



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Molecular structures of soft matter interfaces studied by sum frequency generation (SFG) vibrational spectroscopy [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	葛, 愛民
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第11361号
Issue Date	2014-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55568
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Aimin_Ge_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

環境物質科学専攻：博士（環境科学）

氏 名 葛 愛民

審査委員	主査	准教授	叶 深
	副査	教 授	大澤雅俊
	副査	教 授	中村貴義
	副査	教 授	八木一三
	副査	准教授	中林孝和

学 位 論 文 題 名

Molecular structures of soft matter interfaces studied by
sum frequency generation (SFG) vibrational spectroscopy
(和周波発生(SFG)振動分光法によるソフトマター界面の分子構造に関する研究)

ソフトマターは高分子や液晶，コロイド，生体分子のような大きな分子集合体であり，機能性物質として広く応用されている．ソフトマターは，三次元の結晶秩序構造がないとされているが，その表面や界面の構造については，計測手法の欠如で殆どまだ不明である．一方，生体適合性材料として用いられる場合，生体と直接に接する材料表面の構造はその機能性発現に重要な影響を及ぼすことがあり，界面や表面の分子構造を解明することは不可欠である．二次非線形分光法である和周波発生(SFG)振動分光法はその高い界面選択性と単分子以下の高感度として知られ，ソフトマターの界面分子構造の評価手法として期待されている．しかしながら，多くの機能性ソフトマターが開発されている現在，その界面構造が評価されているのは，まだほんの一部である．申請者は，SFG振動分光法を中心として種々の表面科学的なアプローチを活用し，生体適合性が優れている高分子や表面活性剤などの薄膜界面構造について分子レベルで解析し，材料の機能性発現の機構理解と制御を試みた．これらの研究は今後の新規材料開発に役に立つものと期待される．

ポリロタキサンは主にシクロデキストリン(CD)の環状ゲスト分子と直鎖のポリエチレングリコール(PEG)のホスト分子からなる超分子であり，機能性ソフトマテリアルとして用いられている．最近，ポリロタキサン分子両側に側鎖をつけ，CD環にメトキシ(-OCH₃)基を導入することで，血小板の付着状態を著しく改善することが見出された．申請者はこれらのポリロタキサン超分子を固体基板表面に薄膜として作成し，その表面分子構造についてSFG振動分光法や原子間力顕微鏡(AFM)により詳細に調べた．その結果，空気中では，これらの高分子表面は側鎖のカルボニル基と残留水分子との水素結合が観測されたものの，超分子の構造によって

界面構造の大きな相違が観測されなかった。一方、これらのポリロタキサン超分子の薄膜を水にいれると、バルク構造は殆ど変化せず一定であるが、膜表面の分子構造は大きな変化が見られた。特にOCH₃基で終端化された CD環の場合のみ、膜表面にあるポリロタキサンのPEG主鎖が再構成され、OCH₃基が疎水側鎖と作用し、界面集合体が形成されたことが示唆された。これに伴い、ポリロタキサン薄膜の表面形状も大きく変化したことが、AFM測定から分かった。さらに血小板付着に重要な役割を果たすとされるタンパク質分子のフィブリノーゲンの吸着構造について調べた結果、この膜表面のみ、特異的な吸着構造が観測されたので、これによって血小板の付着が阻害される可能性があるかと推論した。

このほか、申請者は細胞接着などにも用いられる高分子電解質(PE)についても調べた。layer-by-layer (LbL) 法でカチオン性の高分子PDDAとアニオン性の高分子PSSを多層膜として固体基板上に一層ずつ累積した上、その界面構造の変化について分子レベルで追跡した。PE溶液の支持塩濃度が十分に高い場合、作成直後の膜界面は最後に累積されたPE分子によるものである。PE膜のバルクと異なり、PE膜界面に一定な秩序性を持つことが分かった。一方、放置時間とともに、この界面構造が徐々に変化し、PDDAとPSSの混合物の界面と近いSFGスペクトルが得られるようになった。このことから、PE分子は膜内に常に動いて拡散しており、最終的に平衡構造に達することが、分子構造の観点で初めて観測された。また、この拡散過程はPE溶液の支持塩濃度に依存するも分かった。今後、実用材料としてPEを用いる場合、その影響について十分に考慮する必要がある。

さらに、申請者は洗剤や柔軟剤などに広く応用される四級アンモニウム表面活性剤分子の単分子膜の界面構造について調べた。その結果、単分子膜の構造は分子末端のアンモニウムの正電荷の反発力によって強く影響される。溶液中にハロゲンイオンの導入により、この反発力を抑え、より秩序の高い単分子膜が構築できた。一方、疎水アルキル鎖にアミド基やエステル基などの官能基が存在する場合、単分子膜のパッキング状態がさらに改善されている。特にエステル基を含む四級アンモニウム表面活性剤分子の単分子膜は最も密にパッキングされていることから、エステル結合の柔軟性が重要な役割を果たすものと考えている。さらに長鎖アルコール分子との混合による膜構造への影響についても詳細に検討した。

こうした申請者の一連の研究は、種々の機能性ソフトマテリアルの界面分子構造について分子レベルで調べ、バルクに存在しない重要な界面分子構造を見出し、材料の機能性発現の理解と制御に重要なインパクトを与えるものとする。審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、長期にわたり研究と勉強に地道に努力し続け、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。