

材料表面の改質を指向した高分子薄層の凝集状態の 理解と制御

種子田，英伸

<https://hdl.handle.net/2324/7157336>

出版情報：九州大学，2023，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 : 種子田 英伸

論文名 : 材料表面の改質を指向した高分子薄層の凝集状態の理解と制御

区 分 : 甲

論文内容の要旨

高分子は、軽量性、加工性および機械的特性などに優れており、医療用材料や電子デバイス材料、モビリティ材料など幅広い分野で用いられている。国力向上や環境問題などに対する目標を達成するために、材料科学分野では高分子の基礎的な学理のさらなる集積が不可欠である。材料表面は、本来の性質を維持したまま目的の特性を付与するためにしばしば高分子を用いて改質される。しかしながら、高分子を用いた表面改質は、経験的でかつ合成化学的なアプローチに頼るところが大きい。界面における高分子鎖の凝集状態は、材料の性能および機能と密接に関連することが明らかになりつつある。したがって、液体および固体界面における高分子鎖の凝集状態を理解、さらには制御することは、学術的だけでなく産業的にも極めて重要である。

本論文では、上述の背景を鑑み、優れた性能・機能を有する材料表面への改質を指向し、液体および固体界面における高分子鎖の凝集状態をナノレベルの空間スケールで理解および制御することを目的とした。改質技術の更なる発展に貢献できる普遍的な学理を得るため、各章で異種相界面のモデルを設定し研究を行った。

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、動的構造制御基が界面における高分子鎖の凝集状態および熱運動性に及ぼす影響を明らかにするため、高分子膜表面へのポリエチレンオキシド(PEO)と α -シクロデキストリン(CD)によって構成されるポリロタキサン構造の導入を検討した。Langmuir-Blodgett 法および Huisgen 双極子環化反応を利用し、高分子表面に PEO を導入した。さらに、PEO 鎖を CD 分子で包接し、かさ高い分子でその末端を封止することでポリロタキサン表面とした。表面化学組成に基づき、高分子表面にポリロタキサン構造を導入できたことを確認した。ポリロタキサン表面に付着した生体成分は、PEO 表面と比較して多かった。膜表面の親水性が CD の有無に依存しなかったことを考慮すると、水界面における PEO 鎖の熱運動性が CD 分子による包接で抑制されたと結論した。

第3章では、非溶媒でわずかに膨潤させた高分子表面に異種高分子を固定化する改質法を提案した。基材のポリスチレン(PS)の非溶媒として、直鎖アルコールに着目した。PS 膜の直鎖アルコール中における膨潤率は、1-ブタノールで最大になった。これは、膨潤に伴うエンタルピーおよびエントロピー変化の競合によって説明できた。そこで、わずかに膨潤した PS 表面へのポリ(アクリル酸 2-メトキシエチル)(PMEA)の導入を試みた。PMEA 鎖は PS 膜中に拡散しており、その表面に固定化されていることが明らかになった。また、表面に導入された PMEA 鎖は水中で膨潤した。PMEA は優れた血小板粘着抑制能に優れている。改質膜表面では血小板の粘着が抑制されたことから、本手法に基づく改質が効果的であることを示した。非溶媒による膨潤を利用した高分子の表面を簡便な改質法を確立できたと結論した。

第4章では、無機固体上におけるエポキシ樹脂の凝集状態に及ぼす湿度の影響を検討した。エポ

キシ樹脂内部に収着した水は複数の水素結合種を有していたことから、エポキシ樹脂のヒドロキシ基、アミノ基やエーテル基などの極性官能基と相互作用していることが示唆された。エポキシ接着界面にはエポキシ樹脂内部と比較して過剰に水が収着することが明らかになった。また、ネットワークの不均一性は、エポキシ内部および接着界面における水の収着量にほとんど影響を及ぼさなかった。これは、水分子が侵入できる自由空間の全体積がネットワークの不均一性には依存しなかったと考えることで理解できる。

第5章では、無機固体表面への高分子の吸着に及ぼす吸着エネルギーの効果について検討した。高分子としてポリスチレン、無機固体として界面自由エネルギーの異なる水素終端シリコン(SiH)および自然酸化表面シリコン(SiO_x)をモデル系として用いた。SiH 表面では PS 吸着層は均一に形成した一方で、SiO_x 表面では不均一に形成した。しかしながら、SiO_x 表面であっても、その表面は PS 鎖に覆われていることが明らかになった。また、いずれの基板界面においてもバルクと比較して 11 %程度高密度な層が形成した。全原子動力学計算に基づき、固体界面近傍における密度および配向分布は基板によってほとんど変化しないことが分かった。

第6章では、第1章から第5章までを総括した。