

ネットワーク構造を組み込んだ濃厚ポリマーブラシの合成

1 京大化研, 2 横国大院環境情報

○赤木志鴻¹, 黄瀬雄司¹, 中野健², 辻井敬亘¹

【緒言】表面開始重合にリビングラジカル重合を適用して得られる濃厚ポリマーブラシ（CPB）は、良溶媒中、高い浸透圧ゆえに高度に伸張・配向しており、高反発特性や極低摩擦特性を発現する。特に、高圧条件下で合成される厚膜 CPB は、厚膜ゆえに摺動材料表面の微細な凹凸をもいやすため、マクロトライボロジー試験においても優れた潤滑特性を示し、新規のトライボロジー材料としての応用が期待されるが、その社会実装には耐久限界の更なる向上が鍵となる。ダブルネットワークゲルは、固く脆いネットワークと柔らかいネットワークが相互貫入した非対称なゲルであり、それぞれのネットワーク構造がエネルギー散逸と構造維持の役割を分担することで、破格の強靱化を達成している。我々はこれに着想し、伸長した CPB にネットワーク構造を組み込んだ非対称な高分子構造によって、荷重担持とエネルギー散逸の分担による高耐久化を企図した（図 1）。本研究では、厚膜 CPB に架橋性モノマーを含む重合液を含浸後、ラジカル重合を行うことで、目的のネットワーク構造を組み込んだ“ハイブリッド型”CPB の合成経路を検討した。留意すべき点は、CPB 層（1st ポリマー）の平衡膨潤状態よりも多量の重合液を塗布した場合、膜の最表面層に希薄なゲルが形成され CPB の低摩擦効果が阻害されてしまうことである。そこでまず、高圧重合で作製した厚膜 CPB に過不足のない重合液を含浸する手法の確立を目指し、スピンコーターを用いた重合液塗布法の開発に取り組んだ。

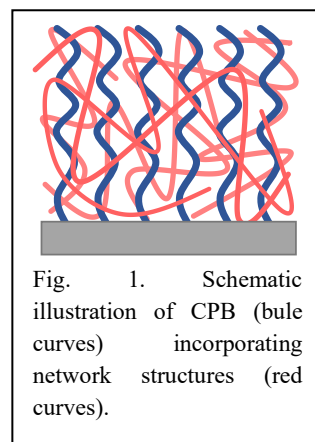


Fig. 1. Schematic illustration of CPB (blue curves) incorporating network structures (red curves).

【実験、結果及び考察】重合中、CPB に含浸した重合液の揮発を防ぐため、不揮発性であることを活かし、イオン液体 *N*-(2-Methoxyethyl)-*N*-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (MEMP-TFSI) を溶媒として類似のイオン液体性モノマーの重合を行うことを念頭に、以下の実験を行った。膨潤度の評価：Si 基板上に付与した Poly(methyl methacrylate) (PMMA) の厚膜 CPB（乾燥膜厚約 1 μm ）を MEMP-TFSI に 48 h 浸漬した後、膨潤前後の膜厚を原子力顕微鏡コロイドプローブ法で評価すると膨潤度は 2.8 であった。スピニングによる液膜作製：厚膜 PMMA-CPB 付与基板をスピンコーター試料台に設置し、MEMP-TFSI または MEMP-TFSI/アセトン混合液のスピンコートを行い、膜厚の時間変化を顕微分光膜厚計で追跡した。その結果、MEMP-TFSI のみでは、膜厚が一定になるのに長時間のスピニングを要することが判明した。これは、MEMP-TFSI の高い粘度により過剰の液膜が PMMA-CPB 上に残存するためである。MEMP-TFSI/アセトン混合液（1/3 (w/w) および 1/6 (w/w)）では 1 min のスピニングで膨潤度がそれぞれ 4.1 および 3.0 を達成し、その後の大きな膜厚変化は観測されなかった。これらの結果は、アセトン添加の効果として、溶液粘度の低減による効率的な余剰液膜のスピニング除去に加え、アセトンの揮発による膨潤度の精密制御が可能であることを示唆する。特に MEMP-TFSI/アセトン混合液（1/6 (w/w)）では、長時間の静置後に測定された平衡膨潤度（2.8）に近い値を示し、過不足のなく MEMP-TFSI による PMMA-CPB の膨潤が達成されたと判断した。発表当日は、この最適化条件での重合液の塗布、およびそれによるネットワーク構造の形成と評価についても議論する。

Synthesis of Concentrated Polymer Brushes Incorporating Network Structures Shikoh AKAGI¹, Yuji Kinose¹, Ken Nakano² and Yoshinobu Tsujii¹: ¹Institute for Chemical Research, Kyoto University, Gokasyo, Uji, Kyoto 611-0011 Japan, ²Graduate School of Environment and Information Sciences, YNU, Tokiwadai, Hodogaya, Yokohama 240-8501 Tel: 0774-38-3168, Fax: +81-774-38-3170, E-mail:akagi.shikoh.85w@st.kyoto-u.ac.jp