

論文審査の結果の要旨

氏名

犬束 学

本論文は5章からなり、第1章は序論、第2章は実験方法、第3章は構造、第4章はダイナミクス、第5章は結論について述べられている。

1章にて、高分子ブラシの概要の説明と本論分とのつながりについて説明されている。高分子鎖の片末端を化学的または物理的に結合させる”graft-to”法、表面上の開始点から高分子鎖をリビング重合させる”graft-from”法のいずれかとも異なる第三のポリマーブラシ作製手法として、エラストマー中の両親媒性ジブロックコポリマーの水界面への偏析現象によって自発的に形成されるポリマーブラシ系を創成した。この系では、コポリマーは室温でもエラストマー中を自由に拡散することができる。表面エネルギーの高い親水ブロックは空気中では表面を避けてバルク中に潜っているが、表面が水と接触すると偏析して界面を覆い、かつ疎水ブロックがアンカーとなって完全に水中に抜け出さず、ポリマーブラシ層を作る。こうして形成されたブラシは、温度や pH などの外部環境に応じて常に最も自由エネルギーの低い構造を選択し、水との接触がなくなれば直ちに失われる。すなわち、この系が“動的ポリマーブラシ”である点が従来のポリマーブラシにない特徴である。そこで本論文では、ポリエチレングリコール (PEG) 等の水溶性ポリマーとポリジメチルシロキサン (PDMS) から構成されるジブロックコポリマーをポリジメチルシロキサン架橋体 (シリコーンゴム) 中に添加した試料について研究を行った。

3章にて重水とポリマー界面の中性子反射率実験による構造解析について説明した。neat PDMS ではブラシ層の形成は認められないのに対して、PEG-b-PDMS ジブロックコポリマーを添加したサンプルの反射率では、フリンジが観察され、明確なブラシ層の形成が示唆された。散乱長密度プロファイルからブラシの厚みは 15 nm 程度であることが分かり、これはコポリマーの PEG ブロックの伸びきり鎖長の 88%程度に相当する。また、散乱長密度の値からブラシ中での PEG の体積分率は 0.61 程度、面密度は 2.8 chains / nm² と計算された。これらの値は、この試料でかなり高密度のブラシ層が重水との界面に自発的に形成されたことを示している。これに対し、同じ PEG ブロックとより分子量が大きい PDMS 鎖からなる PEG-b-PDMS (2.1k-5k) では、比較的低伸長度・低密度のブラシ層の形成が確認され、面密度は 1.2 chains / nm²、伸長度は 45 %程度であると計算された。

このような効果を評価するため、ブラシ形成による界面の単位面積あたりの自由エネルギー変化を、PEG ブロックの水和エネルギー利得と、PEG ブロックおよび PDMS ブ

ロックがブラシ中で鉛直方向引き伸ばされることによる伸長エネルギーの損失の和であると仮定して計算し、中性子反射率測定で観察されたような高密度ポリマーブラシが最も自由エネルギーの低い状態として存在し得るのかを検討した。動的ポリマーブラシではグラフト密度と伸長度の両方を変化させて最安定な状態を自発的に実現することができる。計算の結果から、この最安定状態は伸長度が 72 %、面密度が 1.8 chains / nm² というかなり高伸長度・高密度な状態であると予測され、実験結果を半定量的に説明することができた。

4 章では、水滴の静止接触角の時間変化について実験考察を行った。前節で例示した表面構造がどのようなプロセスおよび時間スケールで形成されるかについては、水滴の静止接触角の時間変化から見積もられた。試料フィルム上に置かれた水滴は数秒～数十秒大きな接触角を保ち、その後指数関数状に小さくなるという特異な挙動が確認された。これらの遅延時間および緩和時間について、添加したコポリマーの濃度およびフィルムの膜厚に対する依存性が見いだされた。高コポリマー濃度・高膜厚側では、遅延時間・緩和時間ともにほぼ一定であるが、低濃度・低膜厚になるにつれて増大する傾向がある。

以上の結果を解釈するために、欠乏層モデルと閾値モデルを提案した。X 線光電子分光の結果から、PEG ブロックが空気中では表面から少なくとも数 nm 程度の範囲に存在しないことが分かっている。このコポリマー欠乏層が解消され、次いでポリマーブラシ層の形成が起こるという 2 段階のプロセスを考え、それぞれにかかる時間がそれぞれ遅延時間、緩和時間であるとするモデルを仮定してブラシの形成過程を計算した。コポリマー濃度を変化させて計算したところ、遅延時間は一定である一方、緩和時間は高濃度側ではほぼ一定であるものの濃度の低下に伴って漸増していく挙動が確認された。この計算結果は、接触角測定の結果と概ね一致する欠乏層厚みが分子の広がりよりも遥かに大きくなる矛盾があった。その矛盾を解消するために、閾値モデルを導入し、実験結果をほぼ説明することができた。

したがって、博士（ 科学 ）の学位を授与できると認める。

以上 1,909 字