

(様式第4号)

**実施課題名** 高分子修飾微粒子の微細構造決定

**English** Investigation on Fine Structure of Polymer Brush around Colloidal Particle

**著者氏名** 毛利 恵美子  
**English** Emiko Mouri

**著者所属** 九州工業大学  
**English** Kyushu Institute of Technology

### 1. 概要

高分子ブラシは、接着や摩擦という観点から非常に注目されており、生体適合性の高い材料の開発や、低摩擦表面、あるいは、撥水性・撥油性表面の構築等の研究が行われている。しかしながら、平面の固体基盤上に高分子鎖の末端を固定した試料の面積へのスケールアップは容易でない。高分子ブラシの特性を生かした応用開発を目指す上では、微粒子に高分子を固定化したものを塗布する等が現実的であり、曲率を持った面に固定化した高分子鎖に関する知見が重要であると考えられる。本実験は、高分子修飾微粒子の粒子内構造をX線小角散乱法によって明らかにすることを目的として行った。

#### ( English )

Many researchers are interested in polymer brush because of their unique properties. However, making a large scale of plate with homogeneous grafted polymer is not easy. It is more practical to make polymer-grafted particle and to spread them on the plate. Thus, we recognize that the investigation on structure and property of polymer-grafted particle is important. Here, we performed SAXS measurement on polymer-grafted particle solution and we obtained structural information for polymer-grafted particle.

### 2. 背景と研究目的：

界面はバルクには見られない特徴的な性質があり、非常に興味深い。これまで主に界面での高分子の構造という観点から研究をおこなっており、水面でのX線・中性子反射率測定を用いて、高分子ブラシ（高分子の片末端が固定され、高分子鎖が歯ブラシのように密集したもの）の構造を明らかにしてきた。その過程において、微細構造を明らかにすることにより、10程度の特徴的な層構造を発見した。申請者は、これを“絨毯層”と名づけ、その普遍性に関して系統的な研究を行ってきた。2次元の系において発見されたこの特徴的な構造が、3次元の系においても共通して存在するのかが未だに確認されていない。申請者は、3次元

系での高分子ブラシの微細構造を明らかにすることにより、より普遍的な界面における高分子構造のモデルを提示できるものと考えている。3次元系での同様な研究が行われていない理由として、未知のパラメータが多すぎることが挙げられる。例えば、ミセル系を例にとると、小角散乱測定を行った場合、その大きさのみならず、ミセルの形状、会合数という2次元平面では必要のないパラメータが出現する。申請者は、固体微粒子に予め高分子末端を固定化した微粒子を用いることにより、会合数、(棒状、ディスク状などの)形状を考慮する必要のない系を構築した。小角X線散乱測定を行うことにより、高分子ブラシの微細構造を議論することが可能なデータが得られるものと考えている。具

体的には、高輝度を生かし、カメラ長を変えて測定を行うことにより、Guinier 領域の解析による、粒子径の決定、Porod 領域の解析による高分子鎖の形状と、高分子鎖の構造から全体の形状まで明らかにできると期待される。<sup>(1)</sup>

### 3. 実験内容：

BL15 (構造科学イメージングビームライン)において、小角散乱実験を行った。カメラ長は2329 mm、検出器にはイメージングプレートを用いた。8keVおよび12keVのエネルギーにおいて、測定を行った。試料は、高分子修飾シリカ微粒子、シリカ微粒子、高分子修飾チタニア微粒子等の分散溶液である。直径2 mm程度、肉厚0.01 mmのガラスキャピラリーに試料溶液を注入したものをを用いて測定を行った。

### 4. 結果、および、考察：

当初、種々の高分子をグラフトした微粒子を試料として準備したが、分散濃度の低さおよび装置上のカプトンフィルムからの散乱により、試料からの散乱が認められなかった。そこで、コアとなる微粒子のみの試料を高濃度分散液(20 wt%)から順次濃度を下げて、試験的測定を試みた。その結果、8 keV においては、0.05wt%の試料では2次ピークがわずかに観測される程度であったが、12keV においては0.05wt%において3次ピークまでの散乱が認められた。12keV では、低濃度における測定が可能であったことから、高分子をグラフトした試料とコア粒子のみの場合の散乱を比較することができ、高分子鎖による散乱が観測されることを確認した。これらの一連の試験測定により、ほぼ測定条件が確立されたと考えられるので、今後、種々の高分子をグラフトした微粒子を測定することにより、新たな知見が得られると期待できる。また、その他に、高分子を表面に吸着させたチタン微粒子系についても測定を行った。本系は多分散度が十分に高くないため、粒

子内干渉による明確なピークは確認できなかったが、Guinier 領域に強い散乱が見られた。Guinier プロットにより、高分子修飾チタニア微粒子の回転半径は約13 nmと見積もられた。

### 5. 今後の課題：

今回の実験により、実験条件において、非常にX線の波長の選択が重要なファクターであることがわかった。適当な波長を選択することにより、希薄な濃度においても散乱を観測することができるので、今後は今回得られた情報をもとに、より詳細な実験を行いたい。

### 6. 論文発表状況・特許状況

(関連論文として)

“X-ray Reflectometry Confirms Polymer-grafted Silica Particle Monolayer Formation at the Air-Water Interface”

Emiko Mouri, Yoshitaka Okazaki, Kohji Yoshinaga, Hideki Matsuoka *in revision.*

### 7. 参考文献

(1)コロイド科学 4 /コロイド科学実験法、東京化学同人(1996-04-01出版)、日本化学会【編】

### 8. キーワード

・X線小角散乱

X線を物質に照射し、散乱角が小さい部分の散乱光の角度依存性を測定することにより、物質の構造情報を得る手法である。本実験では、粒子の形状や、粒子近傍の高分子の構造を調査する目的でこの手法を用いた。

・高分子グラフト微粒子、高分子修飾微粒子  
微粒子表面に共有結合により高分子鎖の末端を固定したもの。微粒子表面あたりの高分子鎖の密度が高いことから、比較的高分子鎖が延びた形態をとりやすい。このときの高分子鎖の形状がブラシのように見えることから、グラフトした高分子鎖を「高分子ブラシ」と呼ぶこともある。

