

氏 名	やま もと しん べい 山 本 真 平
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1963 号
学位授与の日付	平 成 12 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 高 分 子 化 学 専 攻
学位論文題目	Structural Control and Physical Properties of Polymer Assemblies at Interfaces (界面における高分子集合体の構造制御とその物性に関する研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 宮 本 武 明 教 授 鞠 谷 信 三 教 授 伊 藤 紳 三 郎

論 文 内 容 の 要 旨

界面における高分子鎖はバルク状態や溶液中とは異なる特異な形態と集合状態をとる。したがって、界面における高分子鎖の形態や集合状態を分子レベルで制御することは機能性高分子界面の設計においては非常に重要である。しかしながら、測定手法が限られていたこともあり、界面における高分子鎖の形態や集合状態を検討した研究は非常に少ない。本論文は、構造の明確な種々のモデル高分子を合成し、Langmuir-Blodgett (LB) 膜と“超高密度”高分子ブラシ膜(長さの揃った高分子鎖を高密度に表面グラフトした膜)を用いて、界面における高分子鎖の形態や集合状態の制御の可能性を検討したもので、序論を含め2編7章で構成されている。

第1章は序論で、水面単分子膜とLB膜および高分子ブラシ膜に関する既応の研究を概説し、本論文の目的と概要がまとめられている。

第1編は第2章と第3章で構成され、透過型電子顕微鏡(TEM)と原子間力顕微鏡(AFM)を駆使した高分子ブレンド系の水面単分子膜およびLB膜に関する検討結果をまとめている。

第2章では、棒状の剛直性高分子として tetra (methoxy) -tetra (octyloxy) -phthalocyaninato-polysiloxane と poly (γ -benzyl-L-glutamate), 柔軟な屈曲性高分子として poly (isobutyl vinyl ether) (PIBVE) を選び、剛直性高分子と屈曲性高分子からなる各種ブレンド系水面単分子膜の2次元相分離構造を検討している。TEM および AFM による直接観察に成功し、相分離構造は剛直性高分子の形態異方性によって支配された特異な構造をとっていることを実証している。

第3章では、水面単分子膜形成能を有する疎水性の PIBVE 鎖を一成分とする糖含有両親媒性ブロック共重合体を合成し、水面単分子膜の構造を表面圧-面積曲線、表面プラズモン解析、TEM 観察により検討した結果、分子構造と表面圧を制御すれば、安定な2種類の相分離膜を形成することを見いだしている。また、ホモポリマーである PIBVE とブレンドすることにより、相分離構造のみならず、界面の機能特性も制御することが可能であることを実証している。

第2編は4章で構成され、リビングラジカル重合の一種である Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) 法を用いて、従来の約10倍という非常に高い表面密度(約0.4 chains/nm²)で表面グラフトした“超高密度”高分子ブラシ膜の構造と物性の関係を検討した結果をまとめている。

第4章では、poly (methyl methacrylate) (PMMA) をグラフト鎖とする“超高密度”高分子ブラシ膜を調製し、AFM を用いた表面力測定により、良溶媒中では PMMA 鎖はほぼ伸びきった状態(伸びきり鎖長 L_c の約80%)をとっていること、およびグラフト鎖長の長いブラシ膜ほど圧縮に対して強く反発することを明らかにしている。

第5章では、表面グラフト密度の異なる種々の PMMA ブラシ膜(0.07 ~ 0.7 chains/nm²)を調製し、良溶媒中でのブラシ層の膜厚と表面密度との関係を明らかにしている。

第6章では、逐次 ATRP 重合法を用いて PMMA グラフト鎖の末端にイオン性基を有する poly (4-vinylpyridine) (P

4 VP) 鎖を導入した新規なブロック共重合体 (PMMA-b-P 4 VP) ブラシ膜の合成に成功し、これらの試料を用いて膜の構造と物性の関係を詳細に検討している。注目すべき成果の一つは、膜構造や圧縮特性を保持したまま、界面の化学的性質を変換することが可能な新規な界面機能制御法を開発していることである。

第 7 章では、比較的低密度 (0.07 chains/nm^2) の PMMA-b-P 4 VP 共重合体ブラシ膜を調製し、ブラシ膜中でのグラフト鎖一本の引っ張り特性を評価することに成功している。また、このような“低密度”高分子ブラシ膜中でのグラフト鎖の引っ張り特性は孤立鎖のそれとほぼ等しいことを見いだしている。

論文審査の結果の要旨

界面における高分子鎖の形態や集合状態を分子レベルで制御することは、機能性高分子界面の設計には非常に重要である。本論文は、界面における高分子鎖の構造制御を目的として、Langmuir-Blodgett (LB) 膜および“超高密度”高分子ブラシ膜 (長さの揃った高分子鎖を高密度に表面グラフトした膜) 中の高分子鎖の形態や集合状態を検討したもので、得られた主な結果は次の通りである。

1. 棒状高分子と柔軟な高分子からなるブレンド系水面単分子膜の 2 次元相分離構造を電子顕微鏡および原子間力顕微鏡 (AFM) で直接観察することに成功し、棒状高分子の形態異方性が膜の相分離構造を支配することを明らかにしている。

2. 糖鎖を含有する両親媒性ブロック共重合体は分子構造と表面圧を制御すれば、水面上で安定な 2 種類の単分子膜および LB 膜を形成し、ホモポリマーとのブレンドにより界面特性の変換も可能であることを見いだしている。

3. 従来の約 10 倍の高い表面密度 (約 0.4 chains/nm^2) を有する“超高密度”高分子ブラシ膜中のグラフト鎖は、良溶媒中では、ほぼ伸びきった形態をとっていること、および圧縮に対して極めて強い抵抗を示すことを AFM を用いた表面力測定により明らかにしている。

4. 分子構造が精密に規制されたブロック共重合体をグラフト鎖とする超高密度高分子ブラシ膜の調製に成功し、界面の新規な機能化法を開発している。

5. 比較的低密度 (0.07 chains/nm^2) の高分子ブラシ膜を用いて、グラフト鎖の引っ張り特性の測定に成功し、このようなグラフト鎖は孤立鎖とほぼ類似の引っ張り特性を示すことを実証している。

以上要するに、本論文は、分子構造が精密に規制された高分子鎖の水面および材料表面における分子形態および集合状態を解明し、界面機能の新規な制御法を開発したもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 12 年 2 月 21 日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。