

様 式 F - 7 - 1

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）実施状況報告書（研究実施状況報告書）（平成 26 年度）

1. 機関番号

1	4	6	0	3
---	---	---	---	---

 2. 研究機関名 奈良先端科学技術大学院大学

3. 研究種目名 挑戦的萌芽研究 4. 補助事業期間 平成 26 年度～平成 27 年度

5. 課題番号

2	6	6	2	0	1	8	2
---	---	---	---	---	---	---	---

6. 研究課題名 ステレオコンプレックスに関わるファンデルワールス力測定と界面接合による接着材料

7. 研究代表者

研究者番号	研究代表者名	所属部局名	職名
5 0 4 3 7 3 3 1	アジロ ヒロハル 網代 広治	先端科学技術研究推進センター	准教授

8. 研究分担者

研究者番号	研究分担者名	所属研究機関名・部局名	職名
2 0 1 4 5 4 6 0	アカシ ミツル 明石 満	大阪大学・工学（系）研究科（研究院）	教授

9. 研究実績の概要

高分子相互作用に関わるファンデルワールス相互作用について、単一高分子鎖に働く力を見積もることにチャレンジすることが目的であった。今年度実施した実験は、試料としてポリ（L-乳酸）およびポリ（D-乳酸）を用いて、これらのスピンコート薄膜をガラス基板上に調製し、互いに張り合わせることでその海面における構造変化を観察した。また圧縮して引きはがすときの力を測定し、これらを数値化する実験を行った。スピンコート薄膜のサンプルと交互積層薄膜のサンプルを比較して行うことで優位な差が得られた（学会ポスター賞）。

また、シリカゲル表面のヒドロキシル基やアミノ基を利用してポリ乳酸を結合させた粒子を調製した。今後、当初の計画通り相互作用を見積もる予定である。

ポリ乳酸と親水性ポリトリメチレンカーボネート誘導体とのブロック共重合体を用いて、そのスピンコート薄膜が調製条件によって偏析する様子を観察し、ポリ乳酸の結晶化など界面における高分子鎖の集合様式を観察するとともに、再表面の組成を観察した（論文受理）。

ポリメタクリル酸メチルのアイソタクチック体とポリメタクリル酸のシンジオタクチック体を用いて、基板に交互積層薄膜を形成した。ここから、単一成分を抽出除去することで多孔性薄膜を得る従来の手法でテンプレート重合反応場の構築を利用し、重合の温度効果を調べることで、相互作用の見積もりにチャレンジした（論文受理）。高分子間相互作用に関連して、高分子鎖同士の光反応を利用したゲル形成を行った。架橋点の密度が影響することを明らかとした（論文受理）。

10. キーワード

- | | | | |
|--------------|--------------|-----------------|-----|
| (1) 高分子構造・物性 | (2) 高分子系複合材料 | (3) ステレオコンプレックス | (4) |
| (5) | (6) | (7) | (8) |

11. 現在までの達成度

(区分)(2) おおむね順調に進展している。

(理由)

現在までの研究の達成度は、おおむね順調である。その理由は、ステレオコンプレックスを形成するポリ乳酸やポリメタクリル酸について、既に今年度内に実験を開始したこと、ある程度の成果が得られ、論文2報受理されたからである。平成26年度は、研究計画書に記載した通り、順調に実験を遂行した。まず、ポリ(L-乳酸)およびポリ(D-乳酸)高分子間相互作用を提案した手法で確認した。つまり、溶媒を挟み込んだり、加熱したりする種々の条件で、界面における高分子間相互作用が働くかどうかをX線結晶構造解析により観察を行った。また、スピコート薄膜を圧縮してその時の引き離す力をバネはかり法によって測定した。スピコート薄膜と交互積層薄膜を用いて実験を行い、測定結果の違いを観測することができた。これらの結果から、高分子鎖のコンフォメーション、配向、および結晶性などの状態の違いによって高分子間相互作用に働く力が異なることが示唆された。交互積層法から得られたサンプルではステレオコンプレックスを既に形成しているため、界面において圧縮した場合、スピコート薄膜で観測された力と比べて小さな値を示した。これらの結果は、本研究の目的の一部達成したものと言える。また、実験を進めるうちに高分子間相互作用に関連して、新たな実験系を取り入れた。例えばこれを類似の高分子を試料として用いることで、当該研究課題の目標達成に向けて異なるアプローチを取り入れている。溶液状態をモデルとして提案していたが、これはヒドロゲル形成を実験的に扱っている。高分子鎖に反応点を導入し、その架橋点の濃度や溶液濃度を変化させることでゲル系性能を比較した。

12. 今後の研究の推進方策 等

(今後の推進方策)

今後の研究の推進方策について、まずは研究計画書に記載した通りシリカゲル粒子を基板としてポリ(L-乳酸)およびポリ(D-乳酸)を結合させたサンプルを調製する。さらに、平面基板上にポリ(L-乳酸)およびポリ(D-乳酸)を結合させたサンプルも調製する。これらの粒子を平面基板に挟み込んで圧縮させ、引張強度を調べることから、高分子間相互作用の力を見積もる。さらに、ポリ(L-乳酸)、ポリ(D-乳酸)の組み合わせやポリ(L-乳酸)同士の組み合わせとを比較して、選択的な接着力の違いを検討する。

また、2種の基板上にそれぞれit-PMMAおよびst-PMMA(またはPLLAおよびPDLA)の薄膜を調製する。なお、片側の基板には薄膜を有しない基板の組み合わせと比較とする。この間隙へ高分子に運動性を与える条件(溶媒・温度・添加物など)を施し、ステレオコンプレックス化によって接着させる。接着剤を用いない界面接合に挑戦する。

ポリ(L-乳酸)/ポリ(D-乳酸)ステレオコンプレックスの融解エンタルピーが142 J/gであり、アイソタクチックポリメタクリル酸メチル/シンジオタクチックポリメタクリル酸メチルのステレオコンプレックスの融解エンタルピーは145 J/g程度であることが知られているので、各サンプルについて示差熱分析により融解エンタルピーを算出し、これを引っ張り強度の結果と比べてモル計算する。また、単一高分子鎖あたりのエネルギーを比較する。最終的に水素結合や静電的相互作用を除いた力を見積もることで、ステレオコンプレックス化に働くファンデルワールス力を算出することに挑戦する。

(次年度使用額が生じた理由と使用計画)

(理由)

研究代表者は、研究開始時には大阪大学所属であったが、昨年度中に奈良先端大学へ異動して新しい研究室を立ち上げる必要があった。そのため、実験室設計および工事に時間を必要とし、該当期間中には当初予定していた試薬の購入が中断せざるを得ない状況となったから、次年度使用額が生じた。

(使用計画)

研究代表者の異動が決まった時点で研究計画の修正を行っており、研究成果には支障をきたしていない。しかし、当初購入予定であった試薬等を異動先の奈良先端大において購入し、引き続き本研究課題を異動先で執行する計画である。

13.研究発表(平成26年度の研究成果)

(雑誌論文) 計(3)件 うち査読付論文 計(3)件

著者名		論文標題			
Hiroharu Ajiro, Mitsuru Akashi		"Rapid Photogelation of Amphiphilic Poly(N-vinylacetamide) Bearing Coumarin Moiety in Water and Organic Solvents"			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Chem. Lett.	有	43	2 0 1 4	1613-1615	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
doi:10.1246/cl.140525					

著者名		論文標題			
Hiroharu Ajiro, Yoshikazu Takahashi, Mitsuru Akashi, Tomoko Fujiwara		"Surface Control of Hydrophilicity and Degradability with Block Copolymers Composed of Lactide and Cyclic Carbonate Bearing Methoxyethoxyl Groups"			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Polymer	有	55	2 0 1 4	3591-3598	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.06.011					

著者名		論文標題			
Hiroharu Ajiro, Tatsuaki Ueyama, Mitsuru Akashi		"Temperature Effect on Template Polymerization of Methacrylic Acid Using Stereocomplex Formation on Quartz Crystal Microbalance Substrates"			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.	有	52	2 0 1 4	3032-3036	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
DOI: 10.1002/pola.27350					

〔学会発表〕計(19)件 うち招待講演 計(3)件

発表者名		発表標題	
Hiroharu Ajiro		"Design of Stimuli-responsive Polymers for Biomedical Application by Molecular Technology"	
学会等名		発表年月日	発表場所
Universiti Tunku Abdul Rahman (UTAR), Malaysia(招待講演)		2015年03月11日 ~ 2015年03月11日	Kampar (Malaysia)

発表者名		発表標題	
Hiroharu Ajiro		"Design of Stimuli-responsive Polymers for Biomedical Application by Molecular Technology"	
学会等名		発表年月日	発表場所
University of Malaya (UM) - Graduate School of Material Science (GSMS), NAIST Materials Science Workshop(招待講演)		2015年03月09日 ~ 2015年03月09日	Kuala Lumpur (Malaysia)

発表者名		発表標題	
Hiroharu Ajiro, Ayaka Kuroda, Mitsuru Akashi		"Thin Film Preparation of Polylactide Copolymers by Stereocomplex Formation Using Inkjet System"	
学会等名		発表年月日	発表場所
The 10th SPSJ International Polymer Conference		2014年12月02日 ~ 2014年12月05日	EPOCHAL TSUKUBA, Tsukuba (Japan)

発表者名		発表標題	
Hiroharu Ajiro, Mitsuru Akashi		"Trimethylene Carbonate Derivatives from Trimethylolethane for Stimuli-responsive Polymers"	
学会等名		発表年月日	発表場所
IUPAC Macro2014		2014年07月06日 ~ 2014年07月11日	Chiang Mai (Thailand)

発表者名	発表標題	
伊藤清悟・網代広治・明石満	末端にカテキンを修飾したポリ乳酸とステレオコンプレックス化	
学会等名	発表年月日	発表場所
日本化学会第95春季年会	2015年03月26日～2015年03月29日	日本大学船橋キャンパス(千葉県船橋市)

発表者名	発表標題	
網代広治・高濱瞬・高橋良和・明石満	側鎖にオリゴエチレングリコール鎖を有するカーボネート誘導体の感熱応答性	
学会等名	発表年月日	発表場所
日本化学会第95春季年会	2015年03月26日～2015年03月29日	日本大学船橋キャンパス(千葉県船橋市)

発表者名	発表標題	
網代広治	トリメチロールエタン由来のカーボネート誘導体を用いた刺激応答性高分子	
学会等名	発表年月日	発表場所
第45回中部化学関係学協会支部連合秋季大会	2014年11月29日～2014年11月30日	中部大学(愛知県春日井市)

発表者名	発表標題	
網代広治	高分子間相互作用をどう使ってナノ構造制御へと導くか	
学会等名	発表年月日	発表場所
公開セミナー(招待講演)	2014年10月22日～2014年10月22日	奈良先端科学技術大学院大学 物質創成研究科(奈良県生駒市)

発表者名	発表標題	
網代広治・竹村一哉・高橋良和・藤原知子・明石 満	ラクトドとトリメチレンカーボネート誘導体の共重合体を用いた新規薬物放出系の開発	
学会等名	発表年月日	発表場所
第63回高分子討論会	2014年09月24日～2014年09月26日	長崎大学文教キャンパス(長崎県長崎市)

発表者名	発表標題	
網代広治・明石 満	クマリン誘導体を導入した光応答性ポリ(N-ビニルアセトアミド)の合成	
学会等名	発表年月日	発表場所
第63回高分子討論会	2014年09月24日～2014年09月26日	長崎大学文教キャンパス(長崎県長崎市)

発表者名	発表標題	
竹本友紀恵・網代広治・明石 満	ポリ(N-ビニルアミド)誘導体と種々の高分子との水素結合を利用した材料創製	
学会等名	発表年月日	発表場所
第63回高分子討論会	2014年09月24日～2014年09月26日	長崎大学文教キャンパス(長崎県長崎市)

発表者名	発表標題	
網代広治・竹本友紀恵・明石 満	化学架橋剤を用いないポリ(N-ビニルホルムアミド)ゲルの調製	
学会等名	発表年月日	発表場所
第63回高分子年次大会	2014年05月28日～2014年05月30日	名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)

発表者名	発表標題	
上山達陽・網代広治・明石 満	大孔径シリカ粒子上における交互積層薄膜形成を利用したPMMA中空カプセルの構築	
学会等名	発表年月日	発表場所
第63回高分子討論会	2014年09月24日～2014年09月26日	長崎大学文教キャンパス(長崎県長崎市)

発表者名	発表標題	
高濱 瞬・網代広治・水上雅史・栗原和枝・明石 満	ポリ(L-乳酸)とポリ(D-乳酸)の薄膜界面におけるステレオコンプレックス形成および高分子間相互作用の評価	
学会等名	発表年月日	発表場所
第63回高分子討論会	2014年09月24日～2014年09月26日	長崎大学文教キャンパス(長崎県長崎市)

発表者名	発表標題	
網代広治・上山達陽・明石 満	シンジオタクチックポリメタクリル酸メチルの物理ゲルを反応場に用いたメタクリル酸メチルのラジカル重合	
学会等名	発表年月日	発表場所
第60回高分子研究発表会	2014年07月24日～2014年07月25日	兵庫県民会館(兵庫県神戸市)

発表者名	発表標題	
上山達陽・網代広治・明石 満	PMMAステレオコンプレックス交互積層薄膜のテンプレート重合における種々の修飾効果	
学会等名	発表年月日	発表場所
第60回高分子研究発表会	2014年07月24日～2014年07月25日	兵庫県民会館(兵庫県神戸市)

発表者名	発表標題	
高濱 瞬・網代広治・水上雅史・栗原和枝・明石 満	薄膜の接触界面におけるポリ乳酸ステレオコンプレックス化	
学会等名	発表年月日	発表場所
第60回高分子研究発表会	2014年07月24日～2014年07月25日	兵庫県民会館(兵庫県神戸市)

発表者名	発表標題	
高濱 瞬・網代広治・水上雅史・栗原和枝・明石 満	基板に形成したポリ乳酸ステレオコンプレックスにおける高分子相互作用の評価	
学会等名	発表年月日	発表場所
第63回高分子年次大会	2014年05月28日～2014年05月30日	名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)

発表者名	発表標題	
上山達陽・網代広治・明石 満	ナノ粒子を基板とする交互積層ステレオコンプレックスを用いた種々の薄膜	
学会等名	発表年月日	発表場所
第63回高分子年次大会	2014年05月28日～2014年05月30日	名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)

〔図書〕計(0)件

著者名	出版社		
書名	発行年	総ページ数	

14.研究成果による産業財産権の出願・取得状況

(出願) 計(0)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	出願年月日	国内・外国の別

(取得) 計(0)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	取得年月日	国内・外国の別
				出願年月日	

15.備考

<p>ナノ高分子材料研究室 研究業績 http://mswebs.naist.jp/LABs/ajiro/kenkyu-gyoseki.html ナノ高分子材料研究室 http://mswebs.naist.jp/LABs/ajiro/index-j.html</p>
--