

Precise Synthesis and Characterization of Polyelectrolyte Brushes with Cationic Side Chains

石川, 達也

<https://doi.org/10.15017/1398359>

出版情報：九州大学, 2013, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済



氏名・(本籍・国籍)	いしかわたつや 石川達也 (長崎県)
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	工博甲第2272号
学位授与の日付	平成25年9月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学府 物質創造工学専攻
学位論文題目	Precise Synthesis and Characterization of Polyelectrolyte Brushes with Cationic Side Chains (カチオン性高分子電解質ブラシの精密合成と特性解析)
論文調査委員	(主査) 教授 高原 淳 (副査) 教授 木戸秋 悟 教授 田中 敬二

論文内容の要旨

高分子電解質とは解離可能な官能基を主鎖あるいは側鎖に有する高分子である。高分子電解質鎖の片末端が材料表面等に高密度に固定化された分子組織体は、近傍の高分子電解質鎖から生じる排除体積効果により表面に対して垂直方向に延伸した形態を取ることから、高分子電解質ブラシと呼ばれている。高分子電解質ブラシを材料表面に固定化することで、微粒子の分散性、特定物質の吸着・分離・輸送特性、摩擦・摩耗・潤滑特性などを制御することが可能である。また、共有結合など強固な結合で表面に固定することにより、改質効果を長期に渡って保持することが可能であるので、その摩擦特性には古くから関心が持たれており、理論的にも実験的にも多くの研究がなされている。さらには、優れた潤滑特性を示す生体関節にも高分子電解質ブラシ構造が存在することから、生体組織における摩擦機構の解明や、人工関節等の生体デバイス設計につながるものとして、高分子電解質ブラシは学術的にも工業的にも多大な注目を集めている。

しかしながら、高分子電解質ブラシは合成的な困難さのため、精密な特性解析に要求される条件を達成することが出来ず、これまでに系統的な研究があまり多くなされていない。そこで、本論文ではリビングラジカル重合を用いて高分子電解質ブラシの精密合成を達成しうる手法を確立し、精密な分子特性解析を行うことを目的とした。また、過酷な条件下においても極低摩擦性の表面を与える新規な高分子電解質ブラシの創成についても検討した。

第一章では、本研究の背景、本研究の目的、本論文の構成について解説した。

第二章では、極性溶媒中における原子移動ラジカル重合の制御方法について検討した。電解質モノマーの重合溶媒となる極性プロトン性溶媒は、原子移動ラジカル重合においてしばしば好ましくない副反応を引き起こすことが知られている。本章では、原子移動ラジカル重合の生長末端となるハロゲン化アルキルと異なるハロゲン種を持つ有機ハロゲン塩を添加することで、副反応の抑制と、重合速度の制御が可能であり、分子量分布の狭い高分子電解質を得ることが出来ることを示した。

第三章では、カチオン性高分子電解質鎖の塩化ナトリウム水溶液中における孤立鎖の拡がりや分子鎖形態を動的光散乱法および小角X線散乱法により評価した。オリゴマーの粒子散乱関数、平均二乗回転半径、および流体力学的半径の分子量依存性はらせんみみず鎖理論によりうまく説明することが出来た。らせんみみず鎖理論を適用することにより、分子鎖の剛直性や排除体積のみならず、分子鎖の局所形態も溶液のイオン強度の変化に伴い大きく変化することを初めて見出した。

第四章では、シリカナノ粒子上に調製したカチオン性高分子電解質ブラシ鎖の塩化ナトリウム水溶液中における分子鎖形態を小角X線散乱測定および超小角X線散乱測定により評価した。カチオン性高分子電解質ブラシ鎖の拡がりや孤立鎖と同様に塩濃度の増大に伴い低下し、また分子量の増大に伴い指数関数的に増大した。この関係の指数の値より、ブラシ鎖が高度に延伸した分子鎖形態を取っていることが明らかとなった。カチオン性高分子電解質ブラシの膨潤膜厚は、Daoud-Cottonらにより提案されたスケーリング理論と良い一致を示し、溶液のイオン強度の増大に伴い、膨潤挙動の変化が起こり、ブラシ鎖のグラフト密度の観点から高密度ブラシ領域と低密度ブラシ領域の二つの領域に区別出来ることを見出した。このようなイオン強度の変化による膨潤挙動の変化は、高分子電解質ブラシの表面物性にも大きく影響を与えていると考えられる。

第五章では、過酷な条件下でも使用できる多用途な潤滑膜としての応用を志向し、新規な高分子電解質ブラシの調製を行い、その摩擦特性の評価を行った。本章では、高温や真空下でも使用可能な潤滑油として期待される常温で液体の有機塩であるイオン液体の構造を側鎖に導入した高分子電解質ブラシを調製し、この高分子電解質ブラシが特定のイオン液体中で極低摩擦を示す表面を与え、さらに他の非イオン性の高分子ブラシに比べ、優れた耐摩耗性を示すことを明らかにした。また、摩耗痕の表面元素分析により、摩擦により高分子電解質ブラシの膜厚が徐々に減少していくものの、その高分子電解質ブラシ構造は摩擦後においても残存していることを確認した。

第六章では、本論文で得られた知見を総括した。

論文審査の結果の要旨

本論文はリビングラジカル重合を用いて高分子電解質ブラシの精密合成を達成しうる手法を確立し、その塩水溶液中における分子鎖形態の系統的な評価を行ったものである。この成果は高分子電解質ブラシの表面物性の発現機構を明らかにし、さらに高機能な高分子電解質ブラシの分子設計を行う上での指針を与えうる非常に重要な知見であり、高分子化学および高分子材料化学上価値ある業績であると認める。