

界面における高分子ハイドロゲルの構造・物性と機能化に関する研究

板垣, 望

<https://hdl.handle.net/2324/4060132>

出版情報：九州大学, 2019, 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 : 板垣 望

論 文 名 : 界面における高分子ハイドロゲルの構造・物性と機能化に関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

Society 5.0 の実現に向けて、高分子材料はその中核材料として注目されている。高分子材料は水処理膜、燃料電池用電解質薄膜、バイオチップ、コーティング剤等にみられるように、液体と接した環境で使用される機会が多い。その場合、高分子の機能性は、液体界面を介して発現する。したがって、高分子材料に望みの機能を付与するには、界面における高分子の構造・物性を正確に理解し、制御する必要がある。これまでに、液体のなかでも高分子を溶解させない、いわゆる非溶媒と接した高分子界面における構造・物性が検討されており、(1) 高分子鎖の一部 (セグメントレベル) が溶解した膨潤層が形成されること、および (2) 膨潤層では、非溶媒分子の収着による可塑化によって、分子鎖熱運動性が活性化されていること等が明らかになっている。このような知見を様々な材料・デバイスに拡張、一般化し、液体界面における高分子の学理を構築するには、非溶媒界面のみならず、高分子を溶解させる良溶媒との界面に関する検討も必要である。しかしながら、それらの界面における高分子の構造・物性についてはほとんど議論されていない。その背景として、高分子が良溶媒に溶解し、界面が形成されないことが挙げられる。そこで、本論文では安定な良溶媒界面を構築する系として、高分子鎖が化学架橋された高分子ハイドロゲルに着目した。高分子ハイドロゲルとは、三次元網目構造を有し含水することのできる高分子材料である。近年、ゲルの力学的脆弱性は大きく向上し、構造材料としての応用も期待される。したがって、高分子ハイドロゲル界面の構造・物性に関する知見は、高分子の液体界面に関する学理構築だけではなく、応用展開においても大変重要である。

本論文では、水と接した高分子ハイドロゲル界面における構造・物性を理解し、機能性との相関を解明することを目的とした。

第 1 章では、本論文の背景および目的を述べた。

第 2 章では、2-メトキシエチルビニルエーテルに架橋性モノマー (2-ビニルオキシエチルメタクリレート; VEM) を導入したハイドロゲル (c-MrV) 膜を調製し、水界面における分子鎖の凝集状態を明らかにし、摩擦特性との相関について議論した。これまでに、(ゲル/水)界面は、水中に埋もれており、また、その界面は散漫であるため、界面における分子鎖凝集状態は実験的に明らかにされていなかった。本章では、中性子反射率測定に基づき、(c-MrV/水)界面における密度分布は、ポリマーブラシ同様に、放物線関数で記述できることを明らかにした。得られた密度分布は、フォースカーブ測定における弾性率 (E) プロファイルから見積もった密度分布とも一致した。この結果は、c-MrV 界面が最外領域において、多数のダングリング鎖からなるポリマーブラシ様の層を形成することを示している。c-MrV 界面の摩擦特性は、水平力顕微鏡測定に基づき評価した。プローブの受ける水平力を荷重の関数として評価した結果、水平力は荷重の増加に伴って増加した後に、ある荷重を超えて一定となった。水平力が一定値に達する深さを評価したところ、界面層厚とよく一致し

た。この結果から、ゲル界面に存在するダングリング鎖は、低荷重領域における摩擦挙動に大きく寄与すると結論した。

第3章では、c-MrVの界面層を形成するダングリング鎖のダイナミクスについてその評価法から検討した。界面鎖のダイナミクスを非摂動状態で評価できる実験手法は確立されておらず、ほとんど議論されていない。本章では、その評価手法として、粒子追跡法に着目した。同法では、試料中に分散したプローブ粒子の熱運動を解析することで、周囲媒体の動的挙動を評価できる。したがって、c-MrVの界面層に粒子を配置しその熱運動を評価することで、界面層のダングリング鎖に関する情報を抽出できる。直径 (d) 30 nm および 50 nm の粒子の熱運動からその平均二乗変位を算出し、一般化 Stokes-Einstein の関係を用いて貯蔵弾性率 (G') および損失弾性率 (G'') の角周波数 (ω) 依存性を算出した。粒子サイズにかかわらず、低 ω 領域において G' は G'' より大きく、高 ω 領域では、 G' は G'' より小さくなった。低 ω 領域では G'' は ω に対して 1/2 乗に比例して増加し、高 ω 領域では 3/4 乗となった。この結果は界面層のダングリング鎖の運動モードの変化を反映している。緩和時間は、界面層の厚さやダングリング鎖の密度の増加に伴い短くなった。界面層内部に存在する $d = 30$ nm 粒子から算出した G' 値は、 $d = 50$ nm の場合に比べて大きかった。このことから、ゲル界面層における弾性率は最外層に向かうにつれて低下することが示唆された。

第4章では、c-MrV 界面におけるダングリング鎖とそのダイナミクスが界面機能に与える影響を検討するため、バイオイナー特性を評価した。バイオイナー特性のプローブとして血小板を用いた。これまで、血小板の粘着特性は表面濡れ性や界面近傍の水和状態の影響を受けることが明らかにされているが、c-MrV の場合、これらの界面特性は VEM 含有率に依存しない。にもかかわらず、c-MrV 界面に対する血小板粘着および活性化は、VEM 含有率の減少に伴い、より抑制された。この結果は、第2章および第3章の結果を考慮すると、界面層におけるダングリング鎖による大きな排除体積効果が発現されたと考えれば理解できる。

第5章では、第1章から第4章までを総括した。