

共連続構造を有するマイクロエマルションからの
インテリジェントナノ構造体の構築
(研究課題番号 17510099)

平成 17 年度～18 年度科学研究費補助金
基盤研究(C)研究成果報告書

平成 18 年 3 月

研究代表者 國武 雅司
熊本大学 大学院自然科学研究科教授

1. はしがき

中間相マイクロエマルジョン (MPME) は、水と油と界面活性剤が形成する熱力学的に安定なマイクロエマルジョン溶液の一種である。この溶液では、水と油がどちらも液滴にならず、両相が連続的につながった興味深い両連続相構造を取っている。MPME溶液を新しい反応場として、重合とゲル化による有機ナノ構造材料を開発する。本研究では、ナノ連続多孔構造材料・ナノコンポジット複合有機材料の創成のために、以下のテーマに取り組んできた。

(1) スチレンなどのモノマーを有機相として用いたMPMEでの重合系の解明

スチレンなどのモノマーを有機相として用いたMPMEでの重合を行い、その重合条件とナノ構造の関わりを明らかにすることを試みた。

親水性と親油性のバランスがよく熱力学的平衡状態にあるMPME溶液は、溶液組成や温度などの条件により、連続的かつ可逆的に、また再現性良く溶液中での液相構造を連続的に変化調整することができる。しかし逆に言えば、重合などの過程を通して簡単にその構造が変化するため、厳密には溶液相の構造からはずれた構造が現れることが明らかになった。多様な構造の中には、板状の構造など、液晶相由来と考えられる興味深い構造も現れた。重合の進行に伴い、平衡条件が変化し、本来存在しなかった液晶相が生じてきている。様々な重合条件下で検討することで、重合速度と高分子の成長に伴うMPME溶液中のHLBバランスの変動という観点から、ナノ構造の制御の可能性が明らかになった。

(2) ナノ連続多孔構造を持つ水系ゲル・有機溶媒ゲルの作成

物理ゲル化剤を用いて、ミクロ水相もしくはミクロ有機相をゲル化することで、連続多孔構造を持つゲルを作成する検討を行った。ゲル化は通常のコホモ重合に比べ、比較的早く進行するため、MPME本来の構造に近い連続多孔構造を有していると考えられる。MPMEの熱力学的平衡構造を制御することで、連続多孔サイズをナノスケールで制御することが期待される。内部に連続的多孔を持つゲル

は、外部溶液との接触が容易であるため、分子認識やメカノケミカル・アクチュエーターなどへの応用において非常に早い応答性が期待されている。ナノ混合したゲル中での電気化学測定を行い、マイクロエマルジョン溶液だけでなく、MPMEの界面特性（表面に応じて、その構造が変化する）を利用した傾斜構造性が現れていることが明らかになった。

（3）水系ゲルと有機溶媒ゲルのナノ融合インテリジェントハイブリッドゲルの創成

MPME中のミクロ水相とミクロ有機相を同時にゲル化することで、水系ゲル繊維と有機溶媒ゲル繊維がナノスケールで絡み合った全く新しいナノ融合ハイブリッドゲルが作成可能であることを見出した。さらに両連続構造をゾルーゲル可逆転移を用いることで、このハイブリッドゲルは、形状だけでなく、接地してる表面の特性（親水性・親油性など）をコピーすることの出来るインテリジェントハイブリッドゲルとなりえるのではないかと期待される。

ミセルや液晶などの構造を利用したナノ有機構造の構築に関する研究は数多く報告されているが、MPMEに注目した材料研究は少ない。高度に親水性と親油性のバランスが取れた動的平衡系であるMPMEをミクロ反応場とし、高分子成長と溶液相構造の変化に着目して、ナノ構造構築の基礎的な指針を探ることを目指す本研究は学術的にも重要な研究である。本研究で生み出されたナノハイブリッド構造を有するインテリジェントゲルは、センサー、電気化学キャパシター、選択透過膜、細胞培養基材など様々な最先端技術への応用の可能性を秘めていると考えられる。

2. 研究組織

研究代表者：國武 雅司(熊本大学 大学院自然科学研究科 教授)

3. 交付決定額(配分額)

(金額単位：千円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 17 年度	2,200,000	0	2,200,000
平成 18 年度	1,400,000	0	1,400,000
総 計	3,600,000	0	3,600,000

4. 研究発表

(1) 学会誌等

- 1) Shintaro Kawano, Sayaka Nishi, Masayo Sakata, and Masashi Kunitake, Preparation of Nearly Monodispersed Polystyrene Particles Formed by Polymerization in a Surfactant-free Emulsion with Silica Particles. Chemistry Letters, Vol.36, No.6, pp. 2-3 (2007).
- 2) M. Kunitake, A. Ohira
Visualization of Cyclodextrins in Supramolecular Structures by Scanning Probe Microscopy
Handbook of Cyclodextrins and Their Complexes, Ed. by H. Dodziuk, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 319-322 (2006).
- 3) Masashi Kunitake, Shinpei Murasaki, Shinya Yoshitake, Akihiro Ohira, Isao Taniguchi, Masayo Sakata and T. Nishimi
“Alternative or Simultaneous Electrochemical Access with Micro Water / Oil Phases in a Middle Phase Microemulsion based on the Hydrophilic/Lipophilic Balance on Electrode Surfaces”
Chemistry Letters, 34(10), 1338-1389 (2005).
- 4) Masayo Sakata, Minoru Nakayama, Masashi Kunitake, Chuichi Hirayama,
“Chromatographic removal of endotoxin from cellular products with poly(epsilon-lysine)-immobilized cellulose beads”.Proceeding of 29th High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques, p. 534, Stockholm, Sweden (2005).
- 5) Minoru Nakayama, Masayo Sakata, Kazuhiro Yanagi, Masashi Kunitake, Masami Todokoro, Chuichi Hirayama, “Chromatographic separation of DNA from cellular products with polycation-immobilized cellulose beads”
Proceeding of The 8th SPSJ International Polymer Conference, p. 399 (2005).
- 6) Masayo Sakata, Mitsuru Sasaki, Minoru Nakayama, Takafumi Shimamura, Yoshihisa Yamaguchi, Masashi Kunitake, Chuichi Hirayama,
“Endotoxin removal techniques using a column packing with polycation-immobilized cellulose beads” Proceeding of The 8th SPSJ International Polymer Conference, p. 400 (2005).

(2) 国際会議発表等

1) Masashi Kunitake

Coronene-iodine coadsorbed adlayers of Au(111) surfaces promoted by electrochemical potential control

Meeting abstract of 210th Meeting of the Electrochemical Society XXI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica Cosponsored by the Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, No.1947, Cancun, Mexico (2006.11.1).

2) Masayo Sakata, Minoru Nakayama, Masami Todokoro, Masashi Kunitake,

Removal of endotoxin from bio-product using columns packed with poly(epsilon-lysine)-immobilized cellulose beads

Abstract of 30th International Symposium & Exhibit on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques, p.118 (P-295-M), San Francisco, USA (2006.6.19).

(3) 国内の学会発表等

1. 電気化学を利用したナノ界面構造制御 一分子から粒子まで

第26回日本化学会九州支部シンポジウム, ナノサイエンス・テクノロジーと燃料電池講演予稿集 p. 1-4 (2006.4.21), 日本化学会九州支部主催, 熊本大学

2. 単分散ポリスチレン粒子の吸着・配列制御における電位依存性

江渡通・富本絵美・平山忠一・坂田真砂代・國武雅司

第54回高分子学会年次大会、Polymer Preprints, Japan Vol. 54, No. 1 (2005) p. 950

3. 中間相マイクロエマルジョンをテンプレートした新しいインテリジェントゲル

小田 真也・村崎 晋平・竹内 正彦・平山 忠一・坂田 真砂代・國武 雅司

第54回高分子学会年次大会、Polymer Preprints, Japan Vol. 54, No. 1 (2005) p. 1524

4. 「単分散粒子の電位による配列制御」

江渡通、國武雅司、富本絵美、山口淑久、坂田眞砂代、平山忠一
電気化学会第72回大会, 要旨集, Vol. 72 (2005. 4. 2) p325

5. 単分散マイクロスフェアの電気化学的配列制御

江渡通、川野眞太郎、坂田眞砂代、國武雅司

第54回高分子討論会 Polymer Preprints, Japan Vol. 54, No. 2 (2005. 09. 21)
p3838~3839高分子学会

6. シリカ粒子によって可溶化されたスチレン系エマルジョンからの単分散ポリ
スチレン粒子作製

(熊本大・工) 川野眞太郎, 西清香, 坂田眞砂代, 國武雅司

第59回コロイドおよび界面化学討論会, 口頭発表, Meeting on Colloid and
Surface Chemistry preprints, Japan, Vol. 59, 3B04, p. 73 (2006. 9. 15),

7. 中間相マイクロエマルジョンをテンプレートとしたゲル

國武雅司, 石橋由香利, 小手川貴亮, 萩原佳明, 小林大介, 坂田眞砂代

第55回高分子討論会, Polymer Preprints, Japan, Vol. 55, No. 2,
p. 4262-4263 (2006. 9. 20)