

一般に、液滴が物体の表面上で濡れ広がるとき、液体で被覆された部分と濡れていない部分の境界（接触線）が生じる。実は、このとき目視では確認できないが、液体は接触線の外周部にも広がって極めて薄い液膜ができており、先行薄膜と呼ばれている。本研究では、イオン性ポリマーブラシからなる超親水性表面において液滴の先行薄膜が時間とともに伸展する動的挙動を詳細に解析し、その発現機構について物理化学的考察を試みている。

第1章では、本研究の背景が述べられている。先行研究として **de Gennes** らが見出した先行薄膜の現象と理論について述べ、類似した現象がイオン性ポリマー（高分子電解質）ブラシ表面においても見出されていることを紹介した。ポリマーブラシ表面の濡れという現象が接着や潤滑、防汚、生体適合性など様々な工学応用への根幹に関わっており、先行薄膜による濡れという現象の理解の重要性、および研究の意義が述べられている。

第2章では、先行薄膜を可視化するために必要となる親水性-疎水性ラインパターン表面の構築方法が述べられている。化学気相吸着法とフォトリソグラフィー法、および表面開始原子移動ラジカル重合を駆使し、アニオン性高分子電解質である **poly(SPMK)** ブラシと撥水性を示すパーフルオロアルキル単分子膜が交互に配列したマイクロメートルオーダーのラインパターンをシリコン基板上に構築した。これにより液滴の接触線が明瞭化し、さらに色素法を組み合わせることで水の先行薄膜の可視化を初めて実現した。

第3章では、水の先行薄膜の可視化方法とその時間発展挙動が記述されている。親水性-疎水性ラインパターン表面に水滴を静置した時刻直後から、先行薄膜がブラシ領域に沿って濡れ広がり、その伸長距離は時間の 1.4 乗に比例した。一方、着滴から 340 秒が経過すると伸長の速度は劇的に低下し、時間の 0.6 乗に比例するようになった。これは **de Gennes** らが提唱する速い速度で伸展する断熱的過程と、遅い速度で伸展する拡散的過程に対応し、先行薄膜の発展は2段階の行程を経ることが明らかとなった。本研究の系の特徴は、従来時間の 0.5 乗に比例するとされてきた2段階目の伸長速度が、ライン幅や液滴体積、ポリマーの化学構造に依らず時間の 0.6 乗に比例する点にある。ただし、断熱的過程においては双性イオン型高分子である **poly(MCP)** ブラシ表面の方が **poly(SPMK)** ブラシ表面よりも数倍速く濡れが進行することが観測された。

第4章では、イオン液体の先行薄膜の伸長挙動を水の先行薄膜と比較することで伸長挙動

の普遍性について議論されている。イオン液体の先行薄膜も水と同様に2段階に分かれて伸展するが、2段階目の伸長距離は時間の0.2乗に比例し、水より緩慢な速度で濡れ広がる様子が観測された。この理由を説明するために、本研究ではエネルギー散逸の考え方を導入した。液滴が濡れ広がる時、乾燥表面が液体に置き換わることで表面自由エネルギーの変化($\gamma_{LV} - \gamma_{SV}$)が生じるだけでなく、ポリマーブラシの溶媒和に伴うエネルギー変化 ΔG も発生する。 ΔG は溶媒和エンタルピー変化 ΔH と弾性エントロピー変化 ΔS から構成されるため、濡れによる単位面積あたりのエネルギー散逸 ΔU はグラフト密度 σ を用いて $\Delta U = \gamma_{LV} - \gamma_{SV} + \sigma(\Delta H - T\Delta S)$ と表せる。ここで、密度汎関数理論に基づく構造最適化計算より水よりもイオン液体の方が大きな ΔH 変化をもたらすことが示唆されたことから、イオン液体の濡れはブラシの溶媒和によるエネルギー散逸が大きく、ポテンシャルエネルギーが早く消費されるために、水よりも遅くなったと考察した。

第5章では、イオン性官能基の異なるポリマーブラシの濡れを水和水量の視点から考察している。ポリマー水溶液の示差走査熱量測定から水和水の結晶形成または融解エンタルピーを求め、不凍水、中間水、自由水をそれぞれの量を定量した。不凍水量の大小関係から、poly(MCP)はpoly(SPMK)よりも大きな水と ΔH 変化を生じていると考えられた。一方、poly(MCP)ブラシは水中で膨潤すると、他のポリマーブラシより大きな膜厚変化が生じる。これは、poly(MCP)は水とにより大きな形態変化が生じており、 ΔS 損失が大きいことを意味する。従って、poly(MCP)は水とによる ΔH 利得と ΔS 損失が相殺され、エネルギー散逸量 ΔG は小さかったと考えられる。これにより、poly(MCP)ブラシが水で濡れるときはエネルギー散逸 ΔU がpoly(SPMK)よりも小さく、水の先行薄膜は速やかに前進したと考えられる。

第6章では、本研究を総括し、ポリマーブラシの濡れ現象に関する課題と今後の展望について述べている。

以上、本論文では、イオン性ポリマーブラシ表面では液滴の先行薄膜が2段階の過程を経て進行し、液体の種類によらず普遍性のある現象であることを実証した。また、濡れに伴うエネルギー変化に着目した考察を行い、ブラシ鎖の溶媒和エンタルピーと弾性エントロピーが先行薄膜の速さに影響を与えることを初めて提唱した。

「イオン性ポリマーブラシの水和を伴う表面濡れ挙動解析」

目次

第1章 序論	1
第2章 高分子電解質ブラシ表面における巨視的な濡れ性	10
2.1. はじめに	10
2.2. ラインパターン化高分子電解質ブラシの調製	12
2.3. ラインパターン化高分子電解質ブラシ表面の静的・動的接触角測定	21
2.4. 巨視的な液滴の濡れ広がりへの観察	23
2.5. 結論	24
第3章 高分子電解質ブラシ表面における先行薄膜の観察	38
3.1. はじめに	38
3.2. 光学顕微鏡によるラインパターン化高分子ブラシ表面での先行薄膜の観察	39
3.3. Poly(SPMK)ブラシ/FAS 単分子膜ラインパターン表面における先行薄膜の 経時観察	43
3.4. 液滴の接触面積の拡張との関連	45
3.5. AFM による先行薄膜の形状観察	46
3.6. 高分子電解質ブラシの膜厚依存性およびライン幅依存性	47
3.7. 液滴の体積に対する依存性	48
3.8. Poly(MTAC)ブラシ/Si-OH ラインパターン化表面における先行薄膜の観察	49
3.9. Poly(MCP)ブラシ/FAS 単分子膜ラインパターン化表面における先行薄膜の観察	49
3.10. Poly(MPC)ブラシ/Si-OH ラインパターン化表面における先行薄膜の観察	51
3.11. 結論	51
第4章 高分子電解質ブラシ表面におけるイオン液体の先行薄膜の時間発展	71
4.1. はじめに	71
4.2. ラインパターン化ポリマーブラシ表面におけるイオン液体の先行薄膜の観察	74
4.3. スルホン酸基と水分子またはイミダゾリウムカチオンとの相互作用の計算	76
4.4. エネルギー散逸の観点からの先行薄膜の挙動の考察	78
4.5. 一般的な固体表面における先行薄膜および毛管現象との差異	80
4.6. 粘性摩擦によるエネルギー散逸率	81
4.7. ポリマーブラシの膨潤に関する考察	81
4.8. 水和エネルギーを推測するための手法としての水和推定量の提案	82
4.9. 結論	83

第 5 章 示差走査熱量測定によるイオン性ポリマーの水和水の定量	92
5.1. はじめに	92
5.2. 含水コリンホスフェート型ポリマーpoly(MCP)の水和水量の測定	99
5.3. 含水ホスホリルコリン型ポリマーpoly(MPC)の水和水量の測定	101
5.4. ホスホリルコリン基およびコリンホスフェート基立体配座に関する計算化学 による比較	101
5.5. 含水スルホベタイン型ポリマーpoly(MAPS)の水和水量の測定	102
5.6. 含水アニオン性ポリマーpoly(SPMK)の水和水量の測定	103
5.7. 各種イオン性ポリマー中の水和水の比較	104
5.8. 水和水の組成と巨視的接触角の関係	105
5.9. 水和水の組成と先行薄膜の関係	106
5.10. 結論	107
第 6 章 総括	124