

論文の内容の要旨

論文題目 親水性及び疎水性側鎖を有する多成分系高分子の界面化学的特性とそれらの機能性高分子への応用

氏名 高橋 紳矢

高分子を二種類以上含有した多成分系高分子の表面は、単純なホモポリマーやランダム共重合体のそれと比較して、界面化学的に非常に興味ある性質を示す。最も特徴的なものは、構成成分のうち、接触する環境(空気や水等)との界面自由エネルギーを最少とする成分が、その表(界)面に吸着・配向する性質である。本研究では、この挙動のことを「セグメントの選択的吸着」とした。「セグメントの選択的吸着」挙動は熱力学的な自発性を伴うので、一種の自己組織化現象とも言える。本研究では、こうした特徴的な表面特性を示すことが考えられる数種類の多成分系高分子に対して動的な解析(動的接触角(DCA)測定、湿潤張力緩和(ATR)測定)や光電子分光(XPS)分析等による基本特性(Surface Dynamics)の検証を行い、さらに解析した表面特性に基づいて適正な工業材料分野への応用を試みた。

はじめに基本的な Surface Dynamics について、得られた主な研究成果をまとめる。

1. MMA(メチルメタクリレート)/MPEGMA(メトキシポリエチレングリコールメタクリレート)共重合体では、DCA と XPS の測定結果から水中では親水性のポリエーテル側鎖が界面に吸着・配向するが、これを再び引き上げると、表面には表面張力の低い末端メトキシ基が選択的に吸着・配向するというセグメントの選択的吸着現象が生じた。側鎖炭素数(C)が 6~12 のビニルアルキレート重合体(PVALs)は DCA と ATR の測定結果から、非常に大きな表

面分子運動性を示すことが分かった。PVA1s の表面においても、極性基またはアルキル側鎖が、それぞれ高分子/水界面または高分子表面へ吸着・再配向する挙動を示した。また、MMA/PFOM(パーフルオロオクチルエチルメタクリレート)及び MMA/PFOSAM(パーフルオロオクチルスルホンアミドエチルメタクリレート)共重合体の表面には、極めて表面自由エネルギーの低い PFO セグメントが吸着・配向して支配的となるが、水相環境になると PFO と PFOSA 両側鎖の運動性に、PFO, SA 各成分の凝集力差が関係した相違が生じることが分かった。

2. MMA/MPEGMA/PDMSMA(ポリジメチルシロキサンメタクリレート)三元重合体の表面では、PDMSMA 含量が低い場合、疎水性 PDMS と親水性 PEG セグメントが混在・共存するが、PDMSMA 含量が高く、より長い PDMS 側鎖をもつ場合は、その表面を PDMS セグメントが占有することが明らかとなった。MMA/ MPEGMA/PFOM 三元重合体の表面には、極めて表面自由エネルギーの低い PFO セグメントが濃縮することが示されたが、PFOM 組成により表面挙動に相違が生じた。さらに、この重合体の表面分子運動性は、MMA/MPEGMA/PDMSMA 三元重合体表面と類似した挙動であることが明らかとなった。MMA/MPEGMA/ MPPGMA(メトキシポリプロピレングリコールメタクリレート)三元重合体の表面では、疎水性の PPG セグメントが吸着・配向するが、このセグメントが親水性の PEG セグメントと同種のポリエーテル成分であるため、上記二種の三元重合体とは異なる特異的な表面分子運動性を示すことが分かった。

次に、上記の研究成果に基づく機能性材料への応用(抗血栓性粘着剤、環境調和型接着剤、高分子界面活性剤)について、以下の研究成果を得た。

1. 粘着剤として使用可能な EA(エチルアクリレート)/MPEGMA/PDMSMA 三元重合体は、高い(表面)分子運動性を有することが示された。また、同種の EA/MPMGA/PDMSMA/AA(アクリル酸)四元重合体は、粘着剤として十分な力学特性をもつことが分かった。さらに、血液適合性試験の結果から、これらの三元重合体や四元重合体が抗血栓性を有する粘着剤となり得ることを明らかにした。

2. 有害な有機溶媒等を発生しないエマルジョン系接着剤(環境調和型接着剤)を合成した。検討の結果、MMA/MPEGMA/MPPGMA/AA 四元重合体の組成、70/15/15/(3) wt% のものに、接着剤としての可能性を見出した。さらに、上記の四元重合体に BA(ブチルアクリレート)をモノマーとして加えた重合体エマルジョンは、接着特性において実用性を有する接着剤となり得ることが分かった。

3. 乳化剤機能を有する MMA/MPEGMA/MPPGMA くし形三元重合体をリビングラジカル光重合法と通常のラジカル熱重合法で合成した。合成した三元重合体は、その界面化学的特性が

ら乳化剤として十分な界面活性と乳化能を有することが明らかとなった。この高分子乳化剤を用いて重合体エマルジョンを合成したところ、これらは市販乳化剤を用いて合成した重合体エマルジョンと同程度、あるいはそれ以上のエマルジョン特性および接着剤としての力学特性を示すことが明らかとなった。とくに、ブロック配列をもつ高分子乳化剤の接着特性に対する効果は、改質用モノマーである BA による効果と同等かそれ以上であった。これは、本来の乳化剤機能に付加された有効な機能性として期待されるものである。さらに、合成した高分子乳化剤の製膜表面は、その強い親水性により一度水に濡れた表面が DCA の測定時間内に元の疎水性表面に回復、復元されるという興味ある表面分子運動性を示した。