

親水性濃厚ポリマーブラシの水和水と機能

(1 京大化研、2 日本ペイント・サーフケミカルズ (株)、3 横国大院・環境情報)

○玉本 健^{1,2}、黄瀬雄司¹、大久保 光³、長谷剣人³、中野 健³、辻井敬亘¹

<緒言>

濃厚ポリマーブラシ (CPB) は、その特異な形態に起因して生体適合性や低摩擦特性など優れた機能を発現することが知られているが⁽¹⁾、この機能発現メカニズムを十分理解するためには、ブラシと相対する物質の間に働く相互作用を理解することが必要不可欠となってくる。殊、親水性 CPB においては、専ら“水”との相互作用の理解を深めることが新たな機能創出や既に注目されている防着氷特性発現メカニズム解明のためには肝要である⁽²⁾。しかしながら、水-ブラシ間の相互作用を直接測定した例は極めて少なく、特に防着氷機能発現メカニズム解明のために重要である低温での分析、観察等は未だ達成されていない。この原因の一つとして考えられるのは、CPB が通例では極薄膜であり、汎用的な分析方法を用いることが困難であることが挙げられる。他方で、我々は、高圧条件下にて表面開始原子移動ラジカル重合 (ATRP) を行うことで、従来よりも一桁以上厚い親水性 CPB の合成に成功している⁽³⁾。本研究では、このブラシの厚膜化を鍵として、今までは難しかったブラシ内部水の水和状態の観測に成功したため、CPB 界面の機能と関連付けて報告する。

<実験結果及び考察>

濃厚ポリマーブラシの作製

モノマーに Poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (PEGMA ($M_n=500$)) を用いて、高圧環境下、原子移動ラジカル重合を行うことで、1 μm 程度の膜厚を持つ PPEGMA-CPB を Si-wafer 上に付与した。

凝着氷応力測定と顕微 IR 測定

顕微鏡用冷却・延伸ステージを用いて、 -18°C における PPEGMA-CPB 表面の凝着氷応力 (防着氷機能の指標とされる) を測定した。その値は 100 kPa を下回り、防着氷機能のポテンシャルを確認することができた。続いて、この機能と水和水の関係を議論するために、冷却過程において、PPEGMA-CPB の水滴近傍の浸み出し濡れ領域を顕微 IR にて透過測定した (Fig. 1 left)。Fig. 1 right に、ポリマー由来ピークで規格化した IR スペクトルの温度変化 (A: 液滴近傍、B: 液滴遠方) を示す。ポリマー由来の C-H 伸縮ピークの強度はほぼ一定であったが、ブラシ内部水の OH 伸縮ピークは興味深い変化を示した。具体的には、液滴は -19°C で氷結したのに対して、(i) 液滴近傍・遠方ともに OH 伸縮ピークは大きなピークシフトを伴わないことから内部水は氷結していないこと、(ii) 液滴水結後のピーク強度変化より、遠方と比較すると液滴近傍では脱膨潤が進行していることが明らかとなった。発表当日には、これらの結果を通して、防着氷機能と濃厚ポリマーブラシの水和水について議論する予定である。

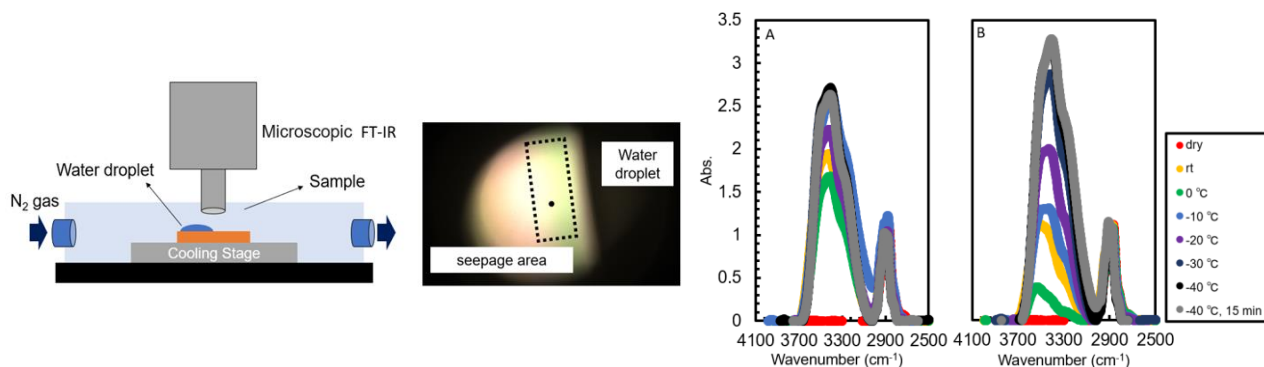


Fig. 1. left : Schematic diagram of in-situ microscopic IR measurement in low-temperature environment; right : IR spectra of the water-containing PPEGMA-CPB at positions near and far from a water droplet as a function of temperature.

<参考文献>

- (1) Yoshikawa, C.; Goto, A.; Tsujii, Y.; Ishizuka, N.; Nakanishi, K.; Fukuda, T. *Journal of Polymer Sci. Part A: Polymer Chem.* **2007**, *45*, 4795-4803.
- (2) Liang, B.; Zhang, G.; Zhong, Z.; Huang, Y.; Su, Z. *Langmuir* **2019**, *35* (5), 1294-1301.
- (3) Hsu, S.-Y.; Kayama, Y.; Ohno, K.; Sakakibara, K.; Fukuda, T.; Tsujii, Y. *Macromolecules* **2020**, *53* (1), 132-137.

Hydration Water and Functions of Hydrophilic Concentrated Polymer Brushes, Ken TAMAMOTO^{1,2}, Yuji KINOSE¹, Hikaru OKUBO³, Kento HASE³, Ken NAKANO³, Yoshinobu TSUJII (¹Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011, Japan ²Nippon Paint Surf Chemicals Co., Ltd. 4-1-15 Minamishinagawa, Shinagawa-ku Tokyo 140-8675, Japan ³Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University, 79-8 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Japan) ¹Tel: +81-774-38-3168, Fax: +81-774-38-3170, E-mail: tamamoto.ken.36j@st.kyoto-u.ac.jp