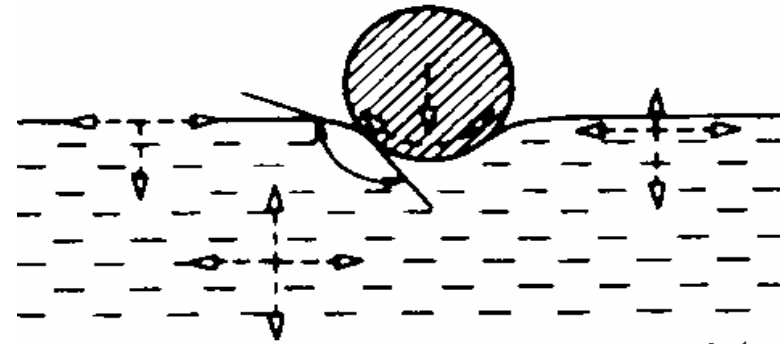
フッ素系高分子 (PAF-C8) の微粉末で被覆した 5 μl の水のビー玉



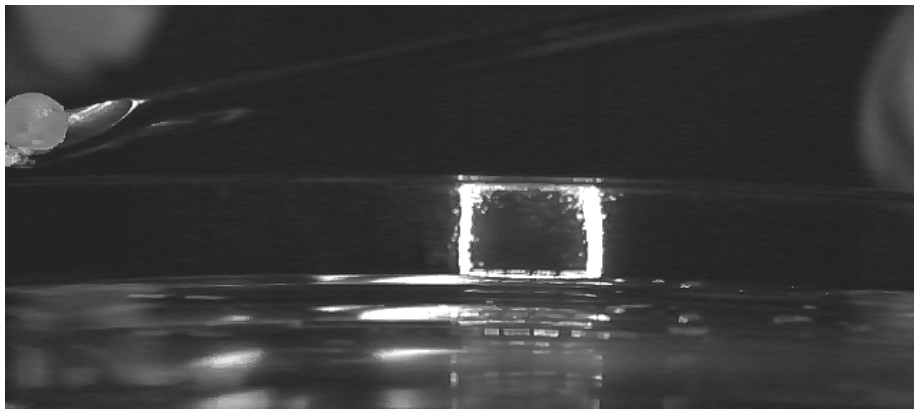
液体ビー玉の特徴的な振る舞い-水面に浮く水滴



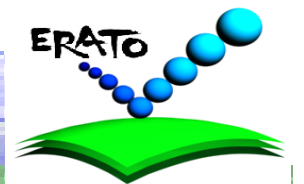
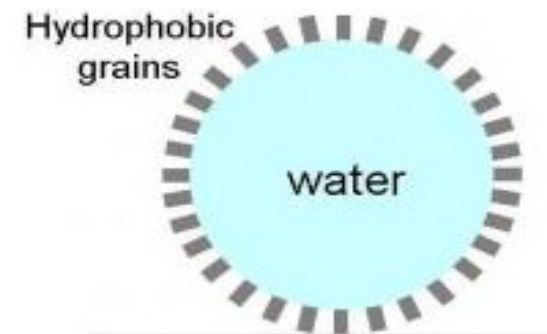
浮く
(表面が水をはじくとき)



表面張力

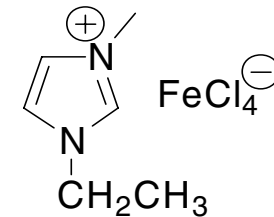


水面上に浮く水のビー玉

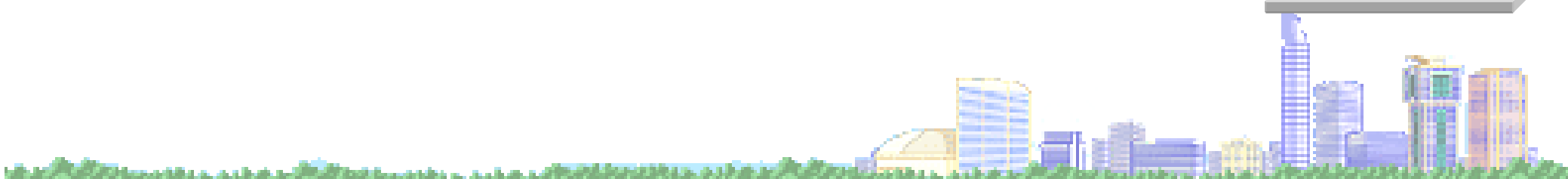
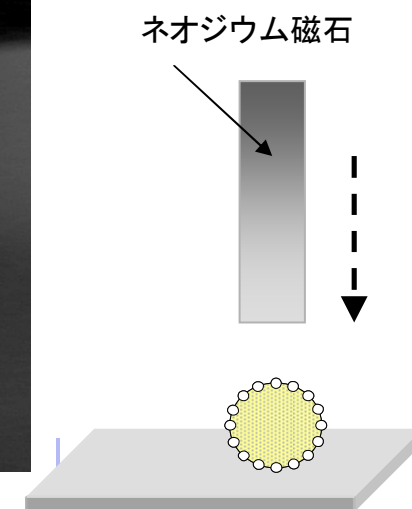
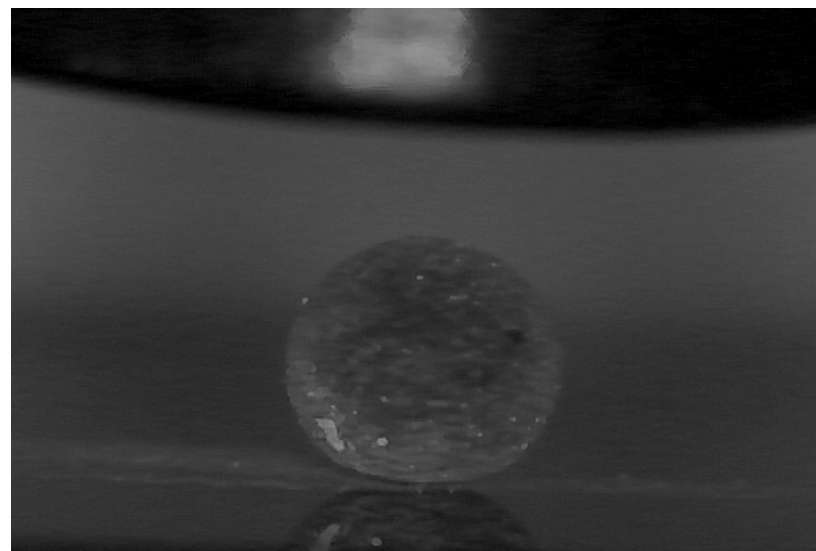
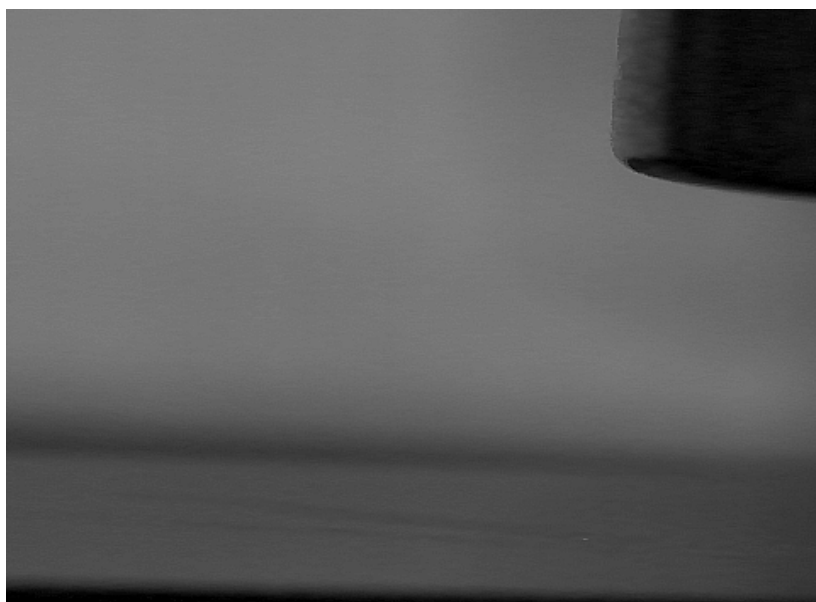


磁石で動く液体ビー玉ー磁性イオン性液体の利用

通常「塩」は食塩のように常温下では固体だが、塩を構成するイオンを比較的サイズの大きなある種の有機イオンに置換した場合、融点が低くなり、室温付近でも液体状態で存在するようになることがある。これをイオン液体と呼ぶ。その中でも磁性を示すものを磁性イオン液体と呼ぶ

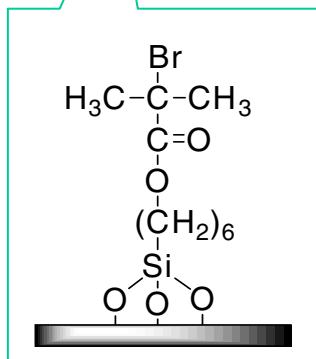
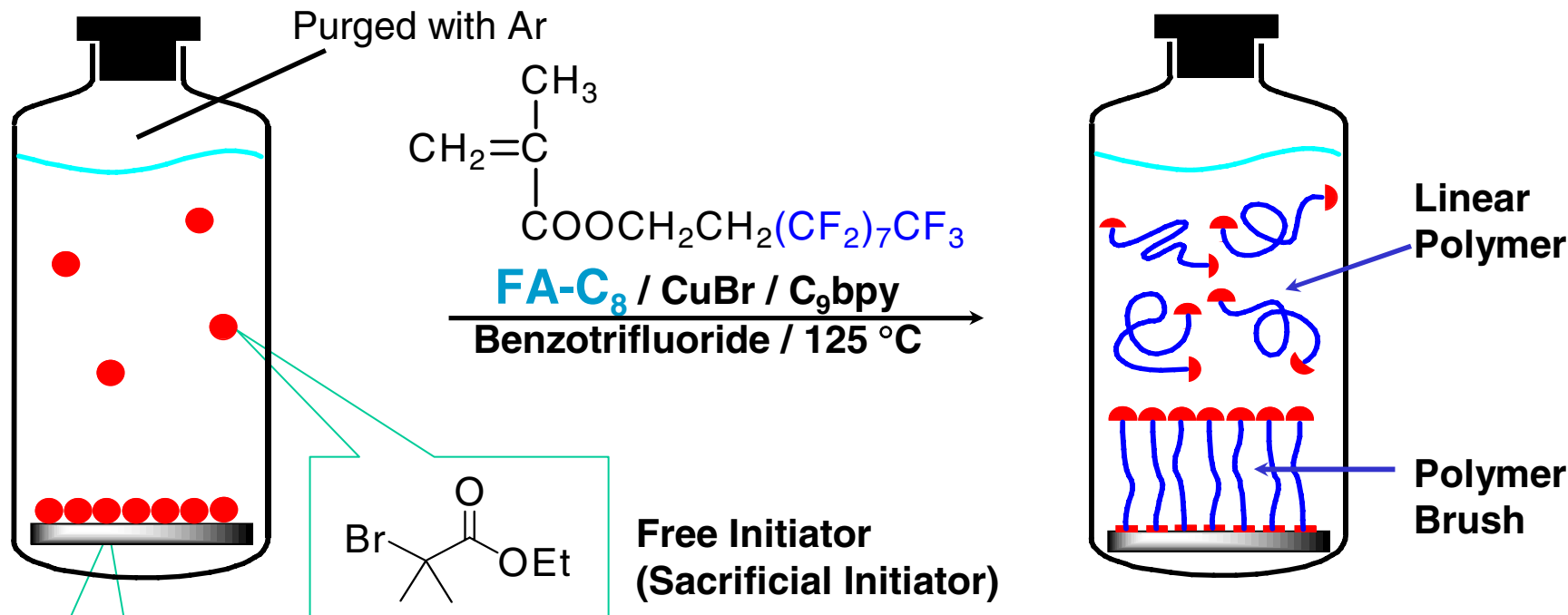


1-Ethyl-3-methylimidazolium
Tetrachloroferrate (2)

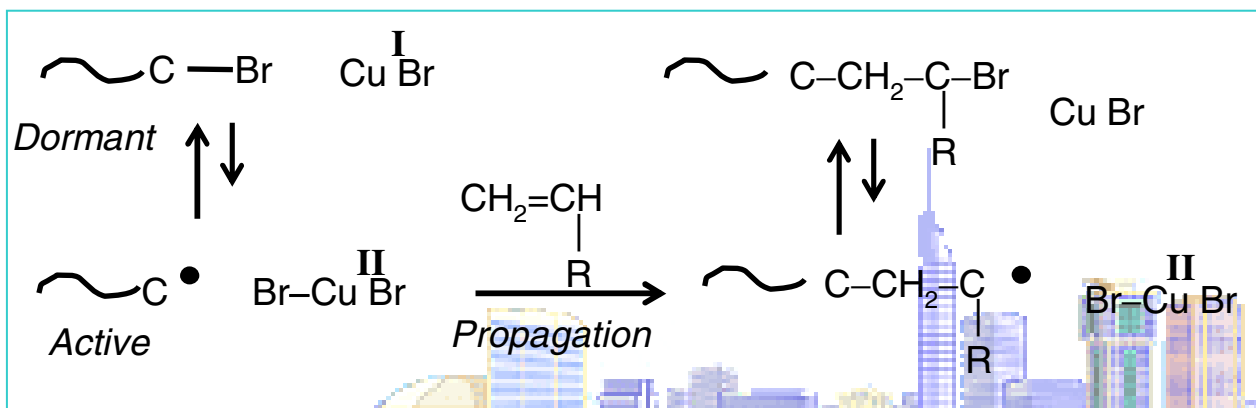


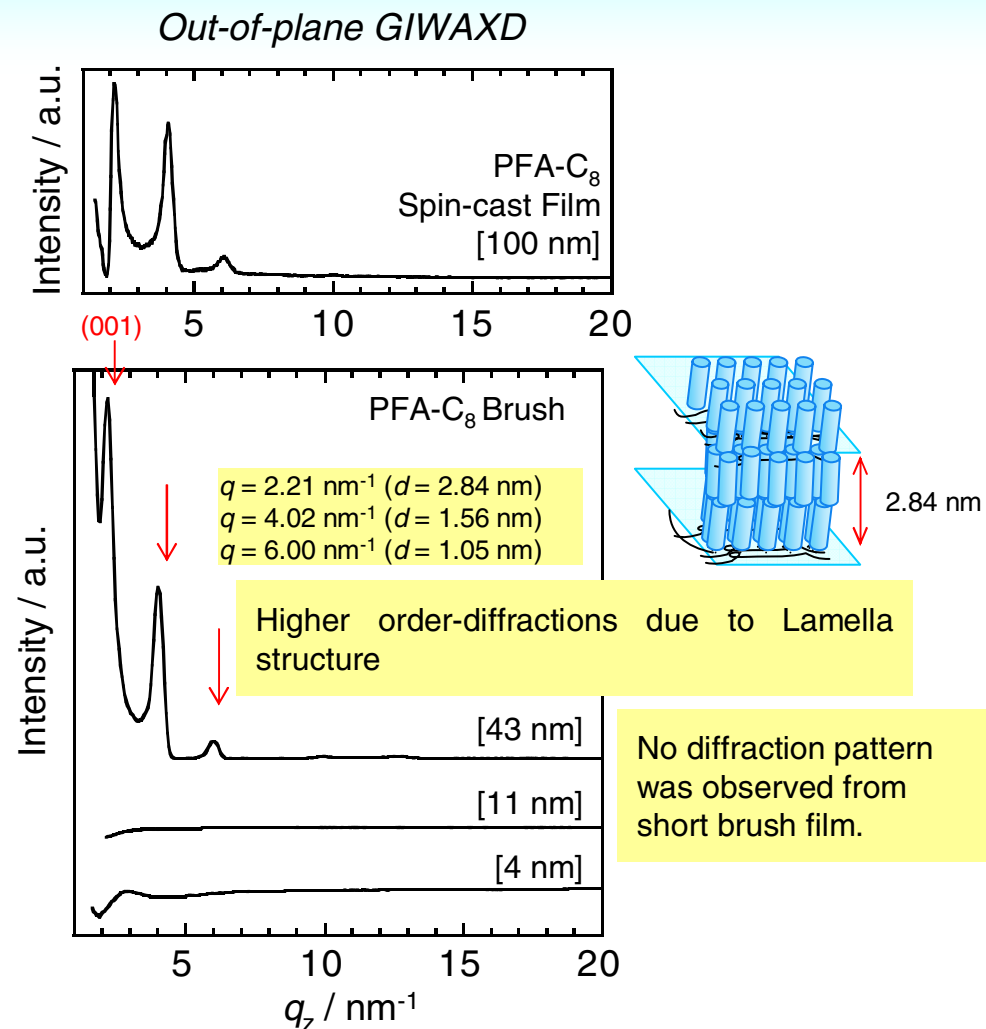
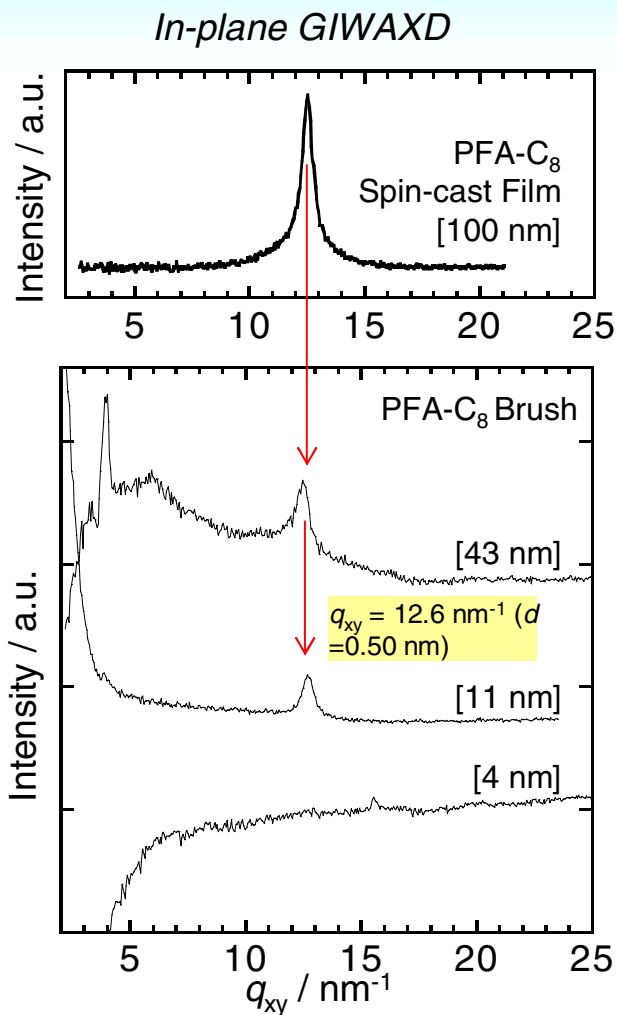
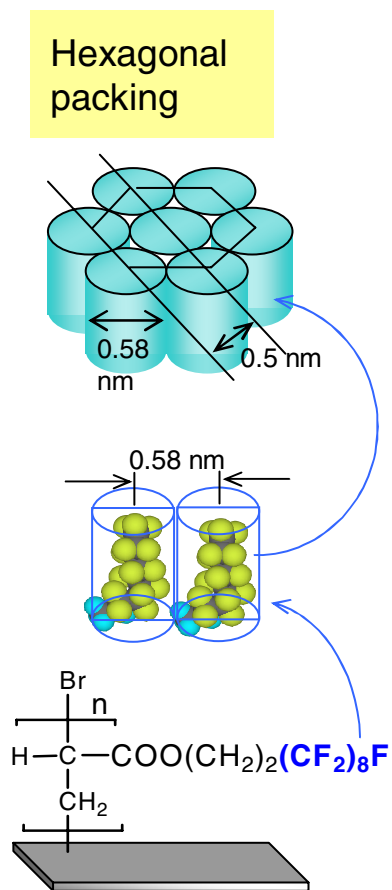
3. ポリ(フルオロアルキルアクリレート)ブラシの表面構造と超臨界二酸化炭素中での膨潤挙動(Stony Brook大 古賀忠典先生との共同研究)

Surface-initiated ATRP of FA-C₈



ATRP





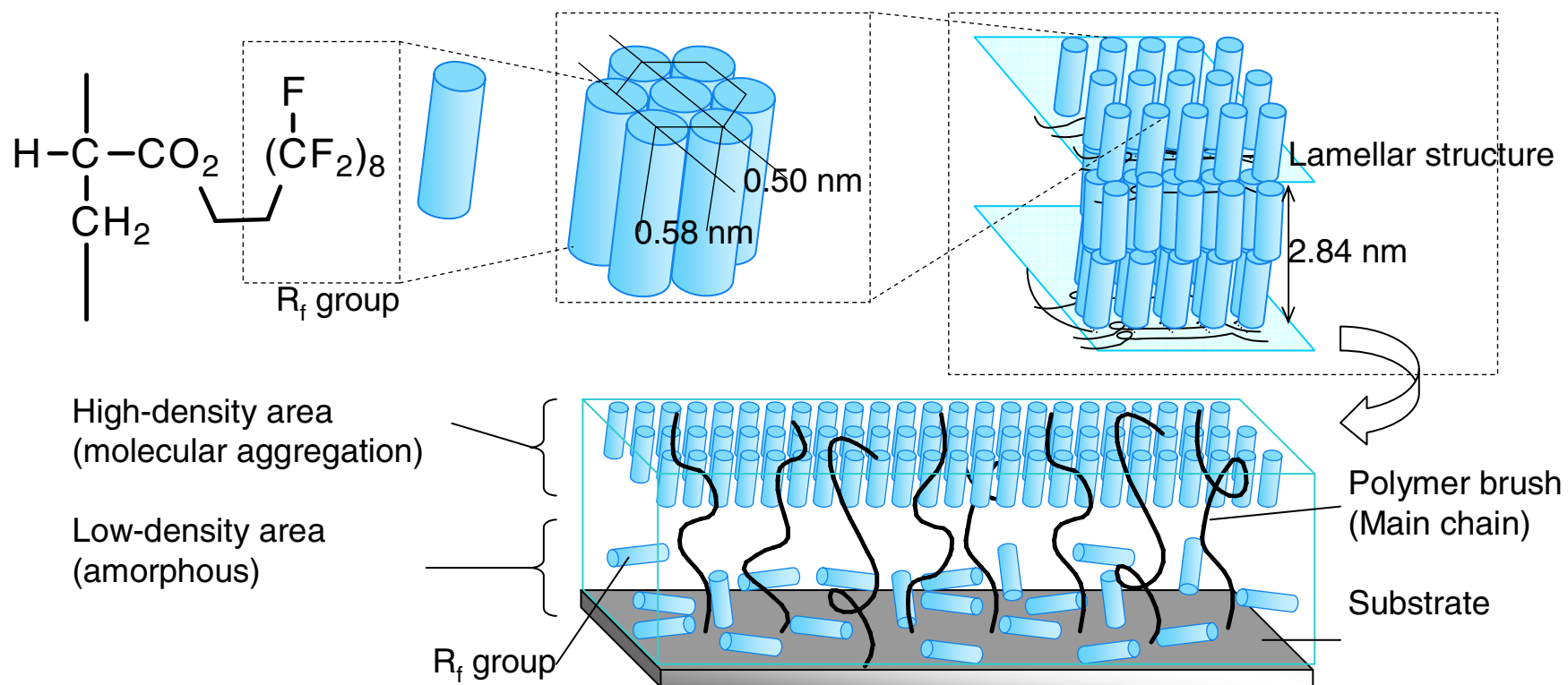
No diffraction pattern was observed from short brush film.

Diffraction peak of $q_{xy} = 12.6 \text{ nm}^{-1}$ in In-plane GIWAXD is attributed to ordering of Rf groups along perpendicular direction to the substrate.

Thicker brush (thickness > 40 nm) showed diffraction in Out-of-plane GIWAXD profile originated from Lamella structure.

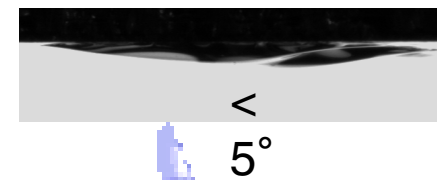
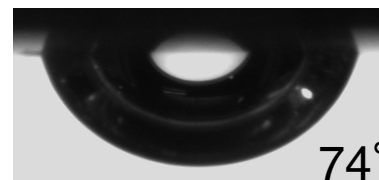
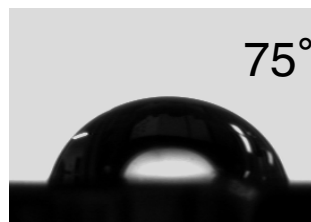
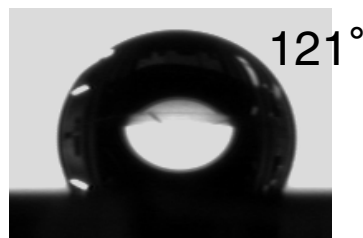
H. Yamaguchi et al. , *Polym. J.*, 40, 854-860(2008).

Molecular Aggregation Structure of PFA-C₈ Brush Thin Film



In Air

In Water



H₂O

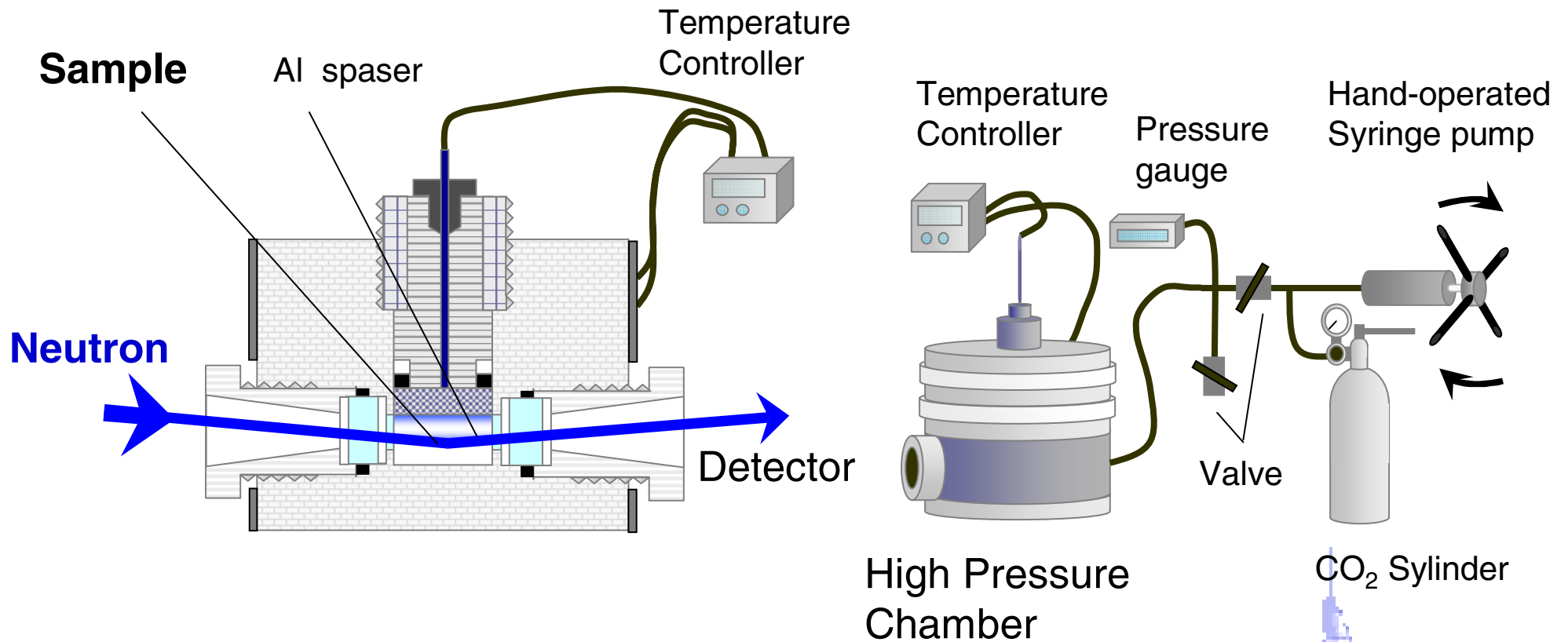
C₁₆H₃₄

Air bubble

C₁₆H₃₄

High Pressure Neutron Reflectivity (NR)

~Ideal tool to determine the in-situ film quality under compressed gases ~



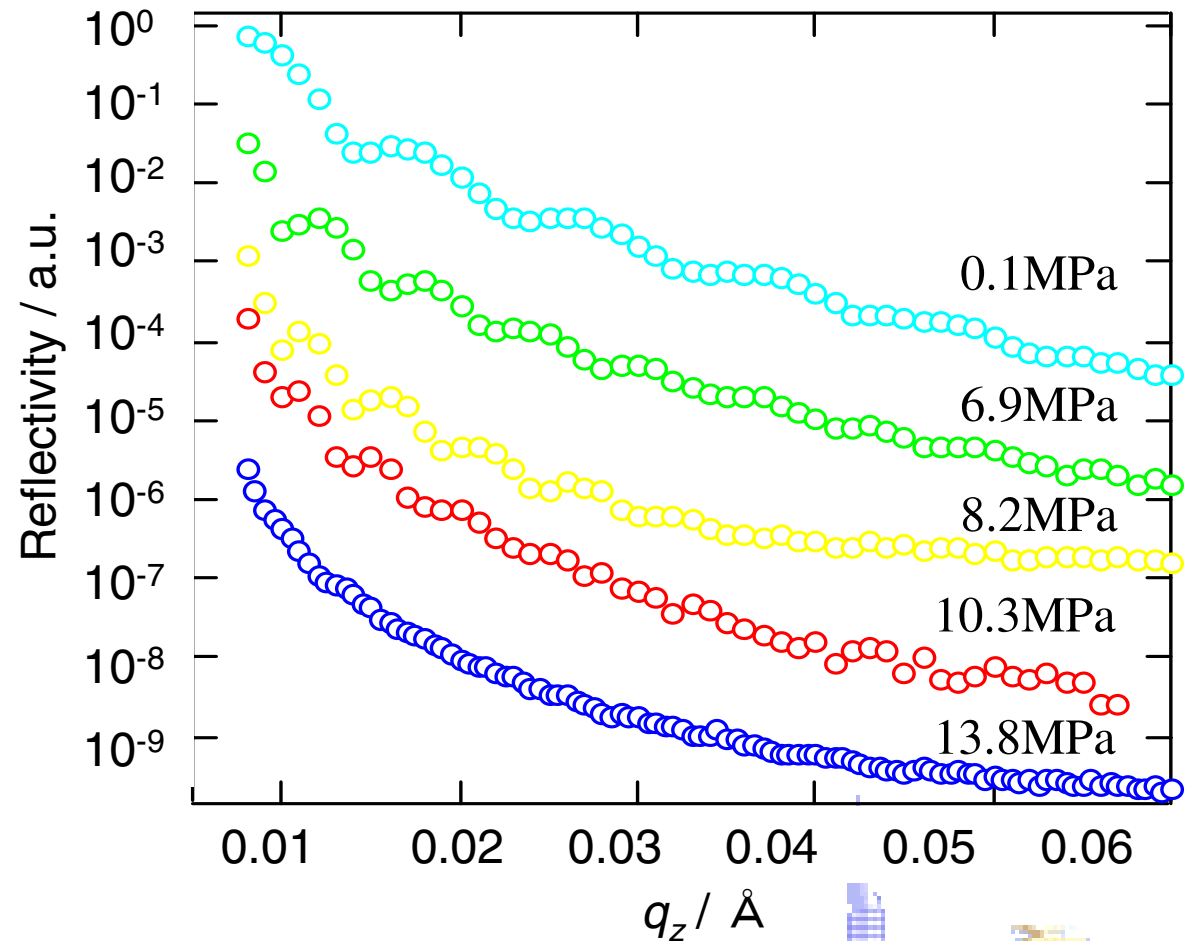
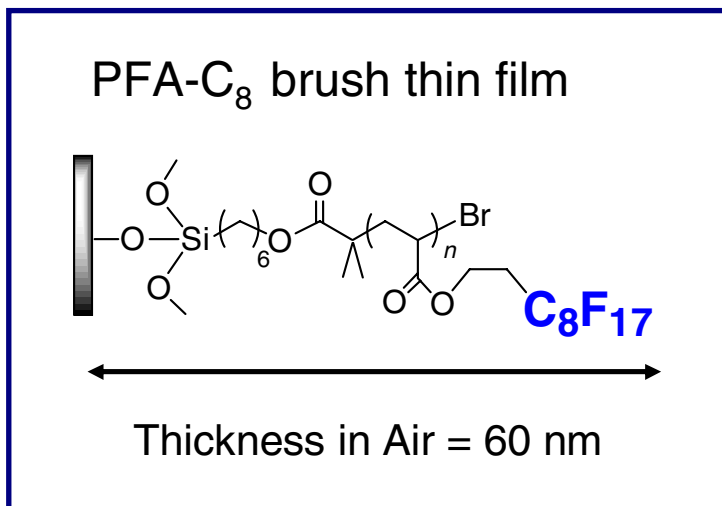
(Koga et al. *Macromolecules*, 2003)

Neutron Reflectivity

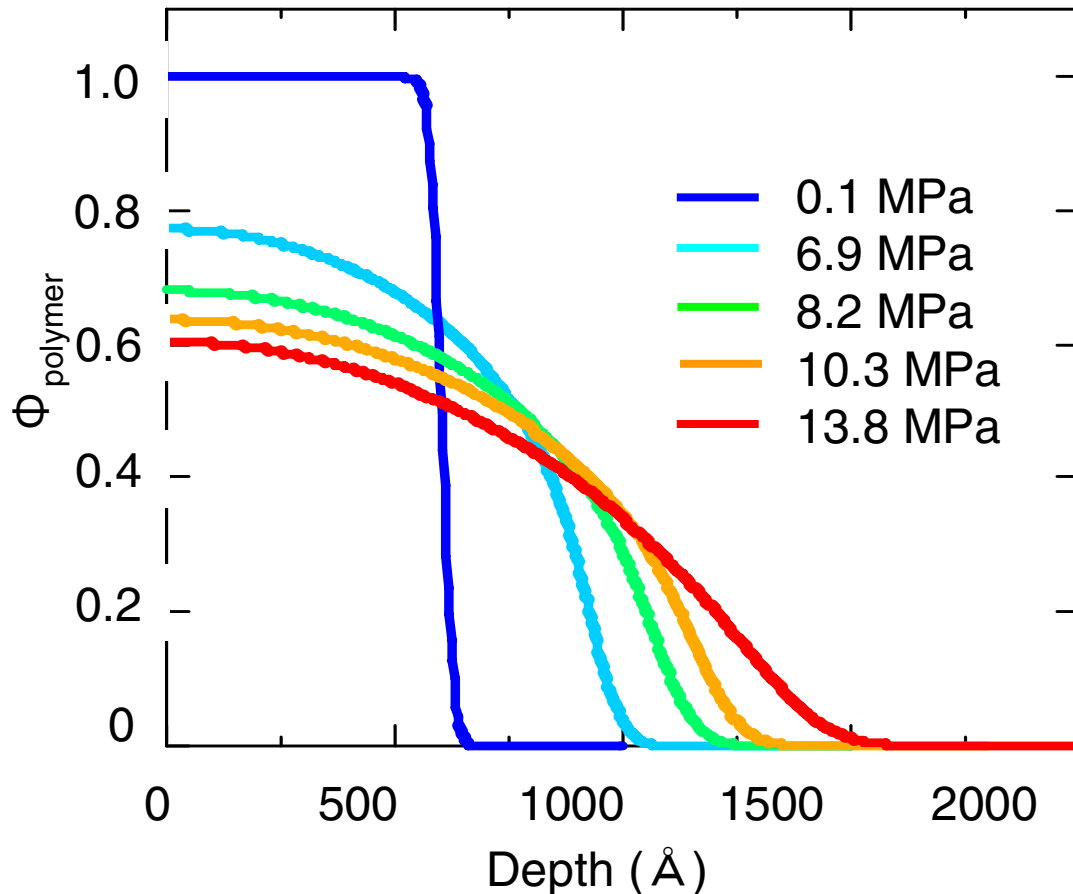
NG7 Neutron Reflection Spectrometer

@ National Institute of Standards and Technology (NIST)

- Wavelength = 0.476 nm
- $\Delta \lambda / \lambda = 2.5 \%$
- Film thickness: $L_0 = 60$ nm
- No labeling (deuteration) of polymer
- Isothermal condition ($T=36^\circ\text{C}$)
- Pressure range: $0.1 < P < 15$ MPa
- Accumulation time: 4 h/run



Data analysis for density profiles



The brush density profiles were taken to have the form [Karim, PRL, (1994)]

$$f(z) = \begin{cases} f_0 [1 - (z/h)^2]^a, & z < h \\ 0, & z > h \end{cases} \quad (1)$$

f_0 : polymer volume fraction at SiO_2 surface.

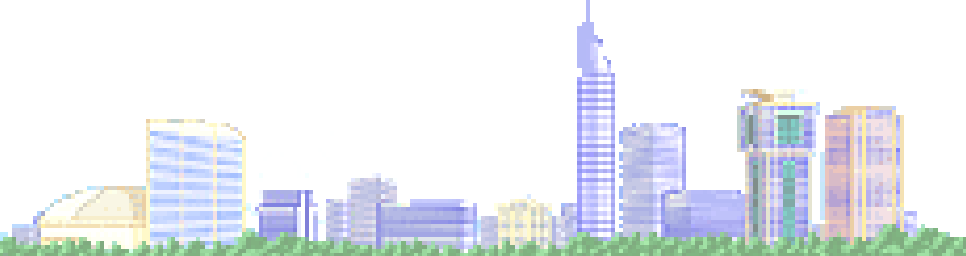
h : thickness of brush

a : profile component (SCF calculation)

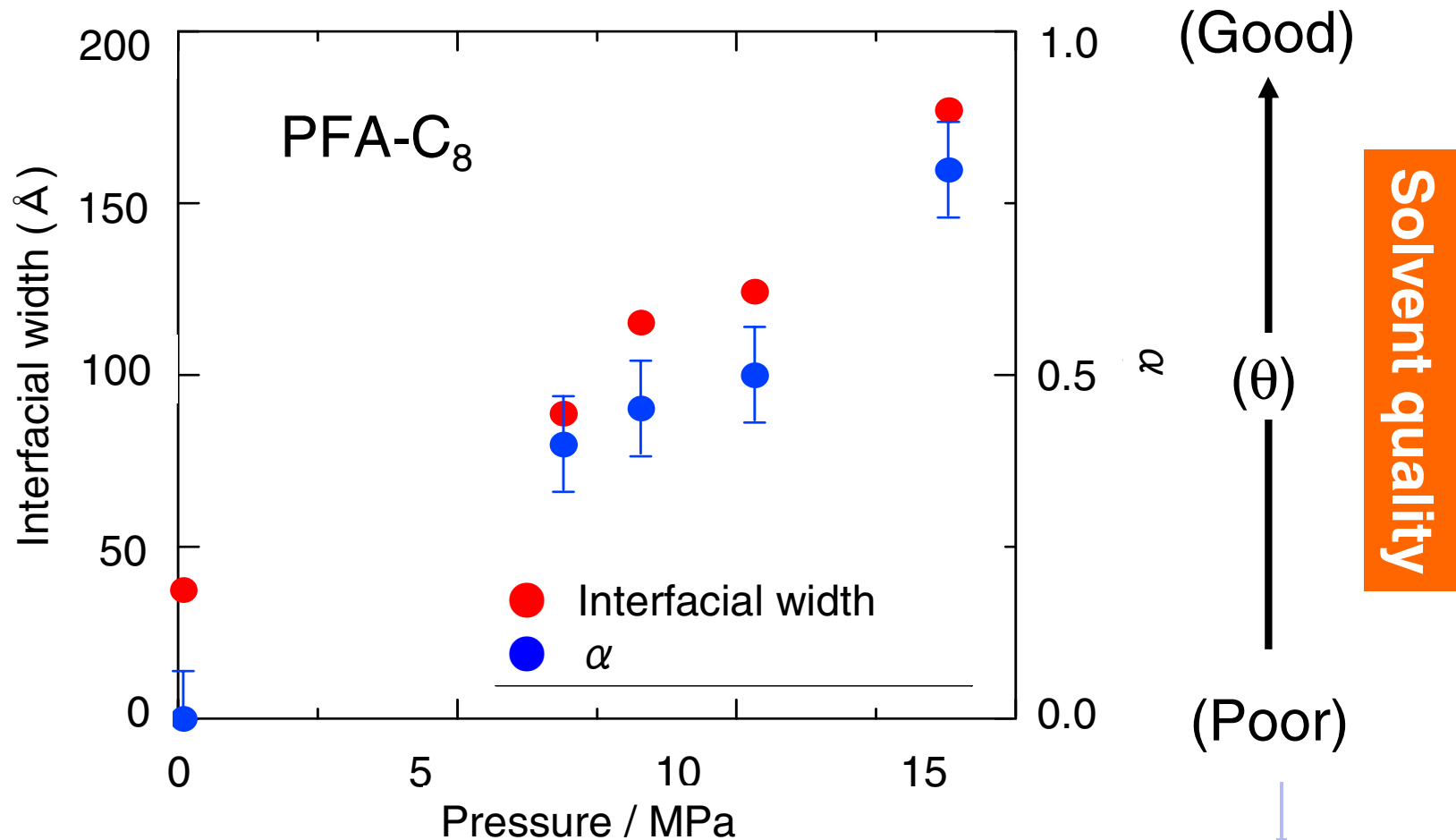
$a=1$; good solvent,

$a=0.5$; theta solvent

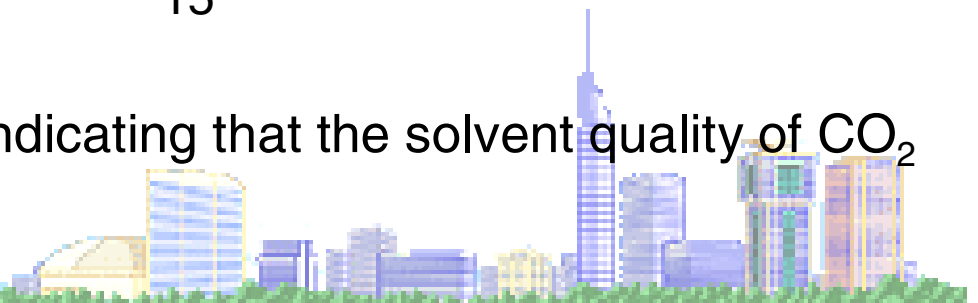
“Tail” of the brush profile was considered as a convolution of eq. (1) with a Gaussian function.



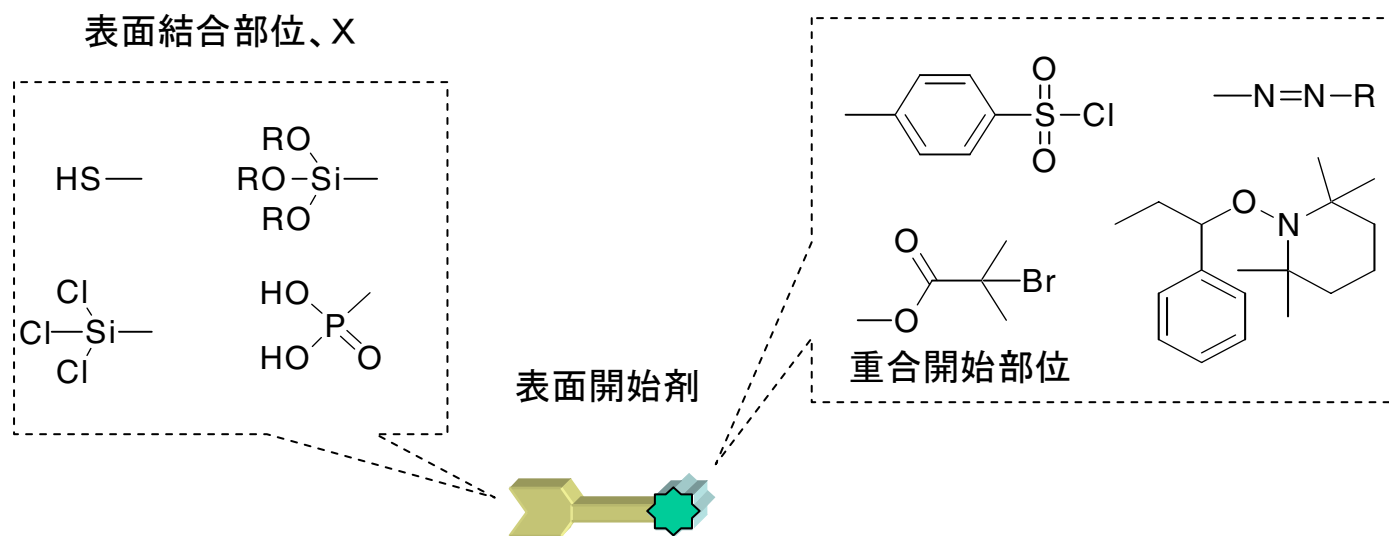
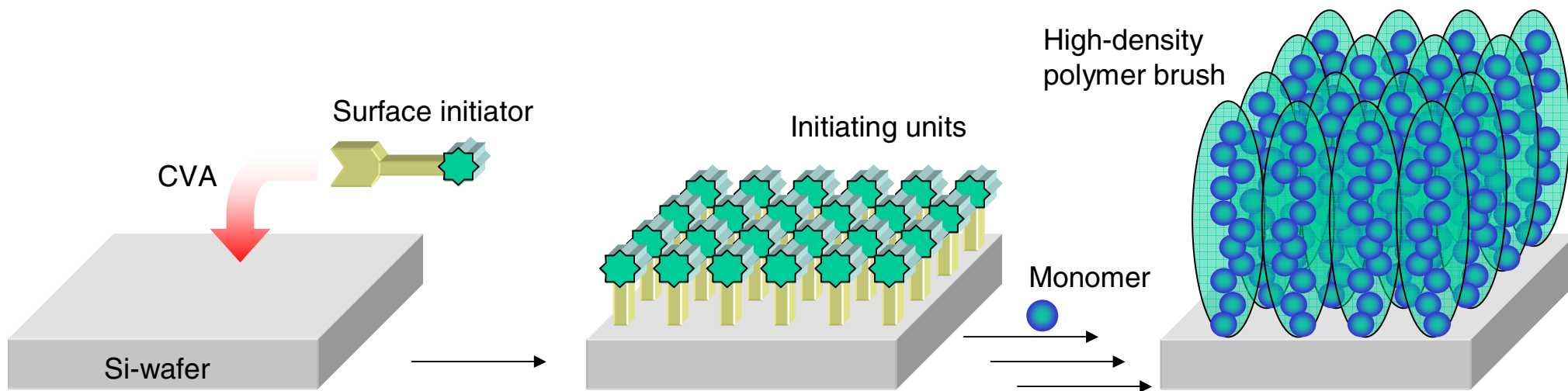
Alternative measures of solvent quality



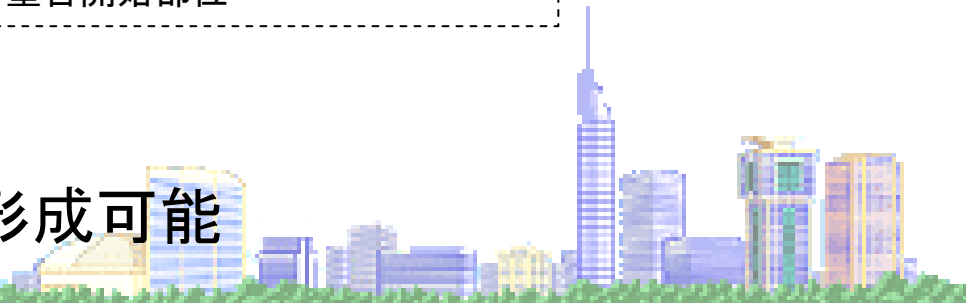
Both parameters showed the similar trend, indicating that the solvent quality of CO₂ was significantly improved above 10MPa.



4. ポリマーブラシを用いた表面化学組成制御による材料表面の超親水化

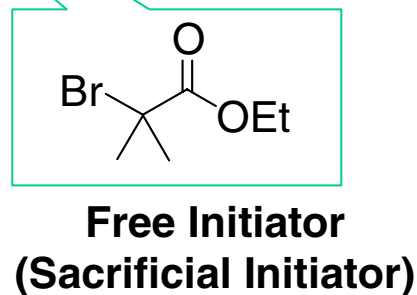
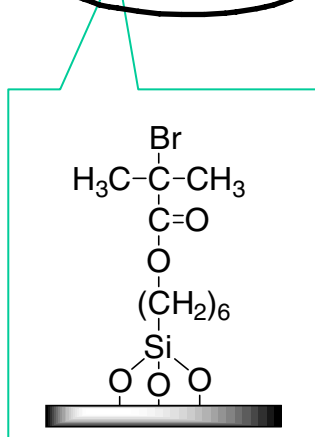
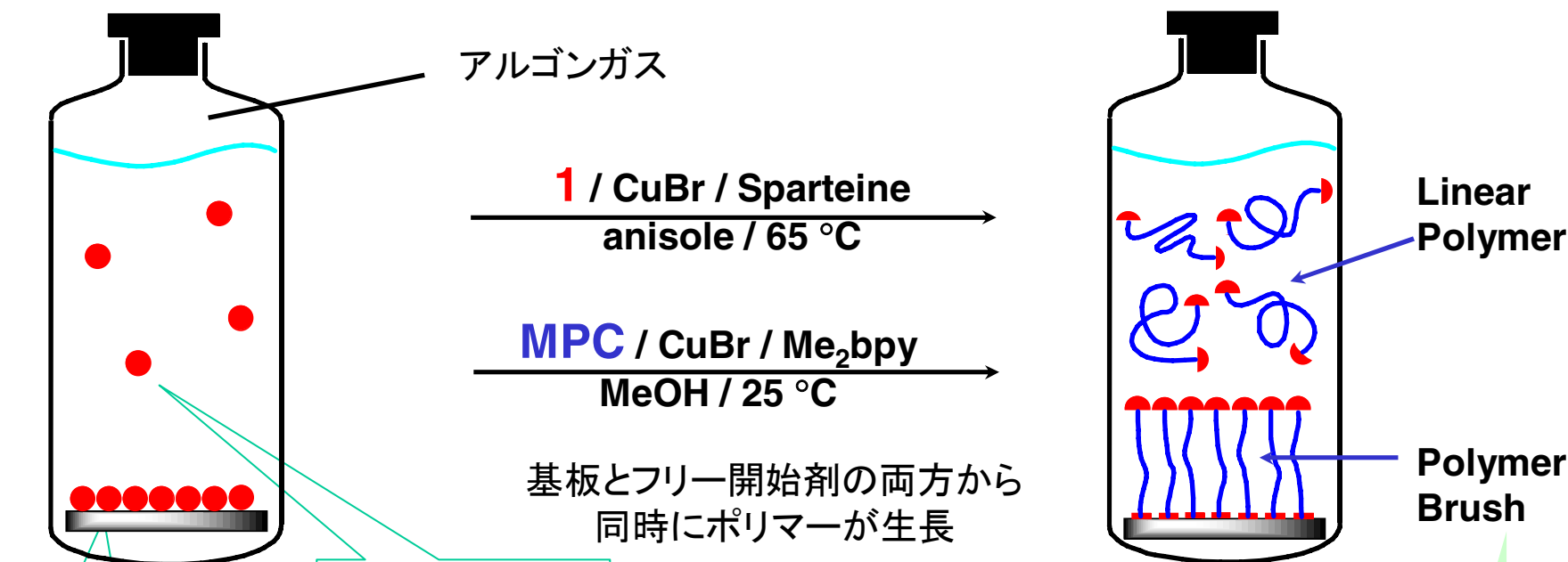


基材から剥離しない、安定な薄膜が形成可能



親水性ポリマーブラシの調製と特性解析

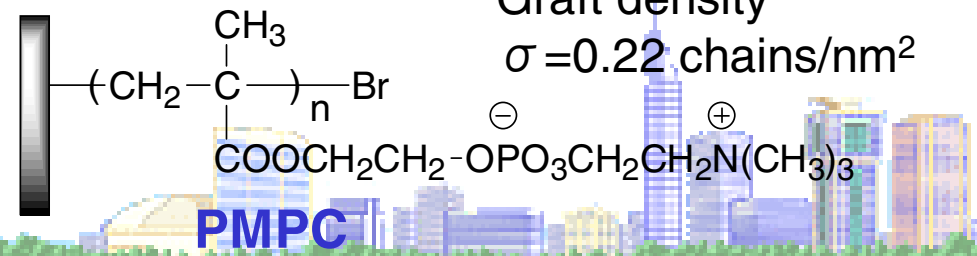
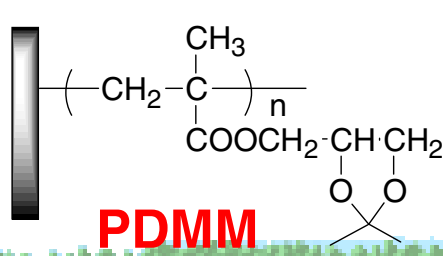
モノマー **1** および MPC の表面開始重合方法



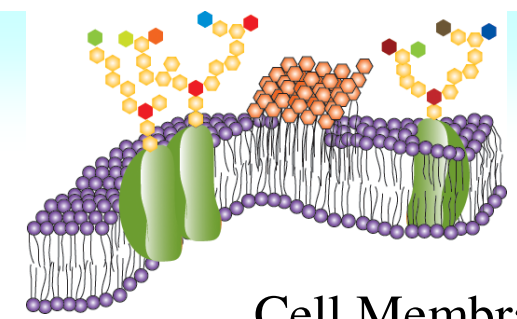
Characterization

Linear Polymer : NMR, SEC, IR, DSC

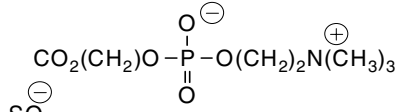
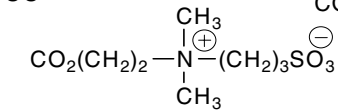
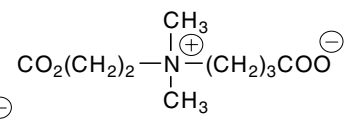
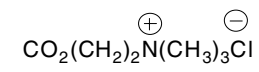
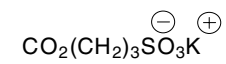
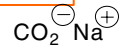
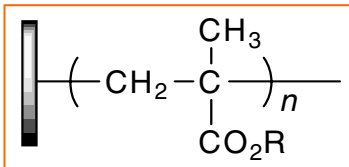
Polymer Brush : IR, AFM, XPS, NR



種々の高分子電解質ブラシの濡れ特性



Cell Membrane

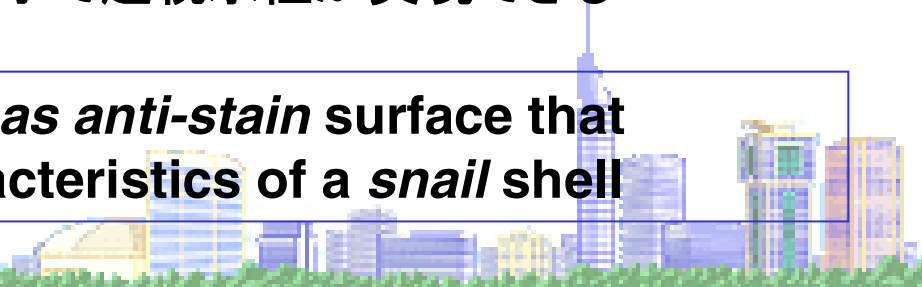


	PMANa	PSPMK	PMTAC	PDMAB	PDMAPS	PMPC
Water in air	45°	7°	17°	16°	28°	1~3°
Hexadecane in air						< 5°
Air bubble in water	154°	160°	156°	148°	155°	170° 500μl
Hexadecane in water						175°

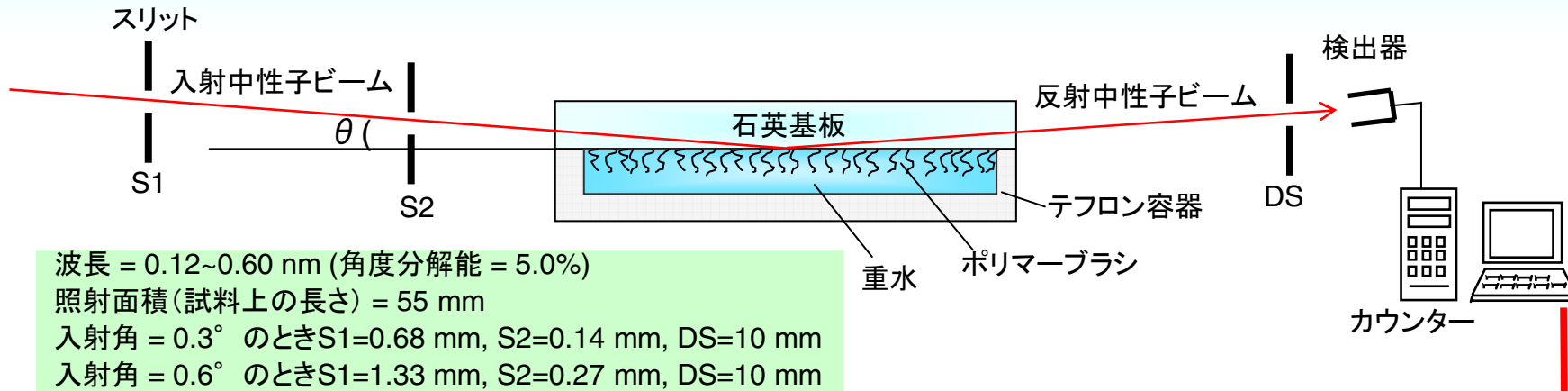


双性イオン高分子で超親水性が実現できる

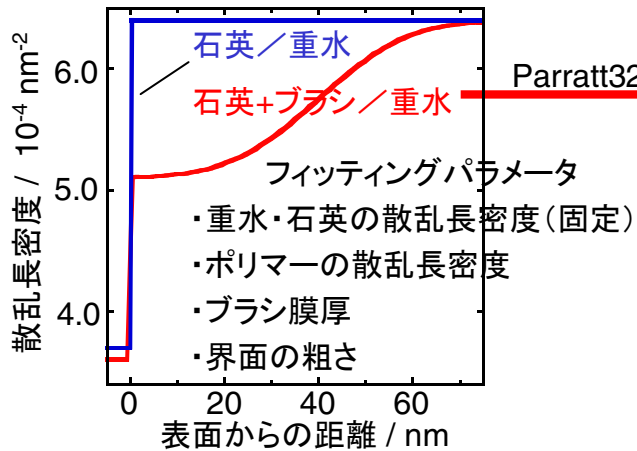
Water thin layer act as anti-stain surface that resembles the characteristics of a snail shell



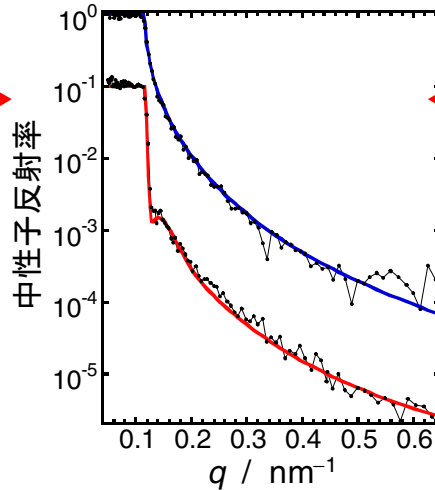
中性子反射率測定 (ARISA@KENS 鳥飼准教授との共同研究)



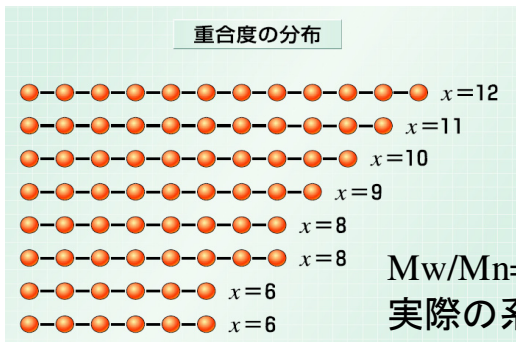
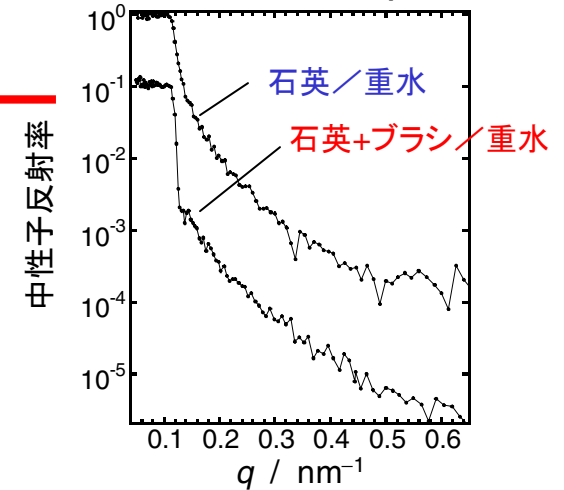
散乱長密度分布を仮定



Parratt理論によるフィッティング曲線



反射率曲線



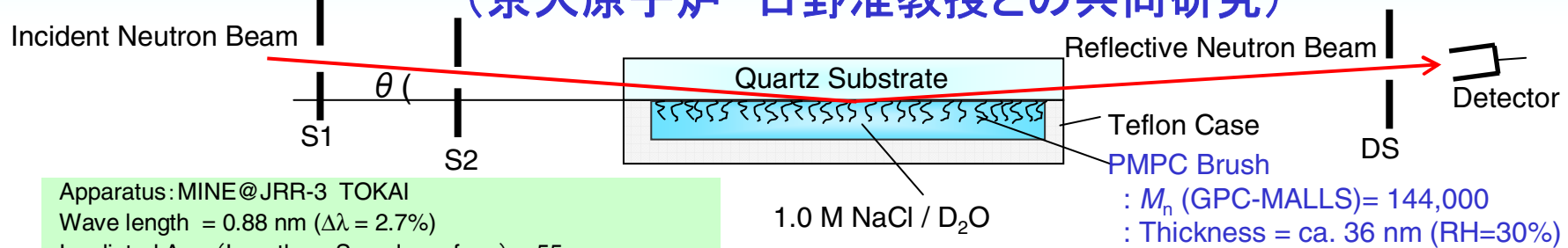
Mw/Mn=1.05の場合

実際の系はこれよりも分子の長鎖の分布が大きい

ベストフィットが得られるようパラメータを微調整

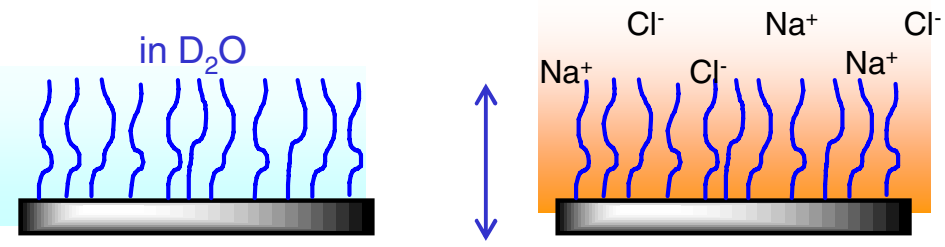
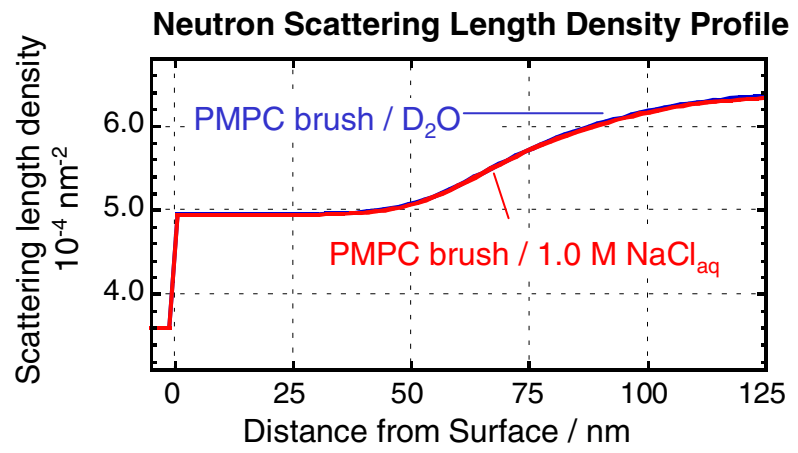
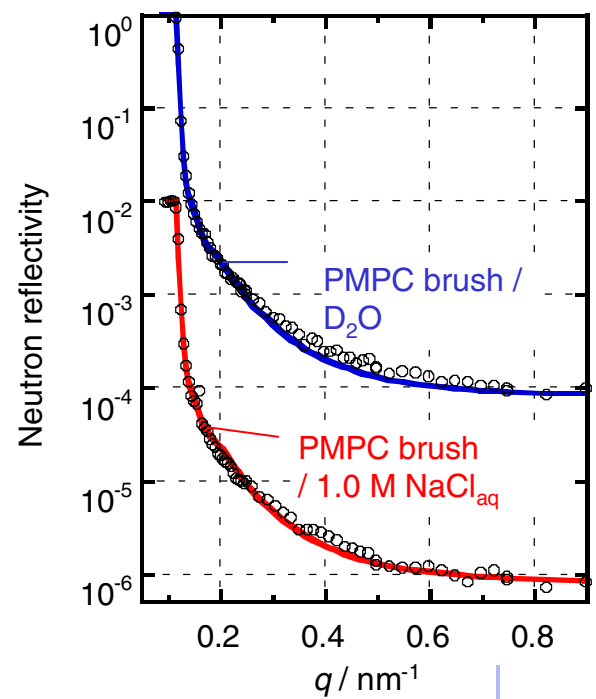
$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$$

PMPCブラシ/塩水溶液界面での中性子反射率測定 (京大原子炉 日野准教授との共同研究)



Apparatus: MINE@JRR-3 TOKAI
 Wave length = 0.88 nm ($\Delta\lambda = 2.7\%$)
 Irradiated Area (Length on Sample surface) = 55 mm
 Inc. angle = 0.2°-1.0°: S1=1.0 mm, S2=0.37 mm, DS=10 mm
 Inc. angle = 1.0°-2.0°: S1=1.0 mm, S2=0.79 mm, DS=10 mm
 Inc. angle = 2.0°-3.0°: S1=1.5 mm, S2=1.31 mm, DS=10 mm
 Inc. angle = 3.0°-4.5°: S1=2.0 mm, S2=1.83 mm, DS=10 mm

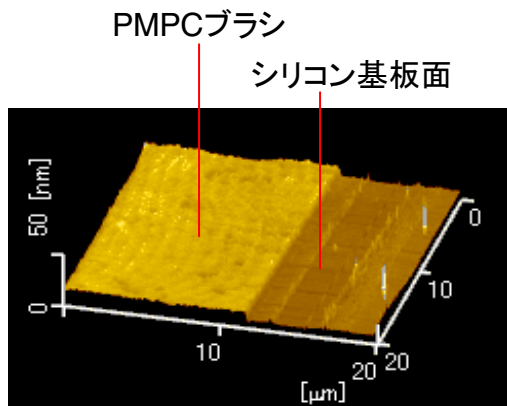
Neutron Reflective Curves and Corresponding Fits



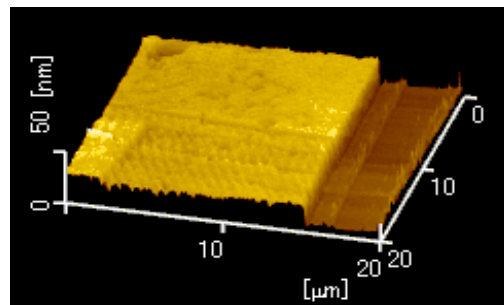
ブラシのコンフォメーションが塩濃度に依存しない

PMPCブラシの乾燥状態および溶液中の膜厚

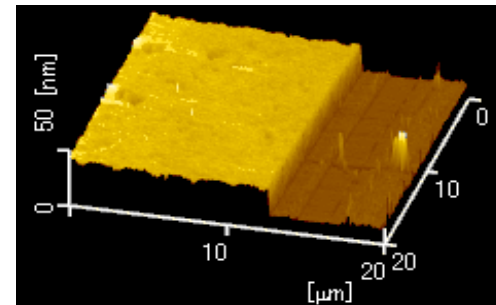
原子間力顕微鏡(AFM)による断面観察



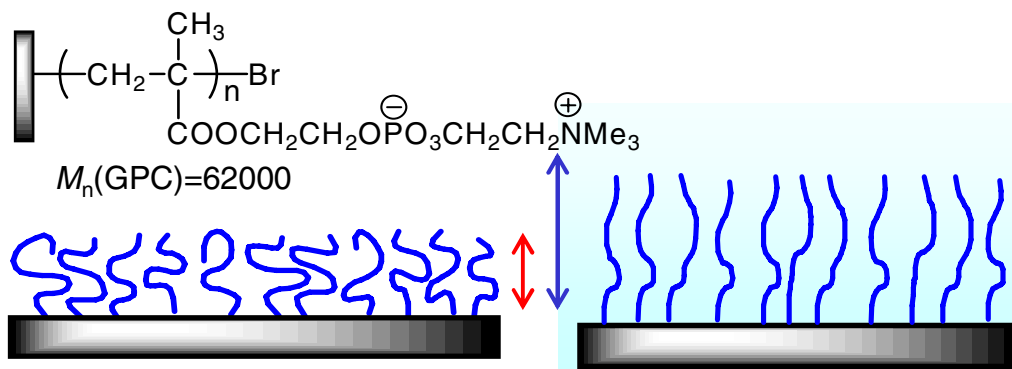
真空中
膜厚11 nm



水中
膜厚26 nm



NaCl水中 (1.0 mol/L)
膜厚26 nm



NaCl水中においても膨潤状態は変化しない。

真空中AFM: E-Sweep (SII)
水中AFM: SPA-400 (SII)
カンチレバー = OMCL-PSA800
バネ定数 = 0.09 N/m
たわみ量 = 0
測定周波数 = 0.5 Hz

水中では分子鎖が垂直方向に伸びきった構造をしている。

一般的な高分子電解質は塩が存在すると分子鎖の拡がりが収縮または拡大する。



PMPCは塩の影響を受けない特異な高分子電解質である。

PMETA ブラシ/NaCl 水溶液界面での中性子反射率測定

Apparatus: MINE@JRR-3 TOKAI

Wave length = 0.88 nm ($\Delta\lambda = 2.7\%$)

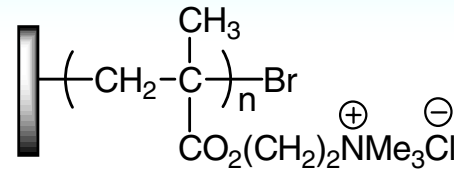
Irradiated Area (Length on Sample surface) = 55 mm

Inc. angle = $0.2^\circ - 1.0^\circ$: S1=1.0 mm, S2=0.37 mm, DS=10 mm

Inc. angle = $1.0^\circ - 2.0^\circ$: S1=1.0 mm, S2=0.79 mm, DS=10 mm

Inc. angle = $2.0^\circ - 3.0^\circ$: S1=1.5 mm, S2=1.31 mm, DS=10 mm

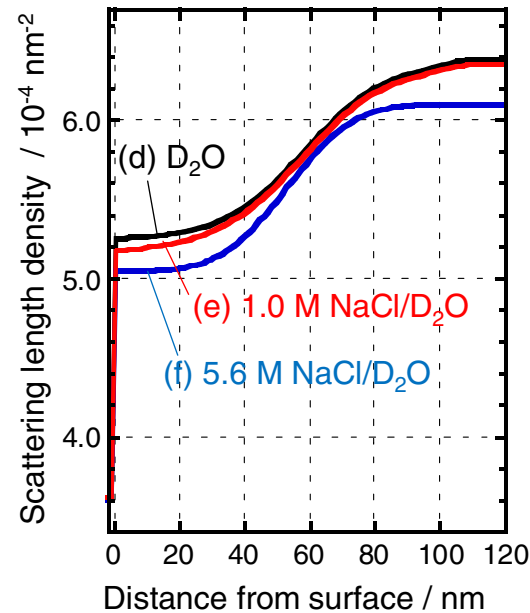
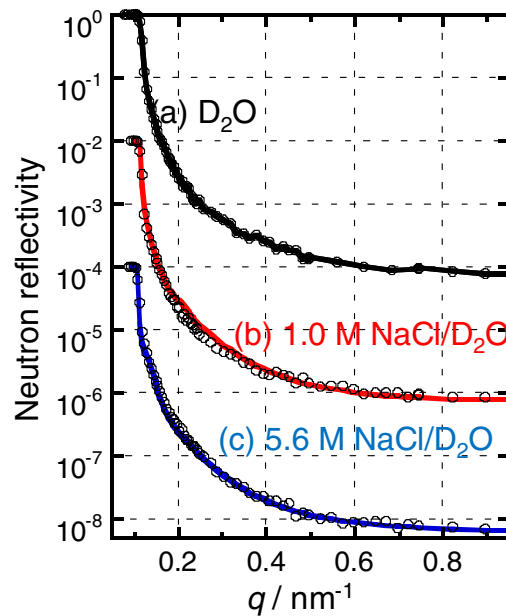
Inc. angle = $3.0^\circ - 4.5^\circ$: S1=2.0 mm, S2=1.83 mm, DS=10 mm



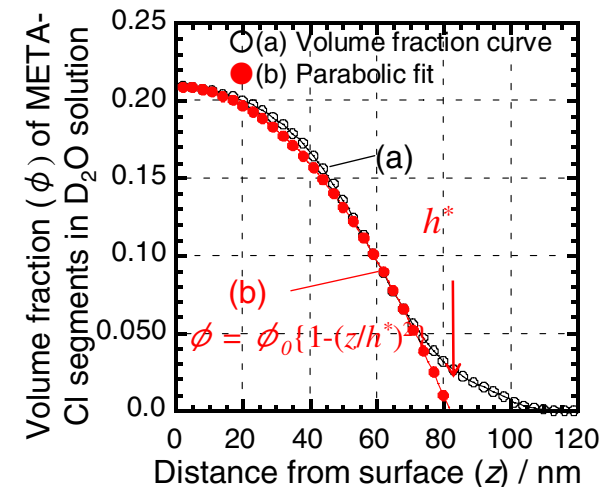
Poly(META-Cl) brush

$M_n = 86000$

$\sigma = 0.36$ chains/nm²



Volume fraction curve of poly(META-Cl) in 1.0 M NaCl /D₂O



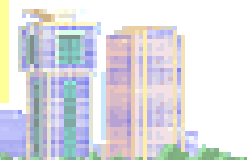
$h^* = 83$ nm (in D₂O)

$h^* = 82$ nm (in 1.0 M NaCl/D₂O)

$h^* = 69$ nm (in 5.6 M NaCl/D₂O)

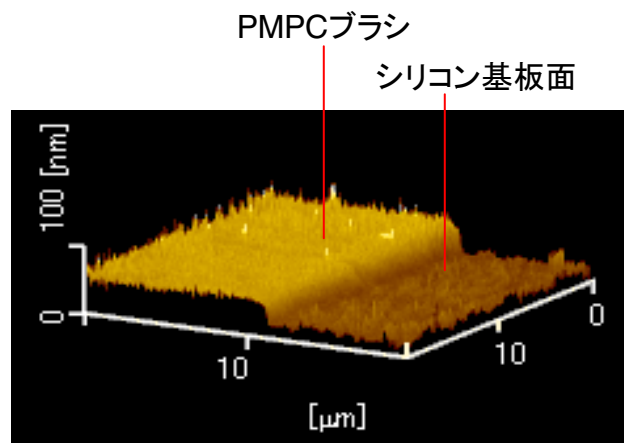
塩濃度が高くなると分子鎖ブラシが収縮

1. 静電的遮蔽、2. 貧溶媒化

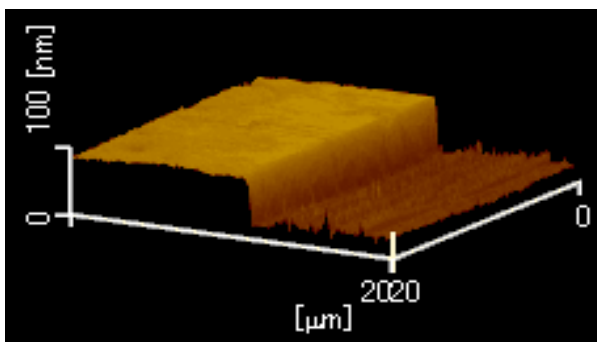


PMETA-Clブラシの乾燥状態および溶液中の膜厚

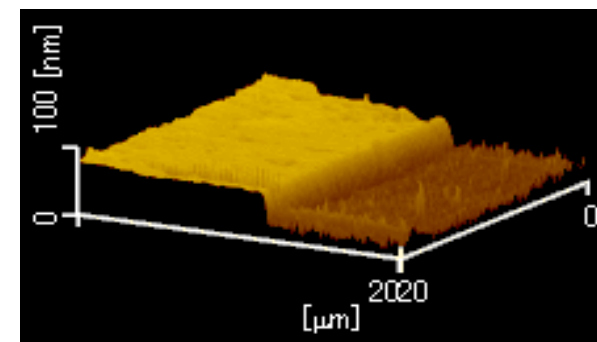
原子間力顕微鏡(AFM)による断面観察



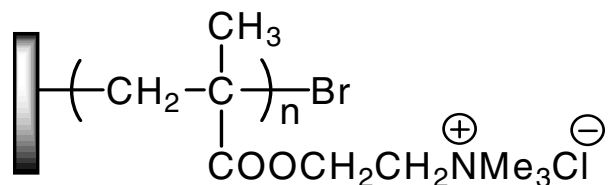
大気中(湿度40%)
膜厚46 nm



水中
膜厚88 nm



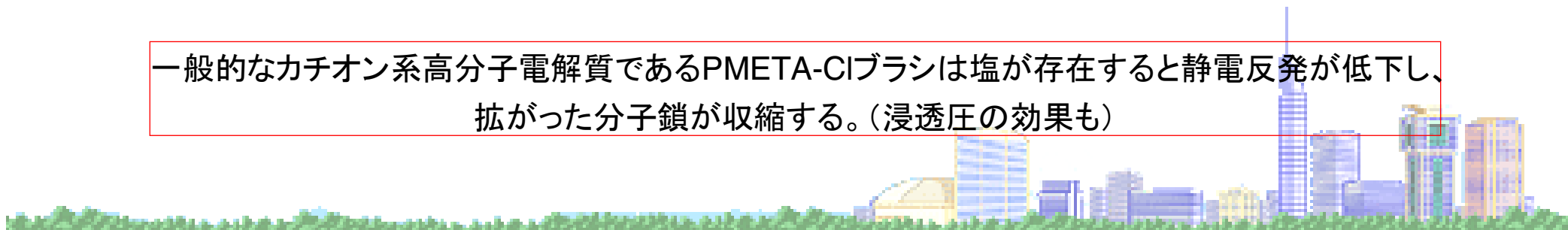
NaCl水中 (5.6 mol/L)
膜厚63 nm



Poly((methacryloyoxyethyl)trimethylammonium chloride)

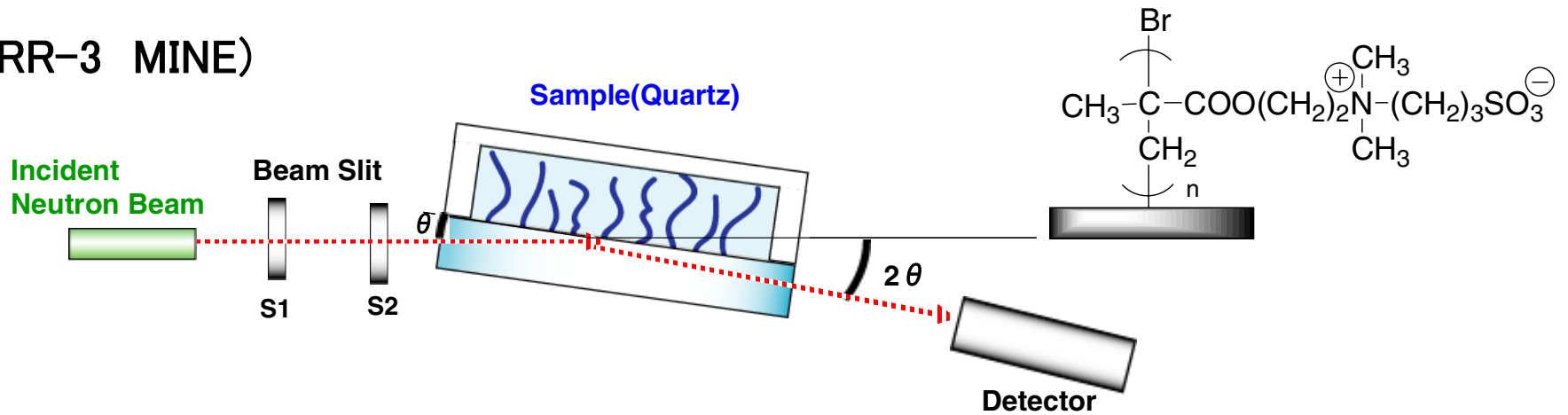
AFM: SPA-400 (SII)
カンチレバー = OMCL-PSA800
バネ定数 = 0.09 N/m
たわみ量 = 0
測定周波数 = 0.5 Hz

一般的なカチオン系高分子電解質であるPMETA-Clブラシは塩が存在すると静電反発が低下し、
広がった分子鎖が収縮する。(浸透圧の効果も)

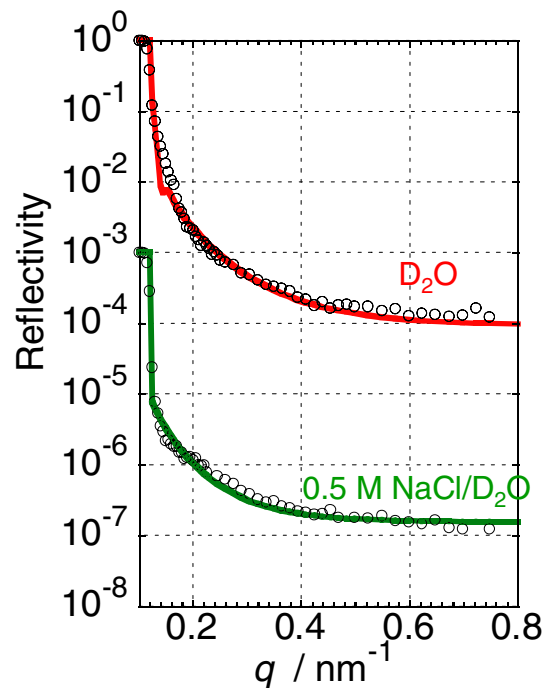


Neutron Reflectivity from PDMAPS Brush/ D_2O Interface

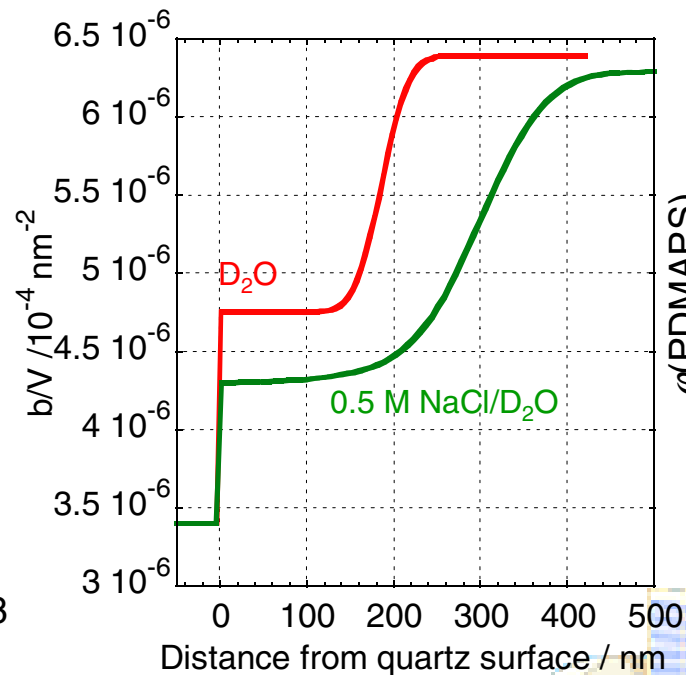
NR(JRR-3 MINE)



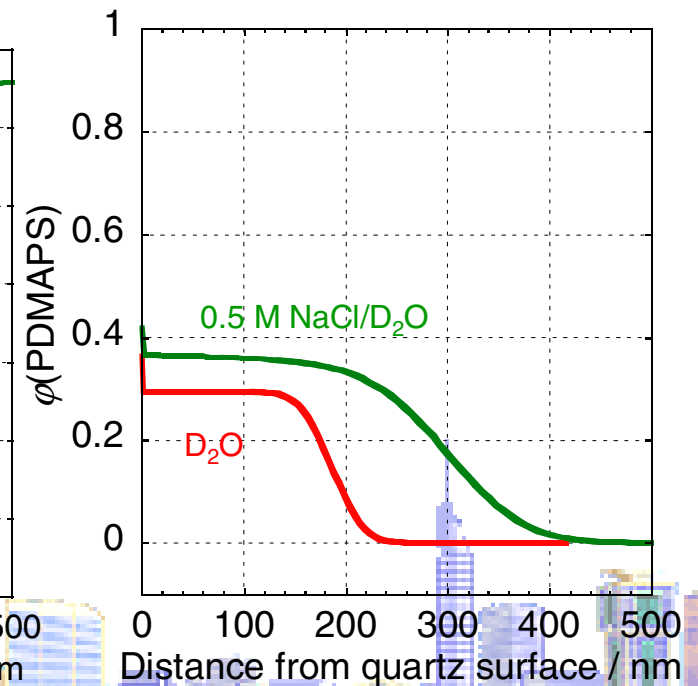
Reflectivity Curves



Depth-Scattering Density Profile



Volume Fraction of PDMAPS



Cononsolvency領域でのPMPCの挙動

一般的な高分子

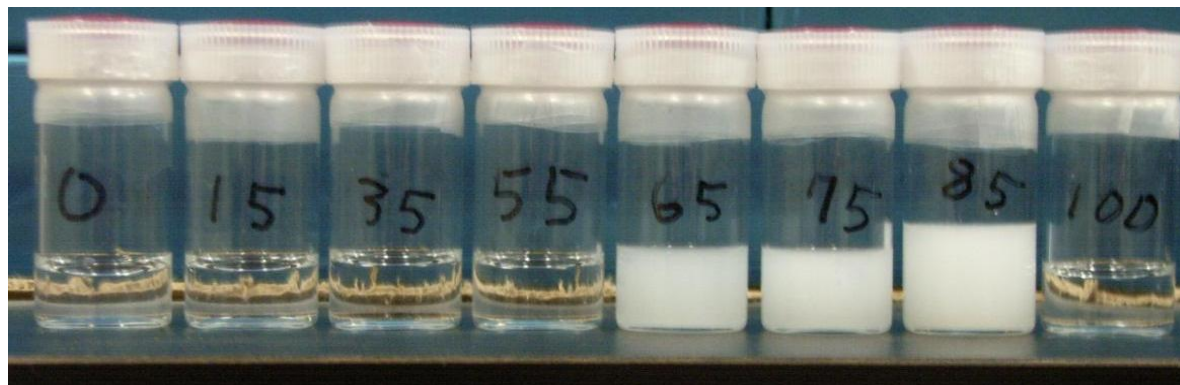
- 高分子は自分自身と似た性質の溶媒には良く溶ける。
- ➡ ある高分子が溶媒Aに溶け、溶媒Bにも溶けるなら、AとBの混合液にも溶ける

特殊な高分子

- 純溶媒Aにも純溶媒Bにも溶けるがAとBの混合液には溶けない(相分離)。
- ➡ 「Cononsolvencyを持つ」高分子と言う

PMPCは水 (H₂O) とエタノール (EtOH) に対して cononsolvency を示す。

Y. Matsuda, M. Kobayashi, K. Ishihara, M. Annaka, A. Takahara, UCST-Type Cononsolvency Behavior of a Zwitter Ionic Polymer in the Mixture of Water and Ethanol, *Polym. J.*, 40, 479-483 (2008).



水

エタノール

PMPCブラシのCononsolvency溶媒界面における中性子反射率測定

Apparatus: ARISA@KENS

Wave length = 0.12~0.60 nm ($\Delta\lambda = 5.0\%$)

Irradiated Area (Length on Sample surface) = 55 mm

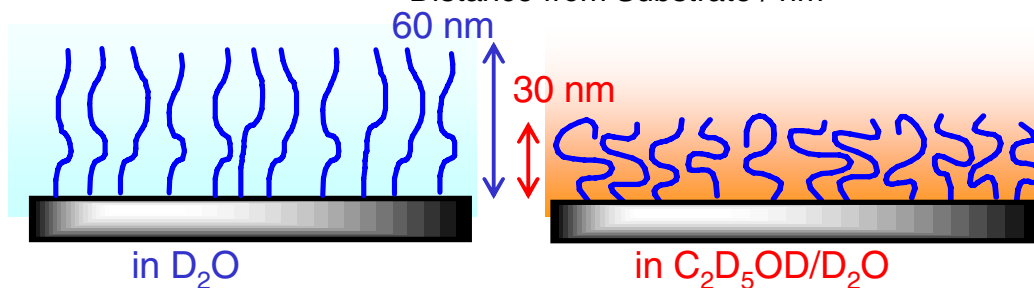
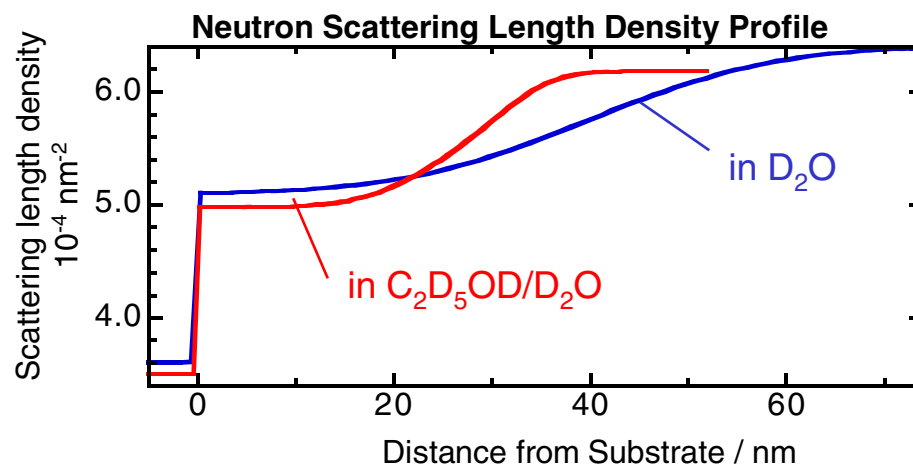
Inc. angle = 0.3° : S1=0.68 mm, S2=0.14 mm, DS=10 mm

Inc. angle = 0.6° : S1=1.33 mm, S2=0.27 mm, DS=10 mm

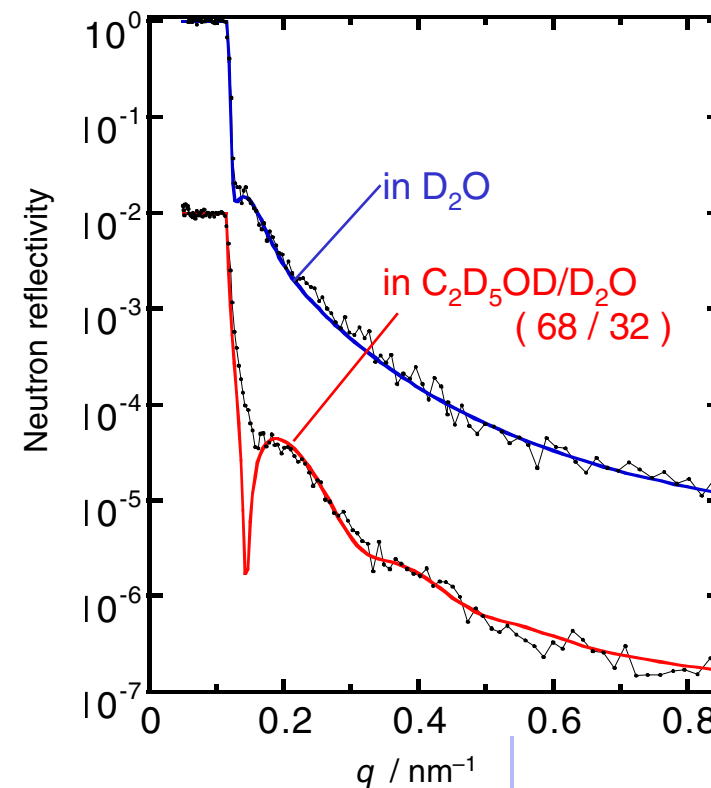
PMPC Brush

: Mn = 59,500

: Thickness = ca. 25 nm (humid 50%)



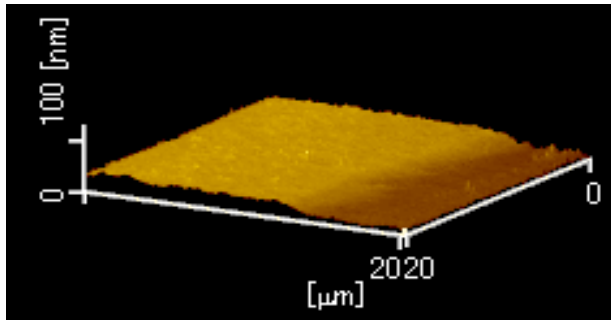
Neutron Reflective Curves and Corresponding Fits



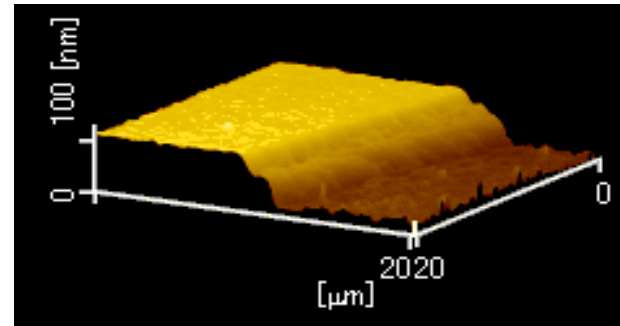
M. Kobayashi et al., *Soft Matter*, 3, 740 (2007).



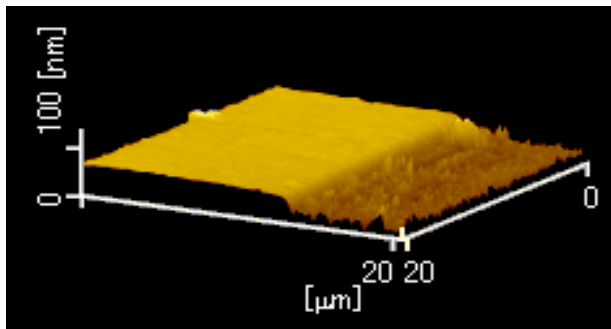
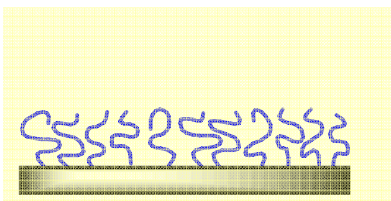
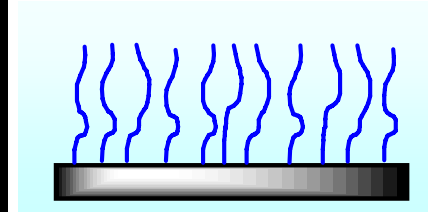
Swelling Behavior: AFM Images of PMPC Brush in Air and Aqueous Solutions



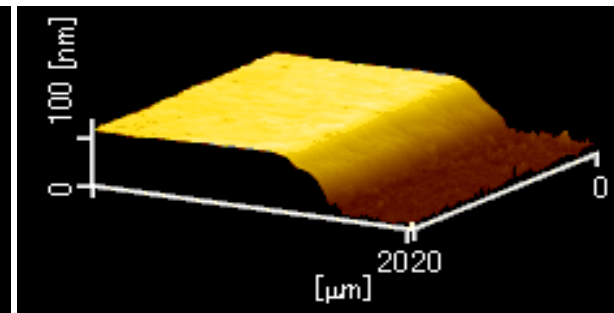
In Air (RH=50%)
Thickness = ca.30 nm



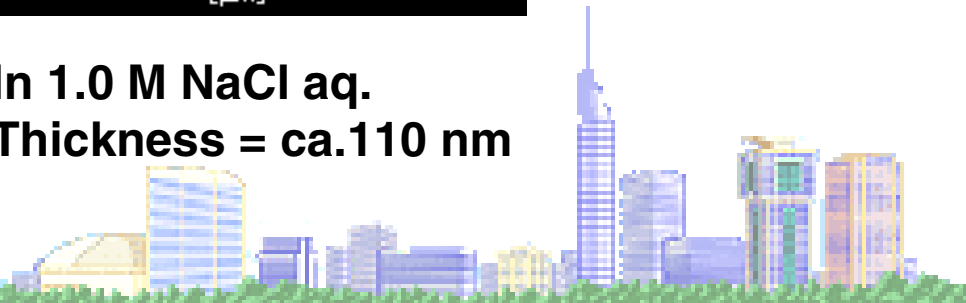
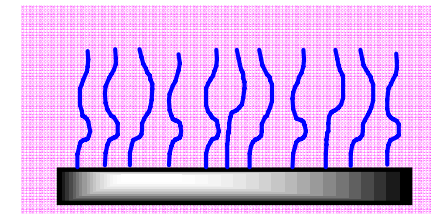
In Water
Thickness = ca.105 nm



In EtOH/H₂O =68/32 (v/v)
Thickness = ca.50 nm
Co-nonsolvent

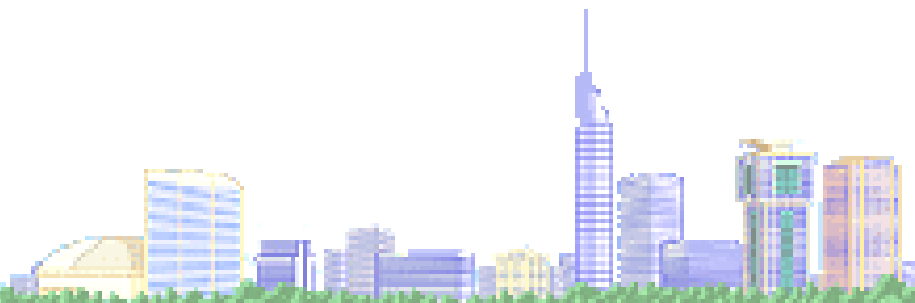


In 1.0 M NaCl aq.
Thickness = ca.110 nm



まとめ

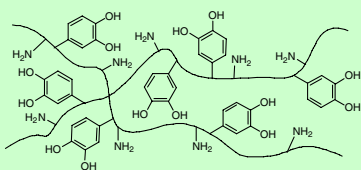
- フルオロアルキルアクリレート系高分子の表面分子鎖凝集状態のGIWAXDによる解析とその特異的な表面特性
→ ナノインプリントと濡れ、液体ビー玉
- 2. NRを用いたポリ(フルオロアルキルアクリレート)ブラシの超臨界二酸化炭素中での膨潤挙動
→ 超臨界状態での良溶媒化
- 3. NRによる高分子電解質ブラシの水界面での分子鎖凝集状態評価
→ 分子鎖コンフォメーションの溶媒、塩濃度依存性



界面分子設計

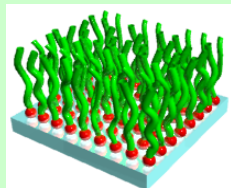
自然から学ぶ“高分子設計”

カテコール系高分子



- ・環境に優しい
- ・安定
- ・接着性

高分子電解質ブラシ



- ・細胞表面に存在
- ・高い含水率
- ・生体環境下で安定

階層構造制御

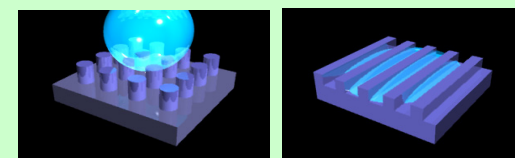
“形”と“化学”の融合による高次階層性の発現

傾斜構造膜



- ・連続的な物性変化
- ・指向性に基づく新たな機能

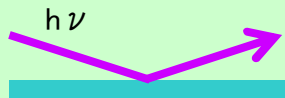
表面修飾したナノ構造体



- ・ナノ構造体による大きな比表面積
- ・表面機能化による特異的な化学特性

JST/ERATO ソフト界面 プロジェクト

相補的な手法による解析
その場解析



Raman & IR

先端界面構造物性解析

分光学的手法

散乱手法

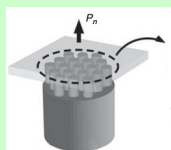
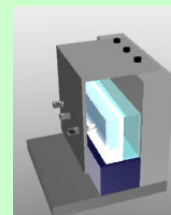
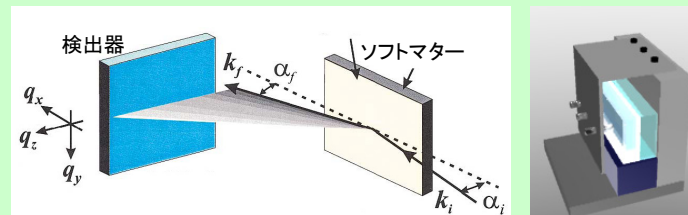
静的・動的な構造・物性
解析法の開発

物性

顕微鏡(形態)

計算機科学

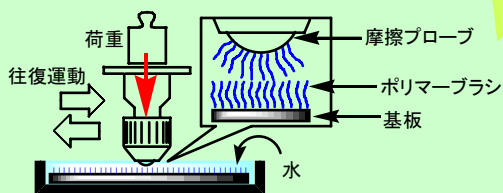
表面X線回折・散乱 (GIWAXD, GISAXS)
X線光子相関分光法 (XPCS) SPring-8
中性子反射率測定 (NR)-BL16



接着



接触角



摩擦

