

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：14603

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620182

研究課題名(和文)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

研究課題名(英文)The estimation of van der Waals interaction on the stereocomplex formation and adhesive material by interface interaction

研究代表者

網代 広治 (Ajiro, Hiroharu)

奈良先端科学技術大学院大学・研究推進機構・特任准教授

研究者番号：50437331

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：高分子において互いの構造を認識して相互作用するファンデルワールス相互作用の力を見積もることを目的として、ステレオコンプレックス形成に関わる力の測定することが目的であった。異なる基板に、それぞれポリ(L-乳酸)(PLLA)およびポリ(D-乳酸)(PDLA)の膜を作成し、圧着後に引きはがす力を測定したところ、ステレオコンプレックスが形成されるPLLA/PDLAの組合せが強い力を示すことが分かり、選択的な接着材料へ利用可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：In order to estimate weak polymer polymer interaction of van der Waals interaction, we aim the estimate the force of stereocomplex formation. On the separate substrate, thin films of poly(L,L-lactide) (PLLA) and poly(D,D-lactide) (PDLA) were formed and they are faced to press. Then the force of separate were measured. Then the force of separation between PLLA and PDLA was stronger than that between PLLA and PLLA, as well as PDLA and PDLA. The results indicate to apply for the selective adhesive material creation.

研究分野：高分子合成

キーワード：高分子構造・物性 高分子系複合材料 ステレオコンプレックス

1. 研究開始当初の背景

高密度ポリエチレンの高強度化に代表されるように、高分子の「弱い相互作用の発現」は重要な性質である。低分子系では材料創製に組み込むことが難しい弱い相互作用であっても、高分子系では強く増幅されて発現する。中でもステレオコンプレックスは、弱いファンデルワールス力が大きく影響する。例えば、アイソタクチックポリメタクリル酸メチル(*it*-PMMA)とシンジオタクチックポリメタクリル酸メチル(*st*-PMMA)のステレオコンプレックスではナノ構造体のビルディングブロックに利用できる(T.K. Goh et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8707.等)。また、ポリ(L-乳酸)(PLLA)とポリ(D-乳酸)(PDLA)のステレオコンプレックスでは融点や力学的強度を向上できる(K. Fukushima et al., *Polym. Int.* **2006**, 55, 626.等)。

研究代表者は大阪大学において、ステレオコンプレックスに関する研究を8年間継続してきた。例えば、*it*-PMMA/*st*-PMMA系ではステレオコンプレックス化を駆動力とする鋳型重合を(H. Ajiro et al., *Macromolecules* **2012**, 45, 7660.等)、PLLA/PDLA系では高性能化を(H. Ajiro et al., *Macromolecules* **2013**, 46, 5150.等)、それぞれ報告してきた。

中でも驚いたのは、多孔性 *it*-PMMA 薄膜で被覆されたナノ粒子を特定の溶媒に曝すと、高分子鎖が粒子表面から溶出せずに結晶化し、粒子を凝集させたことである(D. Kamei, H. Ajiro, C. Hongo, M. Akashi, *Langmuir* **2009**, 25, 280.)。この現象は、ソフト界面において *it*-PMMA 鎖が運動性を保つこと、さらにファンデルワールス力に基づく高分子間相互作用が、二つの固体界面を接着する力を発揮したことを示している。この結果を掘り下げてゆけば、単一高分子鎖に働く力まで見積もることができ、そして現在未解決問題である「高分子間相互作用に関わるファンデルワールス力」について体系化できるのではないかと考え本研究の着想に至った。

2. 研究の目的

現在解明されていない、高分子間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、「単一高分子鎖間に働く力」を見積もることにチャレンジする。試料には、互いに相補的な形を有する高分子立体錯体(ステレオコンプレックス)の組み合わせを用いる。溶液モデル・接着力・熱力学などを組み合わせた新しい研究領域を拓くことに挑戦する。その結果導き出される、ファンデルワールス力という弱い相互作用が、高分子バルク材料に及ぼす影響を接着の観点から明らかにする。

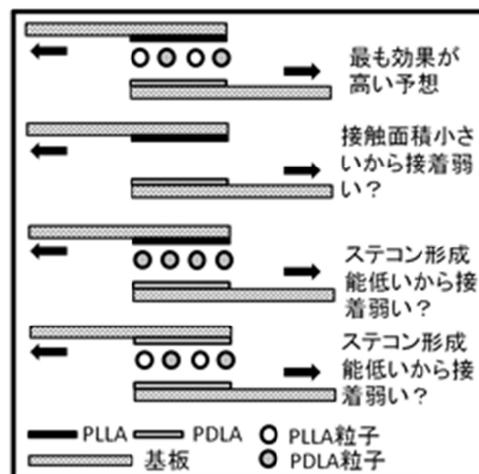
次に、ファンデルワールス力は異方性や相補的な形が重要とされるため、ファンデルワ

ールス力に基づく高分子間相互作用を「界面接着」へ応用することに挑戦する。互いの界面組成を認識して接着力が異なる選択的接着材料の創製を目的とする。

3. 研究の方法

(1) 接着力測定：製膜は、まず“スピコート法”(Spincoater 1H-D7,ミカサ社製)で調製する。次に、シランカップリング反応を用いた“graft to 法”、および各基板に重合開始剤を結合させる“graft from 法”を検討する。なお基板として、水晶発振子(QCM)の金基板・平滑なシリカ基板・雲母・ポリスチレン等を用いる。

ステレオコンプレックス化はXRDにより、*it*-PMMA/*st*-PMMA の場合は $2\theta=11^\circ, 15^\circ$ を、PLLA/PDLA の場合は $12^\circ, 21^\circ, 24^\circ$ をそれぞれ特性ピークとして確認する。また、FT-IR/ATRにより、*it*-PMMA/*st*-PMMA の場合は 840 cm^{-1} 、 860 cm^{-1} を、PLLA/PDLA の場合は 2994 cm^{-1} 、 1749 cm^{-1} 、 1270 cm^{-1} をそれぞれ特性ピークとして確認する。グラフト鎖を導入した基板の高分子量の見積もりはQCM分析装置、およびAFMによって行なう。これら試料を引張試験機(EZ test, 島津社製)を用いて接着界面の破断強度を調べる。



平面基板を向い合せて貼り合せて異方的に引張試験を行う。ここで間に挟み込む混合溶媒(水/アセトニトリル系・ヘキサン/クロロホルム系等)、圧縮強度(1MPa ~ 10MPa 程度)、温度(4 ~ 160)、膜厚(10 nm ~ 100 nm)等の条件を変化させる。水素結合の成分は尿素を導入することで、静電的相互作用の成分は塩を添加することで、それぞれ比較して排他す

ることを試みる。

さらにバネばかり法を適用し(K. Kurihara and coworkers, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* **2011**, 84, 87.等)、0.1 nm および 10 pN という範囲で接着の様子を観測する。

(2) 粒子モデル：上述(1)においてシリカ粒子、金ナノ粒子の基板に利用して平面基板に粒子を挟み込み、接触面積を変化させることで、力学的強度に与える効果を調べる。平面基板へのグラフト化条件と比較することによって、平面基板引張試験に用いる試料のグラフト密度算出考察に用いる。

(3) 界面接合：まず2種の基板の上にそれぞれ *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を比較とする。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。

4. 研究成果

まず1年目に実施した実験は、試料として PLLA および PDLA 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界面における構造変化を観察することである。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有意な差が得られた(学会ポスター賞)。

次に、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、ポリ乳酸をグラフトさせた粒子を調製したが、界面で接着することができず、有効な接着力を評価することができなかった。これは、シリカゲル粒子の大きさがグラフト高分子鎖よりもはるかに大きく、接着力測定に不向きであったためと考えられる。そこで、数ナノメートルの粒径が可能となる金ナノ粒子に着目し、金ナノ粒子に PLLA および PDLA をグラフトさせる手法へと修正していった。

一方で、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、最表面の組成を観察した(論文受理)。また、*it*-PMMA と *st*-PMAA を用いて、基板上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の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

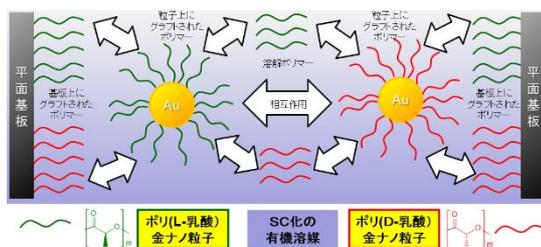
積もりにチャレンジした(論文受理)。

2年目では、1年目から得られた界面における高分子間相互作用の観察結果を基にして、接着力の評価と接着剤など機能性への応用へ展開した。

まず、バネばかり法によって PLLA と PDLA のスピンコート薄膜界面での接着力が、ポリ(L-乳酸)同士の界面および交互積層薄膜の界面と比べて、強い力を示したことを見出した(学会発表済み、論文中)。

また当初の計画から修正して、基板界面に PLA をグラフトさせた金ナノ粒子を挟み込み、その選択的な力を観察する実験を行った。当初はシリカゲル粒子を計画していたが、より小さなナノサイズの粒子を用いる必要が判明したため、金ナノ粒子を用いて実験を行ったところ、選択的接着剤として利用可能であることが分かった(特許出願済)。

一方で、末端にカテキンという抗菌性を有する嵩高い置換基を導入してアセトニトリル溶液中で PLLA と PDLA を相互作用させたところ、分子量が数千程度の場合十分に高分子間相互作用が働いてステレオコンプレックスを形成することを確認した(論文受理)。さらにクロロホルム溶液として、インクジェット装置により高速で吐出されたガラス基板上においても、溶媒の蒸発とポリマーの溶解を早く繰り返しながらも高分子間相互作用によりステレオコンプレックスを形成することを確認した(論文受理)。このようにインクジェット装置を用いた高分子間相互作用の発現は溶媒効果や温度効果にも大きく影響することを確認した(論文受理)。なお、関連する研究としてポリ乳酸を用いたオイルゲルから徐放実験を行い、接着材料のみならず、難水溶性薬物の担持材料としても利用可能であることを示した(論文受理)。



5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計7件)

Kazuya Takemura, **Hiroharu Ajiro**, Tomoko Fujiwara, **Mitsuru Akashi**, "A Novel Substrate for Testosterone: Biodegradable and Biocompatible Oil Gel", *Polym. J.* **2015**, 47(6), 460-463. DOI: 10.1038/pj.2015.17.審査有。

Hiroharu Ajiro, Ayaka Kuroda, Kai Kan, **Mitsuru Akashi**, "Stereocomplex Film Using Triblock Copolymers of Polylactide and Poly(ethylene glycol) Retain Paxlitaxel on

Substrates by Aqueous Inkjet System”, *Langmuir*, **2015**, *31*(38), 10583-10589. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b03169. 審査有.

Hang Thi Tran, **Hiroharu Ajiro**, **Mitsuru Akashi**, “Thermal Stable Poly lactides by Stereocomplex Formation and Both Terminal Conjugation with Bio-based Cinnamic Acid Derivatives”, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 91423-91430. DOI: 10.1039/C5RA16867H. 審査有.

Hiroharu Ajiro, Shogo Ito, Kai Kan, **Mitsuru Akashi**, “Catechin Modified Poly lactide Stereocomplex at Chain End Improved Antibacterial Property”, *Macromol. Biosci.* accepted on 23rd November. DOI: 10.1002/mabi.201500398. 審査有.

Hiroharu Ajiro, Tatsuaki Ueyama, **Mitsuru Akashi**, “Temperature Effect on Template Polymerization of Methacrylic Acid Using Stereocomplex Formation on Quartz Crystal Microbalance Substrates”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 3032-3036. DOI: 10.1002/pola.27350. 審査有.

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”, *Polymer* **2014**, *55*, 3591-3598. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.06.011>. 審査有.

Hiroharu Ajiro, **Mitsuru Akashi**, “Rapid Photogelation of Amphiphilic Poly(*N*-vinylacetamide) Bearing Coumarin Moiety in Water and Organic Solvents”, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1613-1615. DOI: 10.1246/cl.140525. 審査有.

[学会発表](計39件)

藤城真也・カン凱・**綱代広治**・明石満「ポリ乳酸グラフト金ナノ粒子を利用した高分子間相互作用の測定と選択性評価」, 日本化学会第96春季年会、2B6-03、同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市) 2016年3月24日-27日.

カン凱・**綱代広治**・藤木道也・明石満「末端にバニリンを結合させたポリ乳酸の調製と円二色性」, 日本化学会第96春季年会、1B5-46、同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市) 2016年3月24日-27日.

Hiroharu Ajiro, Shogo Ito, **Mitsuru Akashi**, [*Invited] “Synthesis of poly lactides bearing antibacterial moiety at chain end” *Pacificchem* 2015, Hawaii (USA), December 15th -20th 2015.

Hiroharu Ajiro, Tatsuaki Ueyama, **Mitsuru Akashi**, “Preparation of hollow capsules composed of it-PMMA/st-PMMA

stereocomplex thin films by layer-by-layer assembly on macroporous silicagel”, *Pacificchem* 2015, December 15th -20th 2015. Hawaii (USA).

Hiroharu Ajiro, [*Invited] “Multi Functionalization to Biodegradable Polymers Using Poly(trimethylene carbonate) and Poly lactide Backbone” 11th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XI) Qinquangdao (China), October 11th -15th 2015.

嗣凱・**綱代広治**・明石満「末端にバニリンを結合させたポリ乳酸ステレオコンプレックスの調製」, 第64回高分子討論会、東北大学川内キャンパス(宮城県仙台市) 2015年9月15日-17日.

藤城真也・嗣凱・**綱代広治**・高濱瞬・明石満「固体表面接触に伴うステレオコンプレックス形成と高分子間相互作用の測定」, 第64回高分子討論会、東北大学川内キャンパス(宮城県仙台市) 2015年9月15日-17日.

綱代広治・高濱瞬・水上雅史・栗原和枝・明石満「ポリ乳酸のスピンコート薄膜と交互積層薄膜を用いた接触界面における高分子間相互作用の評価」, 第64回高分子年次大会、札幌コンベンションセンター(北海道札幌市) 2015年5月27日-29日.

Hiroharu Ajiro, Ayaka Kuroda, **Mitsuru Akashi**, “Thin Film Preparation of Poly lactide Copolymers by Stereocomplex Formation Using Inkjet System”, The 10th SPSJ International Polymer Conference, S-3: Frontiers in Complex Macromolecular Systems. EPOCHAL TSUKUBA, Tsukuba (Japan), December 2-5, 2014.

上山達陽・**綱代広治**・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したPMMA中空カプセルの構築」第63回高分子討論会、長崎大学文教キャンパス(長崎県長崎市) 2014年9月24日-26日.

高濱瞬・**綱代広治**・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」第63回高分子討論会、長崎大学文教キャンパス(長崎県長崎市) 2014年9月24日-26日.

綱代広治・竹村一哉・高橋良和・藤原知子・明石満「ラクチ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」第63回高分子討論会、3Z12、長崎大学文教キャンパス(長崎県長崎市) 2014年9月24日-26日.

綱代広治・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」第60回高分子研究

発表会、Pb-1、兵庫県民会館（兵庫県神戸市）2014年7月24日—25日。
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」第60回高分子研究発表会、兵庫県民会館（兵庫県神戸市）Pa-10、2014年7月24日—25日。
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」第60回高分子研究発表会、兵庫県民会館（兵庫県神戸市）Pa-9、2014年7月24日—25日。
網代広治・竹村一哉・藤原知子・明石 満「テストステロンを担持したポリ乳酸オイルゲル」第63回高分子年次大会、名古屋国際会議場（愛知県名古屋市）2014年5月28日—30日、Polym. Prep. Jpn., 63, 2109-2110 (2014)。
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」第63回高分子年次大会、名古屋国際会議場（愛知県名古屋市）2014年5月28日—30日、Polym. Prep. Jpn., 63, 1385-1386 (2014) [ポスター賞受賞]。
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」第63回高分子年次大会、名古屋国際会議場（愛知県名古屋市）2014年5月28日—30日、Polym. Prep. Jpn., 63, 1383-1384 (2014)。

ほか

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称：接合構造体及び接合方法

発明者：網代広治、鬮凱、藤城真也

番号：特願 2016-040414

出願年月日：2016年3月2日

国内外の別：国内特許

〔その他〕

ホームページ等

<http://mswebs.naist.jp/LABs/ajiro/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

網代 広治 (AJIRO, Hiroharu)

奈良先端科学技術大学院大学・研究推進機構・特任准教授

研究者番号： 50437331

(2) 研究分担者

明石 満 (AKASHI, Mitsuru)

大阪大学・大学院生命機能研究科・特任教授