

2021年1月15日

論文審査要旨

学位申請者 化学応用学専攻 塩本昌平

論文 題目 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

公開審査日 2021年1月12日(火) 14:00-15:30 オンライン形式

化学応用学専攻主査 小林元康

副査 高羽洋充

副査 赤松憲樹

本学位論文での研究対象は、ポリマーブラシ表面で液滴が濡れる過程で生じる先行薄膜である。

この研究では、ポリマーブラシというひも状の高分子鎖が高密度に材料表面に植毛されたような表面において液滴が濡れ広がる時に生じる先行薄膜を詳細に観測し、その時間発展挙動をエネルギー散逸の考え方に基づいて考察している。

論文は全6章で構成されている。第1章「序論」では、de Gennesらが提唱した先行薄膜の理論を述べるとともに、ポリマーブラシの濡れ現象が接着や潤滑、バイオ界面化学に重要な役割を果たしている事例を紹介し、本研究の位置付けと意義を述べている。

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化表面の構築方法が述べられている。アニオン性 poly(SPMK)ブラシとパーフルオロアルキル単分子膜を交互に配列させることで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ている。

第3章では、ラインパターン化表面を用いて水の先行薄膜の時間発展挙動を解析している。先行薄膜は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の二段階の工程を経ることが明らかとなり、二段階目の伸長速度は、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乗に比例することを見出した。

第4章では、イオン液体を用いて先行薄膜の時間発展挙動を解析し、水と同様に先行薄膜は伸展速度の異なる二段階に分類できることを述べている。ただし、二段階目の伸長速度は、時間の0.2乗に比例し、液滴の種類により時定数に違いが生じることが明らかとなった。この理由を説明するために本論文ではエネルギー散逸の考え方を導入している。液滴が濡れ広がる時、乾燥表面が液体に置換されることで生じる表面自由エネルギーの変化($\gamma_{LV} - \gamma_{SV}$)だけでなく、ポリマーブラシの溶媒和によるエンタルピー変化 ΔH と弾性エントロピー変化 ΔS が生じ、散逸するエネルギー 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。密度汎関数理論に基づく構造最適化計算に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、伸展速度が低下したと考察している。

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の結晶形成および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、ホスホベタイン型 poly(MCP)は水和により大きな ΔH 変化を生じているが、poly(MCP)ブラシは水和膨潤による形態変化が他のポリマーよりも大きく、 ΔS 損失も大きい。そのため、 ΔH 利得と ΔS 損失が相殺され、エネルギー散逸 ΔU が poly(SPMK)に比べて小さいために水の先行薄膜は速やかに前進したと考察している。

最後に第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。

以上のように、本論文ではイオン性ポリマーブラシ表面における液滴の先行薄膜が2段階の過程を経て進行する普遍性のある現象であることを証明し、濡れで生じる溶媒和エンタルピーと弾性エントロピー変化が先行薄膜の速さに影響を与えることを初めて提唱しており、「濡れ」という工学的にも極めて基礎的な現象を理解する上で新たな知見を与える成果である。以上のことから、本論文は博士（工学）の学位請求論文として高い価値があり、合格と判断できる。