解 説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 82 [12], 554-560 (2009)

—特集 界面活性剤(1)—

機能性両親媒性物質の界面吸着挙動：pH応答性ジブロックコポリマーの固体／水溶液界面に対する吸着特性および多層膜の形成

酒井 健 —*,†

要 旨

外部からの刺激に応答し、その分子間会合・離散挙動が可逆的に変化する両親媒性物質の一つとしてpH応答性のジブロックコポリマーがある。本稿では、(1) そのようなpH応答性ジブロックコポリマーの固体／水溶液界面に対する自発吸着挙動、(2) 形成された分子吸着層のpH応答挙動、さらには (3) ミセル状態での交互積層膜の形成について概説する。

1. はじめに

「吸着」とは、二相の界面における分子やイオンの濃度が、内部（バルク）の濃度よりも高くなる現象である。界面活性剤の自発的な吸着現象をみる場合、気／液、液／液、固／液といった液体が媒体として存在する界面を取り扱うことになり、一般には物理的な相互作用（すなわち静電力、van der Waals力、疎溶媒力など）の結果として、界面活性剤は上記の界面に吸着していく。

本稿ではこれら界面のうち、固／液界面（とりわけ、固体／水溶液界面）に着目し、機能性両親媒性物質の吸着挙動を紹介していく。界面活性剤の固／液界面に対する吸着挙動は、吸着等温線の解析を通じて評価されることが古典的ではあるものの、今もって一般的であり、比較的小さな分子量を有する界面活性剤については、いくつかの吸着モデルが提唱されている¹⁾。また、これら吸着モデルを実験的に証明する手段として、原子間力顕微鏡（AFM）のソフトコンタクト法²⁾が利用されている。本測定手法は、きわめて鋭利なAFMプローブ（カンチレバー）先端と試料（吸着層）表面との間に働く微小な斥力を溶液中で「その場」検出し、その斥力をマッピングすることで、界面活性剤吸着層のモルフォロジーを画像化するものである。歴史的な実験証拠については、筆者のまとめた総説があるので、そちらも参照いただきたい^{3,4)}。

機能性両親媒性物質として本稿で着目しているのは、刺激（pH）応答性のジブロックコポリマーである。特殊なコーティング技術を用いることなく、しかも水系で機能的な分子吸着層（薄膜）を調製できるという点で、以下の取り組みに興味をも

っていただければ幸いである。なお、ここで紹介する一連の研究はおもに、(英) リーズ大学Simon Biggs教授の指導の下、(英) シェフイールド大学Steven Armes教授および(豪) ニューカッスル大学Erica Wanless准教授との共同で行われたものである。

2. pH応答性ジブロックコポリマーミセル

pH^{5,6)}、温度⁷⁾、あるいは光の照射⁸⁾など、外部からの刺激によってその物理化学的性質（とりわけ、分子間での会合・離散状態）が劇的に変化する両親媒性物質は、刺激に応じた界面エネルギーの可逆的な制御や有用物質の捕捉・放出システムの構築といった場面で活躍を期待されている機能性有機材料である。筆者は約3年間、英国のリーズ大学でpH応答性の両親媒性ジブロックコポリマーに関する研究に従事してきたが、その主たる研究目標は、刺激応答性物質を界面（固体表面）に自発吸着させることで、その界面にも刺激応答性を付与することにあった（Smart Surface Coatings）。

両親媒性のジブロックコポリマーを吸着物質として利用することには、いくつかの利点がある。その一つは、界面からの脱着速度が抑制される点である。すなわち、両親媒性物質が自発的に形成した分子吸着層については常に、溶媒（水）置換にとりまなう界面からの脱着性が問題として指摘されるが、吸着物質の分子量を大きくする（すなわち、吸着活性点を増やす）ことで界面には多点で吸着され、結果として、速度論的には脱着の進行をある程度抑制できるようになる。もう一つの利点は、合成の段階において、多彩なジブロックコポリマーを分子設計できる点にある。親水・疎水性の分子内バランスや全分子量は、

受付日：2009年6月9日 受理日：2009年7月3日
Interfacial Adsorption of Functionalised Amphiphilic Materials :
Adsorption Characteristics of pH-Responsive Diblock Copolymers at
Solid/Aqueous Solution Interfaces and Multilayer Formation
Kenichi SAKAI *,†

*東京理科大学理工学部工業化学科
千葉県野田市山崎2641 (〒278-8510)

†Corresponding Author, E-mail : k-sakai@rs.noda.tus.ac.jp

〔氏名〕 さかい けんいち
〔現職〕 東京理科大学理工学部工業化学科 助教
〔趣味〕 散歩, 旅行
〔経歴〕 2004年3月東京理科大学大学院理学研究科博士後期課程修了。2004年4月～2007年1月英国リーズ大学工学部博士研究員。2007年4月～現職。博士(理学)。

刺激応答性のみならず、吸着性と脱着性を支配する要素であり、これら条件を合成の段階で制御すれば、目的に適った両親媒性高分子を選択的に得ることができる。以下で紹介するpH応答性のジブロックコポリマーは、Atom-Transfer Radical Polymerization (ATRP) および Group-Transfer Polymerization (GTP) と呼ばれる精密重合法により得ている⁵⁾。

一連の研究でもにも使用したpH応答性ジブロックコポリマーの化学構造式を図-1aに示す (PDMA-PDEA)。このコポリマーは三級アミンをpH応答性の官能基として有しており、一方のブロックの窒素原子には二つのメチル基 (PDMA) が、もう一方のブロックの窒素原子には二つのエチル基 (PDEA) がそ

Fig. 1 Chemical structures of diblock copolymers employed in our studies : (a) cationic poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate)-block-poly(2-(diethylamino)ethyl methacrylate) (PDMA-PDEA) and (b) zwitterionic poly(2-(diethylamino)ethyl methacrylate)-block-poly(methacrylic acid) (PDEA-PMMA), where the subscripts shown in this figure refer to the mean degree of polymerization of each block.

Fig. 2 (a) Schematic representation of the pH-induced micellization of PDMA-PDEA diblock copolymers in aqueous solution. (b) Hydrodynamic diameter D_H (open triangles) and fluorescence intensity ratio of pyrene I_1/I_3 (closed circles) of PDMA₉₈-PDEA₂₅ as a function of pH. The copolymer concentrations were fixed at 500 ppm and the solutions contain 10 mmol dm⁻³ KNO₃¹²⁾. (Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry.)

れぞれ導入されている。酸性条件下では両ブロックの三級アミンがともにプロトン化され、分子 (ユニマー) 溶解する。一方、塩基性条件下ではPDEAブロックの三級アミンは脱プロトン化 (すなわち疎水化) されるために、PDEAブロックをコア、PDMAブロックをシェルとするコア-シェル型の高分子ミセルを形成する。すなわち、導入された三級アミンのpKaの違いにより、このコポリマーはpHの変化に応じて、ユニマーと高分子ミセルという二つの状態間を可逆的に行き来する (図-2a)⁹⁻¹¹⁾。

このような状態変化の例として、図-2bにPDMA-PDEAジブロックコポリマーの流体力学的直径 D_H およびピレン蛍光強度比 I_1/I_3 をpHの関数として示す¹²⁾。ここで、 I_1/I_3 はピレン周辺の微視的環境を示す指標であり、 I_1/I_3 が低くなるほど、ピレンは疎水的な環境におかれていることを意味する。本図から明らかのように、塩基性条件下になることで上記ジブロックコポリマーの D_H は大きくなり、また、 I_1/I_3 も低下している (すなわち、ピレンは疎水性の高い環境に取り込まれたことになる)。これらの結果は、水溶液のpHが高くなることで、ユニマー溶解していたコポリマーが会合し、高分子ミセルが形成されたことを示している。PDMA-PDEAジブロックコポリマーは空気／水溶液の界面に吸着し、その表面張力を下げることできるが、その低下能は同じ添加濃度で比較した場合、塩基性条件下でのほうが酸性条件下よりも著しく優れている⁹⁾。

3. 固体／水溶液界面への吸着特性

PDMA-PDEAジブロックコポリマーについて、それと反対電荷を有するシリカ表面への自発的な吸着特性を検討した。具体的には、コポリマーの添加濃度、使用するコポリマーのブロック重合度比、さらには水溶液のpHなどを関数に設定し、シリカ表面に対する吸着速度と平衡状態における吸着量 (吸着等温線) を検討した¹³⁾。本稿ではこれらのうち、コポリマーの吸着速度に与える添加濃度の影響について紹介する。

さまざまな濃度に設定したPDMA-PDEAジブロックコポリマーのシリカ表面に対する吸着量 (時間変化) を図-3に示す。なお、水溶液のpHは9に固定してある。ここでいう吸着量は、水

Fig. 3 Adsorption kinetics of PDMA₉₆-PDEA₂₆ on silica monitored with QCM-D. The solution pH was set to 9 in the presence of 10 mmol dm⁻³ KNO₃. The copolymer solutions were injected at 5 min¹³⁾. (Reproduced by permission of the American Chemical Society.)

Fig. 4 Schematic representation of the adsorption of PDMA-PDEA on silica¹³⁾. (Reproduced by permission of the American Chemical Society.)

晶振動子マイクロバランス法 (QCM-D)^{14,15)} で測定したものであり、コポリマーそのものの吸着量に加えて、それと結合している溶媒 (水) 分子の量も同時に測定されていることに注意されたい。また、吸着層が何らかの形態変化を起こすと、それと結合している水分子の量も結果として変化することから、QCM-Dで測定される吸着量は吸着層の形態変化から著しい影響を受ける。図-3から明らかなように、PDMA-PDEA ジブロックコポリマーの動的な吸着量は、その添加濃度に大きく依存している。ここで使用したジブロックコポリマーの臨界ミセル濃度 (cmc) が20 ppm付近にあることから、ここでは①cmc以下、②cmc付近、および③cmcよりもはるかに高い場合の三つの濃度領域に分けて議論する。

まず、cmc以下の領域においては (10 ppm)、QCM-Dで測定された吸着量は短時間 (30分以内) で平衡状態に達した。この濃度領域においては、コポリマーはユニマーとしてのみ水溶液中に存在しており、ユニマーがシリカの表面に直接吸着すると考えるのが妥当である。吸着の推進力は、コポリマーとシリカ表面との間に作用する静電的な引力、およびコポリマーの水に対する低い親和性 (溶解性) であると考えられる。

添加濃度がcmcに達すると (20 ppm, 35 ppm)、QCM-Dによる動的な吸着量はS字型に増加していく。すなわち、吸着量は100分経過程度でいったん、プラトー領域に達した後、再び増加に転じ、最終的な平衡吸着量まで達するには600分程度の長い時間を要する。この結果の解釈として、二つの可能性がある。そのうちの一つは、吸着の初期段階においてユニマーがまず吸着し (cmc以下と同様)、その後、水溶液中に存在する高

Fig. 5 Soft-contact 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ AFM images of PDMA₉₃-PDEA₂₅ copolymer micelles adsorbed on (a) silica¹⁶⁾ and (b) mica¹²⁾. The copolymer concentrations were fixed at 500 ppm and the solutions contain 10 mmol dm⁻³ KNO₃ at pH 9. (Reproduced by permissions of the Royal Society of Chemistry and the American Chemical Society.)

分子ミセルによって吸着していたユニマーが置換されるというものである。もう一つの可能性は、初期段階におけるユニマー吸着に引き続き、さらにユニマーが付加的に吸着していき、表面ミセル化が起こるというものである。

さらに添加濃度が増加し、cmcよりもはるかに高濃度に達すると (50 ppm以上)、QCM-Dによる吸着量は、添加初期において急激に増加し、その後も断続的に増加し続ける。この濃度領域においては、高分子ミセルの数が増加し、ユニマーとの競争にうちかって、ミセルの直接吸着が起こるものと考えられる。その後の断続的な吸着量の増加は、吸着ミセルの形態変化 (膨潤) と吸着位置の再配列 (シリカ表面の負電荷を有効に被覆し、かつ、吸着ミセル間の静電反発を抑制するように、吸着ミセルはシリカ表面で再配列される)、さらには吸着ミセルへのユニマーの吸着など、いくつかの複雑な機構が共同的に進行しているためである。これまで紹介してきた動的な吸着状態の変化を、図-4に模式図として示しておく。

PDMA-PDEA ジブロックコポリマーが形成する吸着会合体のAFM画像 (ソフトコンタクト法) を図-5に示す。図-5a¹⁶⁾ は基板としてシリカを、図-5b¹²⁾ は基板として雲母を用いた場合である。ここで、その添加濃度はcmcよりも十分に高く設定しており (500 ppm)、水溶液のpHはQCM-Dの測定と同様、9に固定してある。この実験条件下ではいずれの表面に対しても、その分子吸着層は球形のミセル状になることが明らかとなった。動的な吸着挙動に関して述べたように、cmcよりも十分に高い濃度領域では、水溶液中の高分子ミセルが表面に直接吸着する。その後、シェル層を形成しているPDMAブロックが固体表面の負電荷を遮蔽するように 'リラックス' し、その裾野を広げるために、観察されたミセル状吸着会合体の二次元的なサイズは溶液ミセルの直径 (D_H) よりも大きくなる^{12,16)}。

一方で、雲母とシリカはともに水中で負の電荷を帯びているにもかかわらず、観察されたミセル状会合体の吸着密度と配列性に有意な違いが見られた。すなわち、雲母上ではミセル状会合体がきわめて密に存在し、ヘキサゴナルとも認められるほど秩序正しく配列している¹²⁾ のに対し、シリカ上では吸着密度はそれほど高くならず、またその配列性は無秩序であった¹⁶⁾。

雲母上での規則正しい配列状態は、高分子ミセルがランダムに吸着しただけでは形成され得ず、吸着したミセルが表面で再配列されなければならない。すなわち、シリカと雲母で生じた吸着モルフォロジーの差異は、シリカ上では吸着ミセルの再配列が制限されていることを示唆する。この理由として、①シリカの表面は雲母ほど平滑ではないこと、②表面シラノール基とPDMAブロックとの特異的な相互作用、ならびに③シリカ表面に存在するゲル層の影響を提案した¹⁶⁾。

以上、両親媒性ジブロックコポリマーの固体／水溶液界面における吸着挙動を解説してきた。添加濃度に応じて、ユニマー吸着とミセル吸着の二つの初期吸着過程が存在し、かつ、時間経過とともに、溶液ミセルによる吸着層の置換や表面ミセル化、さらには吸着ミセルの膨潤や再配列など、いくつかの機構で吸着層の形成が進行していることを明らかにした。

4. 形成された分子吸着層のpH応答性

PDMA-PDEA ジブロックコポリマーを固体（雲母^{12,17,18)}あるいはシリカ¹⁹⁾）表面に吸着させた状態でのpH応答挙動を評価した。上記ジブロックコポリマーは塩基性（pH 9）の条件下、そのcmcよりも十分に高い濃度（500 ppm）で固体表面に吸着させた。その後、pHを調整した電解質水溶液（コポリマーは加えていない）でバルク水溶液を順次置換していくことで、吸着層のpH応答性を評価している。一例として、図-6に雲母表面に吸着させたPDMA-PDEA ジブロックコポリマーのソフトコン

Fig. 6 Soft-contact AFM images of PDMA₉₃-PDEA₂₅ copolymer micelles on mica, adsorbed at 500 ppm in the presence of 10 mmol dm⁻³ KNO₃ at pH 9. The images were recorded (a, b) after the fluid cell was flushed with pH 9 electrolyte solution, (c) after flushing with pH 4 electrolyte solution and (d) after flushing with pH 9 electrolyte solution again. Insets show the respective Fast Fourier Transforms¹²⁾. (Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry.)

タクト法による AFM 画像（pH 9→4→9）を示す¹²⁾。塩基性条件下で形成された球状の吸着会合体はみかけ上、そのpHを4に変化させることで消失した。興味深いことに、バルク水溶液のpHを9に戻すことで、球状の吸着会合体が再び観察された。すなわち、雲母を基板として用いた場合、吸着層の構造変化はpHの変化に対して可逆的である。一方、シリカを基板として用いた場合には、吸着層の構造変化は不可逆的であった¹⁹⁾。

塩基性条件下で雲母あるいはシリカの表面に形成された球状のミセル状会合体は、バルク水溶液が酸性になることでミセルコア（PDEAブロック）部のプロトン化が進む。その結果、鎖間に静電的な反発力が発生し、ブラシ状に伸びた分子吸着層に構造変化する。ここでバルク水溶液が塩基性に戻されると、再びPDEAブロックは脱プロトン化されるがゆえに、基本的にはもとの球状会合体が復元されるはずである。雲母上においては、このような可逆的な構造変化を確認できた^{12,17,18)}が、シリカ上では予想に反し、不可逆的な構造変化となった¹⁹⁾。このような不可逆性を考察する目的で、以下に示す定量的な実験を行った。

シリカ上に形成されたPDMA-PDEA ジブロックコポリマーの吸着量を pH のサイクル変化（9→4→9以下同様）に対して測定した（図-7）¹⁹⁾。ここで、吸着量の測定にはQCM-Dと光学反射法（OR）^{20,21)}を併用している。前述のとおり、QCM-Dはコポリマーそのものの吸着量に加えて、それと結合している水分子の量も同時に測定している。一方、ORによる吸着量はコポリマーそのものの吸着量とみなすことができる。すなわち、両者で求めた吸着量の差は、コポリマーに結合している水分子の量（水和量）に対応する。図-7から明らかなように、弱く吸着していたコポリマーがシリカ表面からいったん脱着してしまえば、その後、ORで求めた吸着量はほぼ一定になっている。一方、QCM-Dで求めた吸着量は、ORによる吸着量がほぼ一定の

Fig. 7 pH cycling of the PDMA₉₃-PDEA₂₅ (or equivalent PDMA₉₆-PDEA₂₆) copolymer films adsorbed on silica at 500 ppm in the presence of 10 mmol dm⁻³ KNO₃ at pH 9, measured with QCM-D (closed circles) and OR (open circles). The mass values in region I were measured in the copolymer solution prior to pH cycling. The values were then monitored during pH cycling, in which the supernatant was replaced by fresh electrolyte solutions at either pH 4 or pH 9 (region II). Also shown here are contact angle data recorded using an analogous experimental protocol (open triangles)¹⁹⁾. (Reproduced by permission of the American Chemical Society.)

領域でも、pHの変化に応じて増加（pH 9→4）と減少（pH 4→9）を可逆的に繰り返している。この結果は、たとえばバルク水溶液が酸性に変化することで、コポリマーのプロトン化にともなう親水化（水和量の増加）が起こっていることを示唆しており、吸着層がブラシ状に構造変化するというAFMの結果を支持するものである。吸着層の親水・疎水性の変化については、接触角（図-7）およびゼータ電位のpH応答性からも証明されている¹⁹⁾。以上の結果より、シリカ表面における構造変化の不可逆性は、吸着していたコポリマーの脱着によって引き起こされているものと考えられる。

筆者らは、コポリマーの初期添加濃度²²⁾、ブロック重合度比（鎖長）²²⁾、さらにはPDMAブロックをターゲットとした部分四級化度²³⁾などの要素が吸着層のpH応答性に及ぼす効果についても検討した。その結果、PDMA-PDEA ジブロックコポリマー吸着層のpH応答性は、コポリマー自体の化学構造のみならず、固体表面に形成される吸着層の構造（モルフォロジー）に強く影響を受けることが示された。

5. pH応答性ジブロックコポリマーによる多層膜の形成

PDMA-PDEA ジブロックコポリマーは塩基性の条件下で、正に帯電した高分子ミセルを形成する。そこで、同条件下で負に帯電する高分子ミセルと交互に積層していくことで、ミセル状吸着層の多層化を実現した²⁴⁻²⁶⁾。交互積層（LbL）膜の作製については、直鎖状高分子電解質を手始めに²⁷⁾、タンパク質、DNA、 dendrimerあるいは金属ナノ粒子など、多彩な研究成果が報告されている²⁸⁾。高分子ミセルでLbL膜の作製を試みた報告例もいくつかあるが²⁹⁻³¹⁾、筆者らの取り組みは、①平滑基板と球状粒子の双方に、機能性をもたせたLbL膜を作製している点、②ディップコーティングによる洗浄・乾燥過程を経ずに全工程を水溶液中で、しかもジブロックコポリマーの自発的な吸着（自己組織化）現象に基づき実現している点、および③その吸着機構を「その場」で評価できている点において独自性がある。

LbL膜の作製には、PDMAブロックを部分的に四級化したPDMA-PDEA ジブロックコポリマーと両性のPDEA-PMMA ジブロックコポリマー（図-1b）を使用した。後者のコポリマーは、塩基性の水溶液中でPDEAブロックを疎水的なコア、PMMAブロックを親水的なシェルとするコア-シェル型の陰イオン性高分子ミセルを形成する³²⁾。平滑なシリカ基板上に高分子ミセルを積層吸着させた際の ζ 電位およびORシグナルの強度変化（積層膜の累積吸着量に相当）を図-8に示す²⁶⁾。ここで、奇数番号の層としては陽イオン性のPDMA-PDEAを、偶数番号の層としては陰イオン性のPDEA-PMMAを添加している。吸着層数の増加につれて、ORシグナルの強度変化量が増加していくと同時に、 ζ 電位が正と負の値を可逆的に反転していることから、二種のジブロックコポリマーミセルが静電的な自発吸着によってLbL膜を形成していることが示唆された。ORシグナルの強度変化量が直線的に増加せず、指数関数的とも見えるのは、①吸着層の膨潤により高分子鎖が膜の内部および表面で拡散し、二種のコポリマー間で錯状会合が形成される；拡散可能な高分子鎖が膜厚に比例するのであれば、結果として、指数関数的

Fig. 8 ζ potential (circles) and cumulative change in the OR output signal (triangles) of the adsorbed copolymer films on planar silica as a function of the layer number. The first, third and fifth layers are comprised of cationic 50qPDMA₉₃-PDEA₂₅ diblock copolymer micelles, whereas the second, fourth and sixth layers are comprised of anionic PDEA₅₉-PMAA₅₀ diblock copolymer micelles²⁶⁾. (Reproduced by permission of the American Chemical Society.)

Fig. 9 Soft-contact $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ AFM images of micelle multilayers on silica. The first, third and fifth layers are comprised of cationic 50qPDMA₉₃-PDEA₂₅ diblock copolymer micelles, whereas the second, fourth and sixth layers are comprised of anionic PDEA₅₉-PMAA₅₀ diblock copolymer micelles²⁶⁾. (Reproduced by permission of the American Chemical Society.)

に吸着量は増加することになる、あるいは単純に、②積層数の増加につれて、界面の凹凸度が増加（すなわち、有効表面積が増加）するためと考察した²⁶⁾。

同様に作製したジブロックコポリマー多層膜のAFM画像（ソフトコンタクト法）を図-9に示す²⁶⁾。本図から、たとえ吸着層が積層された場合でも、ミセル状の吸着会合体はその形状を維持していることが明らかとなった。また、PDMA-PDEAとPDEA-PMMAの両ジブロックコポリマーミセルを球状のシリカ微粒子上に交互吸着させることで、その多層化も実現している²⁴⁾。以上のようなミセル状吸着層の多層化は、吸着ミセル内部に可溶化される有機難水溶性物質の大幅な増量を見込める²⁴⁾

ばかりではなく、各層への多彩な物質の取り込みやpHの変化に応じた放出制御³³⁾など、将来的な発展が期待される。

6. In situ状態とEx situ状態におけるAFM画像の比較

前章までの取り組みと若干異なった方向性の検討となるが、ジブロックコポリマーが形成する分子吸着層のモルフォロジーについて、そのin situ状態とex situ状態の比較を行った³²⁾。界面活性剤や高分子の吸着モルフォロジーをAFMで画像化しようとする場合、基板を水溶液から取り出した後に乾燥させ、空气中でAFM（タッピングモード）観察をなされることが多い。これはタッピングモードによる観察のほうが溶液中でのソフトコンタクト法よりも技術的に容易であること、あるいは、基板の乾燥過程における吸脱着挙動にそもそも関心が払われていないためであると考えられる。筆者らは、両親媒性物質の吸着現象を詳細に検討してきた経緯から、in situ状態とex situ状態の比較を行うことで、ex situ観察の問題点を指摘した。

ここで使用したジブロックコポリマーは、両性のPDEA-PMMA（図-1b）である。前章でも述べたように、このコポリマーは塩基性の条件下でPDEAブロックを疎水的なコア、PMMAブロックをシェルとするコア-シェル型の陰イオン性高分子ミセルを形成する一方、酸性条件下ではPMMAブロックをコア、PDEAブロックをシェルとする陽イオン性の高分子ミセルを形成する³²⁾。このジブロックコポリマーについて、シリカ表面への吸着挙動をin situ状態で検討したところ、塩基性（pH 9）条件下ではPDEAブロックをシリカ表面に吸着させ（アンカー）、陰イオン性のPMMAブロックは水溶液中に伸びたブラシ層を形成する一方、酸性（pH 4）条件下では両ブロックともにシリカの表面に吸着し、全体としてきわめて平滑な吸着層となることが明らかとなった³²⁾。ここで着目すべきは、いずれのpHにおいても、水溶液中に存在する高分子ミセルの形状およびサイズを反映した吸着会合体は、シリカの表面には存在していないことである。

一方、ジブロックコポリマーが吸着したシリカ基板を水溶液中から取り出し、乾燥後、その吸着層のモルフォロジーをAFM（タッピングモード）で観察したところ、in situ状態とはまったく異なる画像が得られた。それぞれの実験条件下（pH 4とpH 9）で得られたin situ AFM（ソフトコンタクト法）画像とex situ AFM（タッピングモード）画像を図-10に示す³²⁾。空气中で観察したAFM画像には、いずれのpHにおいても球状のミセル状会合体が存在している。これら会合体のサイズは、それぞれのpH条件下で水溶液中に存在する高分子ミセルのサイズ（ D_H ）とよく一致している。水溶液中からシリカ基板を引き上げる際、空気／水溶液界面の近傍に存在する高分子ミセルが基板に押し付けられるように付着した結果、ex situ状態ではミセル状会合体が観察されたものと考えられる。なお、Stammら³⁴⁾も両性ジブロックコポリマーミセルのシリカ表面に対する吸着特性を検討しており、ex situ AFM観察により、同様なミセル状会合体の存在を明らかとしている。

以上のように、in situ状態とex situ状態では、観察される吸着層のモルフォロジーは有意に異なることが明らかとなった。すなわち、基板の引き上げと乾燥を経るex situ測定から、in

Fig. 10 In situ and ex situ $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ AFM images of PDEA₅₉-PMMA₅₀ on silica, measured at either pH 4 or pH 9. The copolymer concentration was fixed at 500 ppm in the presence of $10\ \text{mmol dm}^{-3}$ KNO₃³²⁾. (Reproduced by permission of Elsevier.)

situ状態での吸着現象を議論することは危険であり、格段の注意が必要となる。

7. おわりに

pH応答性ジブロックコポリマーの固体／水溶液界面に対する吸着挙動、形成された分子吸着層のpH応答性、さらにはLbL法に基づく高分子ミセルの多層化などについて概説してきた。pHに限らず、外部からの刺激に応答し得る界面を構築することは、近年、たいへん話題性に富んだ研究対象となっている。そのような研究の推進に対し、本稿が一助となれば幸甚である。

謝 辞

本研究を進めるにあたりご指導いただいたSimon Biggs教授、Steven Armes教授およびErica Wanless准教授にお礼申し上げます。また、物性測定および論文作成にあたり協力いただいたGrant Webber, Emelyn Smith, Timothy Addison, Christophe Schatz, Murray Bakerの各氏、ならびにコポリマーサンプルを合成、提供いただいたVural Bütün, Maria Vamvakaki, Cong-Duan Vo, Andreas Schmidの各氏に深謝いたします。

文 献

- 1) 江角邦男：色材，**70**，675 (1997)。
- 2) S. Manne, J. P. Cleveland, H. E. Gaub, G. D. Stucky, P. K. Hansma：Langmuir，**10**，4409 (1994)。
- 3) 酒井健一，江角邦男：色材，**75**，24 (2002)。
- 4) 酒井健一，佐田山彩紀，吉村倫一，江角邦男：色材，**76**，495 (2003)。
- 5) S. Liu, S. P. Armes：Curr. Opin. Colloid Interface Sci.，**6**，249 (2001)。
- 6) B. S. Sumerlin, A. B. Lowe, D. B. Thomas, C. L. McCormick：Macromolecules，**36**，5982 (2003)。
- 7) S. Aoshima, S. Sugihara, M. Shibayama, S. Kanaoka：Macromol. Symp.，**215**，151 (2004)。
- 8) J. Eastoe, A. Vesperinas：Soft Matter，**1**，338 (2005)。
- 9) V. Bütün, N. C. Billingham, S. P. Armes：Chem. Commun.，

- 671 (1997).
- 10) A. S. Lee, A. P. Gast, V. Bütün, S. P. Armes : *Macromolecules*, **32**, 4302 (1999).
 - 11) V. Bütün, S. P. Armes, N. C. Billingham : *Polymer*, **42**, 5993 (2001).
 - 12) G. B. Webber, E. J. Wanless, S. P. Armes, S. Biggs : *Faraday Discuss.*, **128**, 193 (2005).
 - 13) K. Sakai, E. G. Smith, G. B. Webber, C. Schatz, E. J. Wanless, V. Bütün, S. P. Armes, S. Biggs : *J. Phys. Chem. B*, **110**, 14744 (2006).
 - 14) M. Rodahl, F. Höök, A. Krozer, P. Brzezinski, B. Kasemo : *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 3924 (1995).
 - 15) M. Rodahl, B. Kasemo : *Rev. Sci. Instrum.*, **67**, 3238 (1996).
 - 16) K. Sakai, E. G. Smith, G. B. Webber, C. Schatz, E. J. Wanless, V. Bütün, S. P. Armes, S. Biggs : *Langmuir*, **22**, 5328 (2006).
 - 17) G. B. Webber, E. J. Wanless, V. Bütün, S. P. Armes, S. Biggs : *Nano Lett.*, **2**, 1307 (2002).
 - 18) G. B. Webber, E. J. Wanless, S. P. Armes, Y. Tang, Y. Li, S. Biggs : *Adv. Mater.*, **16**, 1794 (2004).
 - 19) K. Sakai, E. G. Smith, G. B. Webber, M. Baker, E. J. Wanless, V. Bütün, S. P. Armes, S. Biggs : *Langmuir*, **22**, 8435 (2006).
 - 20) J. C. Dijt, M. A. Cohen-Stuart, G. J. Fleer : *Adv. Colloid Interface Sci.*, **50**, 79 (1994).
 - 21) R. Atkin, V. S. J. Craig, S. Biggs : *Langmuir*, **16**, 9374 (2000).
 - 22) K. Sakai, E. G. Smith, G. B. Webber, E. J. Wanless, V. Bütün, S. P. Armes, S. Biggs : *J. Colloid Interface Sci.*, **303**, 372 (2006).
 - 23) K. Sakai, E. G. Smith, G. B. Webber, M. Baker, E. J. Wanless, V. Bütün, S. P. Armes, S. Biggs : *J. Colloid Interface Sci.*, **314**, 381 (2007).
 - 24) S. Biggs, K. Sakai, T. Addison, A. Schmid, S. P. Armes, M. Vamvakaki, V. Bütün, G. Webber : *Adv. Mater.*, **19**, 247 (2007).
 - 25) E. G. Smith, G. B. Webber, K. Sakai, S. Biggs, S. P. Armes, E. J. Wanless : *J. Phys. Chem. B*, **111**, 5536 (2007).
 - 26) K. Sakai, G. B. Webber, C. -D. Vo, E. J. Wanless, M. Vamvakaki, V. Bütün, S. P. Armes, S. Biggs : *Langmuir*, **24**, 116 (2008).
 - 27) G. Decher : *Science (Washington, DC, U.S.)*, **277**, 1232 (1997).
 - 28) G. Decher, J. B. Schlenoff (Eds.) : *Multilayer Thin Films (Sequential Assembly of Nanocomposite Materials)*, John Wiley & Sons, Inc. (2003).
 - 29) N. Ma, H. Zhang, B. Song, Z. Wang, X. Zhang : *Chem. Mater.*, **17**, 5065 (2005).
 - 30) B. Qi, X. Tong, Y. Zhao : *Macromolecules*, **39**, 5714 (2006).
 - 31) J. Cho, J. Hong, K. Char, F. Caruso : *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 9935 (2006).
 - 32) K. Sakai, M. Vamvakaki, E. G. Smith, E. J. Wanless, S. P. Armes, S. Biggs : *J. Colloid Interface Sci.*, **317**, 383 (2008).
 - 33) T. Addison, O. J. Cayre, S. Biggs, S. P. Armes, D. York : *Langmuir*, **24**, 13328 (2008).
 - 34) H. Walter, P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmass, C. Lorenz-Haas, C. Harrats, R. Jérôme, M. Stamm : *Langmuir*, **15**, 6984 (1999).

Interfacial Adsorption of Functionalised Amphiphilic Materials : Adsorption Characteristics of pH-Responsive Diblock Copolymers at Solid/Aqueous Solution Interfaces and Multilayer Formation

Kenichi SAKAI ^{*,†}

^{*} Tokyo University of Science, Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology
2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510, Japan

[†] Corresponding Author, E-mail : k-sakai@rs.noda.tus.ac.jp

(Received June 9, 2009 ; Accepted July 3, 2009)

Abstract

This review focuses on pH-responsive diblock copolymers as stimulus responsive amphiphilic materials : (i) adsorption characteristics of pH-responsive diblock copolymers at the mica/aqueous solution and silica/aqueous solution interfaces ; (ii) pH-responsive behavior of the copolymer films adsorbed at the solid/aqueous solution interfaces and (iii) development of micellar multilayers based on the Layer-by-Layer deposition.