

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月 7日現在

機関番号：17102
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2011～2013
 課題番号：23750257
 研究課題名（和文） 精密重合による特殊構造高分子の合成とその表面機能化剤としての応用
 研究課題名（英文） Precise Synthesis and Application of Branched Polymers for Surface Modifiers
 研究代表者
 平井 智康（HIRAI TOMOYASU）
 九州大学・先導物質化学研究所・助教
 研究者番号：60585917

研究成果の概要（和文）：

一次構造が明確に制御された多分岐高分子と線状高分子とのブレンド膜の調製を行い、多分岐高分子の表面濃縮挙動に関する評価を行った。多分岐高分子間の相互作用が表面濃縮に大きく影響をおよぼすことを本研究期間を通じて明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

The blend films, which consist of hyper-branched polymers with well-defined primary structure and linear polymers, were prepared and evaluated. During this research period, we have revealed that the molecular interaction between hyper-branched polymers strongly affects to the surface segregation of the blend films.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学 高分子・繊維材料

キーワード：高分子機能材料

1. 研究開始当初の背景

材料の高機能化に伴い、極めて簡便な手法に基づく表面改質技術の開発が求められている。現行の表面改質技術としてプラズマ処理や、 γ 線処理が行われている。しかしながらこれらの手法は、今後益々求められる低コスト化や、大面積化への観点から限界がある。

2. 研究の目的

複数の異種高分子を物理的に混合させた一連の材料はポリマーブレンドと呼ばれている。一般的に重合度の等しい二成分からなるポリマーブレンド表面には、低エネルギー成分が選択的に濃縮する。一方、高い表面エ

ネルギー成分の分子量が低表面エネルギー成分と比較して著しく小さい場合、ブレンド膜表面には高表面エネルギーの低分子量成分が濃縮する。後者は表面領域のエントロピーを増加させることに起因している。この現象は多分岐高分子と線状高分子をブレンドした際にも観測される。

多分岐高分子は同程度の分子量からなる線状高分子と比較して分子鎖の空間的な広がり小さい。このため、同程度の分子量からなる多分岐高分子と線状高分子をブレンドした際、ブレンド膜において、多分岐高分子が選択的にその表面に濃縮する (Tanaka et al. *Trans Mater. Res. Soc. Japan*, **2007**, *32*, 231.)。

マイクロアレイ等のバイオマテリアルで

はその表面に生理活性分子の固定化が要求される。生理活性分子はアミド骨格を有しているが、アミド結合は極性が高く、分子間に大きな相互作用が働くことが予想される。これらの機能性分子を含有する多分岐高分子の表面濃縮現象を利用し、表面改質を達成するためには、分子間相互作用が表面濃縮挙動に与える影響を明らかにする必要がある。

また、多分岐高分子の表面濃縮を表面改質技術へ応用する上で、マトリクス高分子への多分岐高分子の固定化が必要不可欠である。多分岐高分子は分子の絡み合いが線状高分子と比較して少ないため、表面濃縮成分がマトリクス高分子から脱離することが懸念される。そのため、多分岐高分子の表面からの脱離の抑制がこの分野における達成すべき大きな課題として位置づけられている。これらの背景に基づき本研究を提案するに至った。

本研究では、分子間相互作用が表面濃縮挙動に与える影響を明らかにし、さらに改質表面の固定化を目指す。

3. 研究の方法

研究期間中に下記の二項目について取り組んだ。

(1) 多分岐高分子の表面濃縮挙動に及ぼす分子間相互作用の影響

連鎖重縮合法に基づきアミド基隣接アルキル基の側鎖長がそれぞれ異なる芳香族ハイパーブランチポリアミド(HBPA)を合成し、それらを試料として用いた。多分岐高分子をポリスチレン(PS)とブレンドし、スピんキャスト法に基づき膜の調製を行った。膜表面における化学組成をX線光電子分光(XPS)測定に基づき評価し、HBPAの分子間相互作用が表面濃縮に与える影響に関する評価を行った。

(2) UV 硬化反応に基づく多分岐高分子の表面固定化

フッ素および重合性官能基を有する多分岐高分子(F-HBP)を実験試料に用いた。ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(HCPK)およびF-HBPをブレンドし、スピんキャスト法に基づき膜の調製を行った。F-HBPの脱離性評価を静的接触角測定法に基づき行った。

4. 研究成果

(1) 多分岐高分子の表面濃縮挙動に及ぼす分子間相互作用の影響

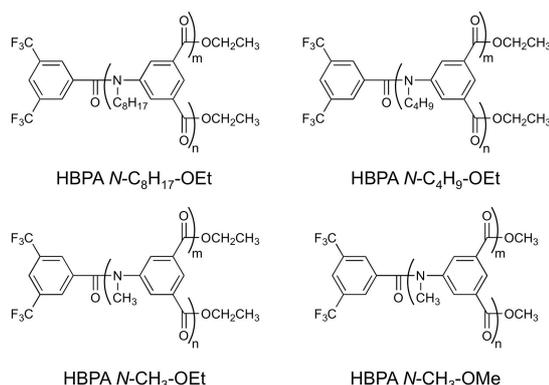


図 1. 多分岐高分子の化学構造

図 1 は本研究に用いた HBPA の化学構造である。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定に基づき評価された HBPA N-C₈H₁₇-OEt、HBPA N-C₄H₉-OEt、HBPA N-CH₃-OEt、HBPA N-CH₃-OMe の分子量はそれぞれ、 9.4×10^3 、 11.2×10^3 、 23.4×10^3 、 24.7×10^3 であった。マトリクス高分子として分子量 290×10^3 からなる線状 PS を用いた。

図 2 に光電子の放出角が 45°における XPS 測定の結果を示す。フッ素および窒素元素は HBPA のみに含まれているため、これらの元素に起因するピークの発現は、最表面から 6.2 nm 程度の深さにおいて HBPA が存在することを示している。F_{1s} および N_{1s} に対応するピークの強度は側鎖基の鎖長の低下に伴い減少した。

多分岐高分子の表面濃縮に関する詳細な検討を行うために、角度分解 XPS 測定に基づく評価を行った。図 3 a) は HBPA N-C₈H₁₇-OEt、HBPA N-C₄H₉-OEt における F_{1s} と C_{1s} の割合を $\sin \theta$ の関数としてプロットした図である。 θ の値は光電子の取り出し角であり、 $\sin \theta$ の値が小さいほど、膜最外層に近い情報を与えている。図 3 a) より $\sin \theta$ の値が 0 に近づくにつれて F_{1s}/C_{1s} の値が増加した。また、ブレンド膜表面における F_{1s}/C_{1s} の値は、ブレンド比に基づき算出されたバルクの値と比較して大きいことが明らかとなった。これらの結果か

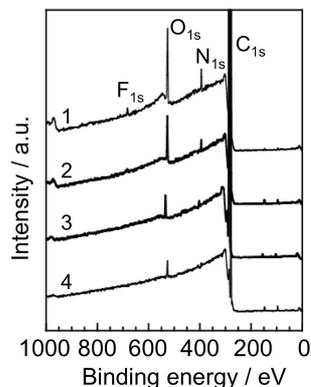


図 2. XPS 測定に基づく表面組成評価

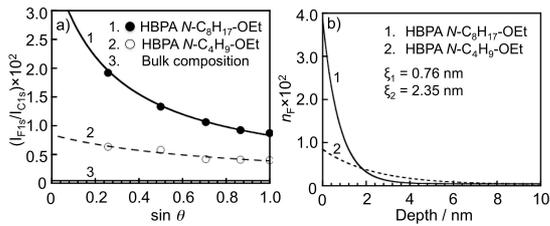


図 3. a) F_{1s}/C_{1s} の $\sin \theta$ 依存性 b) デプスプロファイル

ら、HBPA $N-C_8H_{17}-OEt$ と HBPA $N-C_4H_9-OEt$ は PS とのブレンド膜表面において選択的に濃縮していると結論づけた。

ここで、HBPA が表面に濃縮し、表面から指数関数的に減衰し、ある距離においてバルクのコモonomer 率等しくなると仮定すると、表面から深さ(z)における HBPA の組成は(1)式で表される。

$$n_F(z) = n_{F,s} + (n_{F,b} - n_{F,s}) \exp(-z/\xi) \quad (1)$$

ここで z および ξ はそれぞれ、表面からの距離および減衰長であり、 $n_{F,s}$ と $n_{F,b}$ は表面およびバルクにおけるフッ素の組成比を示している。図 3 a) の実線および破線は、この仮定に基づき得られたフィッティング曲線である。フィッティング曲線が実験値と良く一致していることから、仮定したモデルは妥当であると言える。図 3b) はフィッティングに基づき得られたデプスプロファイルである。表面近傍において、HBPA $N-C_4H_9-OEt$ の表面濃縮は HBPA $N-C_8H_{17}-OEt$ と比較して抑制されており、HBPA の側鎖基の差長の減少に伴い、表面濃縮が抑制されることが明らかとなった。

側鎖基の鎖長の減少に伴い、多分岐高分子間に働く分子間相互作用が促進される。側鎖に短いアルキル基が導入された HBPA は線状高分子とのブレンド膜において、分子間相互作用に基づく見かけの分子量が増加する。そのため、エンルピー的な寄与がエントロピー

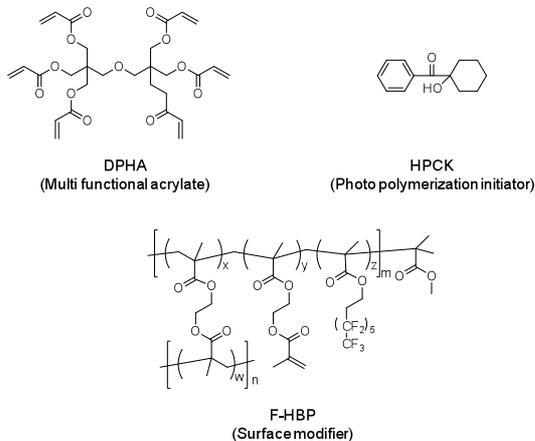


図 4. 実験に用いた化学種の化学構造

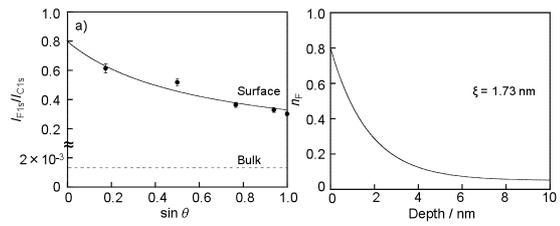


図 5. XPS 測定に基づく表面組成評価

的な寄与を上回り、表面濃縮が抑制されると結論した。

本研究を通じて、多分岐高分子の分子間相互作用が表面濃縮挙動に与える影響を明らかにした。

(2) UV 硬化反応に基づく多分岐高分子の表面固定化

図 4 は本研究に用いた F-HBP、DPHA、HCPK の化学構造である。ブレンド膜に対し、UV を照射することにより、マトリクス材料の硬化反応を行った。研究成果(1)で用いた手法に基づき表面組成解析を行い、硬化膜表面において F-HBP が選択的に濃縮していることを明らかにした。図 5 に XPS 測定に基づく表面濃縮挙動評価の結果を示す。

F-HBP の添加量が表面濃縮に与える影響についても検討を行った。その結果、マトリクス高分子に対して 0.5 wt% 程度 F-HBP を添加することにより、ブレンド膜表面は F-HBP で覆われていることが明らかとなった。フッ素を含有する HBPA を用いることにより、多分岐高分子の少量添加に基づく、表面改質を達成した(図 6)。

多分岐高分子の脱離に関する評価を行うために、ブレンド膜をエタノール溶液に浸漬し、浸漬前後におけるぬれ性を評価した。試料として、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)に F-HBP をブレンドした膜、F-HBP/DPHA/HCPK ブレンド膜をそれぞれ用いた。エタノール浸漬前のブレンド膜からは、

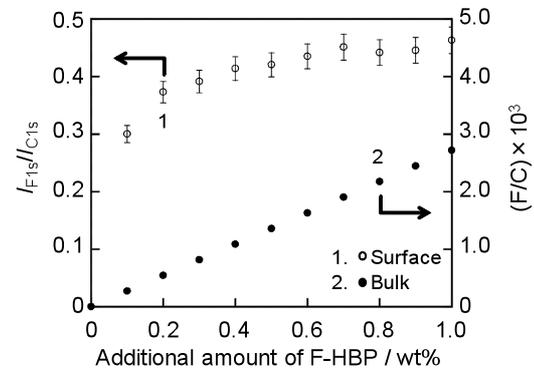


図 6. F-HBP 添加量と表面濃縮の関係

105°程度の対水接触角が得られた。一方、エタノール浸漬後の膜では、F-HBP/DPHA/HCPK ブレンド膜の接触角が100°であるのに対し、PMMA/F-HBP ブレンド膜では85°であった。この結果は、分子絡み合いの少ないPMMAからはF-HBPが脱離している一方、硬化膜では、硬化反応に基づくF-HBPのマトリクス高分子への固定化が達成されていることを意味している。

本研究を通じて、マトリクス高分子に架橋点を有する基材を用いることにより、多分岐高分子のマトリクスからの脱離を抑制できることを明らかにした。

本研究期間を通じて、達成目標である分子間相互作用が表面濃縮挙動に与える影響の解明、多分岐高分子のマトリクス表面での固定化を達成した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

1. Tomoyasu Hirai, Liu Huan, Yoshihiro Ohta, Tsutomu Yokozawa, and Keiji Tanaka, “Surface Segregation of Well-defined N-Substituted Hyperbranched Polyamides in Linear Polymer Matrix”, *Chemistry Letters* 査読有, **2011**, *40*, 366-367.

2. Masayuki Haraguchi, Tomoyasu Hirai, Masaaki Ozawa, Katsuaki Miyaji, and Keiji Tanaka, “Hydrophobic Acrylic Hard Coating by Surface Segregation of Hyper-branched Polymers”, *Applied Surface Science*, 査読有, **2013**, *266*, 235-238.

[学会発表] (計 6 件)

国際学会

1. Tomoyasu Hirai, Liu Huan, Yoshihiro Ohta, Tsutomu Yokozawa, and Keiji Tanaka, “Surface Segregation of Well-defined Hyperbranched Polyamide in Polymer Mixtures”, 2011 Taiwan-Japan Bilateral Polymer Symposium, National Tsing Hua University, Taiwan, September 14-17, 2011.

2. Tomoyasu Hirai, Liu Huan, Yoshihiro Ohta,

Tsutomu Yokozawa, and Keiji Tanaka, “An effect of Molecular Interaction on Surface Segregation of Well-defined Hyperbranched Polyamides”, Kick-off Symposium Establishment of Carbon-Cycle-system with Natural Rubber Project, Hanoi University, Vietnam, August 2-5, 2011 (Invited Lecture).

国内学会

3. 平井智康、酒井 篤、原口雅幸、小澤雅昭、宮本 操、田中敬二 “フッ素含有高分子の界面組成評価”、第60回高分子討論会、岡山大学 津島キャンパス、9月28-30日、2011年。

4. 平井智康、劉 歆、太田佳宏、横澤 勉、田中敬二 “分岐型芳香族ポリアミドの表面濃縮挙動に及ぼす分子間相互作用の影響” 第60回高分子年次大会、大阪国際会議場、5月25-27日、2011年。

5. 平井智康、酒井 篤、原口雅幸、小澤雅昭、宮地克明、田中敬二 “フッ素含有高分子の合成と表面濡れ性評価” 第61回高分子討論会、名古屋工業大学、9月19-21日、2012年。

6. 平井智康、原口雅幸、小澤雅昭、宮地克明、田中敬二 “ケイ素含有高分子の表面濡れ性制御” 第62回高分子年次大会、京都国際会館、5月29-30日、2013。(発表予定)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平井 智康 (HIRAI TOMOYASU)

研究者番号 : 60585917

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし