

高分子の界面物性制御に向けた凝集状態の精密解析 と設計

山本, 健太郎

<https://hdl.handle.net/2324/4475069>

出版情報：九州大学, 2020, 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 : 山本 健太郎

論 文 名 : 高分子の界面物性制御に向けた凝集状態の精密解析と設計

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

持続可能な社会の実現に向けて、高分子は必要不可欠な材料である。例えば、低燃費に貢献する自動車用材料、水資源を提供する水処理膜、化石燃料の消費を削減する再生可能エネルギーデバイスおよび早期診断を可能にする医療用デバイスなど、幅広く使用されている。自動車用材料に用いられる結晶性高分子複合材料において、高分子は無機フィラーと界面を形成する。高分子と無機フィラーとの原子・分子レベルの相互作用は、その界面における分子鎖の配向状態や結晶状態に影響を与える。このような界面での分子鎖凝集状態は複合材料全体の物性を支配し得ることが明らかになりつつある。また、様々な材料・デバイス最外層は気体や液体などの異種相と界面を形成する。空気界面、すなわち、表面に存在する分子鎖と異種媒体との分子間相互作用は、濡れ性や接着性といった機能特性に影響を与える。したがって、様々な界面における高分子の構造・物性に関する知見は、界面分子鎖に関する学理の深化のみならず、応用展開においても重要である。

本論文では、高分子材料の高性能化・高機能化を目的として、異種相界面における分子鎖の凝集状態を精密な解析に基づき理解し、設計指針を得ることを目的とした。

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、無機フィラー界面における結晶性高分子鎖の凝集状態を理解するため、ポリ(4-メチルペンテン-1)(P4MP1)と石英からなるモデル界面の凝集状態について検討した。P4MP1は軽量かつ透明性および耐熱性の高いポリオレフィンであるため、P4MP1を用いた複合材料は幅広い用途展開が期待できる。斜入射X線広角回折(GIWAXD)測定に基づき、石英基板上に作製したP4MP1薄膜は、等温結晶化後、正方晶の単位格子を有するForm Iを形成し、分子鎖軸は基板界面に対して平行方向に配向することを明らかにした。和周波発生(SFG)分光測定および分子動力学シミュレーションに基づき、P4MP1の主鎖は、製膜直後および等温結晶化後のいずれの場合も、基板界面において平行方向に配向していることを見出した。以上の結果から、始状態(製膜直後)における分子鎖の凝集状態が界面近傍の結晶構造に強く影響すると結論した。

第3章では、第2章で得られた知見を基に、工業的に最も重要な結晶性高分子の一つであるイソタクチックポリプロピレン(iPP)の薄膜状態における分子鎖凝集状態について検討した。GIWAXD測定に基づき、薄膜化に伴い、結晶ラメラの折りたたみ面が基板に対して平行方向に配向したエッジオンラメラが優先的に生成することを明らかにした。また、SFG分光測定により(結晶/非晶)界面におけるiPP鎖の局所コンフォメーションが評価できることを見出した。

第4章では、表面における凝集状態を制御する分子サイズの無機フィラーとして、かご型シルセスキオキサン(POSS)に注目した。シリカの立方体構造の各頂点に疎水性のイソブチル基が結合したPOSSを高分子鎖に導入することで、膜表面への偏析と高分子への高分散性の両立が期待できる。そこで、POSSを両末端ブロック鎖に導入したトリブロック共重合体(PPMP)をリビングアニオン重合により合成し、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)とのブレンド膜(PPMP/PMMA)の表面凝集状態お

よび機能特性について検討した。X線光電子分光(XPS)測定に基づき、ブレンド膜表面近傍に PPMP 成分が濃縮し、最表面には POSS が偏析することを明らかにした。表面 POSS 分率は、PPMP 添加量が 50 wt%以上になると、約 80 wt%で一定となった。膜表面の濡れ性を対水接触角の経時変化測定に基づき検討した。その結果、表面 POSS 分率の増加に伴いブレンド膜表面が疎水的に変化すること、および、水と接触した際の構造再編成が抑制されることを明らかにした。また、このブレンド膜表面におけるマウス繊維芽細胞の接着数は表面 POSS 分率の増加とともに減少することを見出した。以上の結果から、高分子膜表面における濡れ性およびそれに付随する表面機能特性は PPMP という表面改質剤により制御できると結論した。

第 5 章では、第 4 章で得られた知見を踏まえて、より高効率な表面改質剤の設計について検討した。1つの POSS から 8つのイソブチル基含有 POSS が分岐した星型構造を有する POSS(s-POSS)は非晶性であり、かつ、疎水的なイソブチル基を PPMP よりも多数有しているため、優れた表面偏析能を示すことが期待できる。そこで、s-POSS と PMMA とのブレンド膜(s-POSS/PMMA)における表面組成と表面機能特性について検討した。XPS 測定に基づき、s-POSS/PMMA ブレンド膜最表面に s-POSS が偏析することを明らかにした。表面に偏析した s-POSS の中央部と周囲の POSS の重量分率の和で定義した表面 POSS 分率は、s-POSS 添加量が 5wt%において 98%に到達した。また、原子間力顕微鏡を用いたフォースカーブ測定に基づき、PMMA 単独膜と比較して s-POSS/PMMA ブレンド膜の表面弾性率が高いことを明らかにした。s-POSS/PMMA ブレンド膜をゲート絶縁層として用いた有機電界効果トランジスタのホール移動度は s-POSS の添加量に依存した。この結果は、s-POSS 表面偏析層による濡れ性および表面弾性率がペンタセンの凝集構造に影響を及ぼしたと考えれば理解できる。以上の結果から、s-POSS は少量の添加で膜表面の凝集状態および表面機能特性を制御できる高効率な界面改質剤であると結論した。

第 6 章では第 1 章から第 5 章までを総括した。

〔作成要領〕

1. 用紙はA4判上質紙を使用すること。
2. 原則として、文字サイズ10.5ポイントとする。
3. 左右2センチ，上下2.5センチ程度をあげ，ページ数は記入しないこと。
4. 要旨は2,000字程度にまとめること。
(英文の場合は，2ページ以内にまとめること。)
5. 図表・図式等は随意に使用のこと。
6. ワードプロ浄書すること（手書きする場合は楷書体）。
この様式で提出された書類は，「九州大学博士学位論文内容の要旨及び審査結果の要旨」
の原稿として写真印刷するので，鮮明な原稿をクリップ止めで提出すること。