

異種相界面における高分子の局所コンフォメーションに関する研究

堀之内, 綾信

<https://hdl.handle.net/2324/1441199>

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：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）



氏 名 : 堀之内 綾信

論文題名 : 異種相界面における高分子の局所コンフォメーションに関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

2010年に我が国の新成長プロジェクトとして『グリーン・イノベーション』および『ライフ・イノベーション』が発表され、これらを支える基盤としての「科学・技術」の発展が強く求められてきている。例えば、水資源確保のための海水淡水化技術の創成、クリーンなエネルギー供給のための燃料電池の開発、省エネルギーのための軽量且つ耐久性のある材料の創製、安全・安心社会のためのテーラーメイド医療の発展は達成すべき重要な課題である。高分子材料はこれらの革新的な技術・材料開発において、重要な役割を果たすと期待されている。事実、高分子材料は分離膜や電解質膜、無機物との複合材料、バイオチップや人工臓器など応用範囲が極めて広い。これは、高分子が安価でありながら、成型加工性が良いことに起因する。

高分子を用いた材料設計はこれまでに材料内部(バルク)における構造・物性に関する知見を基に行われてきた。しかしながら、前述の用途のように高分子材料が使用される場合を考えると、分離膜、医用材料、複合材料中の高分子は気体、液体、固体などの異種媒体と接し、(高分子/気体)、(高分子/液体)、(高分子/固体)界面を形成する。このような「界面」における高分子の凝集状態や分子運動特性はバルクにおけるそれと大きく異なると考えられ、それらの正確な理解が今後の材料設計には要求される。一方で、液体ならびに異種固体との界面においては、その実験手法の困難さから詳細な議論が少ないのが現状である。本論文では、液体ならびに固体界面における高分子の構造(特に局所コンフォメーション)・ダイナミクス、また、それに影響を及ぼす因子について検討を行った結果をまとめたものである。

第1章では、本研究の背景および目的を述べた。

第2章では、水界面におけるポリメタクリル酸メチル(PMMA)の分子運動特性に関して検討した。中性子反射率(NR)測定に基づき、水との最界面におけるPMMAがセグメント運動のような比較的大きなスケールの運動を有していることを明らかにした。対水接触角の経時変化測定に基づき、水との最界面におけるPMMAの見かけの活性化エネルギー(ΔH_a)を見積もることに成功した。見積もった ΔH_a は約 $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、走査プローブ顕微鏡で見積もった ΔH_a 、約 $120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ よりも著しく小さかった。走査プローブ顕微鏡が水相から深さ約 5 nm の領域をプローブしていること、接触角が水相から 1 nm 以下の深さ領域をプローブしていることを考慮すると、最界面におけるPMMAの分子鎖熱運動性はさらに活性化していることになる。したがって、PMMAの熱運動特性には膜厚方向に勾配があり、水相に近づくほど活性化していると結論した。

第3章では、界面におけるPMMAの局所コンフォメーション・ダイナミクスを支配する因子を明らかにすることで、界面物性、ひいては機能性の制御について検討した。SFG分光測定に基づき、空気界面におけるアイソタクチックPMMA(*i*-PMMA)はシンジオタクチックPMMA(*s*-PMMA)より比較的亲水性の高いコンフォメーションをとっていることを明らかにした。また、水との接触によ

る *i*-PMMA のコンフォメーション変化は *s*-PMMA ほど顕著ではないことを見出した。さらに、界面における水の凝集構造が *i*-PMMA 膜上と *s*-PMMA 膜上とで異なっていることを明らかにした。したがって、高分子の立体規則性が界面物性を制御する上で非常に重要であると結論した。空気・水界面におけるポリ(メチル-2-プロペニルエーテル)(PMPE)の局所コンフォメーションを評価し、界面コンフォメーションにカルボニル基が及ぼす効果を検討した。カルボニル基を持たない PMPE も、水と接触することでそのコンフォメーションが変化することを見出した。さらに、界面における水の凝集構造がカルボニル基の有無で大きく変化することを明らかにした。以上の結果から、カルボニル基の存在の有無もまた界面制御を行う上で重要であると結論した。

第 4 章では、水界面における PMMA ステレオコンプレックスの凝集状態ならびに水分子の凝集構造について検討した。最表面における PMMA ステレオコンプレックスは、水との接触によってその構造を大きくは変えないことを明らかにした。さらに、PMMA ステレオコンプレックス膜上の水分子は、単体膜上と比較して配向しにくいことを見出した。

第 5 章では、代表的なガラス状高分子であるポリスチレン(PS)を用いて、種々の非溶媒界面における PS の密度分布ならびに局所コンフォメーションを検討した。非溶媒界面における PS 膜の特異な密度分布が、PMMA の場合と同様の概念で説明できることを明らかにした。また、PS 膜表面の密度分布が殆ど同じである場合、PS の側鎖のフェニル基の傾き角および配向している数が接触媒体の表面張力で整理できることを明らかにした。

第 6 章では、固体との相互作用がその界面における高分子の局所コンフォメーションに及ぼす影響について検討した。高分子と固体表面との間に強い相互作用が無い場合は、界面コンフォメーションは製膜方法に支配され、水素結合のような強い相互作用が有る場合は、界面コンフォメーションは基板に支配されることを明らかにした。

第 7 章では、第 2 章、第 3 章、第 4 章、第 5 章および第 6 章を総括した。