

博士學位論文

氏名（本籍）	塩本 昌平（千葉県）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲164号
学位授与年月日	令和3年3月31日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項
学位論文題目	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 Characterization of Surface Wetting Dynamics Combined with Hydration of Ionic Polymer Brushes

論文審査委員	主査 小林 元康 教授
	副査 高羽 洋充 教授
	〃 赤松 憲樹 教授
	〃
	〃
	〃
	〃

工学院大学大学院

目次

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	12
2.1. はじめに	12
2.2. ラインパターン化高分子電解質ブラシの調製	14
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	23
2.4. 巨視的な液滴の濡れ広がり の観察	25
2.5. 結論	26
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	40
3.1. はじめに	40
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	41
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	45
3.4. 液滴の接触面積の拡張との関連	47
3.5. AFM による先行薄膜の形状観察	48
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	49
3.7. 液滴の体積に対する依存性	50
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	51
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	51
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	53
3.11. 結論	53
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	73
4.1. はじめに	73
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	76
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	78
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	80
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	82
4.6. 粘性摩擦によるエネルギー散逸率	83
4.7. ポリマーブラシの膨潤に関する考察	83
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	84
4.9. 結論	85

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	94
5.1. はじめに	94
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	101
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	103
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	103
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	104
5.6. 含水アニオン性ポリマーpoly(SPMK)の水和水量の測定	105
5.7. 各種イオン性ポリマー中の水和水の比較	106
5.8. 水和水の組成と巨視的接触角の関係	107
5.9. 水和水の組成と先行薄膜の関係	108
5.10. 結論	109
第 6 章 総括	126
付録 1 キプリス幼生付着器と基板表面間の凝着力測定	130
A1.1. はじめに	130
A1.2. 凝着力測定法と凝着力の日齢変化	133
A1.3. 結論	137

第 1 章

序論

液滴が表面に付着すると液滴の形状は球形からドーム型へと変化し、一定の形状をなして静止する。このような濡れ現象は極めて基本的で身近な事象であるが、理学的・工学的観点から現在も盛んに研究が行われている。例えば、液滴の形状変化をミリ秒単位で克明に捉えた報告¹や、浸透を伴う表面²やフラクタルな凹凸表面³での速度論などの基礎研究があげられる。また、科学技術により濡れを制御することは、人々が豊かな暮らしを実現する上で重要な課題である。濡れは2つの物体が触れることを考えるとき、根幹になる現象である。溶接や塗装、防汚、摩擦、潤滑、接着など、枚挙にいとまがないほど多数の分野に関係している。自然の中にも巧みな濡れの制御が観られ、そこから人間が学ぶところが大きい。ワックスで形成された微細な凹凸によって、水滴が玉のように転落する蓮の葉は、非常に有名な防汚性の例である⁴。海岸に暮らすフナムシが、その脚のマイクロメートルオーダーの密集した毛状突起を開放型毛管として用いていることも興味深い例である⁵。

固体表面に置かれた液滴の形状は様々であるが、その巨視的な濡れ性は接触角 θ によって定量される。接触角とは Figure 1 に示すように、固体と液滴が接している点における液滴表面の接線と固体表面がなす角のうち、液滴側の角度である。接触角 θ が 90° 以上の場合が疎水性、 90° 以下が親水性と便宜的に呼ばれている。また、固体表面に接している液滴の外周は接触線と呼ばれ、気体、液体、固体の3相が接し合う境界である。この接触線を基点として、各界面の接線方向かつ接触線に垂直方向には、表面張力 γ (界面の場合は界面張力) が生じている。つまり、Figure 1 の状況では、固体-気体界面の表面張力 (γ_{sv})、気体-液体の表面張力 (γ_{lv})、および固体-液体界面の界面張力 (γ_{sl}) の3種類を考える必要がある。これらの表面張力はベクトルとして図示することができる。1804 年 Young は、水平方向には3種の表面張力が釣り合っていることを提唱した⁶。

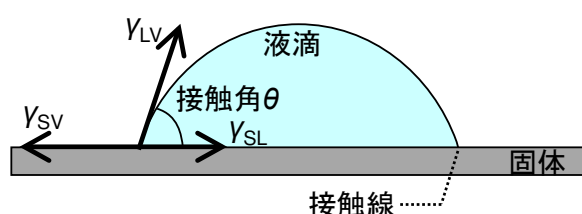


Figure 1. Schematic image of a droplet on surface and balance of γ following to the Young model.

この釣り合いの関係は Young の式 (Eq. 1) と呼ばれ、表面張力と接触角とを幾何学的に結びつ

けることのできる明快な等式である。

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (\text{Eq. 1})$$

Young の式は実験結果を良く説明できることが知られており、古くから用いられている。しかし、Young の式で考慮されている力の釣り合いは水平方向のみであるという欠点がある。事実、鉛直方向には $\gamma_{LV} \sin \theta$ が上向きに生じているが、下向きの抗力は考慮されていない。また、後述の Dupré の式 (Eq. 7)⁹に導かれるとおり、液滴の付着仕事と表面張力が同じ次元を持つという矛盾も生じてしまう。このように、表面張力を「力」と見なし、ベクトルで記述することには限界があると言える。そこで、濡れ現象をより正確に記述するためには、表面張力という表現を改め、表面自由エネルギーを考える必要がある。表面張力の次元は N m^{-1} であったが、表面自由エネルギーは、界面の単位面積あたりのエネルギーであるから、次元は J m^{-2} を持つ。次元 N m^{-1} と J m^{-2} は確かに等価であるが、前者はベクトル量であり、後者はスカラー量であるという大きな違いがある。そうとはいえ、Young の式は γ をエネルギーと見なし界面エネルギー平衡の視点からも導くことができる。特定の接触角のとき、液滴と固体、気体からなる系がエネルギー的に平衡になっていたとする。このとき、Figure 2 のように平衡状態から液滴がわずかに濡れ広がり、固体-液体の界面が微小面積 ΔA_{SL} だけ増加させられたときに生じる界面自由エネルギー変化 ΔG は次のように表される。

$$\Delta G = \gamma_{SL} \Delta A_{SL} - \gamma_{SV} \Delta A_{SL} + \gamma_{LV} \Delta A_{SL} \cos(\theta + \Delta\theta) \quad (\text{Eq. 2})$$

ここで、右辺第 1 項は固体-液体界面のエネルギーの増加、第二項は固体-気体表面のエネルギーの減少(負号)である。液滴の体積は保たれ不変であるが、接触角は初めの状態より低くなり、変形後の接触角は $\theta + \Delta\theta$ となる。また、斜め方向の新たな液体-気体表面が生まれる。この面積は、 $\theta + \Delta\theta$ の余弦と ΔA_{SL} との積によって表すことができ、第 3 項はその面積のエネルギー増加を表している。

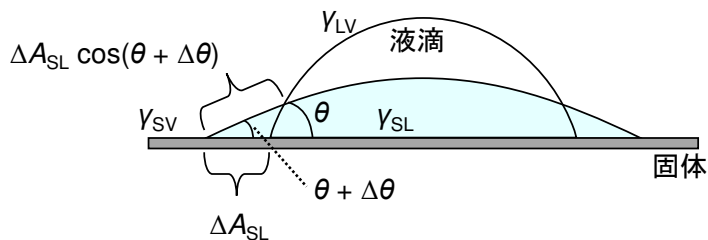


Figure 2. Schematic image of a droplet advancing with ΔA_{SL} on surface causing energy change.

Eq. 2 は、

$$\frac{\Delta G}{\Delta A_{SL}} = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos(\theta + \Delta\theta)$$

と変形した後に、極限を取ると、微小面積について $\Delta A_{SL} \rightarrow 0$ であれば、これに伴いエネルギーの変化も $\Delta G/\Delta A_{SL} \rightarrow 0$ 、角度は $\Delta\theta \rightarrow 0$ であるから、

$$\lim_{\Delta A_{SL} \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta G}{\Delta A_{SL}} \right) = \lim_{\Delta A_{SL} \rightarrow 0} (\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos(\theta + \Delta\theta))$$

$$0 = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

が得られ、Eq. 1 の Young の式はエネルギーを考へても導けることが示された。このような導出は可能であるとはいへ、スカラー量を図示することは困難である。従って大抵の場合、 γ は Figure 1 のようにベクトルとして表されるが、本質はエネルギーである。

表面エネルギー γ_{SV} の小さい固体は、濡れたとしても大きなエネルギー低下が発生しないため液滴は球状あるいは盛り上がったドーム型の形状を示し、高い接触角を示す。一方、 γ_{SV} の大きい固体では、たとえ液滴の表面積が大きくなったとしても、界面が γ_{SL} に置き換われれば、系全体のエネルギーが低下するため、液滴は薄く濡れ広がり、低い接触角を示す。

Young の式は固体表面が物理的に平滑かつ化学的に均一な場合にのみ適合し、構造体やパターンニングを持つ表面では誤差が生じる。そこで、Wenzel は粗さがある表面では平滑な表面よりも表面積が増大するため、接触角が変化すると考えた⁷。Wenzel の式(Eq. 3)は

$$\cos \theta' = r \cos \theta \quad (\text{Eq. 3})$$

で表すことができ、係数 r は見かけの表面積に対する実際の表面積の比、 θ' は粗面の接触角、 θ は平滑な表面の接触角である。この式から平滑な表面の接触角が $\theta > 90^\circ$ の時、粗面での接触角は平滑な表面より高い値を示す ($\theta < \theta'$)。 $\theta < 90^\circ$ の時、粗面での接触角は平滑な表面より低い値を示す ($\theta > \theta'$)。つまり、表面に凹凸が増えると、濡れやすい表面はより濡れやすくなり、逆に濡れにくい表面はより濡れにくくなる。また、Cassie は 2 つの異なる成分で表面が構成されている複合面に接触した液滴の接触角は、各成分の接触角の \cos の平均になると考えた⁸。それぞれの構成成分の接触角を θ_1 、 θ_2 と置き、それらがパッチワークのように幾何学的に不均一に混在していると仮定すると、Cassie の式(Eq. 4)は以下で表される。

$$\cos \theta' = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (\text{Eq. 4})$$

このとき、複合面における二つの素材の表面積比をそれぞれ f_1 、 f_2 としている。また、表面が粗い系ではこの 2 つの表面の内、一方を空気として $\theta = 180^\circ$ を代入することで Cassie-Baxter の

式(Eq. 5)を得られる。このモデルは主に撥水性表面に用いられことが多く、ハスの葉で知られるロータス効果はこのモデルによって説明することができる。

$$\cos \theta' = f_l \cos \theta_l + (f_l - 1) \quad (\text{Eq. 5})$$

濡れによる仕事を考えるとき、固体表面がどの程度液体に覆われているのかを定義する必要がある。その状態は、液体が固体表面の一部に接した状態の付着濡れ、固体表面に濡れ広がる状態の拡張濡れ、固体全体が液体に沈んだ状態の浸漬濡れの3種に分類することができる。付着濡れでは固体と液体それぞれの界面自由エネルギーと固体-液体の界面自由エネルギーから、固体表面から液体を引き剥がすのに必要な仕事を見積もることができ、その仕事は付着仕事と呼ばれる。その仕事は引き剥がすための仕事であるのと同時に、付着による安定化度を表す。付着仕事は下記の Dupré の式(Eq. 6)⁹のように、濡れた後の表面自由エネルギーの和、つまり固体-液体の界面自由エネルギーと液体-気体の表面自由エネルギー $\gamma_{SL} + \gamma_{LV}$ から濡れる前の固体の表面自由エネルギー γ_{SV} を差し引くことで表される。付着仕事は、単位面積あたりが濡れるときのエネルギー変化であり、この数値が負であり絶対値が大きいほど、濡れによる安定化度が高い。

$$W = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} - \gamma_{SV} \quad (\text{Eq. 6})$$

優れた親水性を示す表面に表面または界面に一端が固定された高分子の集合体はポリマーブラシと呼ばれる。とりわけ、高分子の主鎖や側鎖にイオン性官能基を含む、高分子電解質ブラシは超親水性表面を与える。そのため、その濡れ特性には高い関心が寄せられ、固体表面に防汚性¹⁰や接着機能¹¹、潤滑による低摩擦性¹²を付与することができる点で注目されている。最近では、親水性ポリマーブラシに対するフジツボのキプリス幼生の凝着力は小さく、その表面へキプリス幼生が付着しにくいという、優れた生物汚損防止性を有することも当研究室が発表した¹³。この研究内容は本論文の付録にて述べた。この表面における対水静的接触角などの濡れ性は、温度¹⁴、電気的な酸化還元¹⁵、あるいはイオン交換¹⁶により制御することが可能である。これらの特性に着目して、高分子電解質ブラシを微細流路^{17,18}へ応用する研究にも期待が寄せられている。

しかし、ポリマーブラシ表面で水はどのように濡れ広がるのか、一見単純そうに思われる「濡れ」の現象に実は多くの要素が複雑に関係しており未だに全容は解明されていない。これまでに高分子電解質ブラシを含む親水性ポリマーブラシの濡れ性に関する多くの基礎研究が行われてきた。その表面自由エネルギーは Owens-Went 法によると非常に高い値を持つことが求められている。例えば、カチオン性の側鎖を持つ poly[2-(methacryloyloxy)ethyltrimethylammonium

chloride] (poly(MTAC))ブラシでは $72.4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 、アニオン性の poly[3-sulfopropyl methacrylate potassium salt] (poly(SPMK)) ブラシでは $72.9 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 、双性イオン高分子である poly[2-(methacryloyloxy)ethyl phosphorylcholine] (poly(MPC)) ブラシでは $74.5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ と報告されている¹⁹。それにも関わらず、ブラシは良溶媒に対しても完全な濡れに至らない。Poly(MTAC) ブラシの巨視的な対水静的接触角は 12° 、poly(SPMK) ブラシでは 7° 、poly(MPC) ブラシでは 1° であり¹⁹、非常に低い、 0° となるような「完全濡れ」には至らない。その理由について疑問がもたれ、研究が行われてきた。

Chohen Stuart らは、poly(ethylene oxide) (PEO) ブラシ表面上のバルク状態の水の接触線付近では、ブラシ鎖が溶媒-気体界面に露出し、その界面を覆うことを理論と実験の合致から証明している。ブラシ鎖は基板-溶媒界面と溶媒-気体界面を橋掛けするような構造を取っている。そのために表面圧力が生じることにより、 0° より大きな接触角を示すと考察している²⁰。

また、Muller らは、ポリスチレン基板上に膜厚が異なる poly(acrylic acid) ブラシを調製し、対水接触角と膜厚との関係を検討した。その結果を基に、濡れによる仕事を Young-Dupre の式を用いて、接触角と関連付けた。ポリマーブラシの接触角を説明するには、Young の式に表される表面張力の和に加えて、ブラシが膨潤するための自由エネルギー変化およびブラシの界面張力を考慮する必要があることを提唱した²¹。

村上らは高空間分解能赤外吸収スペクトルから高分子電解質ブラシ表面では、液滴の外部であっても特殊な水和構造を形成している点に注目した^{22,23}。この測定では大型放射光施設 SPring-8 のマイクロビームを用いられ、水の O-H 伸縮振動のシフトからその水素結合の状態を解析することができる。Poly(MTAC) ブラシ表面に静置した水滴の真下では、バルクを構成する水分子および膨潤層中の束縛水の 2 種類に由来する O-H 伸縮振動の吸収が観測された。膨潤層中の水の吸収位置は氷のものに近いことから、その水分子同士は互いに水素結合し、ネットワーク構造を形成していることが推論された。さらに驚くべきことに、接触線の外周においても、束縛水の O-H 伸縮振動の吸収が確認された。この吸収は、接触線より外側に浸み出した水がポリマーブラシを膨潤させ、薄膜を形成していることを示唆している(Figure 3)。つまり、バルクの水とブラシ表面との接触線は、巨視的に観察される接触線ではなく、その外側に存在する膨潤ブラシと乾燥状態のブラシとの界面であると考えられる。水滴の外側の吸収位置は、液体の水の 3450 cm^{-1} から 3200 cm^{-1} にシフトしていた。このようにシフトする理由は、水分子同士は互いに水素結合しネットワーク構造を形成するからであると考察された。

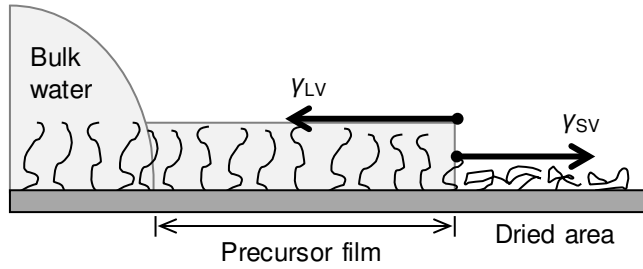


Figure 3. Illustration of sectional side view of precursor film, which takes account the interfacial energies γ_{LV} and γ_{SV} at border of precursor film.

ブラシの膨潤層中の水が氷と類似の構造を形成していることは、X線吸収および発光分光法による分析からも見いだされている²⁴。高分子電解質ブラシ内部に捕捉された水の O_{1s} の軟 X線放出スペクトルには、526.5 eV の水の放出 $1b_1''$ よりも、525.5 eV の氷と一致する放出 $1b_1'$ が大きい割合で認められた。このスペクトルから、高分子電解質ブラシ内に閉じ込められた水分子の大部分は、わずかに歪んでいるが秩序ある一種の水素結合形態を取っていることが確認された。

これらの研究から、ポリマーブラシの濡れ性を解明するうえで、ブラシの膨潤に関する知見が重要であることが示唆されてきた。重水中または塩の重水溶液中において膨潤したブラシの分子鎖形態は、中性子反射率(neutron reflectivity, NR)を測定することで評価された^{25,26}。しかし、ブラシの膨潤には未解明な側面が多く残されている。例えば、先に述べたようにポリマーブラシの膨潤層は接触線の外周にも伸展しているが、その伸展の範囲や速度は明らかになっていない。

接触線よりも外側に伸展するブラシの膨潤層は、普遍的な濡れ現象における液体の先行薄膜²⁷⁻³⁴に該当すると言える。一般的な固体表面に液滴を接触させると、その接触線よりも外側に厚さ数 nm から数百 nm の液体の薄膜が伸展する。その薄膜は先行薄膜²⁷と呼ばれ、古くから研究が行われてきた^{29,31-33,35}。その発展は断熱的過程と拡散的過程の 2 段階に分かれることが Joanny と de Gennes の理論的な研究から定義されている³⁶。断熱的先行薄膜(adiabatic precursor film)は液滴が着滴した直後から形成され、接触線の前進と共に特定の時間まで発展する。その伸展距離 X_{adi} は以下の式で表されることが理論的に導かれている。

$$X_{adi} = \sqrt{\frac{SA}{6\pi\gamma^2}} \frac{1}{Ca} = \sqrt{\frac{SA}{6\pi}} \frac{1}{\eta} \frac{1}{v_{CL}} \quad (\text{Eq. 7})$$

ここで、 A はハマカ一定数、 η は粘度、 γ は液体の表面自由エネルギー、 Ca は毛管長、 v_{CL} は巨視的接触線の前進速度である。拡散的先行薄膜(diffusive precursor film)は、断熱的先行薄膜のさらに先の領域に発展する。その伸展距離 X_{dif} は以下の式の通り、時間の 0.5 乗に比例する。

$$X_{\text{dif}} = \sqrt{\frac{A}{3\pi\eta h}} \cdot t^{0.5} \quad (\text{Eq. 8})$$

ここで、 h は先行薄膜の厚さである。不揮発性のシリコンオイルをシリコン Si 基板表面に静置すると、完全濡れに近い状態となり、このとき先行薄膜が発展する。このような系が研究対象として主に用いられ、Eq. 7 に表される時間のスケーリング則が成り立つことが、実験からも確かめられている。しかしながら、高分子電解質ブラシ表面における先行薄膜の研究は、一般的な先行薄膜の場合のように進展しておらず、その存在範囲や動的な挙動は明らかになっていない。その理由は、観察が非常に困難であるためである。先述のように、ポリマーブラシ表面の先行薄膜はナノメートルオーダーの厚みしかないので大型放射光施設 SPring-8 のマイクロビームを用いて分析されており^{22,23}、一般的なラボレベルでその挙動を観察した事例はこれまでなかった。

高分子電解質ブラシ表面における先行薄膜の発展を理論的に説明するために、液体のエネルギー散逸³⁷に注目することができる。エネルギー散逸の考え方が、動的な濡れの説明に適用された例として、野村らの研究が挙げられる³。その研究では、粘性によるエネルギー散逸と液滴の接触線に作用する力を考慮することで、フラクタルな凹凸を持つ寒天ゲル上にける液滴の濡れ広がり挙動の記述が議論された。液滴の半径 R の変化速度は、時間 t を用いると以下の式で記述できることが導かれた。

$$\frac{dR}{dt} : t^{-9/(10+\varepsilon)} \quad (\text{Eq. 9})$$

ここで、 ε はフラクタルの次元を表すパラメータである。この半径の変化速度が、エネルギー散逸率に対応する。

ポリマーブラシの濡れを考えるとときに他の表面とは異なる点は、ブラシが膨潤^{25,26}することを考慮に入れる必要がある点である。ブラシの膨潤に伴う水和を考慮に入れて、ブラシ表面の濡れ性を考察した例として、Muller らの研究が挙げられる²¹。Muller らはポリスチレン(PS)基板上に膜厚が異なるポリアクリル酸(PAA)ブラシを調製し、対水接触角と膜厚との関係を検討した。その結果を基に、濡れによる仕事を Young-Dupre の式を用いて、接触角と関連付けた。ポリマーブラシの接触角を説明するには、Young の式に表される表面張力の和に加えて、モノマー単位 1 つあたりが膨潤し水和するための自由エネルギー変化 $\Delta G_{\text{PAA}}^{\text{hyd}}$ を考慮する必要があることを提唱した。微小面積 dA 、濡れる際の仕事 dW は以下の式で表される。

$$dW = \left((\gamma_{\text{PS}/\text{H}_2\text{O}} - \gamma_{\text{PAA}/\text{PS}})(1 - \sigma) + \gamma_{\text{air}/\text{H}_2\text{O}} \cos \theta + \frac{\Delta G_{\text{PAA}}^{\text{hyd}} de_{\text{AA}}}{M_{\text{AA}}} + \Pi - \gamma_{\text{PAA}/\text{air}} \right) dA \quad (\text{Eq. 10})$$

ここで、 Π はブラシの界面圧力、 γ は種々の界面エネルギー($\gamma_{\text{PS}/\text{H}_2\text{O}}$ は PS/H₂O、 $\gamma_{\text{PAA}/\text{PS}}$ は PAA/PS、 $\gamma_{\text{air}/\text{H}_2\text{O}}$ は air/H₂O、 $\gamma_{\text{PAA}/\text{air}}$ は PAA/air 界面)、 $(1 - \sigma)$ は水および乾燥した PAA と PS との接触面

積の減少度、 d は PAA の密度、 e_{AA} は PAA 層の厚さ、そして、 M_{AA} はアクリル酸の分子量である。

ブラシ鎖の膨潤に伴うエネルギー F の変化は、分子動力学的に de Gennes らによって議論されている^{38,39}。 F は鎖 1 本分の混合によるエネルギー F_{mix} とブラシが引き延ばされることに反発する弾性エネルギー F_{el} の和として表される。

$$F = F_{\text{mix}} + F_{\text{el}} \quad (\text{Eq. 11})$$

F_{mix} は次の式で表される。

$$F_{\text{mix}} = kT \cdot \frac{hD^2}{b^3} \cdot \phi_p \ln(\phi_p) \quad (\text{Eq. 12})$$

ここで、 k はボルツマン定数、 T は温度、 h はブラシ膜厚、 D はブラシの結合末端間の距離 ($D = b \sigma^{-1/2}$)、 b はモノマーのサイズ、 ϕ はブラシ中の溶媒の体積分率である。一方、 F_{el} は次式で表現される。

$$F_{\text{el}} = kT \cdot \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{h^2}{R_0^2} + \frac{R_0^2}{h^2} \right) \quad (\text{Eq. 13})$$

ここで、 $R_0 = N^{1/2} b$ であり、 N は重合度である。この理論で示されたように、高分子電解質ブラシの水による膨潤を理解するためには、ブラシの水とおよびブラシ鎖の弾性による 2 つのエネルギー変化を考察に入れることが重要であると推論される。

以上のような背景を基に、続く第 2 章ではパターン化ポリマーブラシを調製し、そのポリマーブラシの巨視的な濡れ性を特徴付ける。均一なポリマーブラシ表面では先行薄膜の観察は困難であり、その要因のひとつとして巨視的な液滴の接触線の前進が止まらないことがあげられる。この課題を解決するために、本研究では親水性ポリマーブラシと疎水性単分子膜の領域が平行に配列されたマイクロメートルオーダーのラインパターン化表面を調製する。このようにポリマーブラシの領域の間に疎水性の領域を挿入することで接触線が停止し、その先に先行薄膜が伸展することを意図とした。先行薄膜の観察を行う前に、この表面の巨視的な濡れ性を特徴付ける必要がある。そのためラインパターン表面に水滴を静置し液滴の静的・動的接触角を測定する。ライン方向に依存して接触角が異なる異方性濡れが発現する理由について、疎水性領域の表面エネルギーおよびポリマーブラシによって形成されるナノメートルオーダーの構造に着目し考察する。

第 3 章では、ポリマーブラシ表面において先行薄膜が発展する挙動を特徴付けることを目的とする。まず、色素を用いた光学顕微鏡観察の方法を検討する。次にスルホン酸アニオンが側鎖に結合した高分子電解質ブラシからなるラインパターン表面に色素水溶液を静置し、その接触線から外側に伸展する先行薄膜の経時変化を観察する。さらに、先行薄膜の伸長、つまり、ブラシの膨潤に影響を及ぼすと考えられる要素それぞれに注目する。先行薄膜の伸長挙動に最も影響を与えると予想される要素は、ポリマーブラシの一次構造である。伸長の駆動力がブラ

シの膨潤であれば、ポリマーブラシの膜厚が大きい方が伸長の速度が大きいと予想される。重合におけるモノマー濃度または反応時間を変えることで、膜厚が 10 nm から 100 nm 程度の poly(SPMK) ブラシを調製し、その表面での水の伸長を比較する。次にラインパターンの構造に注目すると、ブラシ部のライン幅は伸長の速度に影響を及ぼすと考えられる。フォトマスクを使い分けることによりブラシ部/凹部 = 5 μm /5 μm または 10 μm /5 μm のブラシ部ライン幅が異なるパターンを調製する。また、伸長は静置する液体のポテンシャルエネルギー(位置エネルギー)に依存するのか検討する。そのために、0.2 μL から 30 μL の体積が異なる液滴を静置し、それぞれの場合の伸長を解析する。液体のポテンシャルエネルギーに依存する場合、液滴の体積が大きいほど伸長は速くなると予想できる。また、ポリマーブラシの側鎖のイオン性官能基、すなわち化学種が異なる場合の比較を行う。これらの実験から、先行薄膜の伸長に関する動的な挙動、および伸長が試料条件または観察条件にどのように依存するのかを明らかにする。

第 4 章では、ポリマーブラシ表面での先行薄膜の挙動の普遍性について考察する。観察に用いるプローブ液体をイオン液体としたときの挙動も観察し、水の場合と比較する。先述のように平滑かつ均一な表面では先行薄膜の伸展は 2 段階からなり、2 段階目の伸展距離は時間の 0.5 乗に比例することが理論的に提唱され実験からも検証されている。ラインパターン化ポリマーブラシ表面での水またはイオン液体の先行薄膜の伸展挙動が理論モデルと共通する点、異なる点を述べる。エネルギー散逸の観点から先行薄膜の発展を考察する。

第 5 章では、先示差走査熱量計(DSC)測定⁴⁰によるイオン性高分子の水和水の定量を行い、水和水の量や組成を明らかにする。第 4 章にてエネルギー散逸率から先行薄膜の濡れを考察すると、ポリマーブラシ表面の水の濡れにおいては水とエンタルピー変化が先行薄膜の伸展に大きな影響を与えていると考えられた。第 3 章では poly(MCP)表面が poly(SPMK)よりも数倍速く濡れが進行することが観測された。この速度の違いは化学種の違いによる水とエンタルピー変化量の違いに起因していると推測される。水とエンタルピー変化量を求めるには、モノマー単位あたり何分子の水和水が結合しているのかを求める必要があり、そのための有効な手法として DSC が挙げられる。側鎖の化学種が双性イオンのコリンホスホフェート基、ホスホリルコリン基、スルホベタイン基、そして、カチオン性の 4 級アンモニウム基、またはアニオン性のスルホン酸基である 5 種類のポリマーに様々な割合で水を含ませた含水試料を調製する。DSC の降温および昇温過程における結晶形成または融解エンタルピー変化から、不凍水、中間水、自由水それぞれの量を定量する。水和水の量およびブラシ鎖の膨潤比を考慮し、エネルギー散逸の考え方から、各ポリマーブラシ表面における先行薄膜の濡れの速さの違いを議論する。

最後に第 6 章では本研究を総括する。

参考文献

- (1) Chen, L.; Bonaccorso, E. *Phys. Rev. E* **2014**, *90*, 022401.
- (2) Butt, H.-J.; Berger, R.; Steffen, W.; Vollmer, D.; Weber, S. A. L. *Langmuir* **2018**, *34*, 11292–11304.
- (3) Nonomura, Y.; Morita, Y.; Hikima, T.; Seino, E.; Chida, S.; Mayama, H. *Langmuir* **2010**, *26*, 16150–16154.
- (4) W. Barthlott; Neinhuis, C. *Planta* **1997**, *202*, 1–8.
- (5) Tani, M.; Ishii, D.; Ito, S.; Hariyama, T.; Shimomura, M.; Okumura, K. *PLoS One* **2014**, *9*, e96813.
- (6) Young, T. In *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*; London, 1805; Vol. 95, pp 65–87.
- (7) Wenzel, R. N. *Ind. Eng. Chem.* **1936**, *28*, 988–994.
- (8) Cassie, A. B. D.; Baxter, S. *Trans. Faraday Soc.* **1944**, *40*, 546–551.
- (9) Dupré, A. M.; Dupré, P. In *Théorie mécanique de la chaleur*; Gauthier-Villars: Paris, 1869; p 369.
- (10) Higaki, Y.; Kobayashi, M.; Murakami, D.; Takahara, A. *Polym. J.* **2016**, *48*, 325–331.
- (11) Kobayashi, M.; Takahara, A. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4987–4992.
- (12) Kobayashi, M.; Terayama, Y.; Hosaka, N.; Kaido, M.; Suzuki, A.; Yamada, N.; Torikai, N.; Ishihara, K.; Takahara, A. *Soft Matter* **2007**, *3*, 740–746.
- (13) Shiimoto, S.; Yamaguchi, Y.; Yamaguchi, K.; Nogata, Y.; Kobayashi, M. *Polym. J.* **2018**.
- (14) Mizutani, A.; Kikuchi, A.; Yamato, M.; Kanazawa, H.; Okano, T. *Biomaterials* **2008**, *29*, 2073–2081.
- (15) Spruijt, E.; Choi, E. Y.; Huck, W. T. S. *Langmuir* **2008**, *24*, 11253–11260.
- (16) He, X.; Yang, W.; Pei, X. *Macromolecules* **2008**, *41*, 4615–4621.
- (17) Wang, T.; Chen, H.; Liu, K.; Wang, S.; Xue, P.; Yu, Y.; Ge, P.; Zhang, J.; Yang, B. *Appl. Mater. Interface* **2015**, *7*, 376–382.
- (18) Zhao, Y.; Janot, J.-M.; Balanzat, E.; Balme, S. *Langmuir* **2017**, *33*, 3484–3490.
- (19) Kobayashi, M.; Terayama, Y.; Yamaguchi, H.; Terada, M.; Murakami, D.; Ishihara, K.; Takahara, A. *Langmuir* **2012**, *28*, 7212–7222.
- (20) Cohen Stuart, M. A.; De Vos, W. M.; Leermakers, F. A. M. *Langmuir* **2006**, *22*, 1722–1728.
- (21) Muller, P.; Sudre, G.; Théodoly, O. *Langmuir* **2008**, *24*, 9541–9550.
- (22) Murakami, D.; Kobayashi, M.; Moriwaki, T.; Ikemoto, Y.; Jinnai, H.; Takahara, A. *Langmuir* **2013**, *29*, 1148–1151.
- (23) Murakami, D.; Kobayashi, M.; Higaki, Y.; Jinnai, H.; Takahara, A. *Polymer* **2016**, *98*, 464–469.
- (24) Yamazoe, K.; Higaki, Y.; Inutsuka, Y.; Miyawaki, J.; Cui, Y.-T.; Takahara, A.; Harada, Y. *Langmuir* **2017**, *33*, 3954–3959.
- (25) Kobayashi, M.; Mitamura, K.; Terada, M.; Yamada, N. L.; Takahara, A. *J. Phys. Conf. Ser.* **2011**,

- 272, 012019.
- (26) Kobayashi, M.; Terayama, Y.; Hino, M.; Ishihara, K.; Takahara, A. *J. Phys. Conf. Ser.* **2009**, *184*, 012010.
 - (27) Hardy, W. B. *Philos. Mag.* **1919**, *38*, 49–55.
 - (28) 小仁所匠; 川瀬智也; 渡邊拓也; 野一郎上. 可視化情報学会誌 **2006**, *26*, 65–68.
 - (29) Findenegg, G. H.; Herminghaus, S. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1997**, *2*, 301–307.
 - (30) Yuan, Q.; Zhao, Y. P. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 16–19.
 - (31) Hoang, A.; Kavehpour, H. P. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 254501.
 - (32) Popescu, M. N.; Oshanin, G.; Dietrich, S.; Cazabat, A.-M. *J. Phys. Condens. Matter* **2012**, *24*, 243102.
 - (33) De Gennes, P. G. *Rev. Mod. Phys.* **1985**, *57*, 827–863.
 - (34) Hashimoto, S.; Hong, C.; Ueno, I. *J. Therm. Sci. Technol.* **2012**, *7*, 487–496.
 - (35) Leger, L.; Joanny, J. F. *Reports Prog. Phys.* **1992**, *55*, 431–486.
 - (36) Joanny, J. F.; de Gennes, P. G. *J. Phys.* **1986**, *47*, 121–127.
 - (37) de Gennes, P. G.; Brochard-Wyart, F.; Quéré, D. In *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*; Springer: New York, 2004; pp 142–150.
 - (38) de Gennes, P. G. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1069–1075.
 - (39) Brown, H. R.; Char, K.; Deline, V. R. *Macromolecules* **1990**, *23*, 3383–3385.
 - (40) Tanaka, M.; Hayashi, T.; Morita, S. *Polym. J.* **2013**, *45*, 701–710.

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

2.1. はじめに

本章では、ブラシの膨潤層からなる先行薄膜を可視化するために、高分子電解質ブラシと疎水性単分子膜から構成されるマイクロメートルオーダーのラインパターンを構築する。微視的な濡れ現象である先行薄膜の観察を次章で行う前に巨視的な濡れ性に着目する。

これまでに高分子電解質ブラシを含む親水性ポリマーブラシの濡れ性に関する多くの基礎研究が行われてきた。巨視的な対水静的接触角は poly(MTAC) ブラシでは 12° 、poly(SPMK) ブラシでは 7° 、poly(MPC) ブラシでは 1° であると測定された¹⁾。このように非常に低い値が、 0° となる「完全濡れ」には至らない。その表面自由エネルギーを Owens-Went 法によって求めると、カチオン性の側鎖を持つ poly[2-(methacryloyloxy)ethyltrimethylammonium chloride] (poly(MTAC)) ブラシでは $72.4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 、アニオン性の poly[3-sulfopropyl methacrylate potassium salt] (poly(SPMK)) ブラシでは $72.9 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 、双性イオン高分子である poly[2-(methacryloyloxy)ethyl phosphorylcholine] (poly(MPC)) ブラシでは $74.5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ の値が得られた¹⁾。しかし、このように高い表面自由エネルギーを有していれば、完全濡れに至るのが妥当である。親水性ポリマーブラシの濡れ性は理論との乖離があり、その理由について研究が行われてきた。

Chohen Stuart らは、poly(ethylene oxide) (PEO) ブラシ表面上のバルク状態の水の接触線付近では、ブラシ鎖が溶媒-気体界面に露出し、その界面を覆うことを理論と実験の合致から証明している。ブラシ鎖は基板-溶媒界面と溶媒-気体界面を橋掛けするような構造を取っている。そのために表面圧力が生じることにより、 0° より大きな接触角を示すと考察している²⁾。

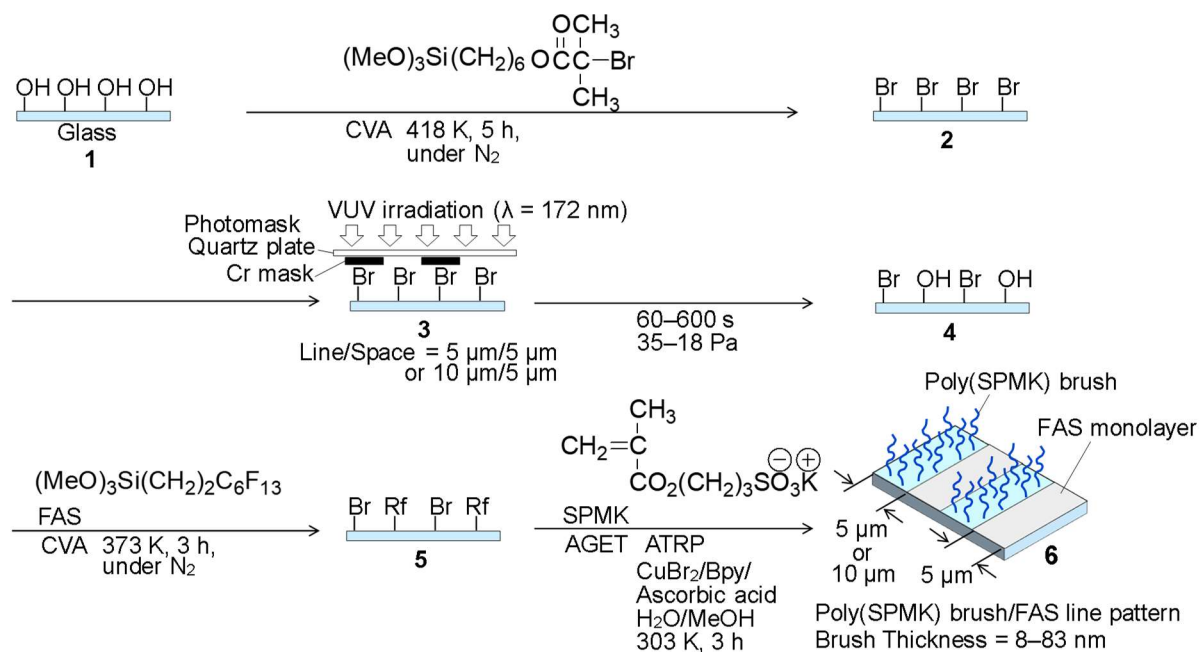
また、Muller らは、ポリスチレン基板上に膜厚が異なる poly(acrylic acid) ブラシを調製し、対水接触角と膜厚との関係を検討した。その結果を基に、濡れによる仕事を Young-Dupre の式を用いて、接触角と関連付けた。ポリマーブラシの接触角を説明するには、Young の式に表される表面張力の和に加えて、ブラシが膨潤するための自由エネルギー変化およびブラシの界面張力を考慮する必要があることを提唱した³⁾。

村上らは別な観点から高分子電解質ブラシの接触角を考察した。poly(MTAC) ブラシ表面に静置した水滴を高空間分解能赤外吸収スペクトル測定により分析し、水の O-H 伸縮振動のシフトから、その水素結合の状態を解析した。水滴の真下では、バルクを構成する水分子および膨潤層中の束縛水の 2 種類に由来する O-H 伸縮振動の吸収が観測された。膨潤層中の水の吸収位置は氷のものに近いことから、その水分子同士は互いに水素結合し、ネットワーク構造を形成していることが推論された。さらに驚くべきことに、接触線の外周においても、束縛水の O-H 伸縮振動の吸収が確認された。これは接触線より外側に浸み出した水がポリマーブラシを

膨潤させ、薄膜を形成していることを示唆している。つまり、バルクの水とブラシ表面との接触線は、巨視的に観察される接触線ではなく、その外側に存在する膨潤ブラシと乾燥状態のブラシとの界面であると考えられる^{4,5}。膨潤層中の水が氷と類似の構造を形成していることは、X線吸収および発光分光法による分析からも見いだされている。高分子電解質ブラシ内部に捕捉された水のO_{1s}の軟X線放出スペクトルには、526.5 eVの水の放出1b₁''よりも、525.5 eVの氷と一致する放出1b₁'が大きい割合で認められた。このスペクトルから、高分子電解質ブラシ内に閉じ込められた水分子の大部分は、わずかに歪んでいるが秩序ある一種の水素結合形態を取っていることが確認された⁶。

これらの研究から、ポリマーブラシの濡れ性を解明するうえで、ブラシの膨潤に関する知見が重要であることが示唆されてきた。重水中または塩の重水溶液中において膨潤したブラシの分子鎖形態は、中性子反射率(neutron reflectivity, NR)を測定することで評価された^{7,8}。しかし、ブラシの膨潤には未解明な側面が多く残されている。例えば、先に述べたようにポリマーブラシの膨潤層は接触線の外周にも伸展しているが、その伸展の範囲や速度は明らかになっていない。

ラインパターン化高分子電解質ブラシは次の方法を用いて調製する(Scheme 1)。まず、ガラス基板に重合開始剤である臭化アルキルシラン単分子膜を化学気相吸着法(chemical vapor adsorption, CVA)法を用いて固定化する⁹。この表面に真空紫外光(vacuum ultraviolet, VUV)をLine/Space型フォトリソマスクを通して、照射することによりフォトリソグラフィを施す¹⁰。これにより、重合開始剤が領域選択的に分解される。続いて、この領域にフッ化アルキルシランperfluorohexylethyltrimethoxysilane (FAS)単分子膜を、CVA法を用いて調製する。最後に、基板表面に残存したブロモ基を開始点とし、還元剤を用いる表面開始原子移動ラジカル重合(surface-initiated activator generated by electron transfer atom transfer radical polymerization, SI-AGET ATRP)¹¹を行う。これにより、高分子電解質ブラシとFAS単分子膜の領域が交互に並んだラインパターンを構築する。原子間力顕微鏡(AFM)を用いてブラシの生長によって生じた微細構造の形態観察を行う。また、X線光分光分析装置(XPS)を用いて化学組成の確認を行う。水に対する静的・動的接触角を測定し、巨視的な濡れ性の異方性を評価する。この表面に水滴を静置し、静的接触角ならびに動的接触角を測定する。その接触角をCassieの式に代入し、Cassieの理論との相違を議論する。



Scheme 1. Preparation of poly(SPMK) brush/FAS line pattern by VUV photolithography technique and SI-AGET-ATRP.

2.2. ラインパターン化高分子電解質ブラシの調製

試薬および基板

(1) 5-hexen-1-ol

市販品(東京化成工業、>95%)を精製せず使用した。

(2) 塩化メチレン

市販品(大成化学、>99.0%)を P_2O_5 存在下で還流、常圧蒸留し、使用した。

(3) トリエチルアミン

市販品(関東化学、>98%)に CaH_2 存在下、窒素雰囲気下で常圧蒸留したものを使用した。

(4) 塩化メチレン

市販品(大成化学、>99.0%)を P_2O_5 存在下で還流し、常圧蒸留した。

(5) α -ブロモイソブチルブロミド

市販品(Aldrich、>98%)を用いた。

(6) 塩酸

市販品(和光純薬工業、35.0~37.0%)を蒸留水で希釈したものを使用した。

(7) 塩化ナトリウム飽和水溶液

市販品(和光純薬、> 99.0%)を用いて飽和水溶液を調製し使用した。

(8) 無水硫酸マグネシウム

市販品(関東化学、> 95.0%)を使用した。

(9) シリカゲル

市販品(関東化学、粒径 63~20 μm)を使用した。

(10) トリメトキシシラン

市販品(東京化成工業、> 90.0%)を使用した。

(11) 白金(0)-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体キシレン溶液(Karstedt 触媒)

市販品(Aldrich、< 10%)を使用した。

(12) 水素化カルシウム

市販品(ナカライテスク)を乳棒により粉末状にして減圧蒸留で使用した。

(13) 濃硫酸

市販品(関東化学、> 95.0%)を使用した。

(14) 過酸化水素水

市販品(東京化成工業、>35.0%)を使用した。

(15) ヘキサン

市販品(関東化学、> 95.0%)を使用した。

(16) トルエン(脱水)

市販品(関東化学、> 99.0%)を使用した。

(17) Perfluorohexylethyltrimethoxysilane (FAS)

市販品(和光純薬、> 97.0%)を使用した。

(18) 臭化銅(II)

市販品(和光純薬工業、> 99.9%)を使用した。

(19) 2,2'-ビピリジル

市販品(Aldrich、> 99 %)を使用した。

(20) 3-sulfopropyl methacrylate potassium salt (SPMK)

市販品(Aldrich、> 98%)を使用した。

(21) メタノール

市販品(関東化学、> 99.5%)を使用した。

(22) 脱イオン水

水道水直結型超純水製造装置 Direct-Q 3UV (メルク)から採取した。

(23) L(+)-アスコルビン酸

市販品(米山薬品工業、99.5 %)を使用した。

(24) エチレングリコール

市販品(関東化学、> 99.0%)を使用した。

(25) 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)

市販品(和光純薬工業、95.0%、重合禁止剤ヒドロキノンモノメチルエーテル 0.025%を含む)を精製せずに使用した。

(26) シリコン基板

特注品(松崎製作所, 25066-131)、結晶軸(111)、直径 100.0 ± 0.5 mm、厚さ 500 ± 25 μ m、抵抗率 $1\text{--}30 \Omega \cdot \text{cm}$ 、リンを添加した N 型のシリコン基板を使用した。

(27) スライドガラス

市販品(松浪硝子、S111)、寸法 26×76 mm²、厚さ 0.8~1.0 mm、無色透明、硼珪酸ガラス製、白フチ磨を、フォトリソグラフィ時には 26×38 mm² にダイヤモンドカッターを用いて

半分に裁断し使用した。重合時は、さらに半分に裁断し、 $16 \times 26 \text{ mm}^2$ に裁断し使用した。

機器

(1) 真空紫外光(VUV)照射装置

H0017(ウシオ電機)に電源供給装置 B0005(ウシオ電機)を接続して用いた。真空ポンプに GCD-050XA(アルバック)を使用した。

(2) フォトマスク(Line & Space = $10 \mu\text{m}$ & $5 \mu\text{m}$)

特注品(ミタニ マイクロニクス、LS5)、石英ガラス板(寸法 $75.5 \times 75.5 \text{ mm}^2$ 、厚さ 2.3 mm)に Cr 薄膜のラインパターン(幅 $5 \mu\text{m}$ 、間隔 $5 \mu\text{m}$ 、面積 $3 \times 3 \text{ cm}^2$)が蒸着したものを使用した。

(3) フォトマスク(Line & Space = $10 \mu\text{m}$ & $5 \mu\text{m}$)

特注品(ミタニ マイクロニクス、L10S5)、石英ガラス板(寸法 $75.5 \times 75.5 \text{ mm}^2$ 、厚さ 2.3 mm)に Cr 薄膜のラインパターン(幅 $10 \mu\text{m}$ 、間隔 $5 \mu\text{m}$ 、面積 $3 \times 3 \text{ cm}^2$)が蒸着したものを使用した。

(4) ステンレスリング

特注品、中心に穴が開いた円柱形(外径 6.0 cm 、内径 3.0 cm 、厚さ 9.5 mm 、質量 1 つ当たり 160 g)のものをフォトリソグラフィーの際、基板とフォトマスクとを密着させるために、重りとして使用した。

(5) セパラブルフラスコ

特注品(VIDTEC 製、内径 7.5 cm 、フタを閉めたときの高さ 10.5 cm 、体積 464 cm^3)のガラス製のものを使用した。O リング(桜シール製、JIS 規格 B2401-1、材質 ORFKM-70)をフタと本体の間に挟み、ワンタッチクランプで固定し使用した。

(6) 静的接触角計

Model Standard 100 (エキシマ)を使用した。脱イオン水の液滴 $2 \mu\text{L}$ を静置し、その液滴の接触角を 2θ 法によって求めた。測定は水滴の滴下後 10 秒後に行った。

(7) 分光エリプソメーター

Alpha-SE-KKb (J.A. Woollam Co.)を使用した。測定は波長領域 $390 \sim 890 \text{ nm}$ 、角度 70° で行った。

(8) 原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)

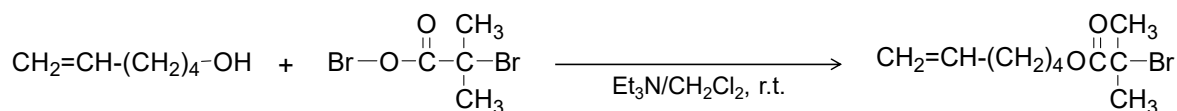
NanoWizard 3 Ultra (JPK Instruments,)を使用し、AC モード(タッピングモード)で表面の形状像を取得した。カンチレバーに HyperDrive PPP-NCHAuD (長さ 125 μm 、ばね定数 42 N/m、共振周波数 330 kHz、曲率半径 7 nm、 Si_3N_4 製)を使用した。

(9) X 線光分光分析装置(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

Quantum 2000 Scanning ESCA Microprobe (Physical Electronics)を使用し、基板表面の元素組成比を解析した。

BHM の合成

まず以下の方法で 5-hexenyl 2-bromoisobutyrate を合成した(Scheme 2)。撹拌子を入れた 300 mL 三口フラスコに、 N_2 雰囲気下で 5-hexen-1-ol 6.00 mL (50.0 mmol)、塩化メチレン 30 mL、およびトリエチルアミン 11.2 mL (80.6 mmol)を加えた。その三口フラスコに連結した滴下ロートを N_2 置換した後、 α -ブロモイソブチリルブロミド 6.82 mL (56.1 mmol)、次に塩化メチレン 10 mL を加えた。三口フラスコを氷浴(5°C)し、滴下ロートから α -ブロモイソブチリルブロミドの塩化メチレン溶液を滴下した。氷浴を外し、室温で 10 時間撹拌した。反応の進行に従って、臭化トリエチルアミンが茶褐色の沈殿として生成した。この沈殿をろ過し、ろ液を分液ロートに回収した。飽和炭酸ナトリウム、1 N 塩酸、脱イオン水の順でそれぞれ 1 回洗浄を行い、未反応の α -ブロモイソブチリルブロミドとトリエチルアミンを除去した。得られた有機層を 500 mL 三角フラスコに回収した。硫酸マグネシウムを加え、12 時間静置した後、シリカゲル 5 g を加えることで、脱水した。この溶液をろ過した。得られたろ液を溶媒留去した後、減圧蒸留を行った。沸点 47.0°C (一定)の無色透明の初留を、オイルバスの温度 84.9°C (一定)、減圧度 3.5 mmHg(一定)のときに 0.12 g 得た。沸点 47.0°C から 42.1°C までの無色透明の本留を、オイルバスの温度 84.9°C から 81.0°C まで、減圧度 3.5 mmHg から 2.5 mmHg までのときに収量 9.24 g、収率 74.3%で得た。



Scheme 2. Synthesis of 5'-hexenyl 2-bromoisobutyrate.

次に、5-hexenyl 2-bromoisobutyrate を前屈体として (2-bromo-2-methyl)propionyloxy hexyltrimethoxysilane (BHM)を合成した(Scheme 3)。まず、用いる 300 mL 三口フラスコ内に撹拌

子を入れ、容器内の水分を除去するためにベーキングを行った。その三口フラスコ内に N_2 雰囲気下で、1 段階目の生成物である 5-hexenyl 2-bromoisobutyrate 3.58 g (14.4 mmol) およびトリメトキシシラン 3.71 mL (30.4 mmol) を加えた。三口フラスコ内を水浴し、水浴の温度が 17°C のときに Karstedt 触媒 0.2 mL を加えた。その後、水浴の温度を 17°C から 10°C に保ち 1 時間 30 分攪拌した。その後、未反応のトリメトキシシランを減圧留去した。続いて、Karstedt 触媒を除去するために、無水硫酸ナトリウム 78 g とシリカゲル 1 g の混合物を吸着層、ヘキサンを展開溶媒としてカラムクロマトグラフィーを 2 回行った。得られた溶液を溶媒留去した後、減圧蒸留を行った。沸点 49.9°C から 111.0°C までの無色透明の初留を、オイルバスの温度 91.1°C から 128.3°C まで、減圧度 3.6 mmHg から 3.2 mmHg までのときに 0.465 g 得た。沸点 111.0°C から 81.5°C までの無色透明の本留を、オイルバスの温度 128.3°C から 153.0°C まで、減圧度 3.2 mmHg から 1.5 mmHg までのときに収量 2.63 g、収率 49.2% で得た。



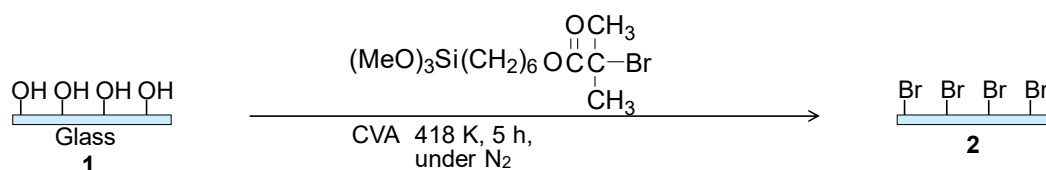
Scheme 3. Synthesis of BHM.

CVA 法による BHM 単分子膜の調製

まず、基板表面を洗浄すると共に親水化した。Si 基板の場合は、以下の通りである。裁断した Si 基板を 500 mL 三角フラスコに入れ、濃硫酸 70 mL、続いて過酸化水素水 30 mL を加えた。速やかにその三角フラスコを 100°C に加熱したオイルバスに入れ、5 分ごとにガラス棒で攪拌しながら 1 時間加熱した。その後、基板を脱イオン水で洗浄し、脱イオン水を満たしたサンプルビン中に保管した。ガラス基板の場合、スライドガラスを材料として基板を調製した。まず、スライドガラスを半分に裁断し、ヘキサンを染み込ませたキムワイプで表面の油脂を拭き取った。そのガラス基板を濃硫酸に 1 時間浸漬したうえで、過酸化水素水を加えた。その後に関しては Si 基板と同様に、加熱、脱イオン水で洗浄し保管した。

BHM 単分子膜の調製の直前に基板を親水化するために、70–60 Pa の減圧下で 2 分間の VUV 照射を 2 回行った。VUV のランプハウスの石英ガラス窓からチャンバー底部に置いた基板までの距離は 25 mm であった。その基板をグローブボックス内に移動させた。グローブボックス内を 3 回 N_2 置換し、ボックス内が N_2 雰囲気であるようにした。基板および所定の濃度の BHM/トルエン溶液を入れた 1.5 mL バイアルビンにセパラブルフラスコ内に入れた。このセパラブルフラスコに O リングを装着し蓋をした。セパラブルフラスコ本体と蓋をワンタッチクランプで固定することで、基板と BHM/トルエン溶液を密封した。このセパラブルフラスコを乾燥機に入れ、 145°C で 5 時間加熱した (Scheme 4)。加熱後、速やかにセパラブルフラスコを開封し、

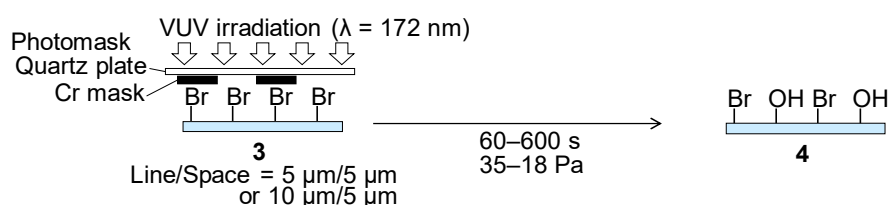
基板を取り出した。最後に、基板をエタノールでリンスした。この実験操作をした後の基板の対水静的接触角を測定した(Table 1)。



Scheme 4. Preparation of BHM monolayer by CVA method.

フォトリソグラフィーによる表面開始剤の領域選択的な分解

表面の塵を除去するために、先の実験操作で BHM 単分子膜が調製された基板表面を、ヘキサンを染み込ませたキムワイプで拭いた。この基板を VUV チャンバー内に置いた。その上に、ラインパターンフォトマスク(石英ガラス表面に幅 5 μm または 10 μm の Cr 薄膜ラインパターンが幅 5 μm 間隔で蒸着されている。その蒸着膜の面積 3 \times 3 cm^2 、厚さ 2.3 nm)、加えて基板とフォトマスクとを密着させるためにステンレスリング 2 つを重ねて置いた。次に、チャンバー上部に VUV ライトを設置し、減圧下、所定の時間、BHM 単分子膜に対してフォトマスクを通して VUV を照射した。VUV のランプハウスの石英ガラス窓からチャンバー底部に置いた基板までの距離は 25 mm であった。この操作により、BHM を領域選択的に分解し、BHM/Si-OH ラインパターンを構築した。

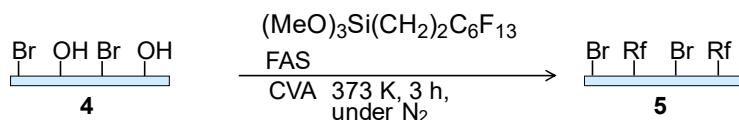


Scheme 5. Photolithography to BHM monolayer by VUV.

CVA 法による FAS 単分子膜の調製

フォトリソグラフィーにより調製した BHM/Si-OH ラインパターン化基板を、グローブボックス内に移動させた。グローブボックス内を 3 回 N_2 置換し、ボックス内が N_2 雰囲気であるようにした。基板および FAS を入れた 1.5 mL バイアルビンをセパラブルフラスコ内に入れた。このとき FAS の CVA を評価するために、親水化した Si 基板も入れた。このセパラブルフラスコに O リングを装着し蓋をした。セパラブルフラスコ本体と蓋をワンタッチクランプで固定することで、基板と BHM/トルエン溶液を密封した。このセパラブルフラスコを乾燥機に入れ、

373°C で3時間加熱した。加熱後、速やかにセパラブルフラスコを開封し、基板を取り出した。最後に、基板をエタノールでリンスした。この実験操作をした後の基板の対水静的接触角をラインパターンに垂直方向、平行方向それぞれについて測定した。また、FAS の CVA を評価するために共に FAS を固定化した Si 基板の接触角も測定した。



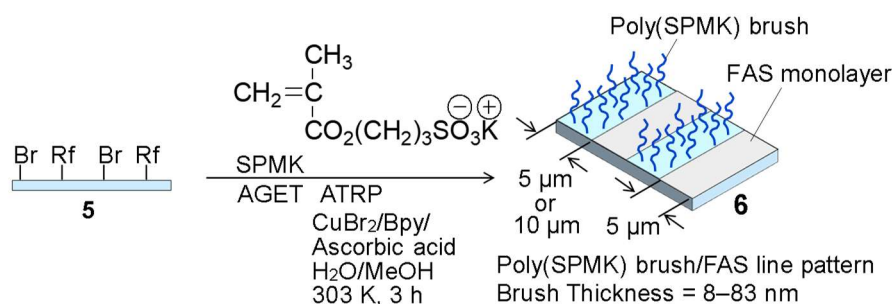
Scheme 6. Preparation of BHM/FAS monolayer line-pattern by CVA method.

FAS の CVA を評価するために共に FAS を固定化した Si 基板の接触角は 97–104°であった。表面の OH 基と FAS の吸着と結合が進行し、FAS 単分子膜が調製されうる反応系であったことが確かめられた。

SI-AGET-ATRP 法による poly(SPMK)ブラシの調製

これまでの実験操作で調製した BHM/FAS 単分子膜ラインパターン化基板上的 BHM 単分子を重合開始点として、poly(SPMK)ブラシを生長させることで、ブラシをラインパターン状にグラフトした。予め SPMK を試薬瓶から 100 mL スクリューキャップ広口ガラス瓶に取り分けた。重合反応を行う際には先ず、長さ 180 mm×直径 16 mm 試験管に臭化銅(II)、2,2'-ビピリジル(bpy)を入れた。先のガラス瓶に脱イオン水を加え、SPMK を溶解させた。この溶液を先の長さ 180 mm 試験管に加えた。さらにガラス瓶内にメタノールを加え、残っている SPMK を溶解させ、この溶液も試験管に加えた。試験管内の重合溶液に BHM/FAS 単分子膜ラインパターン化ガラス基板を浸漬した。加えて、重合反応が進行したことを評価するために、BHM 固定化 Si 基板も重合溶液に浸漬した。試験管をセプタムラバーとパラフィルムで密封し、N₂ バブリングを 30 分間行った。このとき溶液は青色透明であった。同時に、長さ 130 mm×直径 16 mm の別の試験管内でアスコルビン酸 0.073 g (0.41 mmol)を脱イオン水 2.0 mL に溶解させ、0.2 M アスコルビン酸水溶液を調製した。このアスコルビン酸水溶液も N₂ バブリングを 30 分間行った。続いて、重合溶液にアスコルビン酸水溶液を加える操作を次の通りに行った。重合溶液の入った試験管に封をしているセプタムラバーに注射針を刺した。アスコルビン酸水溶液を 0.25 mL ガスタイトシリンジを用いて採取した。その針を先の注射針を通して試験管内に挿入し、アスコルビン酸水溶液を重合溶液に加えた。アスコルビン酸により、臭化銅(II)が還元され、重合溶液は赤褐色透明に変化した。この試験管を手動で 30 min 間隔で攪拌しながら 30°C(乾燥機内)で 0.5–12 時間以上保温し、重合を進行させた。または、バイオシェーカーを用いて、攪拌しながら 30°C を保った。重合を終了させ、基板を取り出す際は、セプタムラバーを開封し、速やかに溶

液を除去した。(氷冷は行わなかった。その理由は、この後の基板表面の洗浄をより容易にするために、また、分子量分布を重要視しないためである。) 基板を脱イオン水、エチレングリコール、再び脱イオン水の順に浸漬、振とうすることで洗浄した。この操作により、ラインパターン化 poly(SPMK)ブラシ/FAS 単分子膜表面、および重合反応が進行したことを評価するための Si 基板上 poly(SPMK)ブラシを調製した。Si 基板上 poly(SPMK)ブラシの対水静的接触角を測定した。また、そのブラシの膜厚を分光エリプソメーターにより測定した。



Scheme 7. Preparation of poly(SPMK)/FAS monolayer line-patterned surface by SI-AGET-ATRP.

重合反応が進行したことを評価するための Si 基板上 poly(SPMK)ブラシの対水静的接触角が 7°であり、膜厚が 20–134 nm であったことから poly(SPMK)ブラシの成長反応が進行する反応系であったことが確かめられた。このブラシの膜厚は、重合溶液における SPMK 濃度が大きく、重合時間が長いほど大きくなる傾向があった。

AFM によるラインパターン化ポリマーブラシ表面の微細構造の測定

調製された poly(SPMK)ブラシ/FAS 単分子膜ラインパターン表面の微細構造を AFM により測定した。一例として、No.126_1 (poly(SPMK)ブラシ/FAS 単分子膜ライン幅 = 5 μm /5 μm)の AFM 形状像とそのクロスセクションを Figure 1 に示した。

AFM 形状像の明るい部分はより高い部分を、一方、暗い部分はより低い部分を表している。測定された像より、高い部分と低い部分が帯状に交互に配列していることが分かった。高い部分はポリマーブラシが成長することで形成されたと考えられる。一方、低い部分にはポリマーブラシに被覆されておらず、FAS 単分子膜で被覆されていると考えられる。よって、この高低差がブラシの膜厚に対応していると推測できる。調製されたそれぞれのラインパターンは、poly(SPMK)ブラシ/FAS 単分子膜ライン幅 = 5 μm /5 μm または 10 μm /5 μm の設計通りのライン幅をもち、ブラシ膜厚 8–83 nm であることが測定された。ラインパターン試料個々の膜厚は、対水静的接触角と共に Table 2–4 に示した。

Poly(SPMK) ブラシ/FAS ラインパターン化表面の XPS による表面元素組成の分析

Poly(SPMK)ブラシ/FAS 単分子膜ラインパターン表面の元素組成を XPS により分析した。また、比較のため、FAS の CVA を行わず調製した poly(SPMK)ブラシ/Si-OH ラインパターンも分析した。それらのスペクトルを Figure 2 と Figure 3 に、ナローズキャン(Figure 2)のピーク面積をもとに算出した元素組成比を Table 5 に示した。

Poly(SPMK)ブラシ/FAS 単分子膜ラインパターン表面および Poly(SPMK)ブラシ/Si-OH ラインパターン表面には、poly(SPMK)ブラシに由来する S と K のピークが確認された。また、Poly(SPMK)ブラシ/FAS 単分子膜ラインパターン表面には、FAS 単分子膜に由来する F のピークが確認された。

SPMK 単位/FAS 単位の比率を求めることで、Poly(SPMK)ブラシのライン幅が 5 μm と 10 μm の場合を比較した。単位面積では幅 10 μm は幅 5 μm の方が、SPMK の物質量が 2 倍になることが理論的に予想される。実測では、SPMK 単位/FAS 単位の比率が、幅 10 μm は幅 5 μm の 2.2 倍であった。よって、理論と合致しているとみなせる。

K_{2p} の組成比について、理論値と実測値を比較すると、実測値の方が少ない理由は洗浄の際に K⁺が H⁺に置き換わったためだと考えられる。CF₂ (292.0 eV)および CF₃ (293.0 eV)は塩の K_{2p1/3}(292.5 eV)と重なる。292.5 eV のピークは K_{2p1/3} として帰属した。Na が検出されたが、これも洗浄の際に K⁺が Na⁺にイオン交換されたからであると考えられる。

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

各種の表面について静的・動的接触角を測定した。測定に用いた水の体積は静的接触角の場合 2 μL 、動的接触角の場合 30 μL である。Figure 4 に示した通りに、ラインパターン化表面の場合は、ラインパターンに平行方向の接触角と垂直方向の接触角の両方を測定した。測定値を Table 6–12 に示した。表に示した高低差および山と谷の領域の間隔は AFM 像から読み取った数値、膜厚は分光エリプソメトリーによって測定した数値である。

殆どの種類のラインパターン表面で、静的・動的接触角ともに、ラインパターンに平行方向の接触角より垂直方向の接触角が大きくなり、異方性濡れが発現した。表面の凹凸と表面エネルギーの差異に起因すると考えられる。Poly(SPMK)ブラシ・FAS 単分子膜の幅がともに 5 μm 、ブラシの膜厚 (高低差) が 11 nm の poly(SPMK)ブラシ/FAS ラインパターン表面における水の対水静的接触角はラインパターンと平行方向が 50°、垂直方向が 59°であった。以下の Cassie の式の係数 f を求めると、平行方向では 0.75、垂直方向では 0.67 となり、親水性ブラシ層の寄与が大きく見積もられた。

$$\cos \theta' = f \cos \theta_1 + (1 - f) \cos \theta_2 \quad (\text{Eq.1})$$

また、動的接触角もラインパターンと平行方向の接触角が垂直方向より低くなり、異方性濡れが発現した。poly(SPMK)ブラシと FAS の表面自由エネルギーはそれぞれ 72 mN m^{-1} と 15 mN m^{-1} であり、ラインパターンに垂直方向に水滴が移動するときに大きなエネルギー障壁が存在するため、垂直方向に濡れにくくなり、異方性濡れが発現したと考えられる¹²。このエネルギー障壁は疎水性の FAS 単分子膜が低い表面エネルギーに由来する。このような異方性濡れは、 $5 \mu\text{m}$ 周期の FAS やアルキルシラン単分子膜とシラノール基 Si-OH 領域とのラインパターン表面においても発現することが森田らによって報告されている¹⁰。さらに、ポリマーブラシはナノメートルオーダーではあるが、その膜厚に由来する物理的な凸構造を持っている。ブラシは水と接触することで膨潤し、その膜厚が増大するため、凸構造は乾燥状態より大きくなる。この凸構造により、ピン止め効果がもたらされ、水滴の接触角の前進が妨げられる。そのため、ラインに垂直方向へ水滴が濡れ広がりにくくなり、その接触角が平行方向の接触角より大きくなったと考えられる。

ブラシの膜厚が異なるラインパターン表面においてもヒステリシスは、平行方向より垂直方向の方が大きかった。ヒステリシスが大きいことは、表面の粗さまたは化学的組成の不均一さが大きいことを意味している。ラインパターンに垂直方向に転落するときは、平行方向に転落するときよりも、ラインパターンの高低差および表面エネルギーの差が、大きく影響することが分かった。また、垂直方向と平行方向の前進角の差と、垂直方向と平行方向の後退角の差とを比較すると、どのラインパターン表面でも、垂直方向と平行方向の前進角の差の方がより大きかった。その理由は、水滴が転落するとき前方の接触線はラインを横切る必要があるが、後方の接触線は液滴の移動に追従すれば良いだけだからだと考えられる。ラインパターンを横切ることは、垂直方向に存在する立体的およびエネルギー的両方の高低差を液滴の接触線が乗り越えることを意味している。ラインパターンによって生じる $5 \mu\text{m}$ ごとの立体的およびエネルギー的な高低差は、液滴に微視的なピン止め効果を及ぼすと考えられる。転落中、液滴の前方の接触線が進んだり、止まったりを小刻み繰り返す挙動が観察された。この挙動は、微視的なピン止め効果に起因すると考えられる。

Poly(SPMK)/FAS Si 表面の Run No.21-A だけは、そのほかの poly(SPMK)/FAS Si、ガラス表面より、全ての接触角が大きかった。その理由は、Run No.21-A では poly(SPMK)の分子量またはグラフト密度が小さいから、または、他の試料より FAS の吸着量が多いからだと考えられる。前者の理由は、AFM によって観察された高低差や分光エリプソメトリーによって測定された膜厚の値と合致している。

Poly(SPMK)/FAS Si 表面の Run No.24-A および 40-2 と poly(SPMK)/OH Si 表面の Run No.52-1

とを比較すると、静的接触角はどの試料でもラインパターンに垂直方向では 60°付近、平行方向では 50°付近の値であった。FAS 単分子の存在が、静的接触角に与える影響は少ないと考えられる。一方、FAS 単分子の存在が大きく影響しているのは、ラインパターンに垂直方向の動的接触角であることが分かった。Poly(SPMK)/FAS Si 表面の前進角、後退角および転落角は、poly(SPMK)/OH Si 表面より、7°から 10°大きかった。FAS 単分子のラインパターンが水滴の滑落を阻害していることが分かった。

Poly(SPMK)/FAS Si 表面では、高低差と接触角の相関が現れると予想できるが、現れなかった。相関関係を検討するためには、FAS の吸着量が同程度で、高低差が異なる試料を、多く調製し接触角を測定する必要がある。

Poly(HEMA)/FAS 表面では、静的接触角と後退角は同程度であるが、前進角と転落角でそれぞれ 10°垂直方向の方が大きくなった。高低差が 3nm であったにもかかわらず、異方性濡れが発現したのは、表面の FAS 単分子膜の効果であると考えられる。また、FAS 単分子膜は静的接触角よりも、動的接触角に影響を与えることが分かった。具体的には、FAS 単分子膜のラインパターンは水滴が滑落しにくくする効果があると表現できる。

Poly(HEMA)/OH 表面でも、poly(HEMA)/FAS 表面と同様に、静的接触角と後退角は同程度であるが、前進角で 15°また転落角で 10°垂直方向の方が大きくなった。

Poly(HEMA)/OH 表面と poly(HEMA)/FAS 表面では、垂直方向の転落角以外の接触角は、poly(HEMA)/FAS 表面のほうが大きくなった。転落角だけは poly(HEMA)/OH 表面の方が大きくなったが、poly(HEMA)/FAS 表面の方が大きくなると予想されることに反していた。この理由は、立体的な高低差が poly(HEMA)/FAS 表面の 3 nm よりも、poly(HEMA)/OH 表面の 53 nm の方が大きかったからであると推察できる。垂直方向の転落角は、表面エネルギーの障壁よりも表面の立体的な高低差に大きく依存することが示唆される。逆に、転落角以外の静的接触角、前進角および後退角は、表面の立体的な高低差より表面エネルギーに大きく依存することが示唆される。

2.4. 巨視的な液滴の濡れ広がりの観察

また、微視的な濡れ現象である先行薄膜の伸長と巨視的な濡れ現象の関連を検討するために、poly(SPMK)ブラシ/FAS 単分子膜ラインパターン表面において、液滴が濡れ広がっていく挙動を観察した(Figure 5)。

伸長の観察と同様の条件にするために、ブラシ部、液滴を色素で染色した。まず、ブラシ部を 2.2 wt% メチレンブルー水溶液で青色に染色した。脱イオン水で表面を洗浄し、乾燥させた。観察環境の準備のために、500 mL ビーカの壁面に脱イオン水で濡らしたキムワイブを張り付け、そのビーカの底辺にスライドガラスを置いた。濡らしたキムワイブは観察雰囲気飽和水を

蒸気圧に近づける役割がある。このスライドガラスの上に基板を水平に設置した。この表面に 3.6 wt% アシッドレッド 1 水溶液(2.00 μL)を静置した。このときを時間 $t = 0 \text{ s}$ とした。液滴が濡れ広がる挙動を真上からビデオカメラで撮影した。液滴/ラインパターン界面の接触面積 A [mm^2]を計測した。後の第 3.6 項で後述するように、面積 A を時間 t に対する両対数プロットで表した。

2.5. 結論

本章では、先行薄膜を可視化するために必要となるイオン性ポリマーブラシ/疎水性単分子膜ラインパターン表面を調製した。化学気相吸着法、フォトリソグラフィ法、および表面開始原子移動ラジカル重合を用いて、イオン性ポリマーブラシと疎水性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。原子間力顕微鏡 (AFM)によりブラシの膜厚を測定し、X線光電子分光法(XPS)によりイオン性ポリマーの poly(3-sulfopropyl methacrylate potassium salt) (poly(SPMK))ブラシ、およびフッ化アルキル分子の perfluorohexylethyltrimethoxysilane (FAS)単分子膜の表面固定化を確認した。ここで測定されたブラシの膜厚・ライン幅が先行薄膜の伸展にどのように影響するかを第 3 章で検討した。また、この表面に水滴を静置し、ラインパターンを横切る方向(垂直方向)、およびラインパターンに沿った方向(平行方向)それぞれから対水接触角を測定すると、垂直方向の接触角がより大きくなった。このように濡れの異方性が発現していることが確かめられた。これは、ラインパターンに垂直方向に水滴が移動するときに大きなエネルギー障壁を乗り越える必要があり、垂直方向に濡れにくくなるためである。さらに、ポリマーブラシが形成する数十ナノメートル(nm)の凸構造により水滴のピン止め効果も生じていることも理由に挙げて巨視的な濡れの考察を行った。これらの結果から設計通りにラインパターンが構築されたことが確かめられた。本章では巨視的な濡れ性が特徴づけられ、濡れ現象に異方性が発現したことが明らかになった。このようにライン方向に対する濡れ方の違いが発現したが、微視的には領域ごとに濡れ性の違いが発現すると考えられる。すなわち、親水性ポリマーブラシ領域にのみ先行薄膜が濡れ広がり、疎水性単分子膜には先行薄膜が伸展しないと期待できる。次の第 3 章では、これらのラインパターン化表面において先行薄膜の観察を行い、微視的な濡れを観察する。

参考文献

- (1) Kobayashi, M.; Terayama, Y.; Yamaguchi, H.; Terada, M.; Murakami, D.; Ishihara, K.; Takahara, A. *Langmuir* **2012**, 28, 7212–7222.

- (2) Cohen Stuart, M. A.; De Vos, W. M.; Leermakers, F. A. M. *Langmuir* **2006**, *22*, 1722–1728.
- (3) Muller, P.; Sudre, G.; Théodoly, O. *Langmuir* **2008**, *24*, 9541–9550.
- (4) Murakami, D.; Kobayashi, M.; Moriwaki, T.; Ikemoto, Y.; Jinnai, H.; Takahara, A. *Langmuir* **2013**, *29*, 1148–1151.
- (5) Murakami, D.; Kobayashi, M.; Higaki, Y.; Jinnai, H.; Takahara, A. *Polymer* **2016**, *98*, 464–469.
- (6) Yamazoe, K.; Higaki, Y.; Inutsuka, Y.; Miyawaki, J.; Cui, Y.-T.; Takahara, A.; Harada, Y. *Langmuir* **2017**, *33*, 3954–3959.
- (7) Kobayashi, M.; Mitamura, K.; Terada, M.; Yamada, N. L.; Takahara, A. *J. Phys. Conf. Ser.* **2011**, *272*, 012019.
- (8) Kobayashi, M.; Terayama, Y.; Hino, M.; Ishihara, K.; Takahara, A. *J. Phys. Conf. Ser.* **2009**, *184*, 012010.
- (9) Koga, T.; Morita, M.; Ishida, H.; Yakabe, H.; Sasaki, S.; Sakata, O.; Otsuka, H.; Takahara, A. *Langmuir* **2005**, *21*, 905–910.
- (10) Morita, M.; Koga, T.; Otsuka, H.; Takahara, A. *Langmuir* **2005**, *21*, 911–918.
- (11) Jakubowski, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4139–4146.
- (12) Youngblood, J. P.; McCarthy, T. J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6800–6806.

Table 1. Preparation of BHM monolayer on glass substrates by CVA method.

(A) For preparation of poly(SPMK) brush/FAS monolayer = 5 μm /5 μm line pattern.

Run No.	BHM, μL	Toluene, μL	Concentration of BHM, vol%	Heating time, h	Contact angles at the BHM monolayer state, deg
126_1	20.0	280.0	6.67	5.1	68.2 ± 0.6
145_1	25.0	485.0	4.90	5.9	81.0 ± 1.3
155_1	20.0	280.0	6.67	6.1	70.0 ± 0.1
163_1	20.0	280.0	6.67	6.1	68.3 ± 1.0

(B) For preparation of poly(SPMK) brush/FAS monolayer = 10 μm /5 μm line pattern.

Run No.	BHM, μL	Toluene, μL	Concentration of BHM, vol%	Heating time, h	Contact angles at the BHM monolayer state, deg
216_1	19.5	370.5	5.00	7.2	80.0 ± 2.2
217_1	19.5	370.5	5.00	7.2	80.0 ± 2.2
219_1	19.5	370.5	5.00	7.2	80.0 ± 2.2

Table 2. Photolithography to BHM monolayer by VUV.

(A) For preparation of poly(SPMK) brush/FAS monolayer = 5 μm /5 μm line pattern.

Run No.	Pressure, Pa	Irradiation time, s	(1) Contact angles at the BHM/Si-	
			(2) Orthogonal	(3) Parallel
126_1	35–35	120	No data	No data
145_1	16–16	420	77.3 ± 1.7	74.0 ± 2.4
155_1	17–17	420	68.8 ± 1.5	71.8 ± 3.6
163_1	23–23	360	69.8 ± 2.4	71.5 ± 1.9

(B) For preparation of poly(SPMK) brush/FAS monolayer = 10 μm /5 μm line pattern.

Run No.	Pressure, Pa	Irradiation time, s	(4) Contact angles at the BHM/Si-	
			OH line pattern state, deg	
			Orthogonal	Parallel
216_1	60–70	300	No data	No data
217_1	60–70	300	No data	No data
219_1	60–70	300	No data	No data

Table 3. Preparation of BHM/FAS monolayer line-pattern by CVA method.

(A) For preparation of poly(SPMK) brush/FAS monolayer = 5 μm /5 μm line pattern.

(5) Run No.	(6) FAS, μL	(7) Heating time, h	(8) Contact angles, deg		
			(9) BHM/Si-OH line pattern state		(10) Referential FAS monolayer*
			(11) Orthogonal	(12) Parallel	
126_1	5.0	3.0	111.3 ± 2.3	113.6 ± 2.7	96.9 ± 1.9
145_1	20.0	3.0	95.5 ± 1.4	97.6 ± 0.7	105.3 ± 1.3
155_1	20.0	3.0	106.0 ± 1.4	106.2 ± 1.2	104.9 ± 2.0
163_1	20.0	3.0	95.3 ± 1.9	95.3 ± 2.3	106.0 ± 0.4

(B) For preparation of poly(SPMK) brush/FAS monolayer = 10 μm /5 μm line pattern.

(13) Run No.	(14) FAS, μL	(15) Heat ing time, h	(16) Contact angles, deg		
			(17) BHM/Si-OH line pattern state		(18) Referential FAS monolayer*
			(19) Orthogonal	(20) Parallel	
216_1	20.0	3.0	110.0 ± 4.2	108.5 ± 1.1	101.8 ± 1.3
217_1	20.0	3.0	116.3 ± 2.9	106.6 ± 1.7	101.8 ± 1.3
219_1	20.0	3.0	111.0 ± 5.1	115.1 ± 2.1	101.8 ± 1.3

* Referential FAS monolayers were prepared on Si wafer in the same separable flasks containing BHM/Si-OH line-patterned substrates for evaluate the progress of the CVA of FAS.

Table 4. Preparation of poly(SPMK) brush/FAS monolayer line-patterned surface by SI-AGET-ATRP.

(A) For preparation of poly(SPMK) brush/FAS monolayer = 5 μm /5 μm line pattern

Run	SPMK		CuBr ₂ ,	bpy,	Ascorbic	H ₂ O,	MeOH,	Polymeriza-
No.	mmol	M ^{*a}	μmol	μmol	acid μmol	mL	mL	tion time h
126_1	7.57	0.630	6.7	15.4	6.7	3.60	8.40	12.5
145_1	2.55	0.229	3.7	10.9	5.1	3.35	7.80	3.3
155_1	7.63	0.381	10.7	20.5	10.8	6.00	14.00	0.5
163_1	8.23	0.411	8.1	17.3	8.2	6.00	14.00	3.0

Run	Referential poly(SPMK) brush on Si wafer ^{*b}	
No.	Contact angles, deg	Thickness ^{*c} , nm
126_1	8.1 \pm 1.4	397.7 \pm 2.4
145_1	7.8 \pm 0.1	85.3 \pm 8.3
155_1	5.5 \pm 0.2	34.9 \pm 3.4
163_1	8.1 \pm 0.8	141.3 \pm 0.9

(B) For preparation of poly(SPMK) brush/FAS monolayer = 10 μm /5 μm line pattern

Run	SPMK		CuBr ₂ ,	bpy,	Ascorbic	H ₂ O,	MeOH,	Polymeriza-
No.	mmol	M ^{*a}	μmol	μmol	acid μmol	mL	mL	tion time h
216_1	3.74	0.374	4.7	10.2	5.2	3.00	7.00	1.0
217_1	3.74	0.374	4.7	10.2	5.2	3.00	7.00	0.5
219_1	3.80	0.380	7.4	16.9	7.5	3.00	7.00	2.0

Continuation of Table 4(B).

Run	Referential poly(SPMK) brush on Si wafer ^{*b}	
No.	Contact angles, deg	Thickness ^{*c} , nm
216_1	8.3 \pm 1.7	142.7 \pm 4.2
217_1	8.1 \pm 0.6	66.7 \pm 0.3
219_1	7.5 \pm 0.7	78.0 \pm 0.3

SPMK = 3-sulfopropyl methacrylate potassium salt, bpy = 2,2'-bipyridyl.

Polymerization condition: SPMK/CuBr₂/bpy/ascorbic acid = 500/1/2/1 to 1100/1/2/1, in solvent: MeOH/H₂O = 7/3.^{*a} The molar concentration ($\text{mol L}^{-1} = \text{M}$) were estimated by dividing the mole number of SPMK by sum volume of MeOH and H₂O, but not dividing by total volume of the solution.^{*b} Referential poly(SPMK) brushes were prepared on Si wafer in the same tubes containing BHM/FAS monolayer line-patterned substrates for evaluate the progress of the SI-AGET-ATRP of SPMK.^{*c} The thickness of referential poly(SPMK) brushes were measured by spectroscopic ellipsometry.

Table 5. Atomic ratios of poly(SPMK) line-patterned surfaces.

(A) Theoretical atomic rations.

	Atomic ratios, %						SPMK/FAS
	C _{1s}	O _{1s}	F _{1s}	Si _{2p}	S _{2p}	K _{2p}	
Poly(SPMK) brush	50.0	35.7	0.0	0.0	7.1	7.1	-
FAS monolayer	32.0	12.0	52.0	4.0	0.0	0.0	0.0

(B) Observed atomic rations.

Run No.	Chemical composition of space	Brush/spa ce, μm	Brush thickne ss, nm	Atomic ratios, %						SPMK/F AS
				C _{1s}	O _{1s}	F _{1s}	Si _{2p}	S _{2p}	K _{2p}	
163_1	FAS	5/5	58	39.7	40.6	3.3	7.2	5.1	4.1	20.0
163_2	Si-OH		50	48.3	36.7	0.0	2.3	7.1	5.6	-
166_1	FAS	10/5	39	46.2	37.2	1.8	3.7	6.0	5.1	44.4
166_2	Si-OH		40	46.8	38.5	0.0	3.4	6.4	4.9	-

* The thickness of poly(SPMK) brushes were measured by AFM as the distance of top to valley of line-patterned surface.

Table 6. Static contact angles of water on poly(SPMK) brush/FAS monolayer line-patterned surface and the brush thickness.

(A) Poly(SPMK) brush/FAS monolayer = 5 μm /5 μm line pattern.

Run No.	Brush thickness* , nm	Contact angles, deg	
		Orthogonal	Parallel
126_1	83	7.8 ± 1.1	6.1 ± 1.0
145_1	35	55.3 ± 1.1	38.2 ± 0.5
155_1	8	75.4 ± 0.6	62.7 ± 3.0
163_1	58	23.9 ± 1.4	17.6 ± 0.2

(B) Poly(SPMK) brush/FAS monolayer = 10 μm /5 μm line pattern.

Run No.	Brush thickness* , nm	Contact angles, deg	
		Orthogonal	Parallel
216_1	42	37.6 ± 1.0	28.6 ± 0.8
217_1	28	41.5 ± 1.8	31.9 ± 1.8
219_1	65	37.4 ± 1.6	20.9 ± 0.4

* The thickness of poly(SPMK) brushes were measured by AFM as the distance of top to valley of line-patterned surface.

Table 7. Contact angles and sliding angles for water and surface structures of poly(SPMK)/FAS line-patterned (a) Si and (b) glass surfaces

(a) Poly(SPMK)/FAS line-patterned Si surfaces

Run No.		Static contact angles /deg	Advancing contact angles /deg	Receding contact angles /deg	Sliding angles/deg	Distance from top to valley / nm	Spaces of poly(SPMK)/FAS / μm	Thickness / nm
21-A	Orthogonal	66.8 ± 1.5	86.9 ± 1.7	27.8 ± 3.8	59 ± 5	4	3.5 / 6.5	10.9 ± 1.1
	Parallel	63.8 ± 1.5	78.3 ± 4.5	34.0 ± 4.7	42 ± 7			
24-A	Orthogonal	61.1 ± 0.6	78.2 ± 1.2	17.7 ± 1.1	60 ± 8	45	4.5 / 5.5	19.9 ± 0.8
	Parallel	48.9 ± 2.9	59.2 ± 2.9	15.5 ± 3.3	38 ± 4			
40-2	Orthogonal	62.7 ± 1.5	78.4 ± 1.5	20.2 ± 2.8	72 ± 3	20	6.0 / 4.0	14.7 ± 3.7
	Parallel	55.4 ± 2.0	57.6 ± 1.1	7.2 ± 1.7	37 ± 1			

(b) Poly(SPMK)/FAS line-patterned glass surfaces

Run No.		Static contact angles /deg	Advancing contact angles /deg	Receding contact angles /deg	Sliding angles/deg	Distance from top to valley / nm	Spaces of poly(SPMK)/FAS / μm	Thickness / nm
34-1	Orthogonal	58.9 ± 1.5	69.8 ± 3.0	12.4 ± 3.8	79 ± 4	11	3.5 / 6.5	61.8 ± 21.0
	Parallel	49.7 ± 2.1	61.6 ± 5.4	16.3 ± 4.8	38 ± 4			
40-1	Orthogonal	60.9 ± 1.1	77.7 ± 2.0	15.6 ± 3.0	69 ± 4	18	4.5 / 5.5	6.8 ± 2.5
	Parallel	50.1 ± 1.2	57.6 ± 1.1	7.2 ± 1.7	37 ± 1			

Table 8. Contact angles and sliding angles for water and surface structures of poly(SPMK)/OH line-patterned Si surfaces

Run No.		Static contact angles /deg	Advancing contact angles /deg	Receding contact angles /deg	Sliding angles /deg	Distance from top to valley / nm	Spaces of poly(SPMK)/OH / μm	Thickness / nm
52-1	Orthogonal	58.7 \pm 3.8	71.0 \pm 1.3	8.6 \pm 2.5	53 \pm 3	9	4.5 / 5.5	7.8 \pm 2.6
	Parallel	49.7 \pm 2.1	62.7 \pm 1.4	11.8 \pm 2.5	42 \pm 3			

Table 9. Contact angles and sliding angles for water and surface structures of poly(HEMA)/FAS line-patterned Si surfaces

Run No.		Static contact angles /deg	Advancing contact angles /deg	Receding contact angles /deg	Sliding angles /deg	Distance from top to valley / nm	Spaces of poly(HEMA)/FAS / μm	Thickness / nm
80-1	Orthogonal	58.9 \pm 2.2	77.1 \pm 2.4	34.1 \pm 2.8	44 \pm 2	3	3.5 / 6.5	4.0 \pm 7.5
	Parallel	57.7 \pm 4.0	67.2 \pm 1.4	36.4 \pm 1.5	35 \pm 3			

Table 10. Contact angles and sliding angles for water and surface structures of poly(HEMA)/OH line-patterned Si surfaces

Run No.		Static contact angles /deg	Advancing contact angles /deg	Receding contact angles /deg	Sliding angles /deg	Distance from top to valley / nm	Spaces of poly(HEMA)/OH / μm	Thickness / nm
75	Orthogonal	46.3 \pm 0.9	65.6 \pm 7.8	11.6 \pm 4.0	54 \pm 3	53	4.3 / 5.7	46.3 \pm
	Parallel	47.2 \pm 1	50.2 \pm 5.4	15.6 \pm	34 \pm 6			0.9.5
				3.6				

Table 11. Contact angles and sliding angles for water and surface structures of poly(HEMA) brush on Si surfaces

Run No.	Static contact angles /deg	Advancing contact angles /deg	Receding contact angles /deg	Sliding angles/deg	Thickness / nm
80-4	52.9 ± 6.9	65.6 ± 7.8	65.5 ± 4.1	47 ± 6	46.3 ± 0.9.5
85	49.9 ± 2.2	No data*	No data*	39 ± 5	46.3 ± 0.9.5

*滑落時の初速度が大きく、滑落開始時の液滴の画像が撮影できなかったため、計測できなかった。

Table 12. Contact angles and sliding angles for water of FAS monolayer (a) Si and (b) glass surfaces
(a) FAS monolayer Si surfaces

Run No.	Static contact angles /deg	Advancing contact angles /deg	Receding contact angles /deg	Sliding angles/deg
1-A	107.9 ± 0.9	114.9 ± 3.4	92.4 ± 1.8	18 ± 2
14-B	86.0 ± 2.2	92.4 ± 3.1	63.8 ± 3.9	29 ± 3
68-1	106.1 ± 0.3	114.1 ± 2.3	93.6 ± 2.5	19 ± 2

(b) FAS monolayer glass surface

Run No.	Static contact angles /deg	Advancing contact angles /deg	Receding contact angles /deg	Sliding angles/deg
68-2	116.5 ± 1.0	124.2 ± 2.0	70.4 ± 1.8	59 ± 2

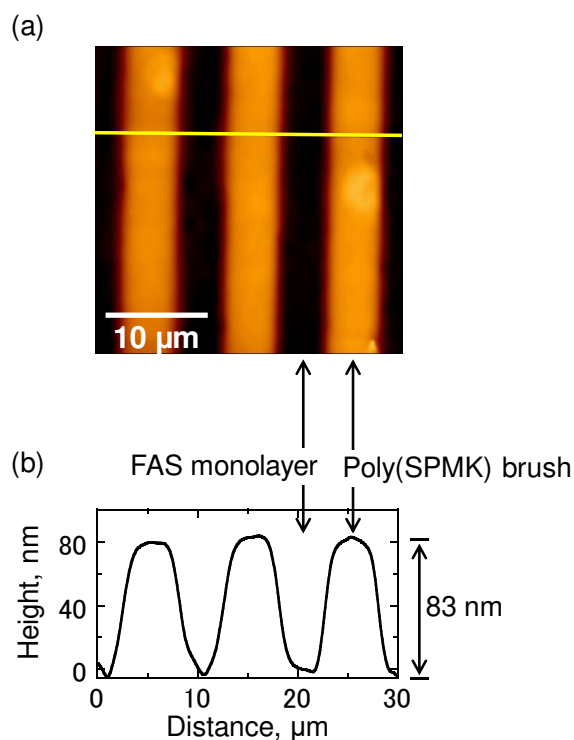


Figure 1. (a) AFM topography image and the cross section of poly(SPMK)/FAS line-patterned glass surface. The distance from top to valley correspond thickness of poly(SPMK) brush. In the case of this sample: the run No. 126_1 (brush/FAS = 5 $\mu\text{m}/5 \mu\text{m}$), the brush thickness was measured 83 nm.

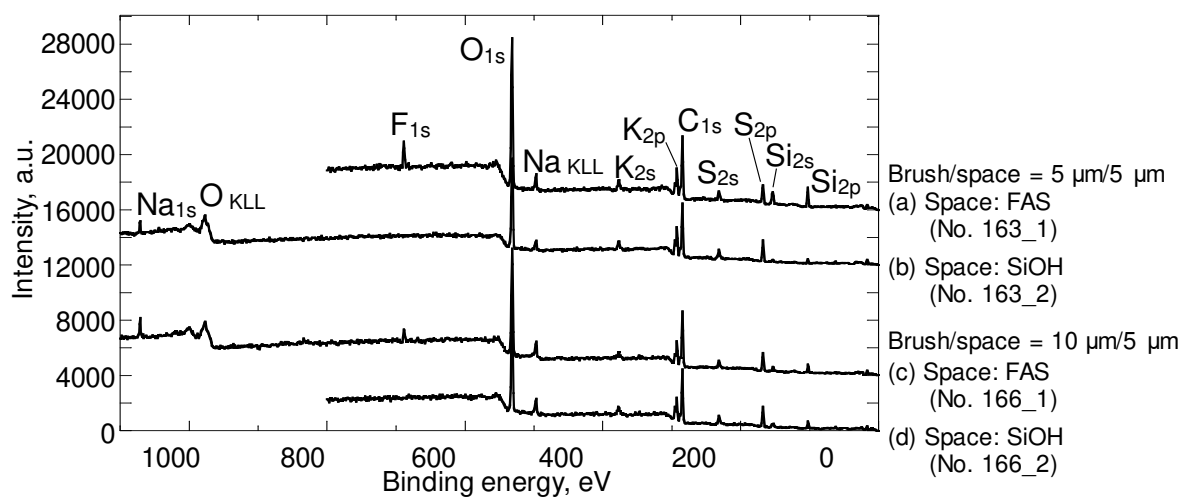


Figure 2. XPS survey spectra of (a, c) poly(SPMK) brush/FAS monolayer or (b, d) poly(SPMK) brush/Si-OH line-patterned surface (brush/space = (a, b) 5 $\mu\text{m}/5 \mu\text{m}$ or (c, d) 10 $\mu\text{m}/5 \mu\text{m}$). Each brush thickness was run No. 163_1: 58 nm, No. 163_2: 50 nm, No. 166_1: 39 nm, No. 166_2: 40 nm.

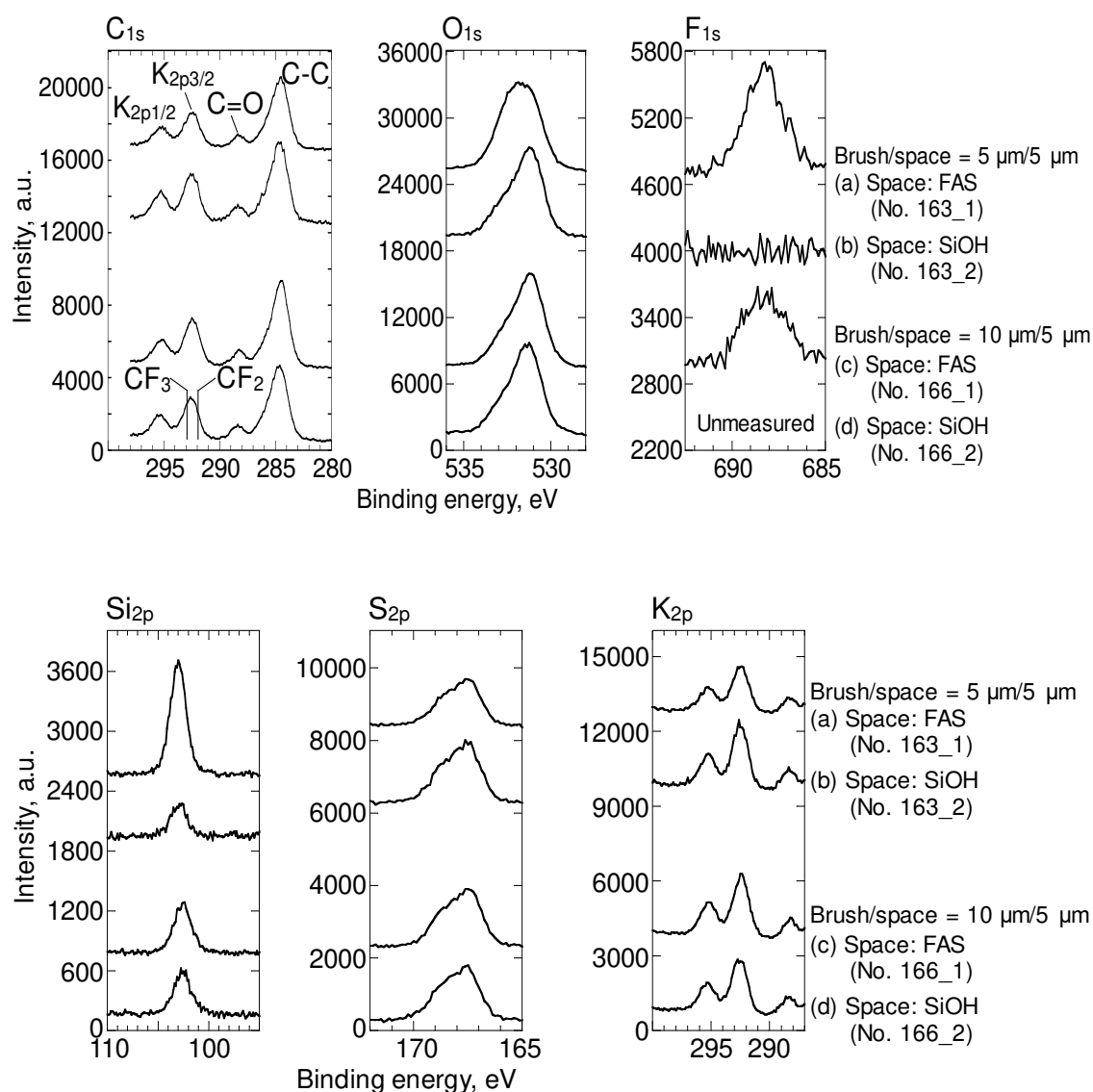


Figure 3. XPS C_{1s} , O_{1s} , F_{1s} , Si_{2p} , S_{2p} and K_{2p} spectra of (a, c) poly(SPMK) brush/FAS or (b, d) poly(SPMK) brush/Si-OH line-patterned surface (L/S = (a, b) $5\ \mu\text{m}/5\ \mu\text{m}$ or (c, d) $10\ \mu\text{m}/5\ \mu\text{m}$). Each brush thickness was run No. 163_1: 58 nm, No. 163_2: 50 nm, No. 166_1: 39 nm, No. 166_2: 40 nm.

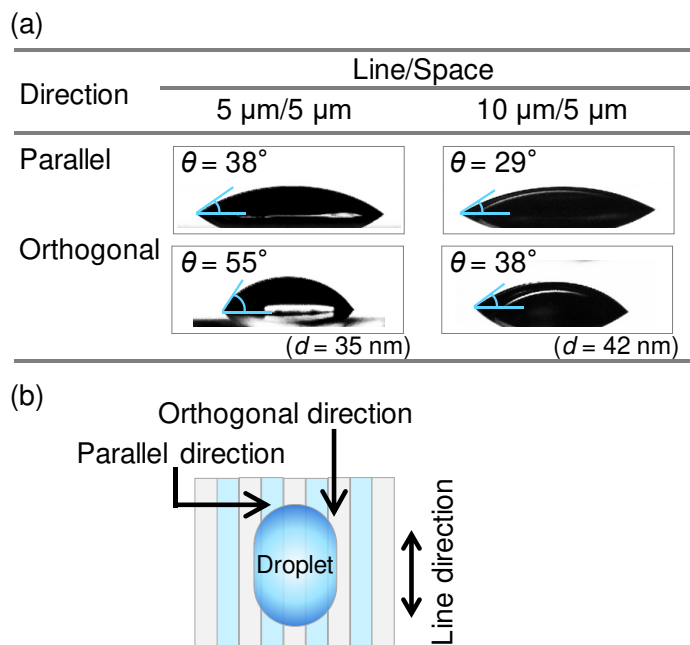


Figure 4. (a) Optical micrographs of static contact angles of water on poly(SPMK) brush/FAS monolayer line-patterned surface and (b) illustration of the measurement directions.

Poly(SPMK) brush/FAS monolayer = 5 $\mu\text{m}/5 \mu\text{m}$, Brush thickness = 35 nm: run No. 145_1

Poly(SPMK) brush/FAS monolayer = 10 $\mu\text{m}/5 \mu\text{m}$, Brush thickness = 42 nm: run No. 216_1

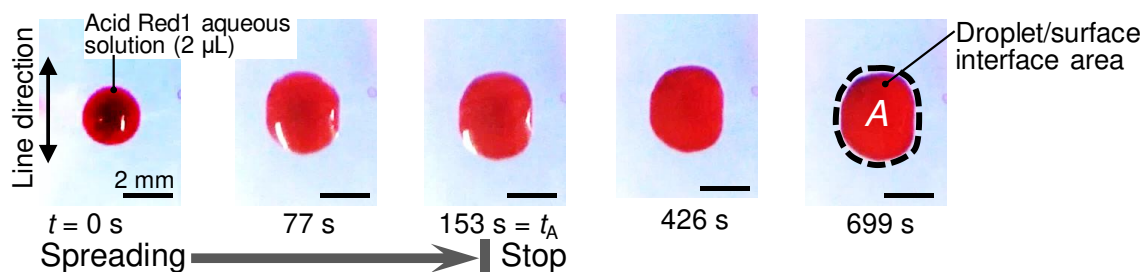


Figure 5. Photograph of spreading of a droplet/surface interface area on the line-patterned surface:

Poly(SPMK) brush/ FAS = 10 $\mu\text{m}/5 \mu\text{m}$, brush thickness = 42 nm (run No. 216_1), dyeing with methylene blue. The observation was conducted on the bottom of 500 mL glass beaker at room temperature (293–298 K) under humid air (humidity: 64%).

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

3.1. はじめに

この第 3 章では、第 2 章で調製した高分子電解質ブラシと疎水性単分子膜からなるラインパターン化表面における水の先行薄膜の可視化方法の検討とその時間発展を解析する。これまでに親水性ポリマーブラシ表面では、接触線の前進と先行薄膜の伸展が併走するために先行薄膜の観察は難しいという課題があった。村上らは高分子電解質ブラシ表面において先行薄膜が伸展することを見だし、その接触角を考察した。poly(MTAC)ブラシ表面に静置した水滴を高空間分解能赤外吸収スペクトル測定により分析し、水の O-H 伸縮振動のシフトから、その水素結合の状態を解析した。水滴の真下では、バルクを構成する水分子および膨潤層中の束縛水の 2 種類に由来する O-H 伸縮振動の吸収が観測された。膨潤層中の水の吸収位置は氷のものに近いことから、その水分子同士は互いに水素結合し、ネットワーク構造を形成していることが推論された。さらに驚くべきことに、接触線の外周においても、束縛水の O-H 伸縮振動の吸収が確認された。これは接触線より外側に浸み出した水がポリマーブラシを膨潤させ、薄膜を形成していることを示唆している(Figure 1)。つまり、バルクの水とブラシ表面との接触線は、巨視的に観察される接触線ではなく、その外側に存在する膨潤ブラシと乾燥状態のブラシとの界面であると考えられる^{1,2}。膨潤層中の水が氷と類似の構造を形成していることは、X 線吸収および発光分光法による分析からも見いだされている。高分子電解質ブラシ内部に捕捉された水の O_{1s} の軟 X 線放出スペクトルには、526.5 eV の水の放出 1b₁'' よりも、525.5 eV の氷と一致する放出 1b₁' が大きい割合で認められた。このスペクトルから、高分子電解質ブラシ内に閉じ込められた水分子の大部分は、わずかに歪んでいるが秩序ある一種の水素結合形態を取っていることが確認された³。

これらの研究から、ポリマーブラシの濡れ性を解明するうえで、ブラシの膨潤に関する知見が重要であることが示唆されてきた。重水中または塩の重水溶液中において膨潤したブラシの分子鎖形態は、中性子反射率(neutron reflectivity, NR)を測定することで評価された^{4,5}。しかし、ブラシの膨潤には未解明な側面が多く残されている。例えば、先に述べたようにポリマーブラシの膨潤層は接触線の外周にも伸展しているが、その伸展の範囲や速度は明らかになっていない。その解明を妨げているひとつの原因は、親水性ポリマーブラシ表面では、接触線の前進と先行薄膜の伸展が併走するために先行薄膜の観察は難しいという課題であった。

そこで、本章では第 2 章で述べたように親水性と疎水性の領域をラインパターン化し、接触線の移動を制限することで先行薄膜の可視化を狙った。高分子電解質ブラシと疎水性単分子膜から構成されるマイクロメートルオーダーのラインパターン表面に水滴を静置すると、ポリマ

ーブラシがグラフトした領域にのみ、先行薄膜が異方的に伸長すると期待できる(Figure 1)。一方、疎水性単分子膜の領域には膨潤層が形成されない。これにより、巨視的な接触線と膨潤層の存在範囲を同時に観察することができるようになり、先行薄膜を可視化し、その経時変化を追跡することができるようになると期待できる。さらに、本実験では先行薄膜がより鮮明に可視化されるように、色素を用いて観察を行う。

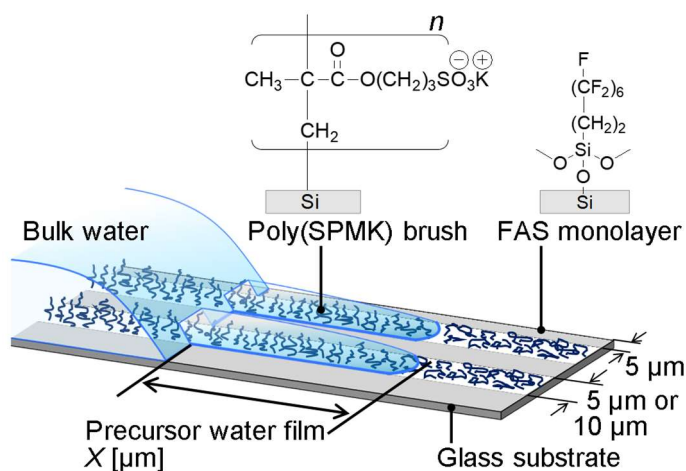


Figure 1. Illustration of precursor water film elongation from a macroscopic droplet contact line on poly(SPMK) brush/FAS monolayer line-patterned surface.

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

試薬および基板

(1) アシッドレッド 1

市販品(東京化成工業)を脱イオン水に溶解し、3.6wt%のアシッドレッド 1 水溶液として使用した。

(2) メチレンブルー(水和物)

市販品(東京化成工業、>70%)を脱イオン水に溶解し、2.2wt%のメチレンブルー水溶液として使用した。

(3) 脱イオン水

水道水直結型超純水製造装置 Direct-Q 3UV (メルク)から採取した。

機器

(1) 光学顕微鏡

BX51(OLYMPUS 製)に、デジタルカメラ CAMEDIA C-4040ZOOM (OLYMPUS 製)をマウントし、画像を撮影した。対物レンズには 10 倍または 40 倍を使用した。

光学顕微鏡による観察

0.036 %アシッドレッド 1 水溶液 2 μm を各種ラインパターン化ガラス表面に静置し、光学顕微鏡で観察した。poly(SPMK)/FAS 表面では水が巨視的な接触線から poly(SPMK)のラインに沿って最大 74 μm 伸長する様子が観察された(Figure 2, Table 1)。表にそれぞれの試料表面における接触線からの伸長距離を、表面の高低差および膜厚と共に示した。poly(SPMK)/FAS 表面以外の poly(SPMK)/OH 表面(Figure 3, Table 2)、無パターン poly(SPMK)表面(Figure 4, Table 3)および poly(HEMA)/OH 表面(Figure 5, Table 4)では、水の伸長は確認できなかった。しかし、パターンニングが無い poly(SPMK)表面において接触線は滑らかな曲線であったのに対し、poly(SPMK)/OH 表面および poly(HEMA)/OH 表面においては接触線の形状がラインパターンに対応した鋸歯状である場合があった。表にそれぞれの試料表面における接触線の形状を、表面の高低差および膜厚と共に示した。

液滴の外側に向かって接触角から赤い線状の領域が伸長する様子が観察された。

poly(SPMK)/FAS 表面において水の伸長は、poly(SPMK)ブラシのラインに沿っていた。poly(SPMK)は超親水性を示す。一方 FAS 単分子膜は撥水性である。よって、水はより親和性の良い poly(SPMK)ブラシのラインに沿って存在したと考えられる。また poly(SPMK)ブラシには水が浸透し膨潤する性質があるから、水は poly(SPMK)ブラシの内部にも存在していると考えられる。

poly(SPMK)/FAS 表面における水の伸長についてどのように解釈できるかを、理論モデルを用いて考えた。水がブラシ内を通して伸展していると仮定すれば、ブラシのラインを開放型毛管と見なすことができる。短形断面の開放型毛管における液中の上昇高さ z を求める理論式は、Eq. 1 で表される。

$$z = \frac{2\gamma}{\rho g w} \left(\cos \theta + \frac{(\cos \theta - 1)w}{2d} \right) \quad (1)$$

ここで、 γ は液体の表面張、 ρ は密度、 θ は材料と液体との接触角、 g は重力加速度、 w 、 d はそれぞれ短形の幅、深さを表す。例として、poly(SPMK)/FAS ガラス表面 Run No.34-1 の場合の数値 $\gamma = 73 \text{ mN m}^{-1}$ 、 $\rho = 1.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ 、 $\theta = 0.75^\circ$ 、 $g = 9.8 \text{ kg s}^{-1}$ 、 $w = 5 \mu\text{m}$ 、 $d = 11 \text{ nm}$ を eq. 1 に代入すると、 $z = 2.9 \text{ m}$ と求められた。Run No.34-1 の実際の伸長距離は 71 μm であり、求められた z とは大きく異なる。よって、本実験で観察された液の伸長は、短形断面の開放型毛管における液中の上昇とは異なる現象であったと判断できる。理論モデルと本実験との相違点とし

て、理論モデルは流路が溝であるのに対し、本実験では poly(SPMK) ブラシである点が挙げられる。理論モデルでは poly(SPMK) ブラシが水で膨潤することの考慮が欠けていると考えられる。また、本実験では液は水平方向に進むが、理論モデルでは鉛直に上昇する点も理論モデルと本実験との相違点である。

短形断面の開放型毛管における液中の上昇高さ z が、実際の伸長距離 $71\ \mu\text{m}$ に近づくためには、どのような条件が必要かを Figure 6 から考えた。例えば $d = 11\ \text{nm}$ に固定して θ を変化させる場合、 $\theta = 5.3^\circ$ 付近であれば良い。また、 $\theta = 0.75^\circ$ に固定して d を変化させる場合、 $d = 0.21\ \text{nm}$ 付近であれば良いことが分かる。しかし、 $z = 71\ \mu\text{m}$ のときの曲線の傾きは非常に急であることは、深さが数ナノメートル違うことや、接触角が数度違うことが上昇高さに大きく影響することを意味する。本実験のような幅 $5\ \mu\text{m}$ の微小な流路では、成立しない理論モデルである可能性もある。

次に、先行薄膜の伸展に挙動を表すモデルを用いた³⁾。先行薄膜とは、固体表面に静置された液滴の巨視的な接触線の外周に伸展する、厚さ数 nm から数百 μm の液体の薄膜である。固体表面が不完全な濡れの状態にあるときなら、先行薄膜は常に生じていると考えられている。よって、観察された伸長も先行薄膜である可能性が高いと考えた。拡散的先行薄膜の接触線からの伸展距離 x を求める理論式は、eq. 2 で表される。

$$x = \sqrt{\frac{A}{3\pi\eta h} t} \quad (2)$$

ここで、 A はハマカ一定数、 η は液体の粘度、 h は薄膜の高さ、 t は時間である。先の開放型毛管の上昇高さの理論式を扱った場合と同様に、例として、poly(SPMK)/FAS ガラス表面 Run No.34-1 の場合の数値 $A = 10^{-19}\ \text{J}$ 、 $\eta = 1.0 \times 10^{-3}\ \text{Pa s}$ 、 $h = 11\ \text{nm}$ 、仮に $t = 30\ \text{s}$ を代入すると、 $x = 170\ \mu\text{m}$ と求められた。観察された伸長距離より大きな値であるので、先行薄膜の伸展と観察された伸長とは異なる現象であると考えられる。Eq. 2 に示されるように x は t に依存して大きくなる。この関係を Figure 7 に示すと、 $t = 5\ \text{s}$ では約 $x = 70\ \mu\text{m}$ になることが読み取れる。しかし、液滴の伸長の画像を撮影したのは、着滴約 5 分後であるので、観察された状況とは異なっている。

実際は観察されたより遠くまで水が伸長しているが、観察できていない可能性もある。水の存在範囲を正確に測定するには、顕微赤外分光分析や顕微ラマン分光分析を行う必要がある。位置とその地点での水の O-H 伸縮振動由来のピーク強度とを対応させることで、水の存在範囲や位置ごとの存在量が解析できると期待できる。さらに、ピークの波数のシフトから水がとる構造も推定できる可能性がある。

水の伸長は、poly(SPMK)/OH 表面では観察されず poly(SPMK)/FAS 表面のみで観察されたことから、水の伸長を観察するには FAS 単分子膜の領域が必要であると考えられる。ただし、FAS 単分子膜のラインが表面に無くても、水の伸長が発現しないのではなく、観察できないだ

けである可能性が高い。poly(SPMK)/OH 表面では接触線が鋸歯状に変化した場合があったが、その鋸歯の先端からは光学顕微鏡では確認できない水の伸展が続いていると考えられる。観察できない理由は、アシッドレッド1が poly(SPMK)ライン上に十分な濃度で存在しないからだと考えられる。イオン液体を試料表面に静置しレーザー顕微鏡を用いて、液滴の接触線近傍の立体的な形状をさらに観察する必要がある。

poly(HEMA)/OH 表面においても、poly(SPMK)/OH 表面と類似した鋸歯状の接触線が観察された。poly(HEMA)ブラシ中に水は浸透しないと考えられる。よって、poly(HEMA)/OH 表面における接触線の鋸歯の先端にも水が存在しているとすれば、水はブラシの表面に薄膜として存在していると推察できる。その状態は先行薄膜に近いと考えられる。

このような、微細で自発的な流体の移送は、微細流として研究が盛んに行われている。現在、生化学や医療、環境などの分野における分析装置として、より高性能な微小流路(マイクロチャネル)の開発が求められている。一般的に、微小流路とは数センチ角のガラス基板上に作製されたマイクロメートルサイズの幅の溝である。ここを溶液が流れることで、溶液の輸送が可能であり、流路同士を接続すれば溶液の混合を行うこともできる。また、流路内と溶質との相互作用を利用すれば、クロマトグラフィーを行うこともできる。現在、微小流路は DNA 分析、創薬スクリーニングあるいは微生物検出センサのリアクタとして実用化されている。

微小流路に今後要求される進歩の1つは、流路外部のポンプに依存しない溶液輸送の実用化である。溶液を機械的なポンプ以外の駆動力によって輸送できるならば、装置を小型化することが可能であり、携帯が容易な健康診断モニタや感染症検査キットの開発に貢献できると考えられる。溶液輸送の駆動力に関する研究は、様々なアプローチから行われている。例えば、試料液滴がもつ表面エネルギー²⁾、毛管現象と試料溶液の蒸発³⁾、磁性粒子の移動⁴⁾、予め脱気されたポリマーへの再吸着⁵⁾、イオン性ポリマーの粒子が膨潤することによる流路の圧迫⁶⁾を利用しようとする研究がある。

微小流路のための駆動力の候補としてこれまで注目されていなかったが、有力な素材として、高分子電解質ブラシが挙げられる。高分子電解質ブラシとは、基板表面に固定されたポリマーの集合体であるポリマーブラシの内、ポリマーの側鎖が電解質であるブラシである。高分子電解質ブラシで被覆した表面は、非常に低い対水接触角を示し、優れた親水性を発揮する⁷⁾。また、液滴の外側のブラシが水を保持することで、広範囲にわたって膨潤した層を形成する⁸⁾。優れた親水性と膨潤する性質とを利用すれば、固体表面で自発的な溶液の輸送が可能になると期待できる。

ポリマーブラシ表面が流路として機能するには、溶液の輸送に方向性があること、つまり表面に異方性濡れがあることが必要である。異方性濡れは微細構造の制御によって発現させることができる。例えば、平行な多数の溝の一面を親水性ポリマーブラシで修飾した表面では、水滴が溝に平行な方向に、時間に応じて伸びていくようになる⁹⁾。また、高くなったストライプ状

の領域と球状の突起の列が並ぶ領域とを平行にパターン化すると、その表面上の水滴の形は縦長になる¹⁰⁾。あるいは、表面の化学的性質を制御することによっても、異方性濡れは発現する。その表面の例には、アルキルまたはフッ化アルキル単分子膜 *perfluorohexylethyltrimethoxysilane* が吸着した疎水性な領域と Si 基板の Si-OH がむき出しになった親水性の領域とを交互にパターン化した表面が挙げられ、異方性濡れはフッ化アルキルに由来する表面のエネルギー障壁のため発現すると考察されている¹¹⁾。微小流路として高分子電解質ブラシを利用しようとする場合、この方法のように疎水性単分子膜をブラシのラインパターンの隙間に調製することにより、異方性濡れが発現すると予想できる。

さらに、ブラシと単分子のラインパターンを立体構造として捉えれば、パターンが毛管現象を引き起こすことで、溶液を輸送できる距離がより長くなると期待できる。毛管現象は管のような閉鎖的な構造においてだけでなく、開放的な構造においても起きることが知られている。開放型の毛管の例には、平面に構築された、短形や逆三角形の断面をもつ溝状の構造^{1), 12)-14)}、あるいは柱状や直方体の突起が整列した構造¹⁵⁾⁻¹⁸⁾、などがある。開放型の毛管は生物に見られ、生体模倣技術の研究対象になっている。例えばフナムシの脚^{19), 20)}やツノトカゲの表皮²¹⁾などの優れた毛管の機構を解明し、模倣しようとする研究がある。

ブラシと単分子のラインパターンによって構築される溝状の開放型の毛管により、溶液が伸長される距離は次の理論式¹⁾に従うと考えられる。

$$Z_f = \frac{2\tilde{\gamma}}{\rho g w} \quad (1)$$

この理論式を用いれば、幅 w 、深さ d の短形の断面をもつ、幅に比べて長さが長い溝を液体に垂直に立てたとき、液体の上端が到達する最終的な上昇高さ Z_f を求めることができる。式中の ρ は液体の密度、 g は重力加速度であり、 $\tilde{\gamma}$ は以下の式によって与えられる。

$$\tilde{\gamma} = \gamma \left(\cos \theta + \frac{(\cos \theta - 1)w}{2d} \right) \quad (2)$$

ここで、 γ は液体の表面張力、 θ は接触角である。ポリメタクリル酸メチルからなる、幅 0.2 mm、深さ 0.2~0.1 mm の短形の断面をもつ開放型の毛管では、実測値に近い理論値 20 mm が得られている。

本研究の先行薄膜は、開放型毛管とは異なる現象であった。しかし、数百ナノメートルオーダーの膜厚をもち、ポリマーブラシの膨潤という新しい駆動力を有する微細流路の材料として提案することができる。

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

ここまでの観察により、先行薄膜が存在することは明らかになったが、詳細な経時変化を観

察することはできなかった。そこで次に、水平に置いた poly(SPMK)ブラシ/FAS 単分子膜ラインパターン表面に水滴を静置し、水の先行薄膜が時間と共に発展する様子を観察することを目的とした。この観察では、poly(SPMK)ブラシと液滴それぞれを異なる色素で染色し、伸長の先端が明瞭に観察できるように工夫した(Figure 8)。

まず poly(SPMK)ブラシ/FAS 単分子膜ラインパターン表面に 2.2 wt% メチレンブルー水溶液 (100 μ L)を 10 s 間付着させた。これにより、ブラシ部分が青色に染色された(Figure 8a)。その後、脱イオン水で洗浄し、ブロワーで乾燥させた。この基板を、湿度を保つために脱イオン水で濡れたキムワイプと共に、スライドガラス上のプラスチックシャーレの中に水平に設置した。このとき、キムワイプが基板に接触しないように注意した。このスライドガラスを顕微鏡のステージに設置した。この表面に 3.6 wt% アシッドレッド 1 水溶液(2.00 μ L)を静置した(Figure 8b)。このときを時間 $t=0$ s とした。湿度を保つために、接眼レンズとシャーレとの隙間をサララップで塞いだ。このように、顕微鏡観察ステージ試料周辺は飽和水蒸気状態を維持するような工夫を施し、液滴の気化による消失を抑制した。湿度・温度計(AND 製、AD-5648A)で測定すると、シャーレ内は湿度 87 %、温度 21°C (2017 年 4 月)であった。この液滴の接触線が観察できる位置で視野を固定し、接触線付近の明視野像を撮影した(Figure 8c)。観察のときのみライトを点灯するようにした。

Figure .3 に示すように乾燥状態のブラシ部は青色であった。3.6 wt% アシッドレッド 1 水溶液の液滴は赤色であった。これに対し、巨視的な接触線から先行薄膜が伸長した範囲は無色になった。この無色になった範囲を伸長距離 X とした。この伸長現象を光学顕微鏡により観察した。次に述べるように、伸長距離 X を時間 t に対する両対数プロットで表した (Figure 10a、縦軸右側、●)。

先行薄膜の伸長の時間発展

Figure 10 に、水平に置いた poly(SPMK)ブラシ/FAS 単分子膜ラインパターン表面における、時間 t に対する先行薄膜の伸長距離 X の両対数プロット(縦軸右側、●)および液滴/ラインパターン界面の面積 A の両対数プロット(縦軸左側、○)を示した。

伸長は時間とともに発展した。その傾き a_X は特定の時間 t_X で変化した。変曲点の時間 t_X の前後で、伸長の発展は 2 つの段階に区分できると考えた。それぞれの期間で、伸長距離 X [μ m] は時間 t [s] の累乗に比例することが明らかになった。その関係を以下の式で期間ごとに表した。

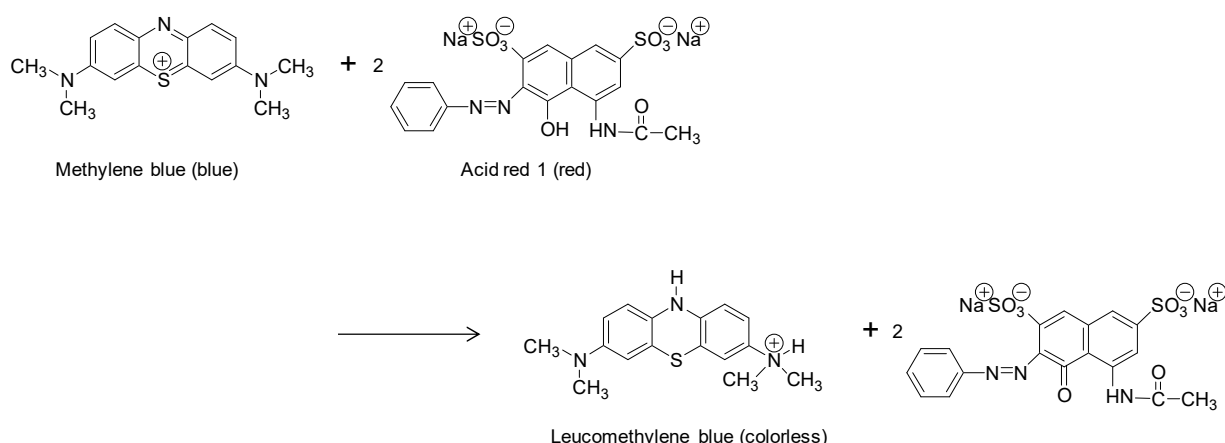
$$\log(X) = a_X \log(t) + b_X \quad (1)$$

この傾き a_X により伸長の速度を評価することにした。Figure 10 にて例示した poly(SPMK) ブラシ/FAS 単分子膜ラインパターン表面(10 μ m/5 μ m、ブラシ膜厚 42 nm、No. 216_1)の場合、第 1 段階の傾きは $a_{X1}=3$ であった。興味深いことに、傾きは $t_X=370$ s で、より小さくなり第 2 段

階の $a_{x2} = 0.6$ になった。しかし、その後も伸長は停止することなく発展し続けた。

メチレンブルーとアシッドレッド1の反応の考察

これまでの先行薄膜の観察では、メチレンブルーで染色されたブラシがアシッドレッド1水溶液に接触すると、無色になる現象を利用していた。これは以下の化学式で表される酸化還元反応であったと考えられる。メチレンブルーは酸化状態であると青色であるが、還元されると無色になる⁶⁻⁸。一方、アシッドレッド1のナフトール基の水素原子は脱離しやすく、ナフトキノン形の分子構造になることができる^{9,10}。よって、アシッドレッド1の水素原子がメチレンブルーに移動すると、そのメチレンブルー分子は無色になると考えられる。濃厚溶液を混合すると溶液が紫色になる理由は、各色素が結晶として析出するからであると考えられる。または、高濃度すぎると、色素の懸濁液となり、この懸濁物同士が混合されても酸化還元反応は起きないからであるとも考えられる。



Scheme 1. Oxidation-reduction reaction of methylene blue and Acid Red 1

3.4. 液滴の接触面積の拡張との関連

液滴/ラインパターン界面の接触面積 A は着滴後から特定の時間 t_A まで拡張し、その後ほぼ一定になることが分かった(Figure 10、縦軸左側、○)。面積が拡張する挙動は対数式に従い、以下の通りに近似することができた。

$$\log(A) = a_A \log(t) + b_A \quad (2)$$

Figure 10.にて例示した poly(SPMK) ブラシ/FAS 単分子膜ラインパターン表面(10 μm /5 μm 、ブラシ膜厚 42 nm、No. 216_1)の場合、液体の面積は $t_A = 153$ s まで傾き $a_A = 0.2$ で拡張した。個々に観察した「先行薄膜の伸長」および「巨視的な液滴の濡れ広がり」を関連付けて時系列を整理した。伸長の発展は、2つの段階に区分できた。伸長の第1段階は $a_{x1} = 3$ を示し、それ

以降よりも、速く発展した。この期間の一部は、巨視的な液滴が濡れ広がっている期間と重なっていた。一方、伸長の第2段階では、液滴の拡張が停止した後であるにも係わらず、傾き $a_{x2} = 0.6$ の遅い速度で発展し続けた。エネルギー散逸からの考察を第4章にて行った。

Figure 10 では、縦軸の右側に面積 A [mm^2]、左側に長距離 X [μm]と、異なる次元の数が同時にプロットされている。右側を面積ではなく、液滴の半径にすることで、次元を揃えることができるが、ここでは敢えて面積で示すことにした。その理由は、今後の考察で界面自由エネルギーの変化 ΔG に注目するからである。界面自由エネルギーの変化は、微小面積 ΔA と固体-気体、液体-気体、固体-液体間の単位面積あたりのそれぞれの界面エネルギー γ_{SL} 、 γ_{SV} 、 γ_{LV} 、接触角 θ を用いて以下の通りに表される。

$$\Delta G = \gamma_{\text{SL}} \Delta A - \gamma_{\text{SV}} \Delta A + \gamma_{\text{LV}} \Delta A \cos(\theta + \Delta\theta) \quad (3)$$

また、面積で評価することには、ラインパターンに平行方向および垂直方向への広がりをも同時に定量できる利点もある。

3.5. AFM による先行薄膜の形状観察

高分子電解質ブラシの濡れについては、完全濡れは確認されていない。しかし、基板上にグラフトした高分子電解質ブラシに水滴を滴下すると、水滴の接触線の外側にポリマーブラシが膨潤し、先行薄膜があることが分かっている。そこで本研究では、ガラス基板上に Poly(3-sulfopropyl methacrylate potassium salt) (PSPMK) ブラシと Perfluorohexylethyltrimethoxysilane (FAS) のラインパターンを生成し、大気中条件下で水滴を滴下し、その先行薄膜を原子間力顕微鏡 (AFM) のタッピングモードを用いて観察する。膨潤した先行薄膜がどのような形状なのか、乾燥している部分とどのように形状に変化があるかを明らかにする。

湿度を一定に保つために、純水で濡らしたキムワイプをプラスチックシャーレの内壁に貼り付けた。そのシャーレ内に基板を水平に設定した。大気中で、ガラス基板上的 poly SPMK brush と FAS のラインパターンに、3.6 wt% のアシッドレッド 1 水溶液を $0.5 \mu\text{L}$ 滴下し、接触線から伸びた先行薄膜の高さ像を液滴側から遠ざかる方向に AFM のタッピングモード (AC モード) により形状像を取得した。測定して得られた光学顕微鏡の画像と、高さ像を Figure 11 に、測定条件を Table 5 に示した。

液滴から離れるにつれて高さが小さくなっていた、また、液滴から約 1 cm 離れたところでも高さの変化は起きていた。今回の実験では光学顕微鏡の像をもとに距離を測ろうと試みたが、伸長が大きく、低倍率のレンズでも収まりきらなかったため、距離は測定できなかった。横軸は距離ではなく、第何個目の測定ポイントであるかであり、Figure. 12 に示した。また、乾いた状態の基板の高さ像を Figure. 13 に示した。

距離と高さ像の関係

AFM での先行薄膜の高さ像は液滴から徐々に低くなっていることが分かったので、AFM のステージを移動させるつまみのメモリから距離を求めた。Figure. 14 に示したように 5μ 間隔のラインパターンをステージに置き、光学顕微鏡によって得られた、A の位置からつまみを 4 回転回し B の像が得られたので、距離を求めた。AFM のつまみ 1 回転で 50 メモリなので 1 メモリで $9.925\mu\text{m}$ とした。

湿潤条件下での Poly SPMK brush の高さの変化

プラスチックシャーレの内壁に純水で濡らしたキムワイプを貼り付けて測定を行ったので、基板上の Poly SPMK brush が、水滴を滴下しなくても膨潤した可能性があった。大気中で、乾いた状態の基板の高さ像と、純水で濡らしたキムワイプを、プラスチックシャーレの内壁に貼り付けた状態で、時間経過と高さ像を測定した。

10 分経過したときに約 10 nm 膨潤したが、その後時間経過による膨潤は見られなかった。よって保湿条件下で測定する際は、10 分静置してから液滴を滴下し測定を開始することとした。

AFM の高さ像により乾燥状態の PSPMK ブラシの高低差は $60\text{--}70\mu\text{m}$ であった(Figure. 15)。濡らしたキムワイプによる基板の膨潤は 10 分後には一定になっていたので、キムワイプを内壁に貼り付けてから 10 分経過してから水滴を滴下した。また、先行薄膜の伸長を一定にするために、水滴を滴下してから 15 分後に測定を開始した。Figure. 17 の(a)、(b)、(c)ではそれぞれ水滴の接触線から約 $15\mu\text{m}$ 、 $270\mu\text{m}$ 、 $420\mu\text{m}$ 離れた位置で測定を行った。高低差が(a)では約 130 nm 、(b)約 110 nm 、(c)では約 70 nm あった。これらのことから先行薄膜の形状は水滴から遠ざかる方向に徐々に低くなっていると考えられる(Figure. 18、19)。

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

ブラシ膜厚あるいはライン幅を変えたとき、伸長速度はどう影響されるのか検討した(Figure 20)。重合反応におけるモノマー濃度または反応時間を変えることで、ブラシ膜厚が $8\text{--}83\text{ nm}$ 、ブラシ部/凹部が $5\mu\text{m}/5\mu\text{m}$ または $10\mu\text{m}/5\mu\text{m}$ のラインパターン化表面を調製した。それぞれの表面において、第 3.4 項と同様に色素を用いて先行薄膜の伸長を測定し、その 2 段階目の速さを傾き a_{x2} から評価した(Figure 20、ブラシ部ライン幅▲: $5\mu\text{m}$ と●: $10\mu\text{m}$)。また、液滴の濡れ広がりも、それぞれの表面で第 3.5 項と同様に測定し、液滴の面積の時間に対する傾き a_A を比較した(Figure 20、ブラシ部ライン幅△: $5\mu\text{m}$ と○: $10\mu\text{m}$)。

ブラシ膜厚が増大するほど、時間に対する伸長距離の傾き a_{x2} は増大し、 0.6 乗に漸近していく傾向があった。一方、液滴の面積の傾き a_A は、膜厚が増大すると減少し、 0.1 乗に漸近していく傾向があった。この理由は、大きなブラシ膜厚であるほど、濡れ広がりに対して、立体構

造の障壁となり、液滴の拡張が妨げられるからだと考えられる。このように先行薄膜の伸長と液滴の濡れ広がりとは、反対の膜厚依存性が認められた。

一方、ライン幅に注目すると、伸長速度はブラシ部のライン幅 $10\ \mu\text{m}$ の方が大きく、液滴の濡れ広がりの速度はライン幅 $5\ \mu\text{m}$ の方が大きい傾向が認められた。しかし、正確なライン幅依存性の議論のためには、ブラシの幅がより大きい場合でも検討する必要があると考えられる。

3.7 液滴の体積に対する依存性

液滴の体積が異なる場合の伸長の挙動を解析し、液滴のポテンシャルエネルギーに先行薄膜の伸長がどのように依存するのか検討した。Poly(SPMK)ブラシ/FAS 単分子膜ラインパターン ($5\ \mu\text{m}/5\ \mu\text{m}$ 、ブラシ膜厚 $83\ \text{nm}$ 、run No. 126_1)表面に、3.6 wt% アシッドレッド 1 水溶液 $0.20\ \mu\text{L}$ 、 $2.0\ \mu\text{L}$ 、 $10.0\ \mu\text{L}$ 、 $20.0\ \mu\text{L}$ または $30.0\ \mu\text{L}$ それぞれを静置し、先行薄膜の伸長速度を測定した(Figure 21、Table 7)。

伸長距離の第1段階の傾き α_{x1} は、液滴の体積が大きいほど大きくなることが明らかになった。このことから、伸長の第1段階は液滴のポテンシャルエネルギーに依存し、ポテンシャルエネルギーが大きいほど、伸長が速くなると推測できる。

第2段階の傾き α_{x2} は、液滴の体積に依存しない傾向が認められた。伸長の第2段階は液滴のポテンシャルエネルギーに依存しないことが明らかになった。2段階目の伸長の駆動力はブラシの膨潤に伴うエネルギー散逸であると推察できる。このときの伸長速度はブラシの化学組成や一次構造によって決定されることが予想できる。

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

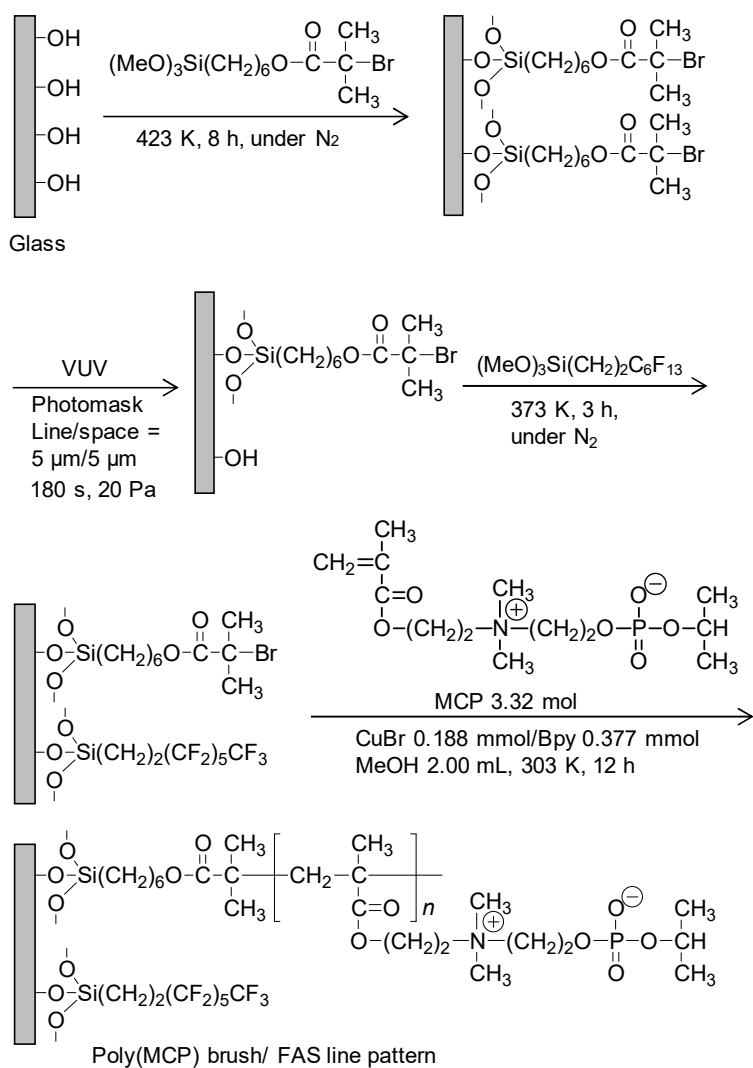
分子量の測定が可能なポリマーブラシには Poly(MTAC)ブラシも当てはまるので、Poly(MTAC)ブラシ/Si-OH ($L/S = 5\ \mu\text{m}/5\ \mu\text{m}$) ラインパターン化表面を調製した。その表面における水の伸長を観察するために、ラインパターン化 poly(SPMK)ブラシ表面の場合と同様に湿度を保ち、3.6 wt% Acid Red 1 水溶液($2\ \mu\text{L}$)を基板表面に付着させブラシを赤色に染色した後、2.2 wt% methylene blue 水溶液($2\ \mu\text{L}$)を表面に静置した。その接触線付近を光学顕微鏡により観察した(Figure 22)。水が伸長した部分の色は、伸長の先端から順に、薄い赤色、紫色、そして無色になった。伸長の経時変化を示した(Figure 23)。先行薄膜の伸長距離は時間の0.6乗に比例した。この乗数は poly(SPMK)ブラシと同程度であった。この表面はブラシがない領域が Si-OH であるが、疎水性単分子膜である場合と同様に、接触線の前進を停止させ、先行薄膜を観察しやすくする働きが得られた。先行薄膜は面としてのブラシ領域に広がるため、ブラシ以外の領域の影響は少ないと考えられる。

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

これまでに、poly(3-sulfopropyl methacrylate potassium salt) (poly(SPMK))ブラシおよび poly(2-(methacryloyloxy)-ethyltrimethylammonium chloride) (poly(MTAC))ブラシでは、先行薄膜が濡れ広がる挙動が明らかになっている。ここは、双性イオンポリマーである poly(2-methacryloyloxyethyl isopropylcholinephosphate) (poly(MCP))ブラシの場合の先行薄膜の観察を行った。

化学気相吸着法(CVA)、真空紫外光(VUV)を用いたフォトリソグラフィ、および原子移動ラジカル重合(ATRP)により、ライン幅 $5\ \mu\text{m}/5\ \mu\text{m}$ の poly(MCP)ブラシ/FAS 単分子膜ラインパターン(KM29)を調製した(Scheme 2)。AFM 形状像から、乾燥状態の poly(MCP)ブラシの膜厚は $13 \pm 3\ \text{nm}$ であった。この基板を純水で濡らしたキムワイプとともにプラスチックシャーレ内に水平に置き、その表面に純水 $2.00\ \mu\text{L}$ を静置した(時間 $t = 0\ \text{s}$)。水滴の接触線前方を光学顕微鏡により位相差観察すると、ラインパターンが認められた(Figure 24)。また、光を散乱する大きさ $5\ \mu\text{m}$ 程度の点状の構造が表面に多数観察された。これは、水滴を静置する前は観察されなかったことから、水滴であると考えられる。しかし、先行薄膜を観察することはできなかった。

そこで、先行薄膜に濡れることによる poly(MCP)ブラシの膨潤を観察するために、液滴前方 $40\ \mu\text{m}$ の位置の AFM 形状像を取得し、このクロスセクション(Figure 25(c))からブラシ膜厚 Z の経時変化を測定した。乾燥時の膜厚は $13\ \text{nm}$ であったが、着滴後 $t = 188\ \text{s}$ では膜厚は $24\ \text{nm}$ に増大していた。この Z の経時変化は $Z = 18.2\ t^{0.0501}$ で表せ、膜厚は時間の 0.0501 乗に従って増大する挙動を示した(Figure 26(a))。次に、カンチレバーを水滴の接触線から遠ざかる方向に、 $890\ \mu\text{m}$ 移動させ、接触線からの位置 $L = 920\ \mu\text{m}$ に位置させた。ここでも形状像から膜厚を求めると、 $20\ \text{nm}$ であった。さらに水滴から遠い位置では、 $28\ \text{nm}$ であり、 $L < 2700\ \mu\text{m}$ では乾燥状態より大きな膜厚を示した。AFM 観察から明らかになったように、poly(MCP)ブラシ表面にも先行薄膜が形成されたが、光学顕微鏡で観察するためには、さらに工夫が必要である。



Scheme 2. Preparation of the poly(MCP) brush/FAS monolayer line-patterned surface (KM29) by the CVA method, VUV photolithography technique, and ATRP.

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

Poly(SPMK) brush の分子量を測定することはできないため、分子量の測定が可能なポリマーブラシである Poly(MPC)ブラシを用いて、Poly(MPC)ブラシ/Si-OH (L/S = 5 μm /5 μm) ラインパターン化表面を調製した。その表面における水の伸長を観察するために、PSPMK brush ラインパターン化表面の場合と同様に湿度を保ち、純水、3.6 wt% Acid Red 1 水溶液または 2.2 wt% methylene blue 水溶液を基板表面に静置した(Figure 25)。その接触線付近を光学顕微鏡により観察した。接眼レンズを通して目視により観察すると、接触線から水が伸長している様子が認められた。しかし、色素を用いても Poly(MPC)ブラシは染色されず、また、伸長も無色であったため、伸長を撮影することはできなかった。

3.11. 結論

第 3 章では、ラインパターン化ポリマーブラシを調製することで、水の先行薄膜の可視化に成功し、その時間発展の解析を行った。超親水性の poly[3-sulfopropyl methacrylate potassium salt] (poly(SPMK))ブラシと疎水性のフッ化アルキル(FAS)単分子膜から構成されるマイクロメートルオーダーのラインパターン表面を調製し、このブラシ部分のみをメチレンブルーを用いて青色に染色した。ここに、アシッドレッド 1 水溶液を静置すると、巨視的な接触線より外側のブラシ表面が青色から無色になる様子が光学顕微鏡により明瞭に観察された。この脱色はブラシが濡れたことを意味している。よって、先行薄膜が無色になった領域として可視化された。このように、先行薄膜を可視化できた理由は、ブラシをラインパターンにすることで、巨視的な接触線の移動を制限できたことによる。つまり、先行薄膜はブラシがグラフトされた領域にのみ異方的に伸長した。一方、疎水性単分子膜の領域には形成されなかった。これにより、巨視的な接触線と先行薄膜の存在範囲を同時に観察できるようになった。

水の先行薄膜は、液滴を静置した時刻 $t=0$ s から、巨視的な接触線が前進し、同時に水の薄膜も接触線から外側へ発展した。このときの伸長は比較的速く、伸長距離は時間の 1.4 乗に比例した。この大きな伸長速度を示す発展を 1 段階目とした。着滴から 340 s が経過すると、伸長の速度は低下し、時間の 0.51 乗に比例するようになった。このとき液滴の拡張はすでに停止しているが、水の薄膜は引き続き伸長した。このように t_x 以降の比較的小さな伸長速度を示す期間を 2 段階目とした。ブラシ膜厚、ライン幅、液滴の体積が異なる場合でも観察すると、2 段階目の伸長速度はライン幅および液滴体積に依存せず、時間の 0.5 乗から 0.6 乗を示し、膜厚が大きくなるほど 0.6 乗に漸近することが明らかになった。このように先行薄膜の発展は 2 段階の行程を経ることが明らかとなった。これは、de Gennes らが提唱する断熱的過程と拡散的過程に相当すると考えられ、ポリマーブラシ表面でもこの挙動が共通していることが示唆さ

れた。次の第 4 章では、試料液体が水ではなく他の液体の場合も、その先行薄膜は 2 段階に分かれて発展することを検証する。本結果で特徴的であるのは、理論モデルでは時間の 0.5 乗に比例するとされてきた 2 段階目の伸長速度が、ポリマーブラシ表面ではライン幅および液滴体積に寄らず時間の 0.6 乗に比例した点であった。理論モデルでは、この乗数は一定値であるが液体が異なっても、0.6 乗であるかも第 4 章で検討する。

スルホン酸を結合した poly(SPMK) ブラシだけでなく、4 級アンモニウム基を有する poly(MTAC) ブラシや双性イオン型ポリマーである poly(MCP) および poly(MPC) ブラシのラインパターン化表面においても先行薄膜の伸展距離は時間の 0.6 乗に比例した。つまり、ポリマーブラシの化学構造に依存せず、一定の値を示すことが明らかとなった。ただし、1 段階目の断熱的過程では poly(MCP) 表面が poly(SPMK) よりも数倍速く濡れが進行することが観測された。この理由はポリマーの水和状態が異なることにあるのではないかと仮説を立て、後の第 5 章で検討した。

参考文献

- (1) Murakami, D.; Kobayashi, M.; Moriwaki, T.; Ikemoto, Y.; Jinnai, H.; Takahara, A. *Langmuir* **2013**, *29*, 1148–1151.
- (2) Murakami, D.; Kobayashi, M.; Higaki, Y.; Jinnai, H.; Takahara, A. *Polymer* **2016**, *98*, 464–469.
- (3) Yamazoe, K.; Higaki, Y.; Inutsuka, Y.; Miyawaki, J.; Cui, Y.-T.; Takahara, A.; Harada, Y. *Langmuir* **2017**, *33*, 3954–3959.
- (4) Kobayashi, M.; Mitamura, K.; Terada, M.; Yamada, N. L.; Takahara, A. *J. Phys. Conf. Ser.* **2011**, *272*, 012019.
- (5) Kobayashi, M.; Terayama, Y.; Hino, M.; Ishihara, K.; Takahara, A. *J. Phys. Conf. Ser.* **2009**, *184*, 012010.
- (6) Mowry, S.; Ogren, P. J. *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 970.
- (7) Snehalatha, T.; Rajanna, K. C.; Saiprakash, P. K. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 228–233.
- (8) Welcher, F. J. In *Organic Analytical Reagents*; D. Van Nostrand Company, Inc.: New York, 1948; Vol. 4, pp 517–531.
- (9) Dehari, C.; Matsunaga, Y.; Tani, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 3404–3409.
- (10) Zollinger, H. In *Azo and Diazo Chemistry*; Interscience Publishers, Inc.: New York, 1961; pp 322–327.
- (11) Joanny, J. F.; de Gennes, P. G. *J. Phys.* **1986**, *47*, 121–127.

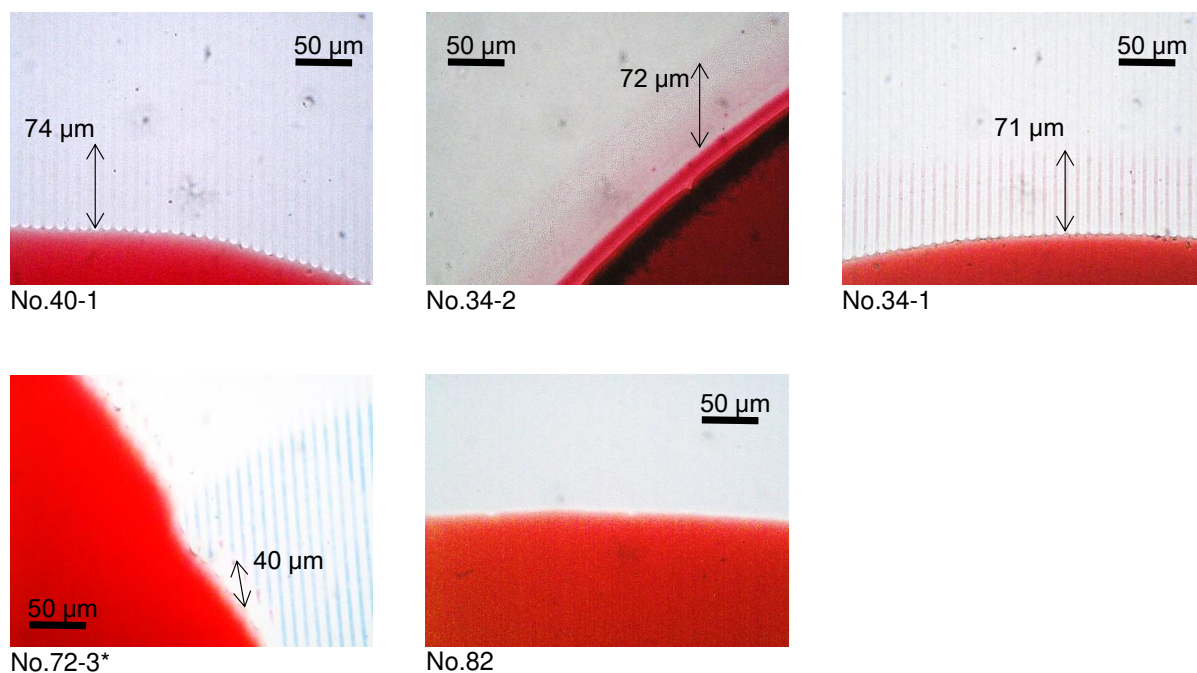


Figure 2. Optical microscopic image of contact lines of water droplet containing Acid Red 1 on poly(SPMK)/FAS line-patterned glass surfaces.

*メチレンブルーで染色後にアシッドレッド 1 で染色した水滴を静置した。

Table 1. The states of contact lines of water droplet containing Acid Red 1 on poly(SPMK)/FAS line-patterned glass surfaces.

Run No.	Elongation lengths, μm	Static contact angles, deg		Distances from top to valley, nm	Thickness, nm	
		Orthogonal	Parallel			
40-1	74	60.9 ± 1.1	50.1 ± 1.2	20	6.8 ± 2.5	
34-2	(72)	21.7 ± 0.9	22.5 ± 1.3	7	no data	带状の 伸展
34-1	71	58.9 ± 1.5	46.7 ± 2.1	11	61.8 ± 21.0	
72-3	40	61.7 ± 1.4	48.5 ± 1.7	20	12.7 ± 3.0	
82	0	6.8 ± 1.9	6.8 ± 0.7	6	15.1 ± 4.7	薄膜無し

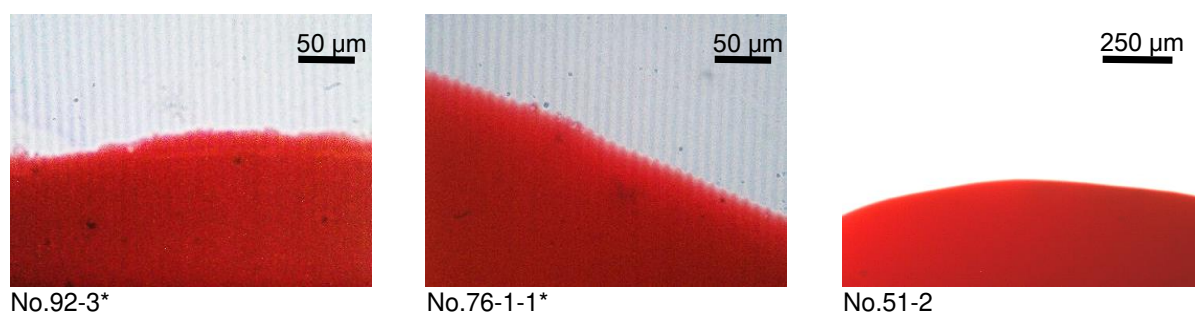
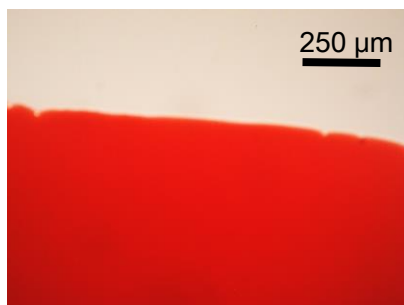


Figure 3. Optical microscopic image of contact lines of water droplet containing Acid Red 1 on poly(SPMK)/OH line-patterned glass surfaces.

*メチレンブルーで染色後にアシッドレッド 1 で染色した水滴を静置した。

Table 2. The states of contact lines of water droplet containing Acid Red 1 on poly(SPMK)/OH line-patterned glass surfaces.

Run No.	States of contact lines	Static contact angles, deg		Distances from top to valley, nm	Thickness, nm
		Orthogonal	Parallel		
76-1-1	Serration	6.3±0.8	8.3±0.7	87	85.3±3.8
92-3	Serration	4.9±0.3	4.5±0.8	25	106.6±11.2
51-2	Smooth	83.6±4.0	78.5±2.3	Patterning failed	25.8±10.8



No.52-2

Figure 4. Optical microscopic image of contact lines of water droplet containing Acid Red 1 on poly(SPMK) non patterned glass surface.

Table 3. The states of contact lines of water droplet containing Acid Red 1 on poly(SPMK) non patterned glass surface.

Run No.	States of contact lines	Static contact angles, deg	Thickness, nm
52-2	Smooth	<7	52.4±11.6

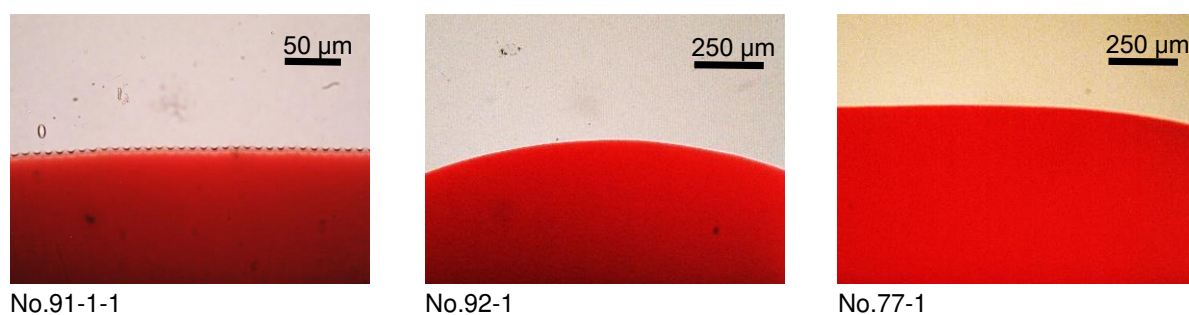


Figure 5. Optical microscopic image of contact lines of water droplet containing Acid Red 1 on poly(HEMA)/OH line-patterned glass surfaces.

Table 4. The states of contact lines of water droplet containing Acid Red 1 on poly(HEMA)/OH line-patterned glass surfaces.

Run No.	States of contact lines	Static contact angles, deg		Distances from top to valley, nm	Thickness, nm
		Orthogonal	Parallel		
91-1-1	Serration	47.3±2.2	46.8±1.5	2	1.6±0.2
92-1	Smooth	47.8±0.7	47.0±2.5	30	115.3±7
77-1	Smooth			Patterning	
		51.0±1.6	49.2±1.5	failed	42.1±3.7

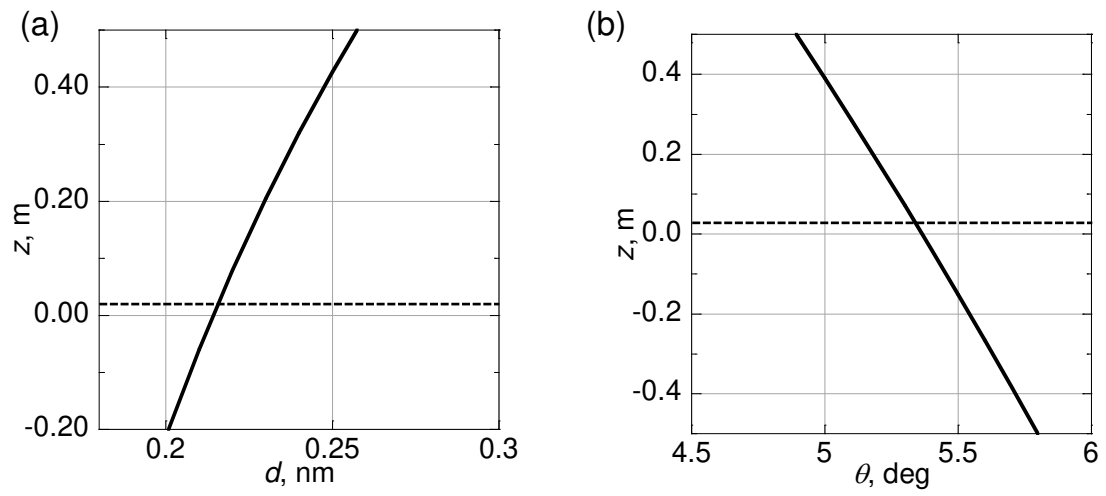


Figure 6. Simulation of final height z of the column of liquid in open-capillary channel with the rectangular section. (a) Dependence on the channel depth and (b) dependence on the contact angle.

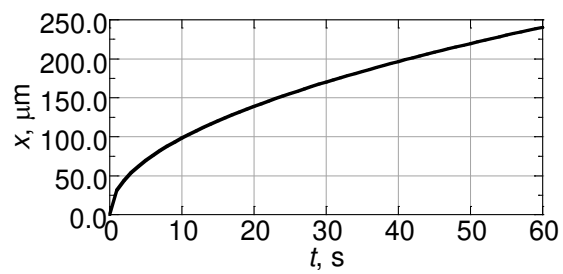


Figure 7. Simulation of development of the precursor film

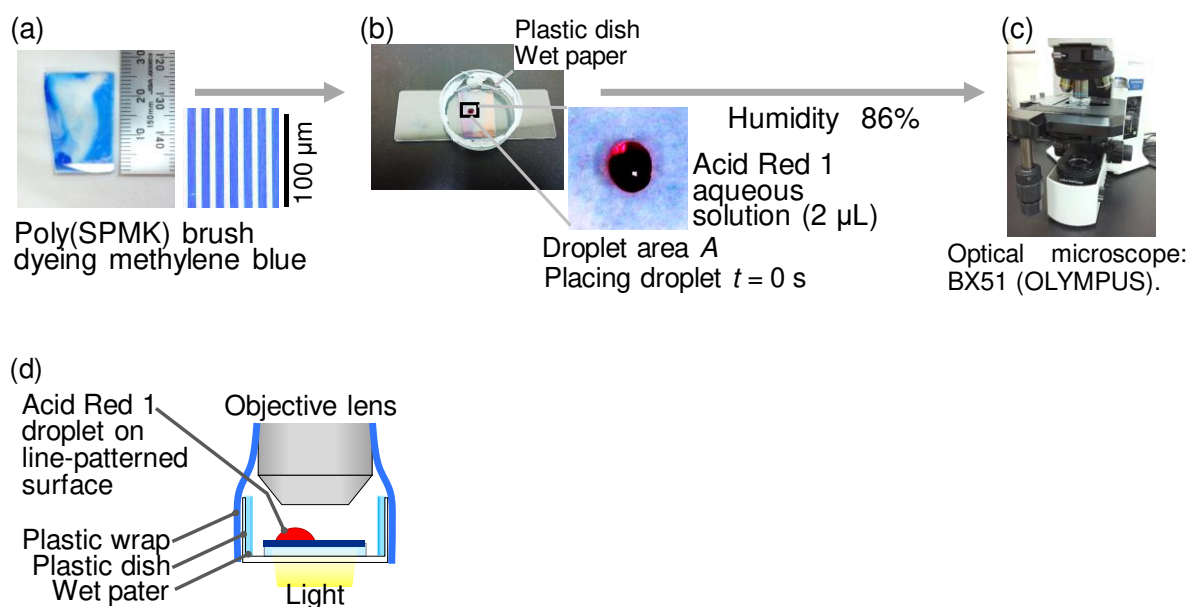


Figure 8. (a)–(c) Observation method by optical microscope for precursor film elongation from contact line of a droplet of 3.6 wt% Acid Red 1 aqueous solution (2.0 μL) on poly(SPMK) brush/ FAS monolayer line-patterned surface dyeing with methylene blue. (d) Illustration of side view of the observing condition.

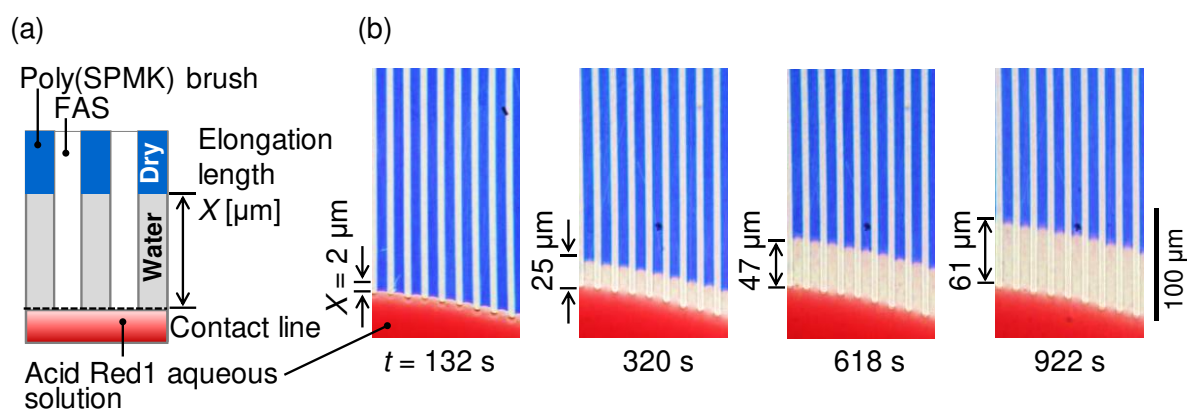


Figure 9. (a) Illustration and (b) optical micrographs of precursor film elongation from contact line of a droplet of 3.6 wt% Acid Red 1 aqueous solution (2.0 μL) on the line-patterned surface: Poly(SPMK) brush/ FAS = 10 μm /5 μm , brush thickness = 42 nm (run No. 216_1), dyeing with methylene blue. The observation was conducted in plastic dish on a slide glass at room temperature (293–298 K) under humid air (humidity: 87%).

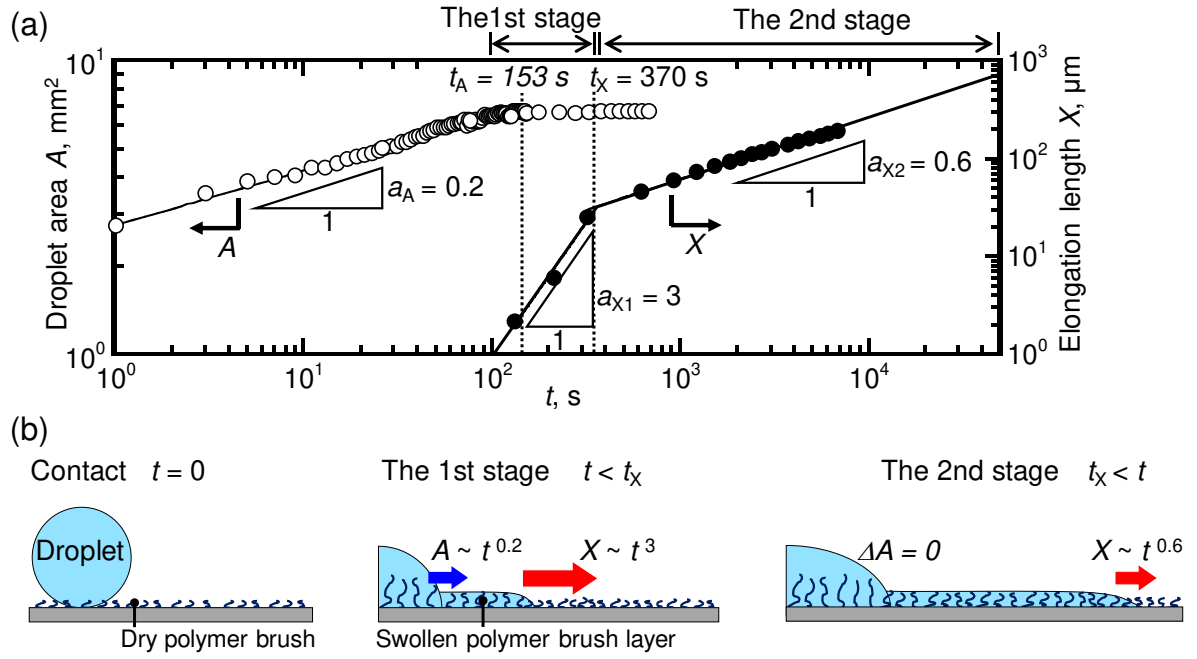


Figure 10. (a) Time evolution of precursor film length X and droplet interface area A , and (b) the schematic illustration of each stage of precursor film elongation on the line-patterned surface: Poly(SPMK) brush/ FAS = $10\ \mu\text{m}/5\ \mu\text{m}$, brush thickness = $42\ \text{nm}$ (run No. 216_1), dyeing with methylene blue.

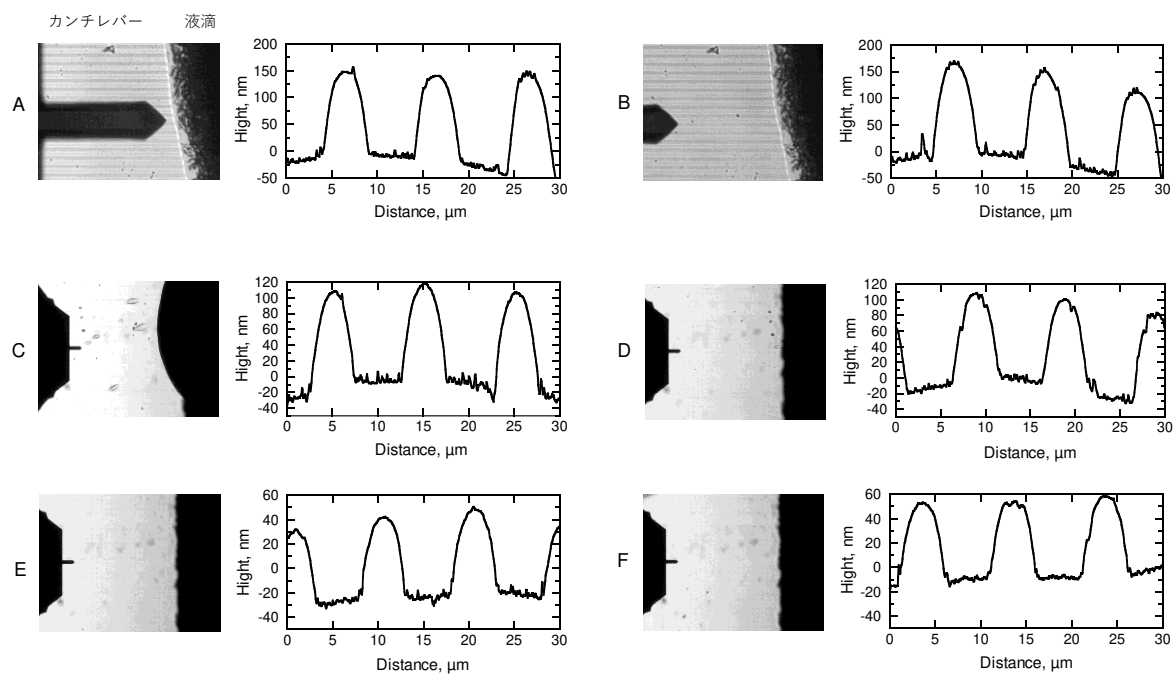


Figure 11. Cross section of poly(SPMK) brush/FAS line-pattern.

Table 5. Measurement conditions of AFM

No.	Size (μm^2)	Line Rate (Hz)	I Gain (Hz)	P Gain	Setpoint (mV)	Drive Ampl. (V)	Drive Freq. (kHz)	Phase Shift (deg.)
A-F	900.00	1.000	410.0	0.0065	707	0.034	267.877	-52

AFM: Nano Wizard 3 Ultra, JPK Instruments

Cantilever: PPP-NCHAuD-10, spring constant: 23.25 N/m, NANOSENSORS

温度 25°C, 湿度 38%

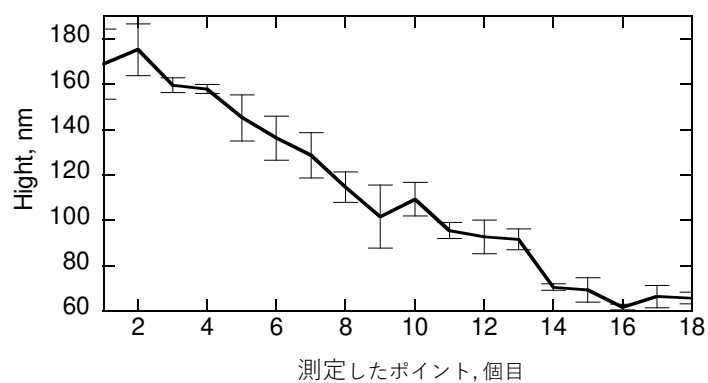


Figure 12. Thickness dependency of length from contact line.

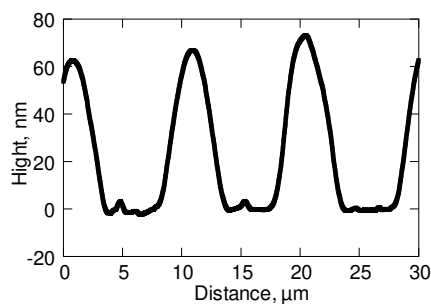


Figure 13. Cross section of Poly SPMK brush / FAS line-pattern in dry condition.

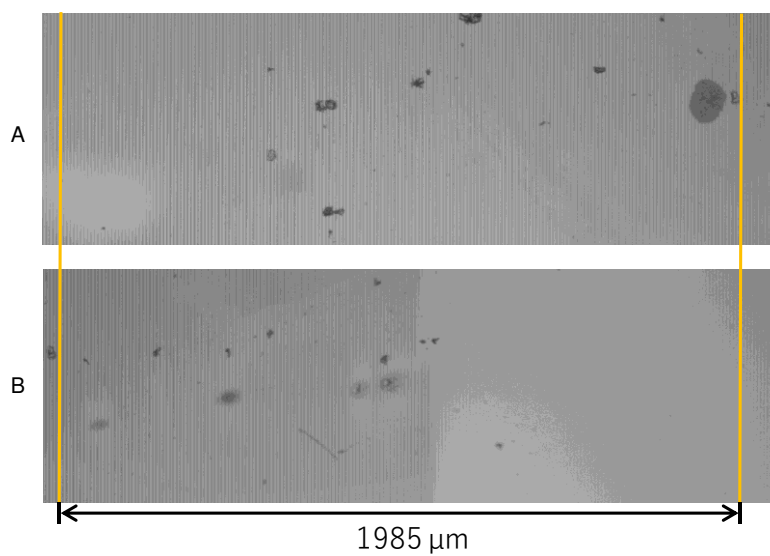


Figure 14. Measure distance of AFM.

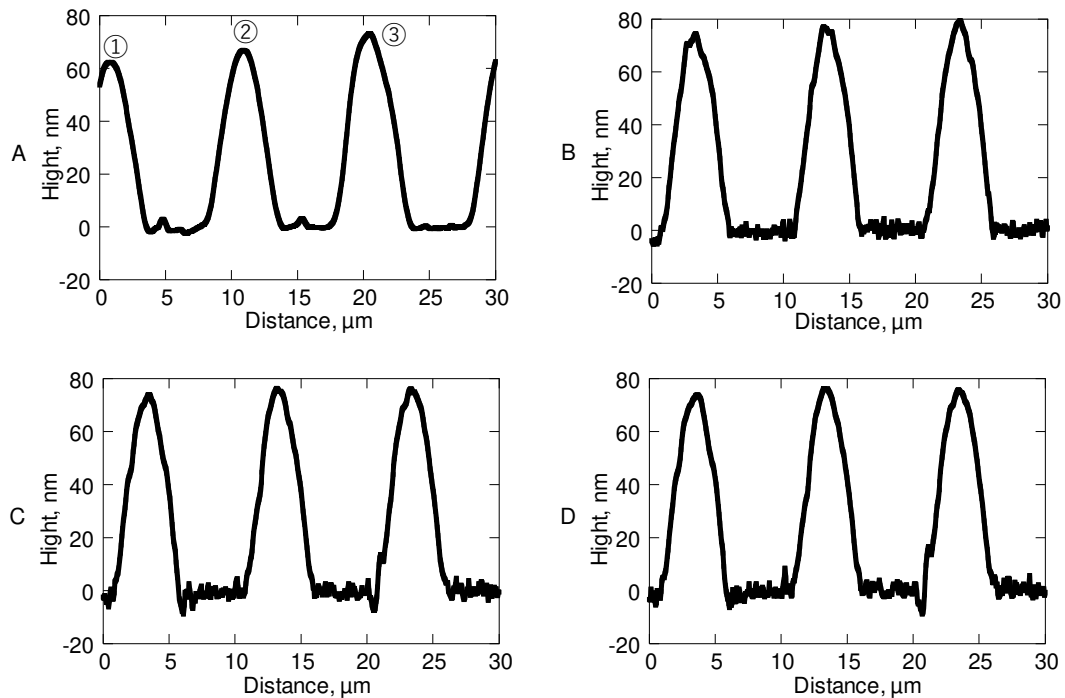


Figure 15. Cross section of Poly SPMK brush / FAS line-pattern at various places.

Table 6. Observation of Poly SPMK brush / FAS line-pattern in various condition.

No.	Time (min)	Hight (nm)		
		①	②	③
A	Dry	60.957	66.895	73.176
B	10	74.567	77.198	79.533
C	20	74.039	76.307	76.236
D	30	73.411	76.285	75.975

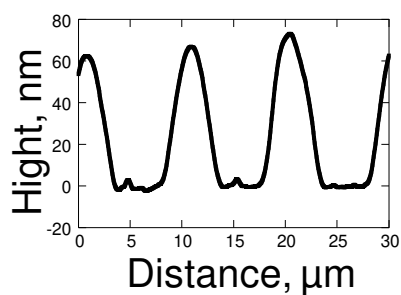


Figure 16. Cross section of Poly SPMK brush / FAS line-pattern in dry state.

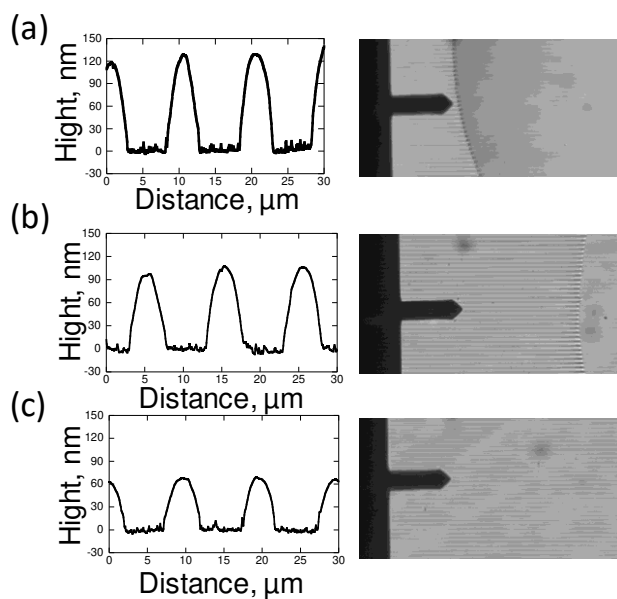


Figure 17. Various cross section of Poly SPMK brush / FAS line-pattern.

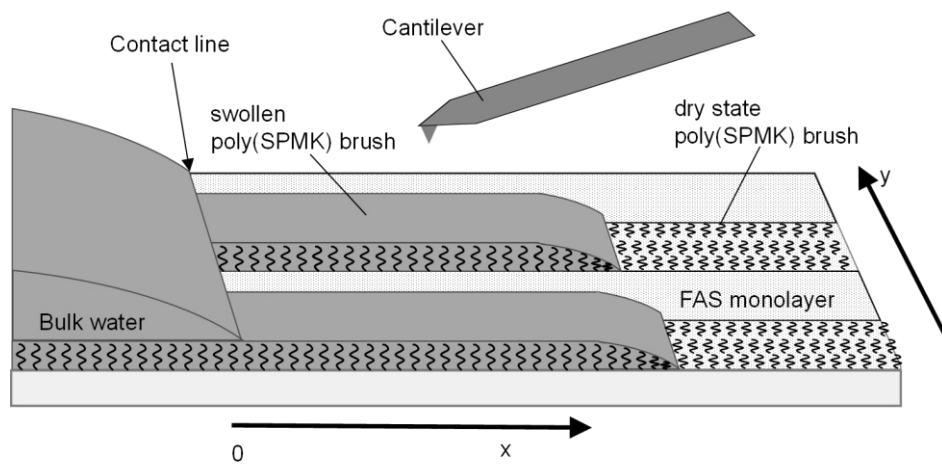


Figure 18. Measuring method by AFM.

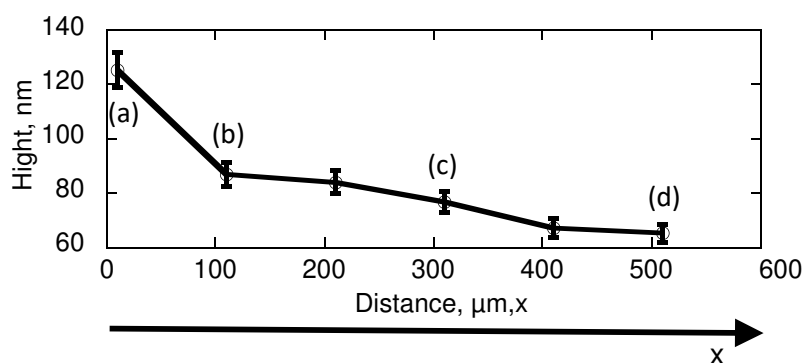


Figure 19. Thickness of precursor film on line-patterned polymer brush.

乾燥状態の膜厚 68 ± 5 nm、接触線外側 $X = 10 \mu\text{m}$ の膜厚 125 ± 5 nm

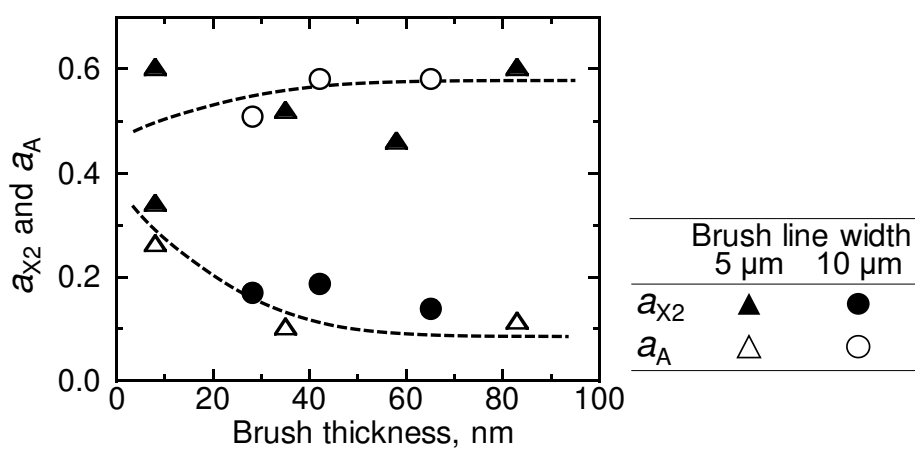


Figure 20. Polymer brush thickness dependency and line with dependency of elongation velocity of precursor film (a_{X2}) and spreading velocity of droplet interface area (a_A). Precursor film and droplet interface area were observed using 3.6wt% Acid Red 1 aqueous solution 2.0 μL on poly(SPMK) brush/FAS line pattern.

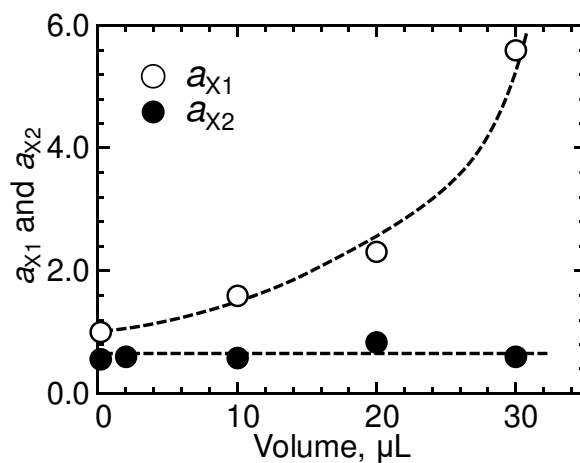


Figure 21. Droplet volume dependency of elongation velocity a_x on the line-patterned surface: Poly(SPMK) brush/ FAS monolayer (= 5 μm /5 μm , brush thickness = 83 nm, run No. 126_1), dyeing with methylene blue. The observation was conducted in plastic dish on a slide glass at room temperature (20–25°C) in water vapor (humidity: 87 %).

Table 7. Droplet-volume dependency of slope of elongation length vs. time a_x .

Droplet volume, μL	t_X ^{*a} , s	1st Stage	2nd Stage
		a_{x1}	a_{x2}
0.20	1211	1.0	0.56
2.0	< 143	— ^{*b}	0.60
10.0	2455	1.6	0.58
20.0	4133	2.3	0.84
30.0	686	5.6	0.61

^{*a} t_X : Time of reducing the slope of elongation length vs. time $a_x = d \log(X)/d \log(t)$.

^{*b} No observed.

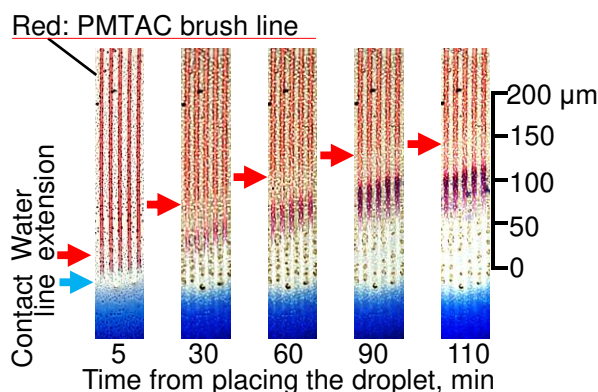


Figure 22. Optical micrograph at the front area of contact line of a droplet of 2.2 wt% methylene blue water solution (2 μL) after dyeing by 3.6 wt% Acid Red 1 water solution on PMTAC brush/Si-OH line-patterned surface ($L/S = 5 \mu\text{m}/5 \mu\text{m}$) (SH_169_1).

Bright-field image. Optical microscope: BX51; objective lens: UPlanFI, 40x/0.75 Ph2; digital camera: C-4040ZOOM (OLYMPUS). Observed in plastic dish on a slide glass at room temperature in water vapor (humidity: 89~95 %).

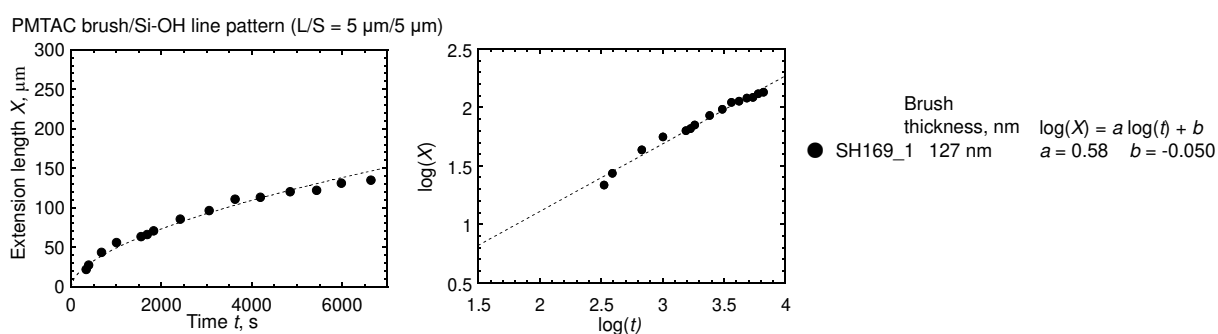


Figure 23. Time evolution of water Elongation on PMTAC brush line-patterned surface ($L/S = 5 \mu\text{m}/5 \mu\text{m}$). (Left) $t - X$ plot, (right) $\log(t) - \log(X)$ plot.

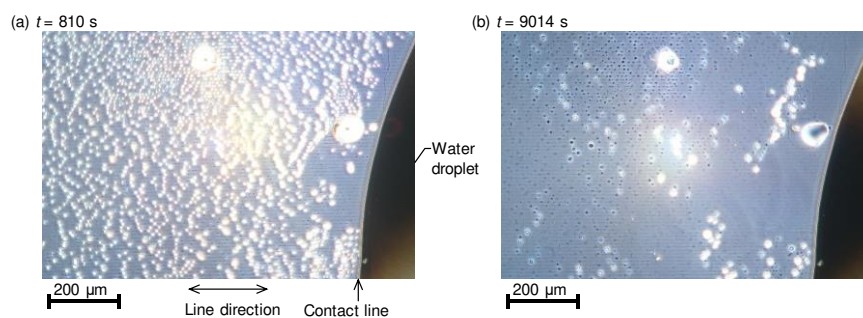


Figure 24. Optical micrographs of the front area of the water droplet ($2\ \mu\text{L}$) on the poly(MCP) brush and FAS monolayer line-patterned surface at $t = 810$ and 9014 s. The observations were carried out at room temperature under a humid air atmosphere. The line widths of the brush and monolayer were $5\ \mu\text{m}$ and $5\ \mu\text{m}$, respectively. The brush thickness in the dry state was $13\ \text{nm}$ – $36\ \text{nm}$.

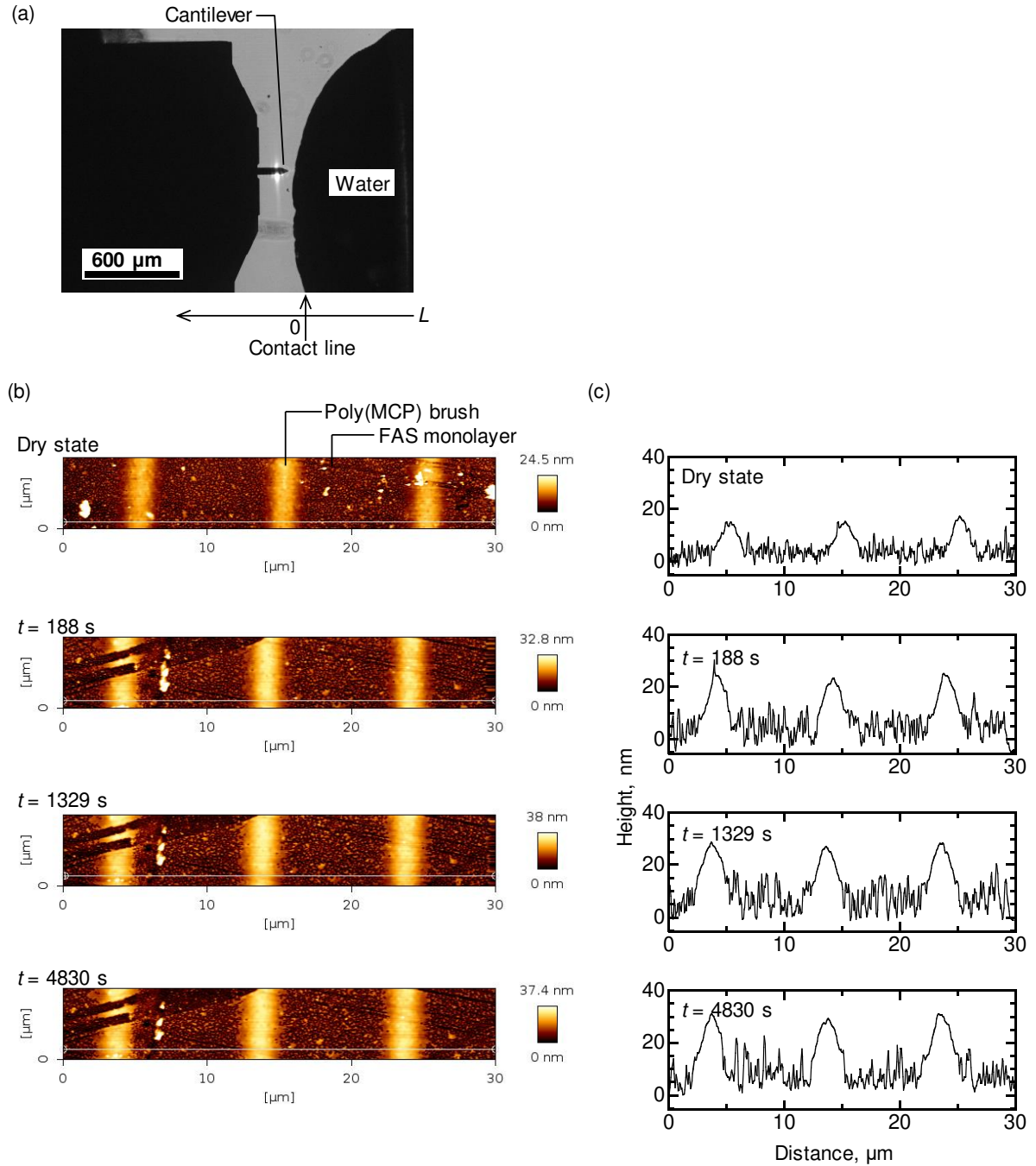


Figure 25. (a) Optical micrograph of the front area of the macroscopic contact line ($L = 40 \mu\text{m}$) of the water droplet ($2 \mu\text{L}$) on the poly(MCP) brush and FAS monolayer line-patterned surface at room temperature 21°C under a humid air atmosphere. This image was taken by an inverted optical microscope equipped on the AFM unit. The line widths of the brush and monolayer were 5 and $5 \mu\text{m}$, respectively. The brush thickness in the dry state was 13 nm . (b) AFM topography image and (c) the cross section of the poly(MCP) in the dry state or at each time t from placing the water droplet. AFM (NanoWizard 3 Ultra system, JPK Instruments AG) was used in the dynamic force mode with Si cantilever (OMCL-AC200TS-C3, spring constant: 9 N/m , Olympus Co.).

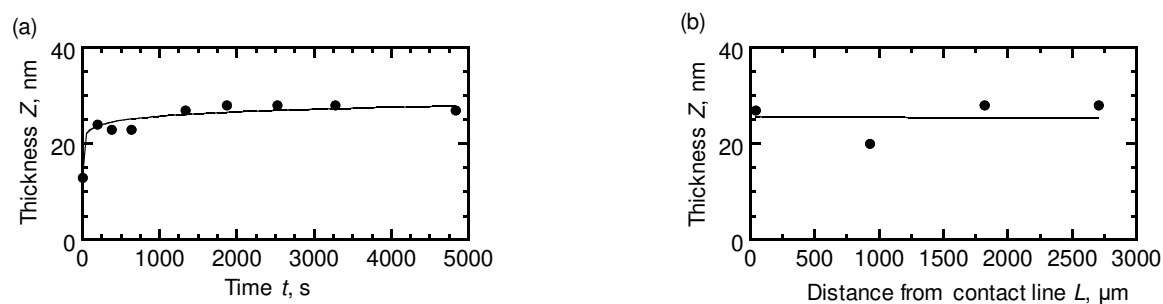


Figure 26. (a) Time dependency of the precursor film height on the poly(MCP) brush and FAS monolayer line-patterned surface ($L = 40 \mu\text{m}$). (b) The height profile of the precursor film along the line-patterned poly(MCP) brush at a distance L from the contact line of water toward the dry-state brush area ($t = 6277\text{s}$). The height of the precursor film was determined by the cross-sectional AFM profiles scanning in the orthogonal direction of the line pattern at each position, as shown in the Figure 3(c).

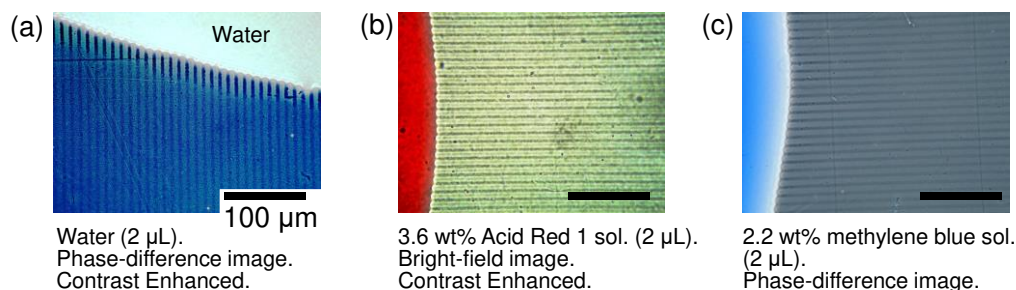


Figure 27. Optical micrograph image of droplets on PMPC brush/Si-OH line-patterned surface ($L/S = 5 \mu\text{m}/5 \mu\text{m}$) on glass (SH168_1).

Optical microscope: BX51; objective lens: UPlanFI, 40x/0.75 Ph2; digital camera: C-4040ZOOM (OLYMPUS). Observed in plastic dish on a glass slide at room temperature in water vapor.

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

4.1. はじめに

ここまでの章では、水の先行薄膜に焦点を当て、高分子電解質ブラシとフッ化アルキル単分子膜からなる微細ラインパターン表面に色素水溶液を静置すると、ブラシ表面での水の薄膜を可視でき、その発展もまた 2 段階からなることを明らかにした。本章では、イオン液体を試料液体とし、その先行薄膜の伸長挙動を、第 3 章で観察された水の先行薄膜と比較する。これにより、2 つの段階からなる先行薄膜の伸長の挙動は、液体が異なっても共通であるのか議論する。また、液体の粘度と相互作用の強さが異なると、先行薄膜の速度に差異が生じるか検討する。また、水の先行薄膜の 1 段階目は短時間であり、巨視的な接触線の前進と同時であるため、その詳細な発展挙動はこれまで観察されていなかった。本章では、高い粘性を持つイオン液体を用い、初期の発展をより低い速度で進行させ、詳細な観察を行うことも目的とする。

イオン液体とは、100 °C 以下に融点をもつ熔融塩であり、その多くは有機物のアニオンとカチオンから構成される。イオン液体は不揮発性、高粘性、熱安定性、電気化学的安定性 などの特徴を示すことから、様々な研究分野から注目を集めている。イオン液体による濡れは、根本的な現象であるが、その詳細は十分に検討されていない。初期の動的濡れを特徴づけると考えられる要素として、先行薄膜が挙げられる²⁻⁵⁾。イオン液体の先行薄膜は、平滑な雲母表面⁶⁾またはオクタデシルホスホン酸単分子膜で被覆された雲母表面⁷⁾に濡れ広がることが、Wang らと Beattie らそれぞれの AFM 観察から明らかにされている。また、二酸化スズ、シリコン、または酸化亜鉛のナノワイヤー表面にイオン液体の先行薄膜が濡れ広がる様子は、透過型電子顕微鏡による Huang らの観察例がある。⁸⁾。しかし、ポリマーブラシ表面に伸展する先行薄膜の報告はなされていない。特定のイオン液体はポリマーの良溶媒であるため⁹⁾、ポリマーブラシはそのイオン液体中で膨潤することが報告されている。Han らは、雲母表面にグラフトされたポリエチレングリコール鎖の表面力をイオン液体 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (EMI-TFSI) (Figure 1)中または水中それぞれで測定した¹⁰⁾。すると、イオン液体中ではイミダゾリウムカチオン EMI がポリエチレングリコールのグラフト層に侵入し静電反発するため、ポリマー鎖は水中の場合より強く伸長されていることが明らかになった。

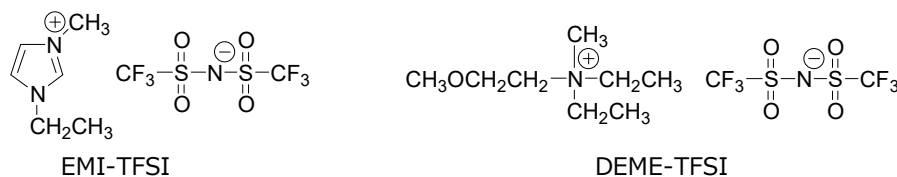


Figure 1. Chemical structures of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (EMI-TFSI) and *N,N*-diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl)ammonium bis (trifluoromethanesulfonyl)imide (DEME-TFSI).

イオン液体によって膨潤したポリマーブラシは、例えば、優れた潤滑性など有用な性質を示すことが報告されている。石川らは側鎖にイミダゾリウムカチオンが結合したメタクリル酸誘導体のポリマーブラシを調製し、その摩擦特性を測定した¹¹⁾。EMI-TFSI 中では、イミダゾリウムカチオン含有 (bearing ionic liquid moieties) ポリマーブラシの摩擦係数は poly(*n*-hexyl methacrylate)ブラシの半分ほどに低下した。

佐藤らは、*N,N*-diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (DEME-TFSI) (Figure 1)を潤滑剤として、鋼材同士のブロックオンリング摩擦試験を行った¹²⁾。その表面にポリ(メタクリル酸メチル) (poly(MMA))ブラシをグラフトすると、ブラシがイオン液体中で膨潤するため、摩擦係数は 0.005 へと大幅に低下し、巨視的な摩擦が低減することが示された。また微視的な摩擦低減についても、DEME-TFSI および EMI-TFSI 中の poly(MMA)ブラシの原子間力顕微鏡(AFM)測定により報告されている¹³⁾。機械の往復駆動部分をポリマーブラシで被覆しイオン液体で膨潤させると、低摩擦性だけではなく、ガスシール性が向上することも田所らによって示されている¹⁴⁾。

一方 Li らは、多孔質膜にポリ(*tert*-ブチル アクリレート)ブラシをグラフトし、イオン液体を水層から分離する技術を提案した¹⁵⁾。ポリマーブラシの側鎖を適度に加水分解し濡れ性を調整することで、水を保持し、イオン液体を透過する分離膜が調製された。Chang らはポリマーブラシの刺激応答性に着目し、イオン液体に対する濡れ性が変化する表面を調製した¹⁶⁾。温度応答性をもつポリ(フェニルエチルメタクリレート)および撥液性のパーフルオロデシルトリメトキシシランをグラフトした凹凸表面においてイオン液体の接触角は、20 °C では 10°であるが、100 °C では 128°に可逆的に増大した。

ポリマーブラシをグラフトした微粒子がイオン液体中でどのようにふるまうのかについても様々な研究が行われている。Yun らは、共焦点レーザー走査顕微鏡観察と紫外可視分光測定により poly(MMA)グラフトシリカ微粒子がイオン液体中で高度に秩序的な構造のコロイド結晶を形成することを報告した¹⁷⁾。また、中西らは、ポリマーブラシ修飾微粒子を良溶媒のイオン液体中に分散させ、その自己組織化構造を極小角 X 線散乱法 (USAXS) により詳細に解析した¹⁸⁾。ブラシ修飾微粒子の濃度が増加するにつれ、その構造は無秩序な分散、六方最密充填、そして面心立方へと変化することが明らかになった。ポリマーブラシ修飾微粒子の機能に

注目した研究として、ポリ(ラウリルメタクリレート)ブラシをグラフトした微粒子とイオン液体をオレフィン系潤滑油中に添加した Seymour らの例が挙げられる¹⁹⁾。近年は、準固体電解質を調製することを目的として、ポリマーブラシをグラフトした微粒子をイオン液体に添加する効果についても検討されている。八幡らは、MMA とスチレンの共重合体をグラフトしたシリカ微粒子を用いることで、ポリスチレンマトリックスと DEME-TFSI の相分離構造を制御できることを見出した²⁰⁾。また、poly(イソブチル メタクリレート)(PiBMA)ブラシで修飾されたシリカ粒子は、PiBMA マトリックスとイオン液体相の下限臨界溶液温度以下であっても相分離を抑制し、準個体膜を形成させることも示された²¹⁾。これらの構造は、ポリマーブラシ修飾微粒子がポリマーマトリックス/イオン液体相界面に吸着し、両相が分離した構造を安定させることで形成されたと考えられた。

イオン液体の先行薄膜と水の先行薄膜の比較では、それぞれの粘度と時間の乗数に注目する。de Gennes の理論モデルで提唱されているように、先行薄膜の濡れ広がり挙動は液体の粘性に依存する²²⁾。このモデルではシリコン基板のように平滑で均一な固体表面における濡れ広がりが表されている。粘度 η に着目すると、de Gennes の理論モデルでは、次の式の通り 1 段階目の断熱的先行薄膜の最終的な存在距離 $X_{p,ad}$ は η に反比例する。

$$X_{p,ad} = \sqrt{\frac{SA}{6\pi}} \frac{1}{\eta v} \quad \text{Equation 1}$$

ここで S は拡張係数、 A はハマカー定数、 v は巨視的な接触線の前進速度、 π は円周率である。イオン液体 EMI-TFSI の粘度 $\eta_{\text{EMI-TFSI}}$ は 31 mPa·s であり²³⁾、水の粘度 η_{water} は 1.0 mPa·s である(イオン液体、水ともに 20 °C のとき)。1 段階目から 2 段階目へ移り変わるときの伸長距離が $X_{p,ad}$ であり、イオン液体と水それぞれの場合の $X_{p,ad}$ を比較することで、粘度 η や他の物理定数 S, A , および v の大小関係を議論する。一方、2 段階目の拡散的先行薄膜の存在距離は粘度 η の 0.5 乗に反比例する。

$$X_{p,df} = \sqrt{\frac{A}{3\pi\eta h}} \cdot t^{0.5} \quad \text{Equation 2}$$

ここで、 h は先行薄膜の厚さである。第 3 章で図示したように、先行薄膜の伸長距離を時間に対して両対数グラフにプロットすると、その近似直線の切片は係数 $(A/(3\pi\eta h))^{0.5}$ である。イオン液体と水それぞれの $X_{p,df}$ の近似直線の切片がそれぞれの液体の η から考えられる値であるか検討する。

また、Equation 2 の時間の乗数は、液体の種類により異なるかを検討する。理論式である Equation 2 では、時間の乗数は一定の値 0.5 であった。しかし、poly(SPMK)ブラシ表面での水の先行薄膜では、2 段階目の先行薄膜の距離は $X \propto t^{0.6}$ と表せ、時間の乗数は 0.6 であった。この値はポリマーブラシの膜厚、ライン幅および液滴の体積に依存しなかった。また、poly(MTAC)ブラシ表面の場合も、時間の乗数は 0.6 であった。ポリマーブラシ表面での乗数 0.6 は、理論

モデルの乗数 0.5 よりが大きく、その理由はポリマーブラシ表面では自由拡散だけではなくブラシの水和が駆動力となっているからであると考えられる。ブラシ側鎖のイオン性官能基が水に引力を及ぼし水和しようとするため、ブラシ内に浸透する速度の方が、ブラシが無い表面に拡散する速度より大きくなる。ここで、ポリマーブラシ表面ならプローブ液体（観察のために用いる液体）の種類が異なるときであっても時間の乗数は 0.6 を一定であるのか、興味を持った。理論モデルでは乗数が 0.5 であるが、水和するポリマーブラシ表面では 0.6 であったように、この乗数は液体分子と固体表面との相互作用の強弱により異なると考えられる。イオン液体は、カチオン性の分子とアニオン性の分子から構成される。前章でも用いた poly(SPMK)ブラシの側鎖には、アニオン性のスルホン酸基が結合している。よって、イオン液体のカチオン性分子と poly(SPMK)ブラシのスルホン酸アニオンとの間に静電相互作用（イオン間相互作用）が生じ、引力が生じる。一方、水分子は電荷を持たない。しかし、分子内の電子がより電気陰性度の大きい酸素原子に偏り、逆に水素原子には電子が少ない状態になり分極している。このように水分子は分子内に電荷の偏りをもつ双極子であるので、双極子-イオン相互作用によってスルホン酸アニオンに引き寄せられる。この双極子の電荷は弱いので、水と poly(SPMK)との双極子-イオン相互作用は、イオン間相互作用より小さな引力しか及ぼさない。逆に、イオン液体分子は水分子よりもポリマーブラシに強くイオン間相互作用する。このように、液体分子とブラシとの相互作用の大きさが異なると、時間の乗数が変化すると予想される。

そこで本研究では、水とイオン液体それぞれの先行薄膜がポリマーブラシ表面に濡れ広がる挙動を比較し、両者の共通点と相違点を明らかにする。また、ポリマーブラシ表面で先行薄膜を形成する液体が水だけでは無いという普遍性があることも検証する。前の第3章では水の先行薄膜がラインパターン化ポリマーブラシ表面に濡れ広がる挙動の可視化方法を述べた²⁴⁾。先ず、高分子電解質の poly(3-sulfopropyl methacrylate potassium salt) (poly(SPMK))ブラシと撥液性の[2-(perfluorohexyl)ethyl]-trimethoxysilane (FAS)単分子膜(Figure 2)の領域が配列したラインパターン表面を調製する。次に、先行薄膜を可視化するためにポリマーブラシ領域を染色し、この表面に水の液滴を静置する。その接触線近傍を光学顕微鏡により観察すると、先行薄膜がポリマーブラシのラインに沿って濡れ広がる様子が可視化できる。今回は、融点-3.3 °C のイオン液体 EMI-TFSI²³⁾の場合も観察し、それぞれの先行薄膜が濡れ広がる挙動を特徴付ける。イオン液体は水より高い粘性をもつため、水と比較して先行薄膜の発展が遅くなると予想される。また、イオン液体は不揮発性を示すため、より長期間の観察を行うこととする。

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

先ず、高分子電解質ブラシ/疎水性単分子膜ラインパターン表面における先行薄膜伸長の速度に対するブラシ膜厚依存性とブラシ部ライン幅依存性を検討した。ブラシ膜厚が 8–83 nm、ブラシ部/凹部が 5 μm / 5 μm または 10 μm / 5 μm のラインパターン化表面を調製し、先行薄膜の伸

長の観察を行う。また、液滴の体積依存性を検討する。さらに、長期間、伸長を観察するため、静置する液体を常温常圧では蒸発しないイオン液体にしたときの伸長挙動を検討する。

試薬および基板

(1) 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (EMI-TFSI)

市販品(東京化成工業、>98%)を精製せず使用した。 N_2 雰囲気グローブボックス内で、1.5 mL バイアル瓶に分取し使用した。このバイアル瓶は 30 mL スクリューキャップガラス瓶内でシリカゲルと共に保管した。

観察と結果

長期間伸長を観察するために、ラインパターン表面にイオン液体を静置した。Poly(SPMK) brush/FAS line pattern (10 μm /5 μm 、ブラシ膜厚 39 nm、SH166_1) (Figure 2a)表面に 2.2 wt% methylene blue (Figure 1c)水溶液(100 μL)を 10 s 付着させることでブラシ部を青色に染色し、純水で洗浄した。この基板を 5 か月間チャック付きポリ袋中に密閉保管した。表面が乾燥していることを確認し、この基板を直径 40 mm \times 高さ 13.5 mm プラスチックシャーレ内に水平に置いた。このシャーレを光学顕微鏡のステージに設置した。基板表面にイオン液体 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(EMI-TFSI) (Figure 2b) 2.0 μL を 20 μL マイクロピペットを用いて付着させた。このときを時間 $t = 0$ s とした。空気の対流の影響と異物の混入を防ぐために、対物レンズとシャーレの周囲をサランラップで覆った。

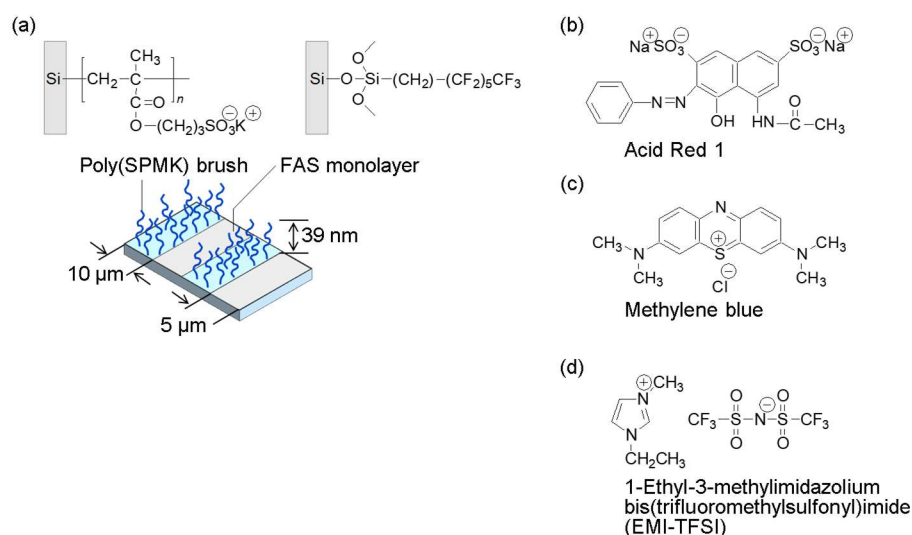


Figure 2. (a) Illustration of poly(SPMK) brush/FAS line pattern. Chemical structures of (b) 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (EMI-TFSI), and (c) Methylene blue.

その接触線前方を光学顕微鏡で観察し一定期間ごとに静止画像を撮影した。撮影以外のとき

は顕微鏡の照明を消灯した。乾燥状態のブラシ部は青色であった。イオン液体が伸長した範囲は無色になり、この範囲を伸長距離 X として測定した(Figure 3、参考として水との比較を Figure 4 に示した)。

イオン液体(EMI-TFSI)の場合と比較することを目的とし、水の先行薄膜の観察(2019/09/17)を行った。第 3 章の観察と同様に Poly(3-sulfopropyl methacrylate potassium salt) (poly(SPMK))ブラシ/perfluorohexylethyltrimethoxysilane (FAS)単分子膜からなるラインパターン表面(ライン幅 10 μm /5 μm 、ブラシ膜厚 39 nm、SH166_1) (Figure 4a)に 2.2 wt%メチレンブルー水溶液(200 μL)を 10 s 間付着させ、その後、純水で洗浄しブローアで乾燥させた。この表面に 3.6 wt%アシッドレッド 1 水溶液 2.0 μL の液滴を 20 μL マイクロピペットを用いて着滴させた。このときを時間 $t = 0$ s とした。

両対数グラフ Figure 5 に、水の先行薄膜(観察日 2019/09/17)の伸長距離 X (▲)および EMI-TFSI の場合(●)を時間 t に対して表した。EMI-TFSI の先行薄膜の伸長距離の増加もある時間($t = 1.8 \times 10^6$ s)から傾きが減少した。この挙動は水と共通であった。EMI-TFSI の先行薄膜も 2 段階に分かれて伸展することが明らかになった。その 1 段階目の伸展挙動は関数 $X = (2.9 \times 10^{-4}) t^{0.81}$ で表された(Table 1)。乗数、係数ともに水の場合より小さく、EMI-TFSI の先行薄膜は水よりも小さな速度で発展することが示された。2 段階目はさらに乗数が小さくなり、 $X = 2.1 t^{0.21}$ で表された。このように係数が小さくなったのは、1 段階目の係数は粘度の逆数に比例し、2 段階目の係数は粘度の逆数の 0.5 乗に比例するためである。係数には粘度以外にも、液体の拡張係数や先行薄膜の膜厚が積算されるが、粘度に大きく依存したと考えられる。一方、2 段階目の乗数は水では 0.66、EMI-TFSI では 0.21 であった。理論モデルでは定数の 0.5 であるが、液体によりこの乗数は変化することが明らかになった。これはポリマーブラシと液体分子の相互作用が関わっていると考えられる。カチオンである EMI とポリマーブラシのスルホン酸アニオンとの間には、イオン-イオン相互作用により強い相互作用が生じると考えられる。一方、水分子とスルホン酸アニオンとの間には、双極子-イオン相互作用が生じるが、これは、イオン-イオン相互作用より弱い力である。この相互作用の大小関係を検証するために、次の項目では密度汎関数法により EMI または水と相互作用している SPM 単位のエネルギーを計算することとした。また、先行薄膜の発展挙動が詳細に観察されたことで、その曲線は S 字(シグモイド)のように初期とその後に 2 回の変曲点があり、2 度目の変曲点の前後で段階を分けていたことが明らかになった。このような曲線はロジスティクス関数などを用いると、1 つの関数で 2 つの段階を表現することができる。

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

Poly(3-sulfopropionyl methacrylate potassium salt) (poly(SPMK))ブラシ表面において、水の先行薄膜は大きな速度で濡れ広がり、1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

(EMI-TFSI)の先行薄膜はより小さな速度で濡れ広がった。その理由は、EMI-TFSI のイミダゾリウムカチオン(EMI)と poly(SPMK)ブラシのスルホン酸アニオンとの間に強い相互作用が働くからであると考察される。

分子シミュレーションソフト Materials Studio を用いて、SPM⁻ユニット、EMI⁺、および水分子それぞれの密度汎関数理論(DFT)に基づく構造最適化計算(DMol3, geometry optimization)を行った(Figure 6)。このときの SPM⁻ユニットの総和エネルギーを求め、 E_{SPM} と置いた。次に、SPM⁻のスルホン酸アニオンから 4 Å 離れた位置に EMI⁺を置き、古典的分子力学(MD)に基づいて、最安定な位置と構造を計算した(Forcite, geometry optimization)。続いて DFT に基づき、構造最適化計算(DMol3, geometry optimization)を行った。1 ユニットの SPM⁻と 1 分子の EMI⁺が共存する系の総和エネルギーを $E_{\text{SPM-EMI}^+}$ と置き、 E_{SPM} との差 $\Delta E_{\text{SPM-EMI}^+}$ を取った。

$$\Delta E_{\text{SPM-EMI}^+} = E_{\text{SPM-EMI}^+} - E_{\text{SPM}} = -1.50 \times 10^{-15} \text{ J}$$

SPM⁻は EMI⁺との相互作用により、 $\Delta E_{\text{SPM-EMI}^+} = -1.50 \times 10^{-15} \text{ J}$ 安定化したことが求められた。この $\Delta E_{\text{SPM-EMI}^+}$ が相互作用エネルギーであると考えられる。水の場合も EMI⁺と同様に、MD に基づく計算(Forcite, geometry optimization)、DFT に基づく構造最適化計算(DMol3, geometry optimization)を行った。SPM⁻と 1 分子の水からなる系の総和エネルギーを $E_{\text{SPM-water}}$ と置き、 E_{SPM} との差 $\Delta E_{\text{SPM-water}}$ を取った。

$$\Delta E_{\text{SPM-water}} = E_{\text{SPM-water}} - E_{\text{SPM}} = -0.33 \times 10^{-15} \text{ J}$$

SPM⁻と水との相互作用エネルギー $\Delta E_{\text{SPM-water}}$ と $\Delta E_{\text{SPM-EMI}^+}$ を比較すると、 $\Delta E_{\text{SPM-EMI}^+}$ の絶対値の方が大きく、SPM⁻と EMI⁺との相互作用のほうが強いことが計算された。EMI-TFSI がブラシ層中に拡散するとき、EMI⁺がスルホン酸から強い相互作用を受け、これが粘性抵抗 (粘性摩擦)を与えるため、水の場合より拡散の速度が低下すると考えられる。この考えは、ブラシとプローブ液体(水または EMI-TFSI)との相互作用が強いほど溶媒和状態のポリマーブラシは安定化し、先行薄膜の濡れ広がりが急速に起きるとする仮説には矛盾する。

また、SPM⁻と EMI⁺の相互作用が、主にイオン-イオン相互作用によるものであると考えると、イオン-イオン相互作用のエネルギー(クーロンポテンシャルエネルギー) $V_{\text{SO}_3^--\text{EMI}^+}$ は次の式¹⁾より求めることができる。SPM⁻と EMI⁺それぞれ 1 mol の間のエネルギーは $-163 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、それぞれが 1 分子の場合に換算すれば、 $-2.70 \times 10^{-19} \text{ J}$ であると算出された。

$$V_{\text{SO}_3^--\text{EMI}^+} = -\frac{q_{\text{SO}_3^-} \cdot q_{\text{EMI}^+}}{4\pi\epsilon N_A \cdot (r_{\text{SO}_3^-} + r_{\text{EMI}^+})} = -163 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

ここでは、スルホン酸アニオンとイミダゾリウムカチオンの電荷量を共に $q_{\text{SO}_3^-} = q_{\text{EMI}^+} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ 、円周率 $\pi = 3.14$ 、誘電率 $\epsilon = 8.85 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$ (真空中とみなした)、アボカド数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、スルホン酸アニオンのイオン半径 $r_{\text{SO}_3^-} = 0.300 \text{ nm}$ およびイミダゾリウムカチオンのイオン半径 $r_{\text{EMI}^+} = 0.550 \text{ nm}$ を用いた。一方、SPM⁻と水との間にはイオン-双極子相互作用が生じると考えると、その相互作用のエネルギー $V_{\text{SO}_3^--\text{water}}$ は次の式²⁾より求め

ることができる。SPM⁻と水それぞれ 1 mol の間のエネルギーは $-27.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、それぞれが 1 分子の場合に換算すれば、 $-4.58 \times 10^{-20} \text{ J}$ であると算出された。

$$V_{\text{SO}_3^- \text{--water}} = -\frac{q_{\text{SO}_3^-} \cdot \mu_{\text{water}} \cos \theta}{4\pi\epsilon N_A \cdot (r_{\text{SO}_3^-} + r_{\text{water}})^2} = -27.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

ここでは、水の双極子モーメント³⁾ $\mu_{\text{water}} = 6.17 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ 、点電荷 SPM⁻と水の双極子モーメントがなす角度 $\theta = 0^\circ$ 、および水分子を球とみなしたときの半径 $r_{\text{water}} = 0.14 \text{ nm}$ を用いた。分子シミュレーションにより求めたエネルギー $\Delta E_{\text{SPM--EMI+}}$ および $\Delta E_{\text{SPM--water}}$ は、相互作用を仮定し計算したエネルギー $V_{\text{SO}_3^- \text{--water}}$ および $V_{\text{SO}_3^- \text{--EMI+}}$ よりスケールが 10^4 倍大きな値であったが、比を取ると $\Delta E_{\text{SPM--EMI+}} / \Delta E_{\text{SPM--water}} = 4.5$ 、 $V_{\text{SPM--EMI+}} / V_{\text{SPM--water}} = 5.9$ であり近い値であった。この結果が妥当であるか、今後考察を深める。

ポリマーブラシ側鎖の官能基がどのくらいの水和水に囲まれて、スルホン酸基がどのように水合しているのかを明らかにするために、官能基を中心として距離 r に水分子が存在する確率密度分布である動径分布関数(RFD)を求めた。分子シミュレーションソフト Materials Studio を用いて、3-sulfopropionyl methacrylate potassium salt (poly(SPMK))のモノマーユニット、および水 1 分子に対して密度汎関数理論(DFT)に基づく構造最適化計算(DMol3, geometry optimization)を行った。周期境界条件をもつ格子内に水 500 分子と 1 つの SPMK ユニットの配置し、DFT に基づく構造最適化計算(DMol3, geometry optimization)を行った。次に、古典的分子力学(MD)に基づいて、水分子がどのような速度でどの方向に運動するのか、分子動力学計算を行った(Forcite, geometry optimization) (Figure 7)。

SPMK の硫黄原子から各水分子の酸素原子までの距離を r とすると、 $r = 3 \text{ \AA}$ から 4 \AA の範囲に密度 2 g/cm^3 を示す局所的な水層、 $r = 4 \text{ \AA}$ から 6.5 \AA の範囲に密度 1.2 g/cm^3 を示す水層が存在した(Figure 8)。 $r = 10 \text{ \AA}$ 以降では密度 1 g/cm^3 で一定あり、純水と同等の密度であった。今後、RFD の面積を求めることでそれぞれの水層に含まれる水分子の数を求める。また、水分子の平均二乗変位を計算することで拡散係数を求める。水分子の代わりにイオン液体 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (EMI-TFSI) の場合でも計算を行い、水と EMI-TFSI の RFD と拡散係数を相対的に比較する。しかし、EMI-TFSI 分子を格子中に挿入すると実際の密度より小さくなる問題が生じたため、適切なモデルや計算方法を選定する必要がある。

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

個々に観察した「先行薄膜の伸長」および「巨視的な液滴の濡れ広がり」を関連付けて考察した(Figure 9)。伸長の発展は、第3章で説明した通り、2つの段階に区分できた。伸長の第1段階は $a_{x1} = 3$ を示し、それ以降よりも、速く発展した。この期間の一部は、巨視的な液滴が濡

れ広がっている期間と重なっていた。一方、伸長の第2段階では、液滴の拡張が停止した後であるにも係わらず、傾き $a_{x2} = 0.6$ の遅い速度で発展し続けた。

このように伸長の速度が不連続に小さくなる理由は、液滴のエネルギー散逸の観点から以下の通りに考えられる(Figure 10)。液滴は着滴直前、その重心から表面までの距離に対応するポテンシャルエネルギー(位置エネルギー)を持っている。このポテンシャルエネルギーが散逸されることで、濡れ現象が進行し、エネルギーが多く残されているほど、大きな速度で伸長が進展すると仮定する。伸長の第1段階では、着滴した直後であるからポテンシャルエネルギーが多く残されている。よって、伸長は大きな速度で進展する。しかし、その後、このエネルギーは、巨視的な液滴の拡張に伴う界面自由エネルギーの変化により消費(散逸)される。この濡れ現象はその後の先行薄膜の発展に比べれば大きなスケールであるから、ここで液滴が元々持っていたポテンシャルエネルギーの多くが散逸される。

この後は、残された一部のポテンシャルエネルギーを駆動源として、伸長が進展することになる。このときポテンシャルエネルギーは第1段階と比べて少なくなっている。よって、伸長の速度は第1段階よりも小さくなると考えられる。この時期以降が第2段階に対応する。

第2段階では、伸長が徐々に遅くなりながらも進展した。この理由もエネルギー散逸によりポテンシャルエネルギーが消費されながら伸長が進行するからだと説明できる。

ポリマーブラシの場合のエネルギー散逸は特殊であり、4種の現象が同時に起きる。1つは、巨視的な場合と同様で、界面自由エネルギーの変化である。ただし、ポリマーブラシの場合は、先行薄膜が伸長すると、「ポリマーブラシ-基板界面から水-基板界面への置き換え」に注目する。この界面の置換が、界面自由エネルギーの変化を起こす。2つ目に、界面自由エネルギーの変化以外にも、ブラシと溶媒(この場合は水)が混合することにより、混合エンタルピー変化が起き、これに起因してエネルギー散逸が起きる。3つ目に、ブラシのコンホメーション変化により、形態エントロピー変化が生じるからエネルギー散逸が起きる。さらに、4つ目は、ブラシの間を溶媒が進もうとしたときに生じる分子間摩擦であり、水分子がブラシから受ける粘性抵抗の由来するエネルギー散逸である。これらにより、ポテンシャルエネルギーが徐々に消費され、伸長速度が遅くなると推察できる。

傾き a_{x2} の1以下の a_{x2} は、伸長は速度が小さくなりながらも、継続していることを意味している。この減速の理由は以下の通りに考えられる。先行薄膜が伸長し、その範囲のブラシが膨潤する際、ブラシ鎖の間に水が浸透する。これにより、ブラシ鎖が伸長される。このときエントロピーの損失が伴うため、液滴のエネルギーが散逸される。よって、伸長の速度が、伸長が進行するほど遅くなると考えられる。

なお、液滴の拡張が停止する時間 t_A と伸長速度が小さくなる時間 t_X は、完全に一致しなかった。

No. 216_1 の場合、 $t_A = 153$ s、 $t_X = 370$ s であり、 t_X は t_A の 217 s 後であった。ほかのライン

パターン試料でも、 t_X は t_A の 162 s 前から 421 s 後であった。時間差が存在する原因として、着滴の速度の誤差、または湿度、温度の違いが挙げられる。あるいは、液滴の拡張が停止して、しばらく時間がたった後、伸長の速度が不連続に減少する現象は、緩和現象であるともみなせる。先行薄膜の伸長は、巨視的な接触線の前進、ポリマーブラシの濡れ、蒸気圧によって決定される平衡状態にあると考えられる。伸長現象は、はじめ第 1 段階の大きな速度の平衡状態を保っている。このときに、「液滴の拡張の停止に伴う、巨視的な接触線の前進の停止」が起きると、これが急激な外部条件の変化として、伸長現象に作用を与える。この変化に応じて、伸長は新たな平衡状態に移る必要がある。しかし、ポリマーブラシは第 1 段階の平衡状態を保とうとし、速い速度で水を吸収しようとする。そのため、次の平衡状態への移行に時間が必要だったのではないかと推察できる。

または、液滴の拡張と伸長の不連続な減速は直接の関連がないとも考えうるが、その可能性は低いと考えている。なぜなら、第 5.2 項で後述するように、液滴の体積が大きいほど、第 1 段階の伸長速度 a_{x1} が大きくなり、巨視的な濡れ広がりや先行薄膜の伸長に関連性が示されたからである。

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

Poly(SPMK)ブラシ/FAS ラインパターン表面における先行薄膜の伸長は、一般的な固体表面における先行薄膜と比較したとき、どのような違いがあるか考察した。一般的に水平な固体表面における拡散的な先行薄膜の伸展距離 x は以下の式で表される²²。

$$x = \left(\frac{A}{3\pi\eta h} t \right)^{0.5} \quad (3)$$

ここでは A はハマカー一定数、 π は円周率、 η は液体の粘度、 h は先行薄膜の厚さである。式 2 で表される通り、一般的な固体表面では、 $x \propto t^{0.5}$ の関係がある。一方、Poly(SPMK)ブラシ/FAS ラインパターン表面では、 $X \propto t^{0.6}$ の関係があった。両者の乗数の違いは、わずか 0.1 のみであり、両者は近い現象であるで一見みなせる。しかし、Figure 11 に示すように、時間 $t = 10^5$ s に外挿すると、 $X \propto t^{0.6}$ では $X = 1100 \mu\text{m}$ であるのに対し、 $X \propto t^{0.5}$ では $X = 330 \mu\text{m}$ と、両者間には 70% の相対誤差が生じる。よって、この表面における先行薄膜の発展は、一般的な固体表面とは異なることが明らかになった。このようにラインパターン化ポリマーブラシの場合、より早く先行薄膜が発展する理由は、ポリマーブラシが自ら膨潤する効果、または、ラインパターンの効果であると考えられる。

また、高分子電解質ブラシのラインパターンにおける伸長は、液柱が伸長していく点で毛管現象と類似している。しかし、毛管現象では液体は間隙に侵入するが、一方、ラインパターン表面では液体は高分子電解質ブラシ鎖の間に浸透し、ブラシを膨潤させる。この違いから、ラ

インパターン表面での液体の伸長は毛管現象とは異なる挙動を示すと考察できる。

ラインパターン化ポリマーブラシ表面における先行薄膜は、2段階に分かれて発展した。この理由を考察するために、時間 t で伸長距離 X を表すモデル式を作成し、両対数グラフにプロットした(Figure 12)。

$$X = k t^\alpha - [A_\infty \exp(-t/T)]^\beta \quad (4)$$

この式は、伸長距離は時間の累乗に比例するが、時間に応じた特定の抵抗を受けることを表している。この抵抗は、緩和を記述する自然対数の底 e のべき乗 $A_\infty \exp(-t/T)$ をもとにしている。ここで、 A_∞ は $t = \infty$ の系の状態、 T は緩和時間を表す。この式のように、2つの項があり、片方が非線形かつ負の値であると、観察された伸長現象と同様に傾きの変化があるプロットを作る。今後もモデル式の改善やパラメータの意味を考察していく。

4.6. 粘性摩擦によるエネルギー散逸率

液体が濡れ広がる際の粘性摩擦によるエネルギー散逸率²⁵は次の式で記述される。

$$T \dot{S} \sim \int_x dx \int_z dz \eta \left(\frac{dv}{dz} \right)^2$$

Temperature, T
Entropy, S
Viscosity, η
Spreading Velocity, v

ラインパターン化高分子電解質ブラシ表面の場合は、Figure 13 の通りに xyz 軸を設定すると、濡れを3成分に分けることができる。つまり、x 方向の水の伸長、y 方向のライン幅への濡れ広がり、z 方向のブラシの膨潤である。この関係を次式で表すことができる。

$$T \dot{S} \sim \iiint_{xyz} \eta \left(\frac{dv_x(z)}{dz} \right)^2 dz dy dx + \iiint_{xyz} \eta \left(\frac{dv_y(z)}{dz} \right)^2 dz dy dx + \iiint_{xyz} \eta \left(\frac{dv_z(z)}{dz} \right)^2 dz dy dx$$

表面に接触する前の水が有する位置エネルギーは、xyz の3成分に分配され消費される。従って、膜厚が小さく、ライン幅が細いほど伸長距離が大きくなることが予想できる。しかし、膜厚に応じて伸長速度は低下しなかったことから、この理論を単純に適用することはできないことが明らかになった。

4.7 ポリマーブラシの膨潤に関する考察

ポリマーブラシの膨潤は、溶媒分子と高分子の混合エントロピー変化 ΔS_{mix} 由来の浸透圧と鎖伸張に伴う形態エントロピー変化 ΔS_{conf} 由来の伸張応力の釣り合いとして理解される。辻井らは ΔS_{mix} と ΔS_{conf} を次の式で表した¹⁾。

$$\Delta S_{\text{mix}} = -k \left[\frac{\phi}{N} \ln(\phi) + (1-\phi) \ln(1-\phi) \right]$$

$$\Delta S_{conf} = -\frac{k\phi}{bN} \cdot \left\{ \int_0^x \left[\left(\frac{1}{b} \right) L^{-1} \left(\frac{x}{bN} \right) \right] dx + \frac{\pi^2}{6} \cdot \frac{bN^2}{x^2} \right\}$$

ここで、 k はボルツマン定数、 ϕ はポリマーの体積分率、 L はブラシ膜厚、 N はセグメント数、 b はセグメント長、 x はブラシ鎖の伸張距離である。また、de Gennes らは Flory-Huggins の理論に基づき、ブラシの膨潤に伴い溶媒和エネルギー F_{mix} と弾性エネルギー F_{el} が発生すると提唱した²⁾。

$$F_{mix} = kT \cdot \frac{LD^2}{a^3} \cdot \phi_p \ln(\phi_p)$$

$$F_{el} = kT \cdot \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{L^2}{R_0^2} + \frac{R_0^2}{L^2} \right)$$

ここで、 D はブラシの結合末端から自由末端までの距離、 T は絶対温度、 a はモノマー体積、 ϕ_p はポリマーの体積分率、 $R = N^{1/2}a$ である。ブラシが膨潤するためのエネルギーは、 F_{mix} と F_{el} の和として表すことができる。

$$F = F_{mix} + F_{el}$$

ポリマーブラシの膨潤を議論する際、2 つの変数の釣り合いに着目する点において、辻井らと de Gennes の理論は共通している。しかし、 ΔS_{mix} と F_{mix}/T 、 ΔS_{conf} と F_{el}/T をそれぞれ比較すると、式を構成する状態量が異なり、また、式の形も異なっている。このように、ブラシの膨潤の理論は一致を得ていない現状がある。これらの式に含まれる、セグメント長 b 、モノマー体積 a は小角 X 散乱によって実測することができるが³⁾⁴⁾、ブラシの膨潤と関連付けた研究は行われていない。

そこで、本研究ではセグメント長 b およびモノマー体積 a のブラシが膨潤するときのエネルギー変化に対する依存性を検討する。 a と b が明らかなポリマーからなるポリマーブラシの表面において、先行薄膜の濡れ広がりを観察し、液滴のエネルギーが散逸される挙動と ΔS_{mix} 、 ΔS_{conf} または F_{mix} 、 F_{el} との相関を議論する。

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

先行薄膜をエネルギー散逸の観点から考える上で、ポリマーブラシの水和エンタルピー変化を求める必要がある。水和エネルギーの大きさは疎水性水和が最も小さく、水素結合性水和、イオン性水和の順に大きいと考えられる。水分子の立場でエネルギー散逸を考えると、水和エネルギーが大きいほどエネルギー散逸がより速く進行するから、先行薄膜の濡れ広がりも急激に起こり、速やかに収束すると予想される。しかし、一方で、水分子が秩序的な構造をとるこ

とはエントロピー損失をもたらす。イオン性水和のように、より規定され秩序的な構造を水に取らせる場合は、水和エンタルピーと拮抗し、自発的な先行薄膜の濡れ広がりを妨げると考えられる。このように、水和の種類と微細な濡れの関係を議論することができる。

ポリマーの水和水を定量する手法には核磁気共鳴 (NMR) 法や誘電緩和法、赤外・ラマン分光分析が挙げられる。次の第5章では、3種の水和水を明確に区別できる利点のある示差走査熱量計(DSC)による測定²⁶を行うこととする。側鎖の化学種が双性イオンのコリンホスホフェート基、ホスホリルコリン基、スルホベタイン基、そして、カチオン性の4級アンモニウム基、またはアニオン性のスルホン酸基である5種類のポリマーに様々な割合で水を含ませた含水試料を調製する。この含水試料を室温から一度、 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ に冷却した後、 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温させる。この過程における結晶形成または融解エンタルピー変化から、不凍水、中間水、自由水それぞれの量を定量することができる。先行薄膜の伸展挙動と水和水の組成には関係があるか否かを議論する。水和水の各成分が定量できれば、次のように考察を行うことが可能である。DSCから求められた不凍水が水和の最内殻であると仮定し、ポリマーのイオン性官能基1個に対する水分子の配位数(水和数)を求める。この水和数と van der Waals 半径から理論的に求めた分子の大きさを基に、イオン性官能基から水分子まで距離を求めると、水和エネルギーを算出することができる。そこで、次の第5章では種々の含水ポリマーを調製し、DSC測定を行う。

4.9. 結論

水の薄膜とイオン液体の先行薄膜の伸長挙動を比較すると、伸長の挙動には普遍性が認められた。イオン液体EMI-TFSIの1段階目の伸長は緩やかな速度で進行したため、詳細な観察が可能であった。この挙動は水と共通であった。EMI-TFSIの先行薄膜も2段階に分かれて伸展することが明らかになった。その1段階目の伸展挙動は関数 $X = (2.9 \times 10^{-4}) t^{0.81}$ で表された。乗数、係数ともに水の場合より小さく、EMI-TFSIの先行薄膜は水よりも小さな速度で発展することが示された。2段階目はさらに乗数が小さくなり、 $X = 2.1 t^{0.21}$ で表された。このように係数が小さくなったのは、1段階目の係数は粘度の逆数に比例し、2段階目の係数は粘度の逆数の0.5乗に比例するためである。係数には粘度以外にも、液体の拡張係数や先行薄膜の膜厚が積算されるが、粘度に大きく依存したと考えられる。一方、2段階目の乗数は水では0.66、EMI-TFSIでは0.21であった。理論モデルでは定数の0.5であるが、液体によりこの乗数は変化することが明らかになった。カチオンであるEMIとポリマーブラシのスルホン酸アニオンとの間には、イオン-イオン相互作用により強い相互作用が生じる。一方、水分子とスルホン酸アニオンとの間には、双極子-イオン相互作用が生じるが、これは、イオン-イオン相互作用より弱い力である。この相互作用の大小関係は、密度汎関数法によりEMIまたは水と相互作用しているSPM単位のエネルギを計算することで検証された。

de Gennesらの理論モデルにおいて時間依存性を示す乗数は粘度に左右されないことが示されており、本研究で観測されたイオン液体の0.21乗を説明するには新たな理論が必要となった。そこで、本研究では濡れ現象とエネルギー散逸との関係を考察した。液滴がポリマーブラシ表面にて濡れ広がるとき、固体表面が液体に置き換わ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、液体がポリマーブラシ層に浸入して溶媒和し、膨潤することでもエネルギー変化は発生する。

この膨潤によるエネルギー消費は、ポリマーブラシに特有な要素であり、ポリマーブラシの濡れに大きく関わると考えられる。ポリマーが良溶媒と溶媒和すれば分子間相互作用により安定化されエンタルピー利得 ΔH が生じる。一方、ブラシ層に溶媒が浸透すると局所的に高分子濃厚溶液状態となり高い浸透圧が発生するため、ブラシ鎖は基板から垂直方向に伸長する。そのため分子鎖コンホメーションに制約が生じ、弾性エントロピーの損失 ΔS が生じる。Gibbsの自由エネルギーの関係 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ から ΔH と ΔS の両者のバランスによってポリマーブラシの膨潤膜厚は決定されるが、この ΔG とグラフト密度 σ との積が濡れ広がり過程における散逸するエネルギーの一部となる。もともと液滴はポテンシャルエネルギー U (系全体のエネルギー)を持つが、濡れ広がる過程においてエネルギー散逸が生じ、 ΔU の分だけ系のエネルギーが消費され伸長速度が低減したと考えられる。

密度汎関数理論に基づく構造最適化計算から推測されたように、水よりもイオン液体により溶媒和された方がSPMK分子は安定化され、大きな ΔH 変化をもたらすことが示唆された。従って、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てしまうために液滴が濡れ広がる乗数が0.22まで低下していると推測される。同様に、水の濡れにおいては水和エンタルピー変化が先行薄膜の伸展に大きな影響を与えていると考えられる。水和エンタルピー変化量を求めるには、モノマー単位あたり何分子の水和水が結合しているのかを求める必要がある。そこで、次の第5章ではポリマーの水和水量の定量を試みることにした。

参考文献

- (1) Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667–3692.
- (2) De Gennes, P. G. *Rev. Mod. Phys.* **1985**, *57*, 827–863.
- (3) Leger, L.; Joanny, J. F. *Reports Prog. Phys.* **1992**, *55*, 431–486.
- (4) Findenegg, G. H.; Herminghaus, S. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1997**, *2*, 301–307.
- (5) Popescu, M. N.; Oshanin, G.; Dietrich, S.; Cazabat, A. M. *J. Phys. Condens. Matter* **2012**, *24*, 1–51.
- (6) Beattie, D. A.; Espinosa-Marzal, R. M.; Ho, T. T. M.; Popescu, M. N.; Ralston, J.; Richard, C. J. E.; Sellapperumage, P. M. F.; Krasowska, M. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 23676–23684.

- (7) Wang, Z.; Priest, C. *Langmuir* **2013**, *29*, 11344–11353.
- (8) Huang, J. Y.; Lo, Y.-C.; Niu, J. J.; Kushima, A.; Qian, X.; Zhong, L.; Mao, S. X.; Li, J. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 277–281.
- (9) Kubisa, P. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 1333–1347.
- (10) Han, M.; Espinosa-Marzal, R. M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 3954–3960.
- (11) Ishikawa, T.; Kobayashi, M.; Takahara, A. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 1120–1128.
- (12) Sato, K.; Okubo, H.; Hirata, Y.; Tadokoro, C.; Nakano, K.; Tsujii, Y.; Sasaki, S. *J. Tribol.* **2019**, *20*, 97–113.
- (13) Nomura, A.; Ohno, K.; Fukuda, T.; Sato, T.; Tsujii, Y. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 148–153.
- (14) Tadokoro, C.; Sato, K.; Nagamine, T.; Nakano, K.; Sasaki, S.; Sato, T.; Sakakibara, K.; Tsujii, Y. *Tribol. Trans.* **2020**, *63*, 20–27.
- (15) Li, L.; Chang, L.; Zhang, X.; Liu, H.; Jiang, L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 29355–29362.
- (16) Chang, L.; Liu, H.; Ding, Y.; Zhang, J.; Li, L.; Zhang, X.; Liu, M.; Jiang, L. *Nanoscale* **2017**, *9*, 5822–5827.
- (17) Yun, H.; Takata, A.; Tsujii, Y.; Ohno, K. *Langmuir* **2017**, *33*, 7130–7136.
- (18) Nakanishi, Y.; Ishige, R.; Ogawa, H.; Sakakibara, K.; Ohno, K.; Morinaga, T.; Sato, T.; Kanaya, T.; Tsujii, Y. *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 124902.
- (19) Seymour, B. T.; Fu, W.; Wright, R. A. E.; Luo, H.; Qu, J.; Dai, S.; Zhao, B. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 15129–15139.
- (20) Yahata, Y.; Kimura, K.; Nakanishi, Y.; Marukane, S.; Sato, T.; Tsujii, Y.; Ohno, K. *Langmuir* **2019**, *35*, 3733–3747.
- (21) Yahata, Y.; Marukane, S.; Sato, T.; Tsujii, Y.; Ohno, K. *Langmuir* **2019**, *35*, 14566–14575.
- (22) Joanny, J. F.; de Gennes, P. G. *J. Phys.* **1986**, *47*, 121–127.
- (23) Shirota, H.; Mandai, T.; Fukazawa, H.; Kato, T. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 2453–2459.
- (24) Shiimoto, S.; Yamaguchi, K.; Kobayashi, M. *Langmuir* **2018**, *34*, 10276–10286.
- (25) de Gennes, P. G.; Brochard-Wyart, F.; Quéré, D. In *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*; Springer: New York, 2004; pp 142–150.
- (26) Tanaka, M.; Hayashi, T.; Morita, S. *Polym. J.* **2013**, *45*, 701–710.

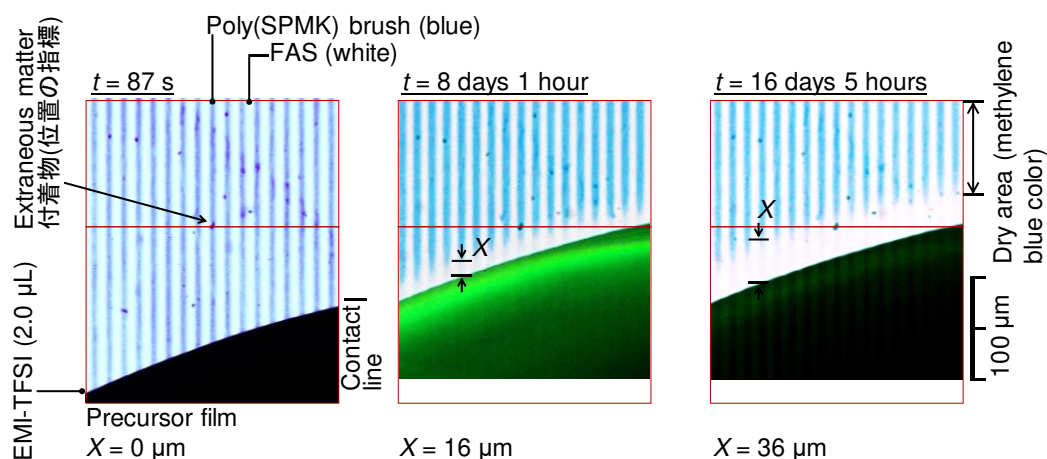


Figure 3. Optical micrograph at the front area of contact line of a droplet of EMI-TFSI (2.0 μL) on the line-patterned surface ^{a, b}.

^a Poly(SPMK) brush/FAS = 10 μm /5 μm , brush thickness = 39 nm, SH166_1 dyeing with methylene blue.

^b Bright-field image. Optical microscope: BX51, objective lens: UPlanFI, 10x (Olympus). Camera: 3R-DKMC01 (3R).

Observed in plastic dish on a slide glass at room temperature of 19-23°C and humidity of 24-27%.

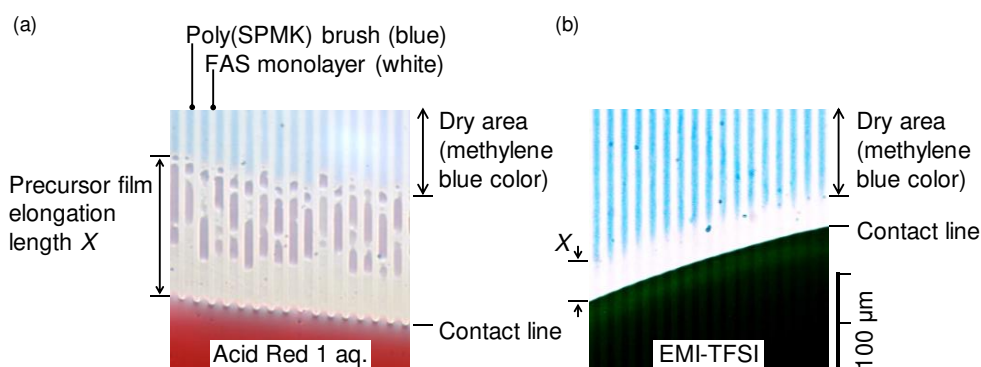


Figure 4. Optical micrographs of the precursor films of (a) water (3.6 wt% Acid Red 1 aqueous solution)

^a and (b) EMI-TFSI^b on poly(SPMK) brush/FAS monolayer line-patterned surface (SH166_1). The observations were conducted by using an upright transmitted light microscope (BX51, Olympus Co.) equipped with an objective lens (UPlan FI 10x/0.30, Olympus Co.), a C-mount adapter (0.5 x, Anyty Co.) and a digital camera (E3CMOS 06300KPA, Touptek Photonics Co.). The line-patterned sample condition is same as Table 2. ^a The precursor film of Acid Red 1 aqueous solution was observed in the same condition of Table 2. The optical micrograph was taken at $t = 288$ s. ^b The precursor film of EMI-TFSI was observed in the same condition of Table 2. The optical micrograph was taken at $t = 1.40 \times 10^6$ s. (Observed on 2019/08/29).

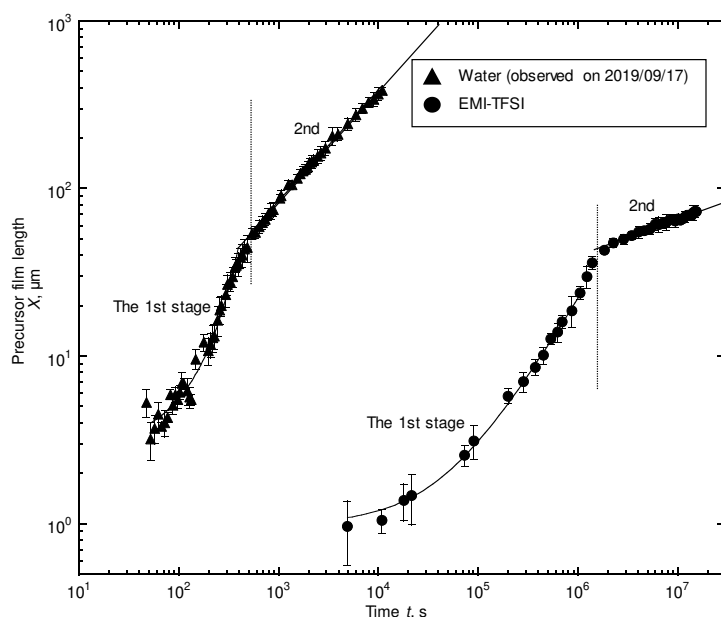


Figure 5. Time evolution of the precursor film of water (3.6 wt% Acid Red 1 aqueous solution, observed on 2019/09/17) (triangle) and EMI-TFSI (circle) on poly(SPMK) brush/FAS monolayer line-patterned surface (SH166_1). The line-patterned sample condition is same as Table 2. The observing condition was shown in Figure 2.

Table 1. Fitting curves to elongation behaviors of precursor films in each stage on the poly(SPMK) brush/FAS monolayer line-patterned surface (SH166_1)^a.

Stage	Water ^b		EMI-TFSI ^c	
1st	$X = 6.2 t^{2.6}$	$132 \text{ s} < t < 395 \text{ s}$	$X = (2.9 \times 10^{-4}) t^{0.81}$	$7.3 \times 10^4 < t < 1.8 \times 10^6 \text{ s}$
2nd	$X = 0.86 t^{6.6}$	$395 \text{ s} < t$	$X = 2.1 t^{0.21}$	$1.8 \times 10^6 \text{ s} < t$

X and t represent the elongation length of precursor film and time from contacting of the droplet, respectively.

^a The line widths of the poly(SPMK) brush and FAS monolayer were 10 μm and 5 μm , respectively. The brush thickness in the dry state was 39 nm. The poly(SPMK) brush area was dyed with methylene blue. ^b The precursor film of water (3.6 wt% Acid Red 1 aqueous solution) was observed in plastic dish at room temperature (26 $^{\circ}\text{C}$) and humid air atmosphere (95%) on 2019/09/17. The volume of droplet was 2 μL . ^c The precursor film of EMI-TFSI was observed in plastic dish at room temperature (19–23 $^{\circ}\text{C}$) and humidity of 24–27% (2017/12/02–2018/01/25), 22 $^{\circ}\text{C}$ and 27% (2018/02/01–03/28), 22–25 $^{\circ}\text{C}$ and 27–57% (2018/04/05–05/28). The volume of droplet was 2 μL .

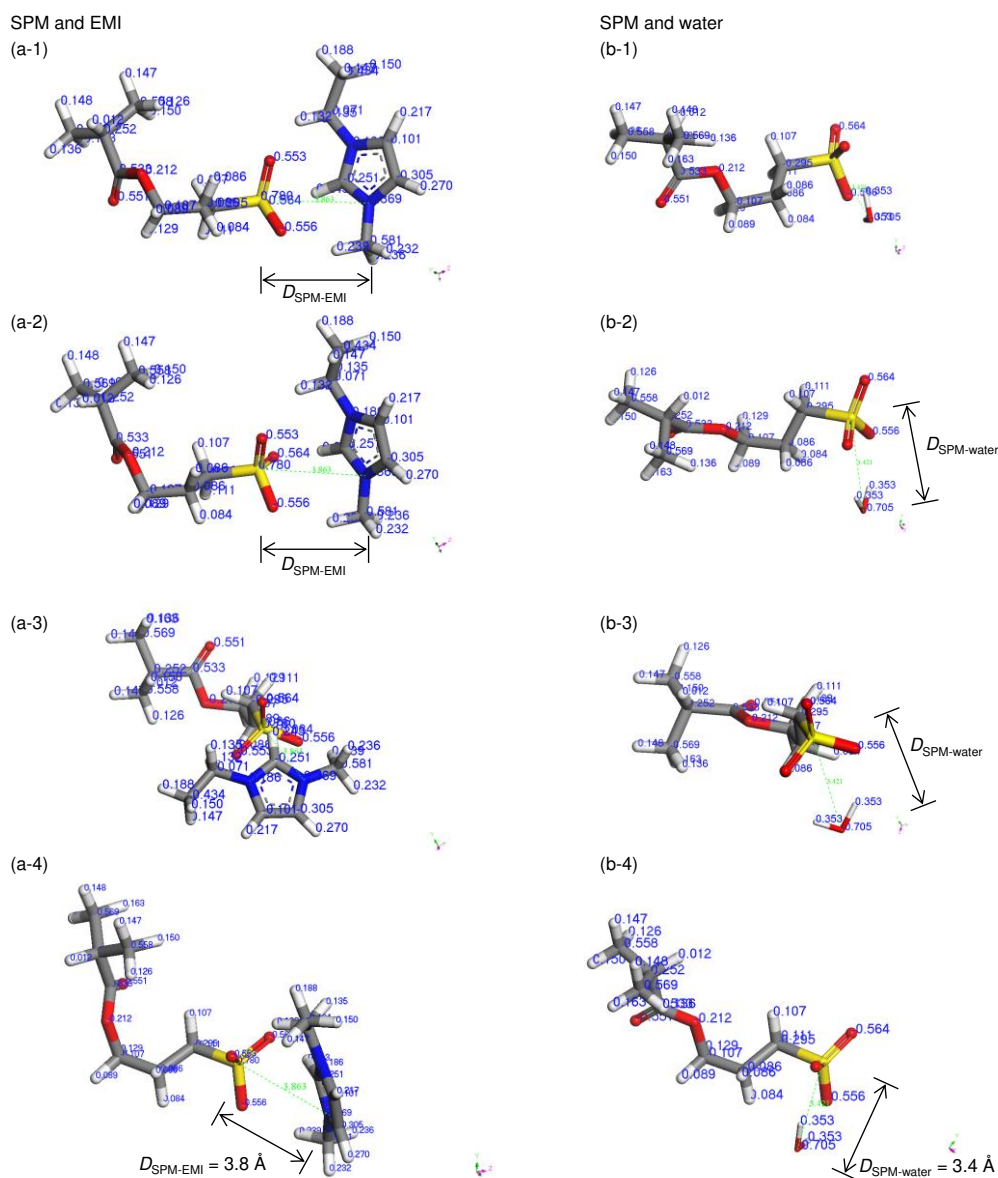


Figure 6. The most stable conformations of (a-1 ~ a-4) SPM unit and EMI, and (b-1 ~ b-4) SPM unit and water. The objects in Figure (a-1) ~ (a-4) are same component with same conformation, but captured from different view angle. The objects in Figure (b-1) ~ (b-4) also show the same conformation captured from different view angle. The $D_{\text{SPM-EMI}}$ and $D_{\text{SPM-water}}$ are distance between the sulfur atom in SO_3^- and the nitrogen atom of EMI, and distance between the sulfur atom and the oxygen atom in water, respectively.

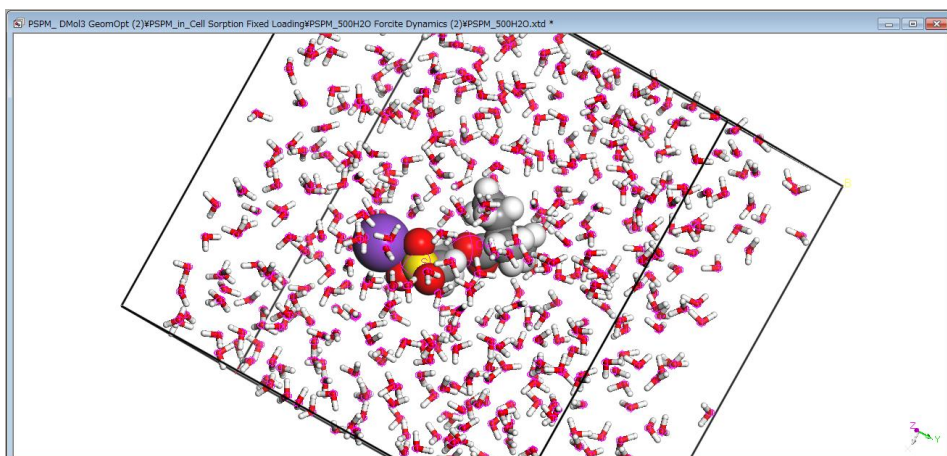


Figure 7. Molecular dynamics calculation of water surrounding SPMK monomer unit (calculated on 2019/10/18).

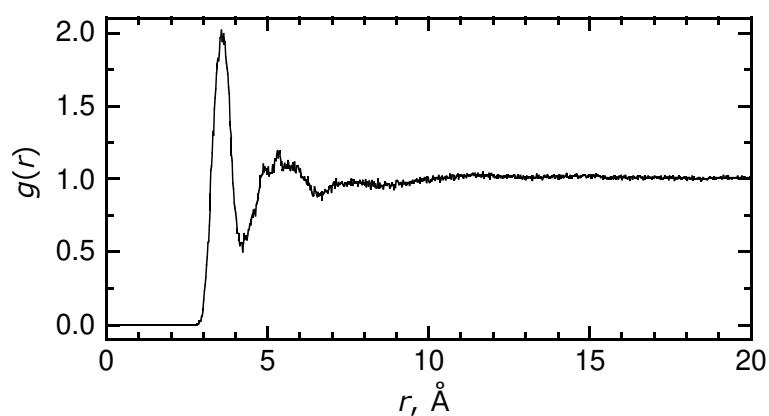


Figure 8. Radial distribution function $g(r)$ of water molecules surrounding the sulfur atom of a SPMK monomer unit. The r represents the radius from the sulfur atom to each water molecule.

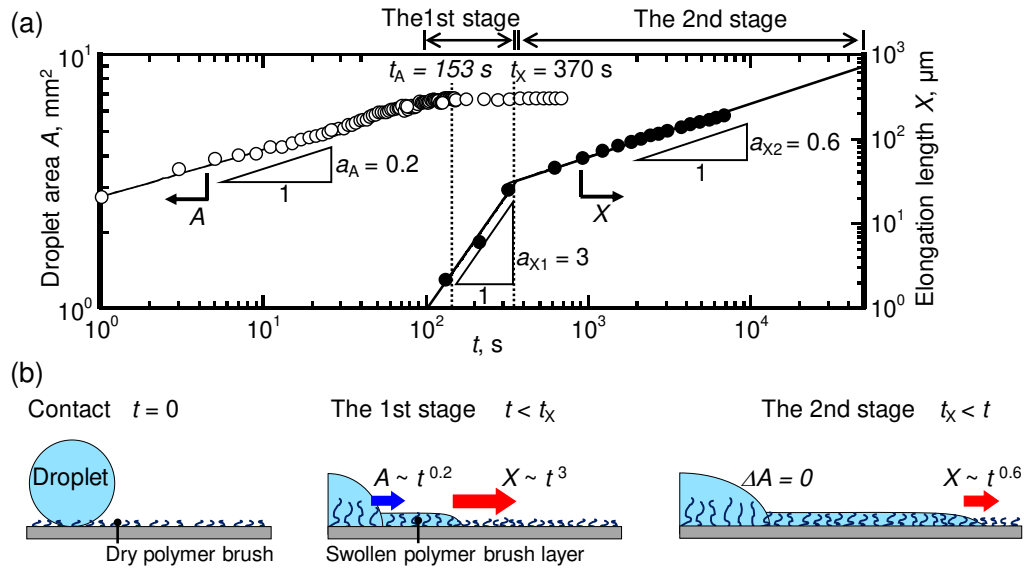


Figure 9. (a) Time evolution of precursor film length X and droplet interface area A , and (b) the schematic illustration of each stage of precursor film elongation on the line-patterned surface: Poly(SPMK) brush/FAS = $10\text{ }\mu\text{m}/5\text{ }\mu\text{m}$, brush thickness = 42 nm (run No. 216_1), dyeing with methylene blue.

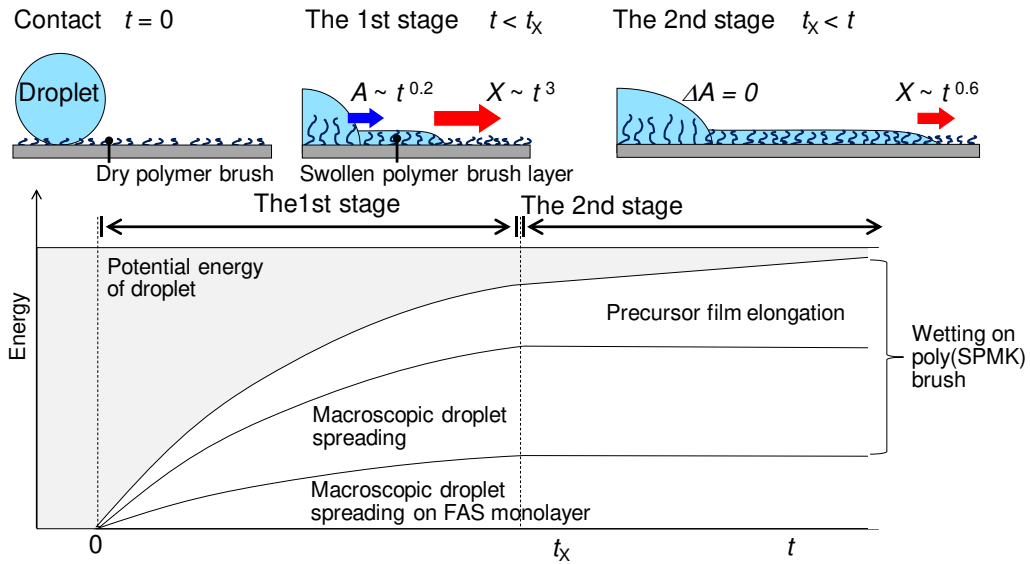


Figure 10. Energy dissipation on the poly(SPMK) brush/FAS line-patterned surface.

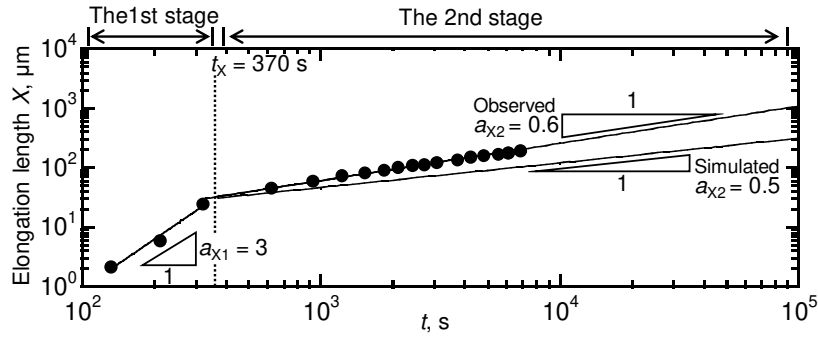


Figure 11. Observed^{*a} and simulated^{*b} time evolution of precursor film length X on the line-patterned polyelectrolyte brush surface.

*a Observed: $X \propto t^{0.6}$, poly(SPMK) brush/ FAS = 10 μm / 5 μm , brush thickness = 42 nm (run No. 216_1), dyeing with methylene blue.

*b Simulated: $X \propto t^{0.5}$.

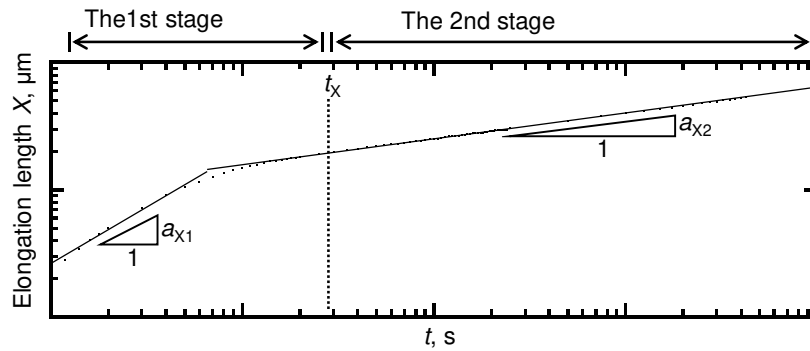


Figure 12. Simulated time evolution of precursor film length X on the line-patterned polyelectrolyte brush surface.

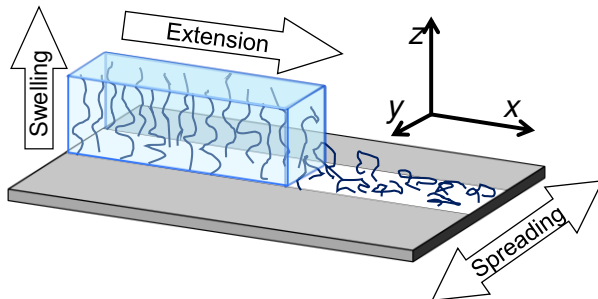


Figure 13. Schematic illustration of water extension.

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

5.1 はじめに

本章では、示差走査熱量計(DSC)測定によるイオン性高分子の水和水の定量を行い、水和水の量や組成を明らかにする。第 4 章にてエネルギー散逸率から先行薄膜の濡れを考察すると、ポリマーブラシ表面の水の濡れにおいては水和エンタルピー変化が先行薄膜の伸展に大きな影響を与えていると考えられた。第 3 章では poly(MCP)表面が poly(SPMK)よりも数倍速く濡れが進行することが観測された。この速度の違いは化学種の違いによる水和エンタルピー変化量の違いに起因していると推測される。水和エンタルピー変化量を求めるには、モノマー単位あたり何分子の水和水が結合しているのかを求める必要があり、そのための有効な手法として DSC が挙げられる。本実験では、ポリマーに様々な割合で水を含ませた含水試料を調製し、DSC の降温および昇温過程における結晶形成または融解エンタルピー変化から、不凍水、中間水、自由水それぞれの量を定量することとする。

水は 2 つの水素原子が酸素原子に結合した分子であり、気相中の水分子は O-H の結合距離 0.957 Å、H-O-H の結合角 104°の平衡構造をもつ¹⁾。酸素原子は負の電荷、水素原子は正の電荷をもつため、永久双極子モーメントが発生し、その大きさは 1.83 D (6.10×10^{-30} C·m)である²⁾。水分子の外形は球形に近く、その球の半径は、van der Waals 半径に基づいて約 1.5 Å であると考えられている³⁾。水の大きな特徴は水素結合を形成することであり、複数の水分子や他の分子と立体的な構造を作る。また、水の比誘電率は室温で 80 であり、他の液体に比べて高いことも特異的な性質として挙げられる。

これらの水の性質は、物質が水に溶解する現象を理解するうえで重要である。電解質は水に非常によく溶解することができるが、これは水の高い誘電率と双極子モーメントのためである。電解質が水に溶解するとき、電解質は水和した状態を取る。水分子とイオンとの間に引力は、イオン-双極子相互作用によって生じる。イオンの周辺には 10^6 V/cm 程度の電場が存在すると考えられ、双極子をもつ水分子はイオンの周りに配向させられる。点電荷 e と双極子モーメント μ をもつ水分子が、Figure 1 のように角度 θ を成して位置するとき、水分子にはイオン-双極子相互作用が働き、イオンとの引力が生じる。そのエネルギー E の大きさは以下の式で表される。

$$E = \frac{e\mu \cos \theta}{\epsilon r^2}$$

ここで ϵ は誘電率、 r は点電荷と水分子との距離を表す。

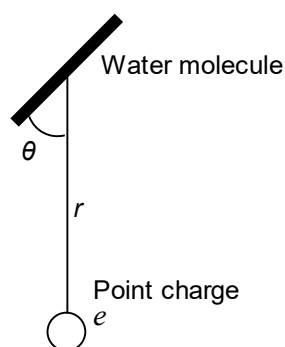


Figure 1. The illustration of ion-dipole interaction of a water molecule and a point charge.

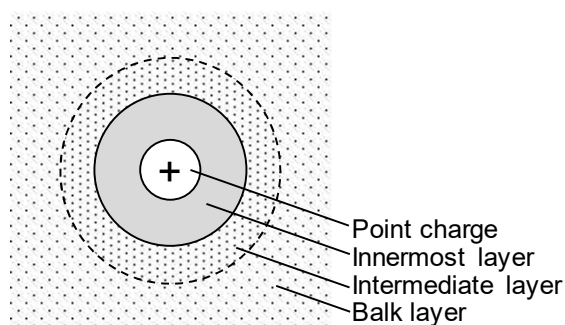


Figure 2. Hydration layers around an ion.

現代のイオンの水和に関する概念は 1953 年に Gurney が提唱した **cosphere** モデルが基礎となっている⁴⁾。このモデルでは、ひとつの単原子イオンが水和しているとき、イオンに配向した水の領域は連続的にバルク層へと続くと考えられた。一方、Frank らは 1957 年に **flickering cluster** モデルを提唱した⁵⁾。このモデルでは、Figure 2 のようにイオンを中心として 3 つの異なる領域が存在すると考えられた。最内層の領域では、水にはイオン-双極子相互作用により強くイオンの方向に引力が働き、水分子は配向している。そのため、この領域に存在する水は、最外層のバルクの水より運動性が低い状態にある。Gurney の提唱した **cosphere** モデル⁴⁾とは異なり、この最内層とバルク層との間は、中間の層で隔てられていると考えられた。なぜなら、最内層の配向した水分子とバルク層の水分子との構造は異なるからである。バルク層の水分子は、氷 I の部分構造をもつクラスターと単量体水分子の平衡混合物であると考えられている。氷 I の基本構造とは、各水分子が最近接の 4 つの水分子と水素結合を形成した六方晶系構造である⁶⁾。イオンの電場の強さはイオンの中心からの距離に逆比例し、イオンから遠ざかるほど水分子の配向も弱くなる。そのため、中間領域では最内層より構造的な低い単量体の水分子に富み、徐々にバルク層の構造へと移り変わる。

最内層における水分子の配向は、イオンの正負により異なることが 1950 年代から NMR や IR ラマン分析により明らかにされてきた。より詳細な解析は、大友らによって線形加速器 (LINAC) を用いた飛行時間型 (TOF) 中性子回折法により 1979 年に行われた⁷⁾。カチオンとアニオンに配向する水にはそれぞれ線形型 (linear) と対照型 (bifurcated) の 2 つのタイプが存在し、水は回転振動していることが明らかになった (Figure 3)。また、イオンの種類の違いによる、配向のタイプや水和数、イオンと水分子との距離が解析された。

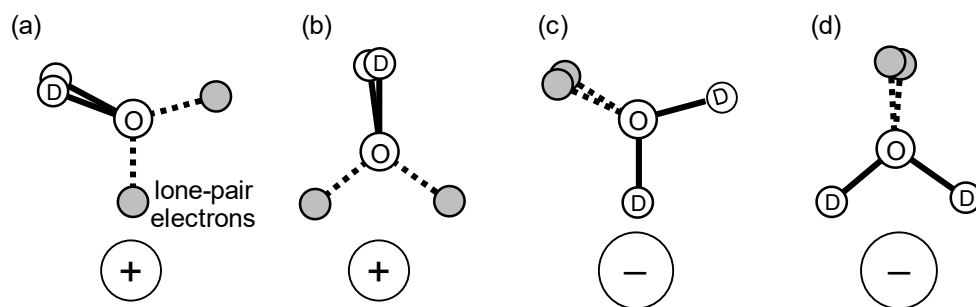


Figure 3. Orientational arrangements of heavy water molecules around ions.

(a) Linear form for cation, (b) bifurcated form for cation, (c) Linear form for anion, (d) bifurcated form for anion.

また、水和をより熱力学的に議論するために、水和のエネルギーを求める式が提唱されてきた。最も古いモデルは 1920 年に提唱された Born のモデルである。水和の過程は Figure 4 の Born-Harber サイクルに示されるように、真空中のイオン A^+ と B^- を水中に移す過程に相当すると考えられた⁸⁾。

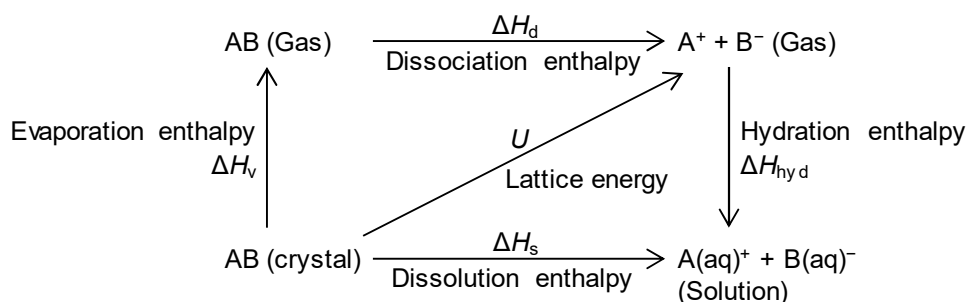


Figure 4. Born-Harber cycle of hydration. ⁽⁸⁾

溶媒和の自由エネルギー変化 ΔG° は次の Born の式で表される。

$$\Delta G^\circ = -\frac{NZ^2e^2}{2r_c}(1-\epsilon^{-1})$$

ここで、 N はアボガドロ数、 Z はイオンの電荷数、 e は単位電荷、 r_c はイオンの結晶半径、 ϵ は溶媒の誘電率である。溶媒が水であれば、水和エネルギー ΔG_h° は次式のように結晶半径に逆比例する関数として表され、実験値との定性的な一致が得られた。

$$\Delta G_h^\circ = -\frac{6.86 \times 10^5 \cdot Z^2}{r_c} [\text{J} \cdot \text{\AA} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

1964 年 Stokes は、真空中のイオンの電子雲は、結晶中より弱い静電場のため大きく広がり、van der Waals 半径に近いと考え、結晶イオン半径を用いていた Born の式を以下のように補正した⁹⁾。まず、無限希釈状態にあるイオン 1 モルの溶液中の自由エネルギー G_{aq} は、

$$G_{\text{aq}} = \frac{NZ^2e^2}{2} \left(\frac{2nr_w}{r_c(r_c + 2nr_w)\epsilon_{\text{eff}}} + \frac{1}{(r_c + 2nr_w)\epsilon_0} \right)$$

で与えられ、 r_w は 1.4 Å であり水分子の半径に対応する。 n は水和層の厚さを表す値で、1 価のカチオンは $n = 1$ 、2 価および 3 価の陽イオンは $n = 2$ とした。1 価のアニオンは $n = 0$ とした。上の式ではイオンが水和されていることを考慮し、水和の最内層の誘電率 ϵ_{eff} として約 9 の値、純水の誘電率 ϵ_0 が用いられた。そして、次の式で、 ΔG_h° を求めることができ、測定値と非常に近い値が得られた。

$$\Delta G_h^\circ = G_{\text{aq}} - G_{\text{vac}} + \Delta G_s$$

ここで G_{vac} はイオンの van der Waals 半径を Born の式に代入して計算した真空中におけるイオンの自由エネルギーである。 ΔG_s は溶解の際に伴われる非静電的な自由エネルギーの変化であり、Noyes の値¹⁰⁾が用いられた。

高分子電解質などイオン性ポリマーの水和エネルギーを直接求めることはできないが、不凍水の量から推定することは可能であると考えられる。凍結水はイオン性ポリマーに最も強く配位した水である。そのため、不凍水は水和エネルギーに大きく寄与すると考えられる。不凍水の量は示差走査熱量計(DSC)によって測定される。例えば、畠山らは 1995 年に水和させたポリスチレンスルホン酸ナトリウム、カルボキシメチルセルロースナトリウム、およびアルギン酸ナトリウムの 3 種類の高分子電解質¹¹⁾、また、2010 年には poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) (poly(MPC))¹²⁾ (Figure 5)の DSC 測定を行い、不凍水の量を求めた。

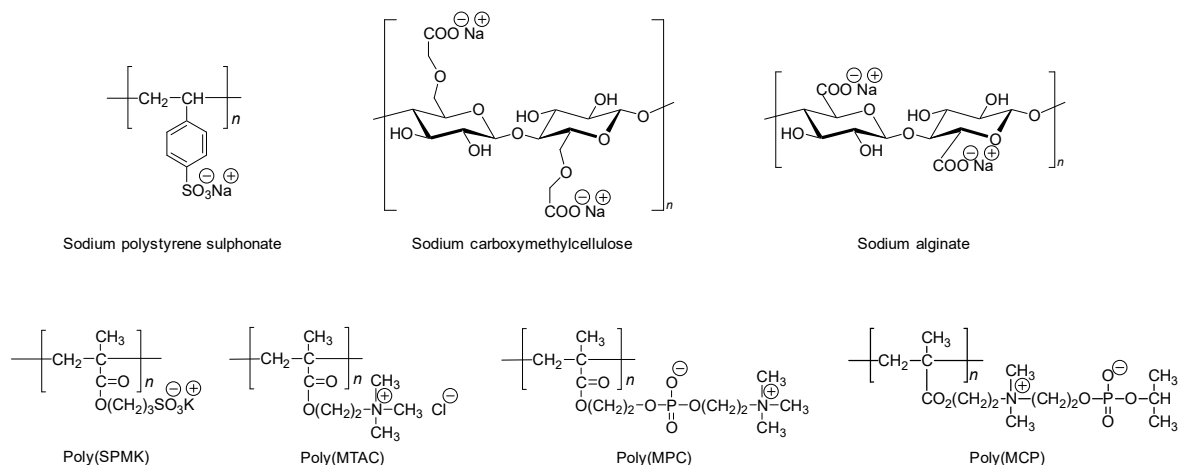


Figure 5. Chemical structures of sodium polystyrene sulphonate, sodium carboxymethylcellulose, sodium alginate, poly(SPMK), poly(MTAC), poly(MPC) and Poly(MCP).

高分子が水に溶解するとき、近傍の水分子は高分子に引き寄せられ、高分子は水和した状態を取る。水和する官能基に注目すると、水和は 3 つに分類することができる。

1 つ目はイオンの水和(electrostrictional hydration)である。イオン性的高分子の場合、水分子は双極子をもつため、イオンと水との間にはイオン-双極子相互作用(静電相互作用)による強い引

力が生じる。Frank らは、水分子はイオンの周りに 3 つの層からなる構造を形成すると考え、flickering cluster モデルを提唱した¹⁾。最も内側の層では、イオンからの強い引力のため、水分子がイオンに引き寄せられ、水分子同士の距離が小さくなっている。Frank らは、この層の水が水和水であると定義した。水和水はカチオンに対しては酸素元素を内側に、アニオンでは水素元素を内側に配向する²⁾。最も外側の層は、水和していない水と同様な挙動を示す水であり、自由水と定義された。最内層と最外層の間には、弱いイオン-双極子相互作用により、元々の水の構造が破壊された中間層が存在している。アルカリ金属イオンとハロゲン化物イオンの水和水に関する Bockris らによる超音波を用いた圧縮率測定から、イオン半径が小さいほど水和数が増えることが明らかにされている³⁾。この理由は Na^+ や Li^+ のような小さなイオンでは最内層の範囲が大きく、逆に中間層が小さいからであると考えられている。

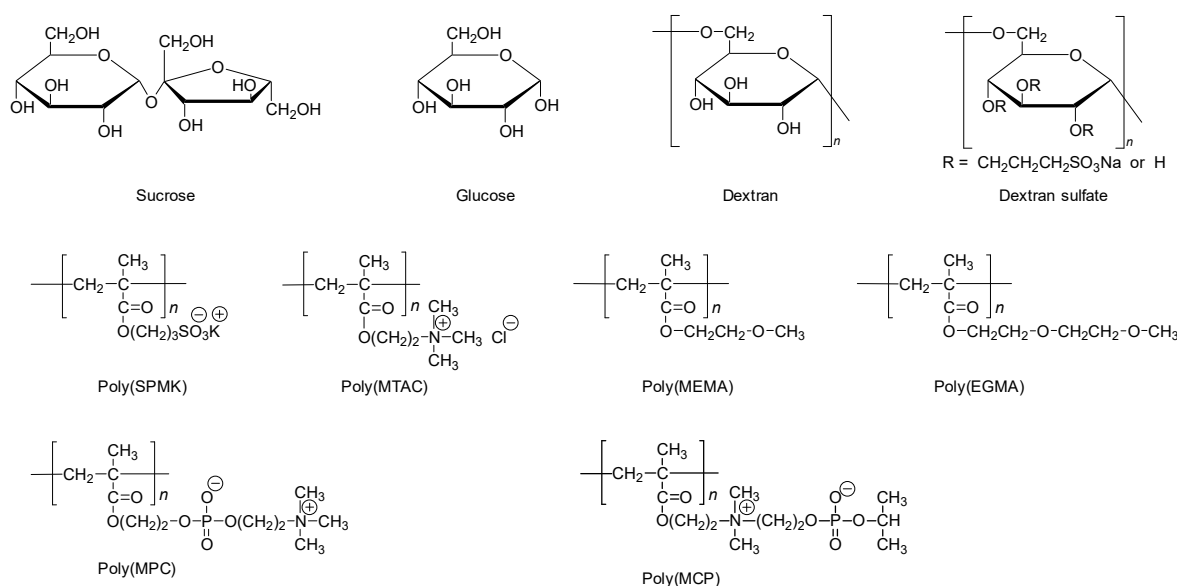


Figure 6. Chemical structures of sucrose, glucose, dextran, dextran sulfate, poly(SPMK), poly(MTAC), poly(MEMA), poly(EGMA), poly(MPC), and poly(MCP).

水和の 2 種類目は、水素結合による水和(hydrogen-bonded hydration)である。水に溶解している高分子が、ヒドロキシ基 OH、カルボニル基 C=O、アミノ基 N-H をもつ場合、これらの官能基は水分子と水素結合によって相互作用し、水和する。単糖や多糖、ポリペプチドの水和は主に水素結合により起きると考えられている。椎尾らは超音波干渉計を用いてスクロースやグルコース(Figure 6)などの糖類の水和数の測定を行い、OH 基 1 つ当たり 0.5 から 0.9 分子の水が相互作用していることを明らかにした⁴⁾。水素結合による水和は、水和数が温度により強く依存する点において他の水和と異なる。後藤らは、スクロースの水和数は 15 °C では 4 分子であるが、40 °C では 1 分子に減少することを報告している⁵⁾。この理由は、低温では糖の水和水に別の水分子が弱い水素結合を形成するため、より多くの水が水和水となるが、温度が上昇すると水分子の熱運動が増大し、弱い水素結合は容易に破壊され、水和数が減少するからであると考

えられている。水素結合性水和の分子量依存性は、野口らにより超音波法を用いて検討された⁶⁾。デキストラン(Figure 6)では、12 グルコース単位以上の分子量では、OH 基 1 つ当たりの結合水は 0.5 分子の一定の値を示した。12 グルコース単位以下では、分子量が小さいほど結合水は増加した。この理由は、12 グルコース単位以下では、デキストランは螺旋状ではなく伸長された状態にあるが、12 グルコース単位以上ではランダムコイルを形成し、周囲の水ではなく、分子内で水素結合するからであると考察された。

3 つ目の水和の種類は、疎水性基の水和(hydrophobic hydration)である。Kauzmann は水溶液中でのタンパク質の構造が規定されるのは、タンパク質の疎水性基が水分子に取り囲まれるからであると指摘した⁷⁾。この考えは広く広まり、Némethy らは疎水性水和に寄与している水は、炭化水素との Van der Waals 相互作用のため、純水のとよりエネルギー準位が低下することを導き、疎水性水和を理論的に説明した^{8,9)}。この水分子は五角形などの多面体からなる籠状の構造を形成し、層のように疎水性部分を取り囲むことが、X 線回析によって明らかになっている¹⁰⁾。この氷の結晶構造に似た規則正しい水分子の配列のため、疎水性水和は水の体積減少を引き起こすことが知られており、その減少量から疎水性基 1 つ当たりの水和数が測定された。野口らはスルホプロピルデキストラン(Figure 6)水溶液の断熱圧縮率を測定することで、トリメチレン基-CH₂CH₂CH₂-の疎水性水和による体積変化は-0.75 mL/mol であると算出した¹¹⁾。この値を換算すると、トリメチレン基は 0.42 分子の水で取り囲まれていることに相当する。鈴木らは、カルボン酸の単量体と 2 量体の解離定数に関して圧力依存性を計測し、メチル基には 0.06 分子の水が疎水性水和していること、エチル基には 0.28 分子、プロピル基では 0.44 分子であることを導いた¹²⁾。

興味深いことに、疎水性水和はホスホリルコリン基などの双性イオンでも起きると考えられている。ホスホリルコリン基が側鎖に結合した poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) (poly(MPC)) (Figure 6)では、アンモニウムカチオンとリン酸アニオンが会合し、周囲の水に対して 3 つのメチル基が露出することが計算化学によって求められている¹³⁻¹⁵⁾。このメチル基が疎水性水和し、氷の結晶構造のような水のネットワークで高分子が覆われるとするモデルが提唱された。

リン酸アニオンと 4 級アンモニウムカチオンからなるホスホベタインは、ホスホリルコリンと呼ばれる。ホスホリルコリンは生体膜を構成する脂質二分子膜の極性基である。このホスホリルコリン基を側鎖に持つ双性イオン型メタクリレートポリマーの poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) (poly(MPC))が合成され、生体膜のモデルとしてその性質が検討されてきた¹⁶⁾。Poly(MPC)は非常に親水性であるため¹⁷⁾、poly(MPC)とその共重合体の界面は、優れた生体親和性¹⁸⁾、血液適合性¹⁹⁾、タンパク質非吸着性²⁰⁾、低摩擦性^{21,22)}を持つことが報告されている。

一方でリン酸アニオンと 4 級アンモニウムカチオンの位置が poly(MPC)とは逆になった双性

イオン型ポリマーpoly(2-methacryloyloxyethyl inverse-phosphorylcholine) (poly(MiPC))も合成されている^{23,24}。Poly(MPC)では4級アンモニウムカチオンが鎖末端に位置するが、poly(MiPC)ではホリルコリン基に含まれる4級アンモニウムカチオンが主鎖に近いほうに位置し、鎖末端にメチルなどの置換基が結合したリン酸アニオンが位置している。

興味深いことに、poly(MPC)表面は生体親和性を示すにも関わらず、インバースホスホリルコリン基(コリンホスフェート)を含む表面は生体適合性を示さないことが知られている。例えば、poly(MiPC)界面では赤血球²⁵の凝集が増加すること、またインバースホスホリルコリン基で修飾したガラス基板では細胞とタンパク質の吸着²⁶が起きることが報告されている。これは、赤血球や細胞の生体膜表面のホスホリルコリン基と基板界面のインバースホスホリルコリン基が強く相互作用するためであると考えられている。ホスホリルコリン基とインバースホスホリルコリン基との相互作用は、三原らによって走査プローブ顕微鏡(SPM)を用いた凝着力測定から定量されている²⁷。

表面開始重合により Si 基板表面に poly(MPC)ブラシまたは poly(MiPC)ブラシを調製し、Si 微粒子にはホスホリルコリン基またはインバースホスホリルコリン基が末端に結合した単分子膜を調製した。この Si 微粒子をカンチレバーの先端に固定し、基板とのフォースカーブが水中で測定された。すると、poly(MiPC)ブラシとホスホリルコリン基修飾 Si 微粒子の間には凝着量が働くが、一方、poly(MPC)ブラシとホスホリルコリン基は相互作用を示さないことが確かめられた。

インバースホスホリルコリン基がホスホリルコリン基に対して特異的な相互作用を示す理由の解明には、両者の水和水の理解が重要である。2002 年に田中らは 2-methoxyethylacrylate (MEA)と 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA)との共重合体中の水和水を示差走査熱量測定(DSC)により解析した^{28,29}。融解と結晶転移の挙動から水和水は不凍水、中間水、自由水の3種類に分類することができた(Figure 7)。血小板の付着試験を行うと、中間水の割合が大きいほど血小板の付着数は少なくなることが明らかになった。Poly(MEA)を含め生体適合性を持つ高分子^{30,31}は、特徴的な水の構造として中間水を持つことが示された。

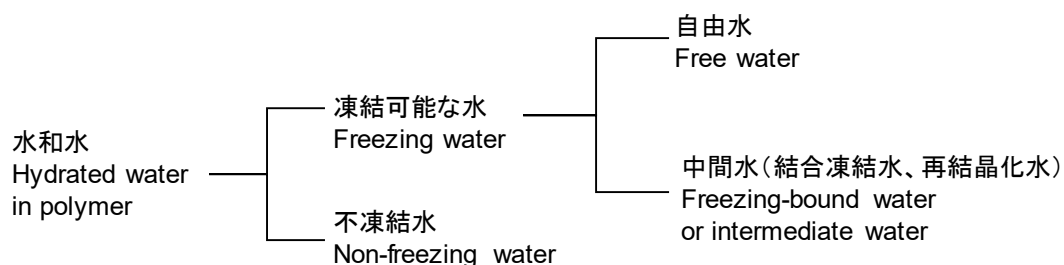


Figure 7. Classification of water in the hydrated polymer.

Poly(MPC)中に捕捉された水の構造は融解エンタルピーに注目して DSC を用いて石原らに

よって検討された³²。MPC と *n*-butylmethacrylate (BMA) のモル比 3 対 7 の共重合体中では、水の 84 wt% が自由水であった。MPC の対照として、アクリルアミドや *N*-ビニルピロリドンと BMA との共重合体での水和水の割合を測定すると、自由水は 40 wt% であった。このことから石原らは自由水が多いことが、poly(MPC) の特徴であると考えた。つまり、不凍結水よりも自由水を多く持ち、高分子の水和圏が小さく水の構造を破壊しないことが、生体適合性の発現駆動力であると考察した。また、架橋させた poly(MPC) の含水率が変化したときの結合水(自由水と不凍水)の割合の変化が検討された³³。含水率が増加すると自由水の割合は指数関数的に増加した。一方、不凍結水の割合は含水率 88 wt% (水/(水+ポリマー))まで増加し、それより大きい含水率の時、一定の 1.4 g g^{-1} (水/ポリマー)になることが明らかになった。また、畠山らはガラス転移や低温結晶化を含めた DSC 測定を行い、含水 poly(MPC) の水和水の構造や分子運動性について議論がなされた³⁴。

一方、poly(MiPC) の水和水の構造は多くが未解明である。本研究では、poly(MiPC) の水和水の構造を明らかにするために、含水 poly(MiPC) 系のガラス転移、低温結晶化、融解を DSC により解析する。Poly(MiPC) は生体適合性を示さないことに基づけば、低温結晶化を示さず中間水を持たないと予想される。融解におけるエンタルピー変化から水和水の割合を求め、poly(MPC) と比較する。また、ホスホリルコリン基とインバースホスホリルコリン基との特殊な相互作用を水和水の観点から検討するために、両官能基が共存するときの水和水の構造を解析する。そのために、poly(MPC) と poly(MiPC) を混合した系、また、MPC と MiPC とのランダム共重合体とブロック共重合体を調製し DSC 測定を行う。インバースホスホリルコリン基が、poly(MPC) の水和水の構造を変化させることで相互作用を及ぼしているなら、水和水の割合の変化が認められると予想できる。

ここでは、不凍水を高分子鎖と強く相互作用し -100°C 以下でも凍結しない水分子、中間水を不凍水と水素結合し、 $-60^\circ\text{C} \sim -40^\circ\text{C}$ 付近で低温結晶形成する水分子と定義する。両者をあわせて結合水という。結合水以外の水分子を自由水とする。自由水は純水と同じように 0°C 付近で融解するが、不凍水や中間水と入れ替わることがあると考えられている。示差走査熱量計 (DSC) 測定により、中間水の低温結晶形成エンタルピー変化量、自由水の融解エンタルピー変化量を測定し、イオン性高分子の水和水の定量を行う。

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

Poly(MCP) (Figure 8) の水和水の挙動を明らかにすることを目的とし、poly(MCP) の含水試料の DSC 測定を行った。Poly(MCP) 1 g に対する水の質量を表す含水比 W_H とモノマー単位当たりの水分子数を表す含水比 N_H を Eq. 1 と Eq. 2 それぞれにより算出した。

$$W_H \text{ [g/g]} = \frac{H_2O \text{ [g]}}{\text{Poly(MCP)} \text{ [g]}} = \frac{(m_{\text{all}} - m_{\text{poly}})}{m_{\text{poly}}} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$N_H \text{ [mol/mol]} = \frac{H_2O \text{ [mol]}}{\text{MCP unit [mol]}} = \frac{(m_{\text{all}} - m_{\text{poly}})/18.0}{m_{\text{poly}}/322.3} \quad (\text{Eq. 2})$$

ここで m_{all} は含水 poly(MCP)の質量、 m_{poly} は真空乾燥後の poly(MCP)のみの質量、18.0 は水の分子量、322.3 は MCP モノマー単位の分子量である。Figure 9b に示した DSC カーブの昇温過程では、 $N_H = 13.2 \text{ mol/mol}$ のとき低温結晶形成に由来する発熱が温度 $T_{\text{cc}} = -44^\circ\text{C}$ に観察され、poly(MCP)は中間水を形成することが明らかになった。また、含水量が増加するほど、融解温度 T_m は 0°C に近づいた(Figure 10)。ガラス転移温度 T_g は N_H が 13.2 mol/mol 未満のとき含水量の増加に従って低下したが、 N_H が 13.2 mol/mol からは上昇し、 20 mol/mol 以上では $T_g = -42^\circ\text{C}$ に収束した。観察された低温結晶形成エンタルピー ΔH_{cc} と融解エンタルピー ΔH_m から Eq. 3、Eq. 4 および Eq. 5 を用いて、ポリマー1 g あたりの中間水の質量 W_{FB} 、自由水の質量 W_F 、不凍水の質量 W_{NF} それぞれを算出した。

$$W_{\text{FB}} = \frac{\Delta H_{\text{cc}}}{C_p} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$W_F = \frac{\Delta H_m}{C_p} - W_{\text{FB}} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$W_{\text{NF}} = W_H - (W_F + W_{\text{FB}}) \quad (\text{Eq. 5})$$

ここで、 C_p は水の融解エンタルピー (-334 J g^{-1}) である。Figure 11 に示すように、畠山らにより報告された含水 poly(MPC)の水和水の組成³⁴と比較すると、poly(MCP)では不凍水の量がより多く、自由水の量はより少ないことが明らかになった。ここでは、ポリマーの立体配座に注目し、以下のように考察を行った。Poly(MPC)ではアンモニウムカチオンとリン酸アニオンが会合し電荷が相殺されるため、イオン性水和によって強く結合する水が少ない。これに対して、poly(MCP)の末端には嵩高いイソプロピル基が結合しているため、poly(MPC)の場合のようにイオン同士は接近することができず、離れた位置に存在する。それぞれのイオンが外側に露出し、イオン性水和するので不凍水が poly(MPC)より多くなったと考えられる。不凍水の量と自由水の量は負の相関関係にあるためと、自由水は poly(MPC)の場合より少なくなった。ここでは、イオン性水和によって強く結合する水和水は、不凍水として振る舞うと仮定した。

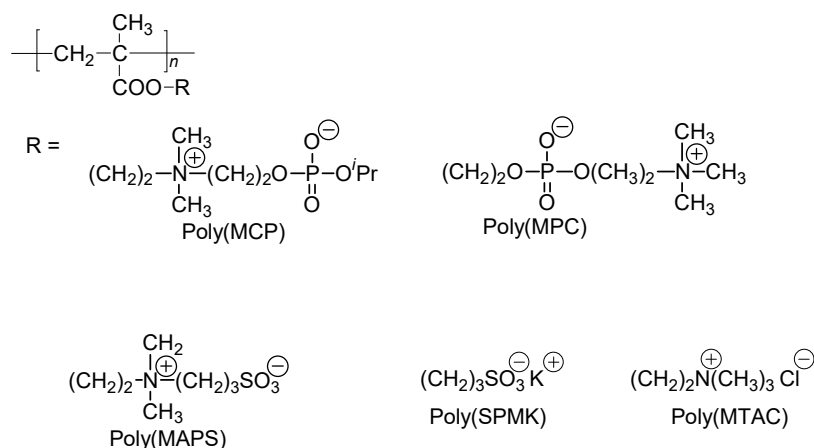


Figure 8. Chemical structures of poly(MCP), poly(MPC), poly(MAPS), poly(SPMK), poly(MTAC).

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

ホスホリルコリン (PC) 基を有する 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC) のポリマーである poly(MPC) (Figure 8) の水和挙動を調べるために、poly(MPC) の DSC 測定を行った。測定には Run No.M240 ($M_n=143000$, $M_w/M_n=1.08$)を用いた。セルの作製法、測定法及び解析法は poly(SPMK) と同様である。Table 4 には空パン、蓋、シール後のセル及び乾燥後のセルの質量を記した。

Figure 12 モノマー単位あたりの含水量 $N_H = 3.8, 10.1, 15.2$ 及び 21.0 の poly(MPC) 水溶液の DSC 曲線を示した。これらの DSC 曲線は未補正である。含水量 3.8 では結晶形成を示さなかったが、融解のピークが観測された。含水量 10.1 では結晶形成は示さなかったが、 -32°C に低温結晶形成を示し、融解ピークを -18°C に観測した。含水量 15.2 では純水より低温の -36°C で結晶形成を示し、昇温過程においても純水より低温の -7°C で融解を観測した。また低温結晶形成は観測されなかった。含水量 21.0 では純水と同じ温度帯で結晶形成を観測した。昇温過程では -3°C で融解を示した。

Figure 15 に poly(MPC) の水和水の組成のプロットを示した。横軸と縦軸には MPC モノマーユニットあたりの水分子の個数を表した。含水量 2.2 のときに不凍水が形成されはじめ、含水量 10.1 で中間水を形成するとともに不凍水量は一定となった。含水量 15.2 では低温結晶形成が観測されなくなったため、poly(SPMK)のプロットと同様に中間水量は一定となり自由水が形成し始めると考えた。そのため、中間水量は含水量 10.1 から一定となっている。

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

Poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) (poly(MPC))および poly(2-methacryloyloxyethyl

isopropyl-cholinephosphate) (poly(MCP-iPr))の水和量を DSC により測定すると比較すると、poly(MCP-iPr)のほうが多くの不凍水を形成することが明らかになっている。その理由を両者の立体配座に注目して考察した。

分子シミュレーションソフト Materials Studio を用いて、MPC ユニットおよび MCP-iPr ユニットそれぞれに関して、密度汎関数理論(DFT)に基づき、水中を仮定した構造最適化計算(DMol3, geometry optimization)を行った。次に、古典的分子力学(MD)に基づくアニール法(Forcite, Anneal)により、安定な構造を導いた。再び DFT に基づき、水中を仮定して、構造最適化計算(DMol3, geometry optimization)を行った。

アンモニウムカチオンに結合しているメチル基の炭素原子が正の電荷を帯び、リン酸基の酸素原子が負の電荷を帯びた。これにより、MPC ユニットではメチル基とリン酸基が接近した立体配座をとることが示された(Figure 13 (d))。このメチル基と酸素原子との距離(D_{O-Me})を測定した。アニール法の後の構造最適化計算によれば、MPC の D_{O-Me} は 3.4 Å (Figure 13 (d))、MCP-iPr では 4.2 Å (Figure 13 (h))であると推定された。MCP-iPr の場合、分子内のイオン同士がより遠くに位置することが示された。これは、MCP-iPr に結合している iPr 基の立体障害により、イオン対の会合が妨げられているからであると考えられる。この露出したイオン対に、より多くの水がイオン水和するため、poly(MCP-iPr)のほうが多くの不凍水を形成したと考えられる。

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

コリンホスフェート基を有するホスホベタイン型ポリマー poly[isopropyl (2-((2-methacryloxy)ethyl)dimethylammonio)ethyl) phosphate] (poly(2-methacryloyloxyethyl choline phosphate), poly(MCP)) の水和挙動と比較するために、スルホベタイン型ポリマーの poly[3-(N-2-methacryloyloxyethyl-N,N-dimethyl) ammonatopropanesulfonate)] (poly(MAPS)) (Figure 8)の示差走査熱量(DSC)測定を行った。数平均分子量 $M_n = 62000$ 、分子量分布 $M_w/M_n = 1.20$ (田中、2016 年調製 Run No. ST43)の Poly(MAPS)水溶液を調製し DSC セル内に密封した。それぞれのセルには日付または実験ノートのページ番号、アルファベットからなるセル番号を付けた。DSC 測定では、50 °C から -100 °C へ速度 5 °C min⁻¹で降温した後、10 分間の保持を経て 50 °C まで 5 °C min⁻¹で昇温した。その後、セルに注射針で穴を開け、真空下 120 °C で加熱した。加熱により減少した質量を水の質量とした。

Figure 14 にモノマー単位当たりの含水量が $N_H = 0.00, 1.80, 7.76, 10.9$ および 13.0 の poly(MAPS) 水溶液の DSC 曲線を示した。これらの DSC 曲線は未補正である。 $N_H = 0.00$ と 1.80 のとき、比熱の変化、吸熱・発熱は認められなかった。 $N_H = 1.80$ では全ての水分子が不凍水であったと考えられる。一方、含水量 $N_H = 7.68$ の降温過程では結晶形成による発熱が $T_c = -58$ °C に認められた(Table 1)。また、昇温過程の $T_{cc} = -42$ °C に発熱 ΔH_{cc} が生じ、低温結晶形成が観測された。その ΔH_{cc} のピークは低くなだらかな形状であり、-50 °C から -20 °C の範囲に存在した。この低温結晶形成より、中間水の存在が示唆された。続いてトップピーク温度 $T_m = -11$ °C で

融解が起こり、 ΔH_m の二峰性の吸熱が観測された。これらの ΔH_m と ΔH_{cc} から、poly(MAPS) の自由水量は $N_F = 1.13$ 、中間水量 $N_{FB} = 0.80$ であり、大部分は不凍水 ($N_{NF} = 5.75$) であると算出された (Table 2 の No. 19075B、 $N_H = 7.68$ の 1st スキャンの値)。理論的には $\Delta H_{cc} + \Delta H_m$ と ΔH_m の値は等しくなるはずであるが、実測では ΔH_m の方が大きかった (Table 1)。この誤差は、低温結晶形成が生じる温度範囲でベースラインが湾曲していることにより、 ΔH_{cc} の開始と終了の判別が困難なことにより生じている。そのため、ベースラインの補正を行う必要がある。4th スキャンのみ降温・昇温速度 $-10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、冷却温度 -120°C で測定を行った。降温過程での結晶形成の ΔH_c は小さくなり、昇温過程の ΔH_{cc} が大きくなった。含水量 $N_H = 10.9$ と 13.0 では、降温過程の $T_c = -24^\circ\text{C}$ に結晶形成、昇温過程の $T_m = -2^\circ\text{C}$ に融解が観測された。これは純水の凍結・融解と近い温度であったことから、自由水が多く割合で存在していることが明らかになった。低温結晶形成は含水量 $N_H = 10.9$ では観測されなかったが、 $N_H = 13.0$ では観測された。

5.6. 含水アニオン性ポリマー poly(SPMK) の水和水量の測定

スルホン酸塩を有する 3-sulfopropyl methacrylate potassium salt (SPMK) のポリマーである poly(SPMK) (Figure 8) の水和挙動を調べるために、poly(SPMK) の示差走査熱量 (DSC) 測定を行った。測定には原子移動ラジカル重合 atom transfer radical polymerization (ATRP) で合成した poly(SPMK) を再沈殿により精製した UE1_2 ($M_n =$ 不明, $M_w/M_n =$ 不明) を用いた。測定は上記の測定と同様に行った。

Figure 16 にモノマー単位あたりの含水量 N_H (water mol/monomer unit mol) = 2.2、3.1、4.1、7.4、8.3、9.4、11.9、14.9、15.5、19.7、22.9、54.4、66.3 及び 70.8 の poly(SPMK) 水溶液の DSC 曲線を示した。これらの DSC 曲線は未補正である。結晶形成温度 T_c 、低温結晶形成温度 T_{cc} 、融解温度 T_m 及びそれらのピークのエンタルピー変化を ΔH_c 、 ΔH_{cc} 、 ΔH_m を観測した。含水量 7.4 では降温過程で -52°C に結晶化を観測し、現在測定された PSPMK 水溶液の中では最も小さい含水量で結晶化を示した。昇温過程では -44°C に低温結晶形成、 -13°C に融解を観測した。低温結晶形成のピークは含水量 4.1 と 8.3 と同様の温度帯で観測された。含水量 11.9 と 14.9 では結晶化温度が 15°C 異なり、低温結晶形成も含水量 14.9 を境に観測されなくなった。含水量 22.9 では結晶化温度は -23°C であり、純水の結晶化温度である -21°C に近い値を示した。融解ピークは -3.17°C で観測され、含水量 19.7 の融解ピークより純水に近い融解温度を示した。Figure 15c に poly(SPMK) の水和水の組成のプロットを示した。(a) は測定した全ての含水量を含んでおり、(b) は含水量 0 から 25 を拡大した図となっている。横軸と縦軸には SPMK モノマーユニットあたりの水分子の個数を表した。自由水は N_F (Free water)、中間水は N_{FB} (Freezing bound water)、不凍水は N_{NF} (Non-freezing water) と表した。含水量 2.2 から 4.1 では不凍水とわずかな中間水が観測された。含水量 7.4 を境に中間水が多く観測され含水量 11.9 まですその量は増加した。含水量 14.9 以降は自由水が生成し始め、中間水が一定となっている。こ

れは 11.9 までは観測された中間水は自由水が生成され始めても保存されるとして考えているためである。自由水は含水量の増加に伴い増加する傾向を示し、不凍水は含水量 22.9 まではおおそ一定であったが、54.4 以降では増加する傾向を示した。

5.7.各種イオン性ポリマー中の水和水の比較

水溶性のポリマーの冷却が伴う DSC 測定の練習として、5 種のポリマーの含水試料を調製し、DSC セル内に封入した。DSC 測定を行った。まず、液体窒素を用いて室温 20 °C から -100 °C に 5 °C min⁻¹ の速度で冷却した。-100 °C で 10 分間保持した。次に、-100 °C から 80 °C まで 5 °C min⁻¹ の速度、0.5 秒のサンプリング間隔で昇温させた。

DSC によって測定したイオン性ポリマーの水和水組成を比較した(Figure 18)。不凍水量の最大値は、大きいものから poly(MPC)、poly(MCP)、poly(MAPS)、poly(MTAC)、poly(SPMK)の順であった。このように双性イオンポリマーの不凍水の数が、一価の高分子電解質より多いのは、双性イオンポリマーの方が分子中に多くのイオンをもつためであると考えられる。まず、前提としてイオン近傍に存在する水は、静電-双極子相互作用によって強くイオンに引き寄せられるため、不凍水として振舞うと仮定する。Poly(MPC)はリン酸アニオンとアンモニウムカチオンの 2 種類のイオンを側鎖にもち、その両方のイオン周辺の水が補足される。その水は各イオンと強く相互作用しているため、不凍水として振舞う。一方、一価のカチオン性高分子電解質の poly(MTAC)の側鎖に結合しているのは、アンモニウムカチオン 1 種類のみである。そのため、周囲の水への引力が小さく、不凍水の量はより少ない。

双性イオンポリマーの不凍水量の序列は、多い順に poly(MPC)、poly(MCP)、poly(MAPS)であることが明らかになった。この序列は、双性イオンがどの程度会合しているかに依存すると考えられる。つまり、双性イオンが接近しているほど、その周りに水が配位できる空間が少なくなり、またイオンの電荷が相殺され周囲の水分子への引力が少なくなる。そのため、不凍水の数が少なくなる。Jiang らは分子動力学シミュレーションにより双性イオンのスルホベタインとカルボキシベタインそれぞれの会合性を検討した³⁶⁾。スルホベタインのカチオン性の窒素原子とアニオン性の酸素原子の動径分布関数を求めると、イオン対間の距離 N-O が 0.5 nm である立体配座を優位に示し、強く会合していることが示された。一方、カルボキシベタインの N-O の動径分布関数には有意なイオン対間の距離は無く、会合していないことが示された。Jiang らはこの理由を各イオンの電荷密度に注目することで説明した。アンモニウムカチオンの電荷密度は 3.0 e/nm³、スルホン酸アニオンでは -4.5 e/nm³、カルボキシアニオンでは -5.3 e/nm³ であると求められた。スルホベタインのアンモニウムカチオンとスルホン酸アニオンの電荷密度の絶対値の差はカルボキシベタインの場合より小さいため、スルホベタインは会合しやすいのではないかと考察された。加えて、ホスホリルコリンのリン酸アニオンの電荷密度は -3.0 e/nm³ と

求められた。動径分布関数は求められていないが、カチオンとアニオンの電荷密度の絶対値が等しいため、強く会合することが推測されている。しかし、この推測とは反対に本研究の結果では、ホスホベタイン型の **poly(MPC)** と **poly(MCP)** の不凍水量はスルホベタイン型の **poly(MAPS)** より多く、会合がスルホベタインより緩やかであることが示唆された。計算化学による推測と一致を得ていない理由は、検討条件に違いがあるためであると考えられる。分子シミュレーションでは、設定温度における化学結合の回転や原子同士の引力・斥力から分子の立体配座を求めている。一方、DSC 測定では分子の立体配座を直接知ることができない。含水ポリマーを $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ に冷却し、凍結水と不凍水を定量し、その組成が立体配座に関係すると仮定することで、間接的にイオン対の会合状態を推察している。事実、表面上にグラフトされた **poly(MAPS)** は純水中で収縮しているが、一方で **poly(MPC)** は伸長した構造を取ることが中性子反射率測定により明らかにされている³⁷⁾。これは **poly(MAPS)** のスルホベタイン同士の会合が強いためであると考えられている。また、**poly(MAPS)** 水溶液の動的光散乱法から、**poly(MAPS)** は純水中では凝集していることが報告された³⁸⁾。一方、**poly(MPC)** は水に易溶解性である。これもスルホベタインがより強く会合していることの実験的事実である。

石原らは MPC 含有ポリマーの DSC 測定を行い、その含水試料には多くの自由水が存在すると指摘した³⁹⁾。そのためタンパク質周囲の水の構造を破壊せず、**poly(MPC)** 界面へのタンパク質の吸着が抑制されると提唱した。しかし、本研究の結果では、水和した **poly(MAPS)**、**poly(MTAC)** および **poly(SPMK)** の自由水量より、**poly(MPC)** の自由水量は少なかった。石原らはブチルメタクリレート(BMA)の疎水性ユニットと MPC の親水性ユニットとからなる共重合体に水を含ませ、その水和水の組成を定量した (Figure 19)。その自由水の量は、親水性ユニットが acrylamide または *N*-vinyl pyrrolidone の共重合体の場合と比較して多いことが指摘された。このように、石原らの比較対象には MPC 以外のイオン性ユニットが含まれていないため、本研究と一見異なる結論が導かれたと考えられる。また、石原らの研究では純水より低温で結晶形成している中間水が検出されているが、中間水を定量していない。石原らが自由水と表現している水は中間水と自由水の合計、すなわち凍結水であると考えられる。この解釈により、自由水の割合が実際より多く見積もられている点にも注意が必要である。

5.8. 水和水の組成と巨視的接触角の関係

ここで、水和水の組成から評価できる水とポリマーとの相互作用、巨視的な接触角、そして微視的な濡れ現象である先行薄膜の伸長との関係を議論する。DSC により測定された水和水の組成と巨視的な濡れ性との間にはおよそその相関が認められた。Figure 20 の横軸に全体の水分子数 N_H が 20 分子のときの不凍水量をとり、4 種のイオン性ポリマーの値を表した。これらのポリマーを基板にグラフトしたポリマーブラシ表面の対水静的接触角をグラフの縦軸に表し

た。非イオン性高分子の poly(HEMA)や poly(MEA)はイオン性高分子より、飽和含水量が少ないため不凍水が少なく、接触角が高い傾向が認められた。イオン性の poly(SPMK)や poly(MTAC)は非イオン性ポリマーと同程度の不凍水量であるが、 10° 以下の非常に低い接触角であった。双性イオンポリマーの 3 種の不凍水はより多く、poly(MPC)と poly(MAPS)の接触角は低い値であった。不凍水が多いと接触角が低下することの理由は、不凍水のようにポリマーと強く相互作用する水が多い方が、水滴の接触線がより拡張され、水が濡れ広がるからであると考えられる。または、強く水和すると、エネルギー的な利得が大きくなり、濡れを促進するからであると考えられる。しかし、コリンホスフェート型双性イオンポリマーの poly(MCP)の不凍水は多いが、接触角が 34° と高い値であり、例外的な位置であった。これは、側鎖末端のイソプロピル基によりブラシが水和水しにくくなっているからであると考えられる。次の項では、微視的な濡れ性を特徴付ける現象である先行薄膜と水和水の関連を議論した。

5.9. 水和水の組成と先行薄膜の関係

Poly(MCP)表面での先行薄膜は、poly(SPMK)表面よりも数倍速く濡れ広がることが第 3 章にて観測された。その理由を本章の DSC 測定によって定量された水和水量から考察する。双性イオン型ポリマーの poly(MPC)や poly(MCP)、poly(MAPS)はモノマー単位あたりに結合している不凍水が 10~12 分子存在し、中間水も 7~8 分子あることが明らかとなった。これに対し、poly(SPMK)は不凍水が 4 分子程度で、中間水はほぼ存在しなかった。従って、双性イオン型ポリマーは水和により安定化し、poly(SPMK)よりも大きなエンタルピー変化を生じていると考えられる。不凍水量が多いポリマーは、水和エンタルピー変化量が多いと考えられる。DSC から求められた不凍水が水和の最内殻であると仮定し、ポリマーのイオン性官能基 1 個に対する水分子の配位数(水和数)を求める。この水和数と van der Waals 半径から理論的に求めた分子の大きさを基に、イオン性官能基から水分子まで距離を求めると、水和エンタルピー変化量を算出することができる。

次にブラシの膨潤に関わるもう一つの因子に注目した。第 4 章で述べたようにブラシ鎖間に水分子が浸透すると、ブラシ鎖は基板に垂直に引き伸ばされ、弾性エントロピー損失が生じる。一方、poly(MPC)や poly(MCP)は乾燥状態から水中平衡膨潤状態へ移行すると、平均して 3 倍強の膜厚変化が生じる。これに対して poly(SPMK)の膜厚変化は 2 倍程度である。このことから poly(MPC)や poly(MCP)は水和により大きな形態変化が生じ、エントロピー損失も大きいと考えられる。従って、poly(MPC)は水和による ΔH 利得とブラシ鎖伸長による 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(MPC)や poly(MCP)ブラシ表面にて水の濡れが生じるとき、エネルギー散逸による ΔU の変化は少なく、水の先行薄膜は

速やかに前進したと考えられる。一方、結合水の少ない poly(SPMK)は水和による ΔH 利得は小さいが、ブラシ鎖の膨潤による ΔS 損失が大きいため ΔG の変化量は大きい。そのため、poly(SPMK)ブラシ表面での水の濡れは大きなエネルギー散逸を伴い、 ΔU が消費されていくため、poly(MPC)よりも遅い先行薄膜の伸展速度であったと考えられる。

5.10. 結論

示差走査熱量計(DSC)測定によるイオン性高分子の水和水の定量を行った。ポリマーに様々な割合で水を含ませた含水試料を調製し、DSCの降温および昇温過程における結晶形成または融解エンタルピー変化から、不凍水、中間水、自由水それぞれの量を定量した。DSC測定からpoly(MPC)やpoly(MCP)、スルホベタイン型ポリマーであるpoly(MAPS)はモノマー単位あたりに結合している不凍水が10~12分子存在し、中間水も7~8分子あることが明らかとなった。これに対し、poly(SPMK)は不凍水が4分子程度で、中間水はほぼ存在しなかった。従って、双性イオン型ポリマーは水和により安定化し、poly(SPMK)よりも大きなエンタルピー変化を生じていると考えられる。一方、poly(MPC)やpoly(MCP)は乾燥状態から水中平衡膨潤状態へ移行すると、平均して3倍強の膜厚変化が生じる。これに対してpoly(SPMK)の膜厚変化は2倍程度である。このことからpoly(MPC)やpoly(MCP)は水和により大きな形態変化が生じ、エントロピー損失も大きいと考えられる。従って、poly(MPC)は水和による ΔH 利得とブラシ鎖伸長による 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(MPC)やpoly(MCP)ブラシ表面にて水の濡れが生じるとき、エネルギー散逸による ΔU の変化は少なく、水の先行薄膜は速やかに前進したと考えられる。一方、結合水の少ないpoly(SPMK)は水和による ΔH 利得は小さいが、ブラシ鎖の膨潤による ΔS 損失が大きいため ΔG の変化量は大きい。そのため、第3章の観察では、poly(SPMK)ブラシ表面での水の濡れは大きなエネルギー散逸を伴い、 ΔU が消費されていくために先行薄膜の伸展速度がpoly(MPC)よりも遅く観測されたと考えられる。

参考文献

- (1) Frank, H. S.; Wen, W.-Y. *Discuss. Faraday Soc.* **1957**, 24, 133–140.
- (2) Ohtomo, N.; Arakawa, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 52, 2755–2759.
- (3) Bockris, J. O. M.; Saluja, P. P. S. *J. Phys. Chem.* **1972**, 76, 2140–2151.
- (4) Shio, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 70–73.
- (5) Goto, S.; Isemura, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1964**, 37, 1697–1701.

- (6) Gekko, K.; Noguchi, H. *Biopolymers* **1971**, *10*, 1513–1524.
- (7) Kauzmann W. *Adv. Protein Chem.* **1959**, *14*, 1–63.
- (8) Nemethy, G.; Scheraga, H. A. *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 3382–3400.
- (9) Nemethy, G.; Scheraga, H. A. *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 3401–3417.
- (10) Teeter, M. M. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1984**, *81*, 6014–6018.
- (11) Gekko, K.; Noguchi, H. *Macromolecules* **1974**, *7*, 224–229.
- (12) Suzuki, K.; Taniguchi, Y.; Watanabe, T. *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 1918–1922.
- (13) Ishihara, K.; Fukazawa, K. In *Phosphorus-Based Polymers: From Synthesis to Applications*; Monge, S., David, G., Eds.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2014; pp 68–96.
- (14) Ishihara, K.; Mu, M.; Konno, T.; Inoue, Y.; Fukazawa, K. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **2017**, *28*, 884–899.
- (15) Ishihara, K. *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2019**, *107*, 933–943.
- (16) Ishihara, K.; Ueda, T.; Nakabayashi, N. *Polym. J.* **1990**, *22*, 355–360.
- (17) Kobayashi, M.; Terayama, Y.; Yamaguchi, H.; Terada, M.; Murakami, D.; Ishihara, K.; Takahara, A. *Langmuir* **2012**, *28*, 7212–7222.
- (18) Chen, H.; Yuan, L.; Song, W.; Wu, Z.; Li, D. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 1059–1087.
- (19) Ishihara, K. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2000**, *1*, 131–138.
- (20) Lewis, A. L. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2000**, *18*, 261–275.
- (21) Kobayashi, M.; Terayama, Y.; Hosaka, N.; Kaido, M.; Suzuki, A.; Yamada, N.; Torikai, N.; Ishihara, K.; Takahara, A. *Soft Matter* **2007**, *3*, 740–746.
- (22) Chen, M.; Briscoe, W. H.; Armes, S. P.; Klein, J. *Science (80-.)*. **2009**, *323*, 1698–1701.
- (23) Wang, Y.; Chen, T.; Kitamura, M.; Nakaya, T. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1996**, *34*, 449–460.
- (24) Chen, T. M.; Wang, Y. F.; Li, Y. J.; Nakaya, T.; Sakurai, I. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *60*, 455–464.
- (25) Yu, X.; Yang, X.; Horte, S.; Kizhakkedathu, J. N.; Brooks, D. E. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6831–6833.
- (26) Chen, X.; Shang, H.; Cao, S.; Tan, H.; Li, J. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 76216–76220.
- (27) Mihara, S.; Yamaguchi, K.; Kobayashi, M. *Langmuir* **2019**, *35*, 1172–1180.
- (28) Tanaka, M.; Mochizuki, A.; Ishii, N.; Motomura, T.; Hatakeyama, T. *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 36–41.
- (29) Tanaka, M.; Sato, K. *Netsu Sokutei* **2012**, *39*, 151–157.
- (30) Tanaka, M.; Motomura, T.; Kawada, M.; Anzai, T.; Yuu Kasori; Shiroya, T.; Shimura, K.; Onishi, M.; Akira Mochizuki. *Biomaterials* **2000**, *21*, 1471–1481.
- (31) Tanaka, M.; Hayashi, T.; Morita, S. *Polym. J.* **2013**, *45*, 701–710.

- (32) Ishihara, K.; Nomura, H.; Mihara, T.; Kurita, K.; Iwasaki, Y.; Nakabayashi, N. *J. Biomed. Mater. Res.* **1998**, *39*, 323–330.
- (33) Morisaku, T.; Watanabe, J.; Konno, T.; Takai, M.; Ishihara, K. *Polymer* **2008**, *49*, 4652–4657.
- (34) Hatakeyama, T.; Tanaka, M.; Hatakeyama, H. *Acta Biomater.* **2010**, *6*, 2077–2082.
- (35) Shiimoto, S.; Yamaguchi, K.; Kobayashi, M. *Langmuir* **2018**, *34*, 10276–10286.
- (36) Shao, Q.; Mi, L.; Han, X.; Bai, T.; Liu, S.; Li, Y.; Jiang, S. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 6956–6962.
- (37) Kobayashi, M.; Ishihara, K.; Takahara, A. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **2014**, *25*, 1673–1686.
- (38) Kikuchi, M.; Terayama, Y.; Ishikawa, T.; Hoshino, T.; Kobayashi, M.; Ohta, N.; Jinnai, H.; Takahara, A. *Macromolecules* **2015**, *48*, 7194–7204.
- (39) Ishihara, K.; Nomura, H.; Mihara, T.; Kurita, K.; Iwasaki, Y.; Nakabayashi, N. *J. Biomed. Mater. Res.* **1998**, *39*, 323–330.

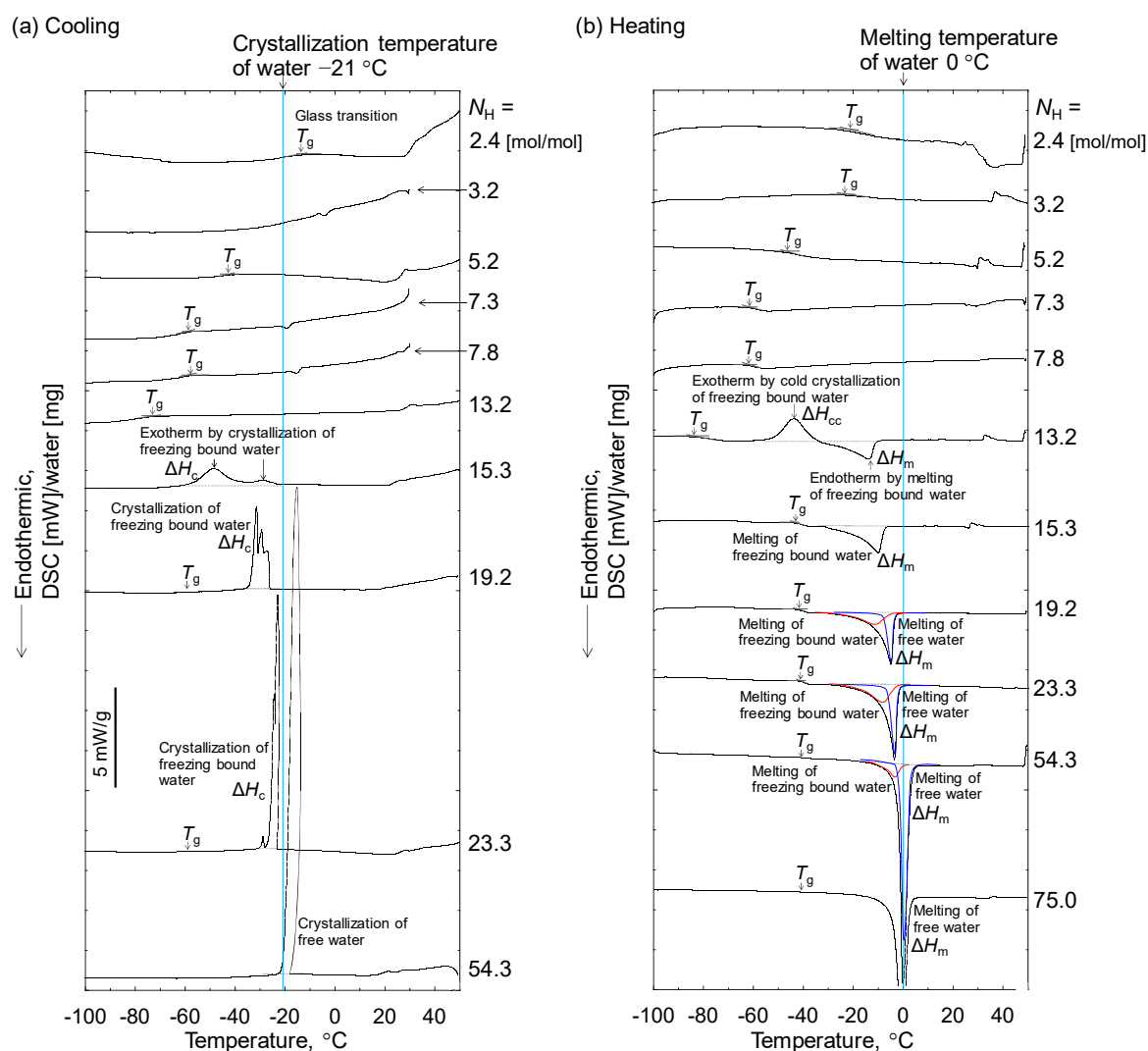


Figure 9. DSC (a) cooling curves and (b) heating curves of poly(MCP)-water systems. The measurements were conducted by using with DSC-60 (Shimadzu Co.) at cooling rate of $-5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ and heating rate of $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, with N_2 gas flow (rate 20 mL/min) and cooling by liquid N_2 . N_H is hydrated water numbers per MCP monomer unit, T_g is glass transition temperature, T_m is melting temperature, ΔH_{cc} is cold crystallization enthalpy of freezing bound water, ΔH_c is crystallization enthalpy, ΔH_m is melting enthalpy of free water and freezing bound water.

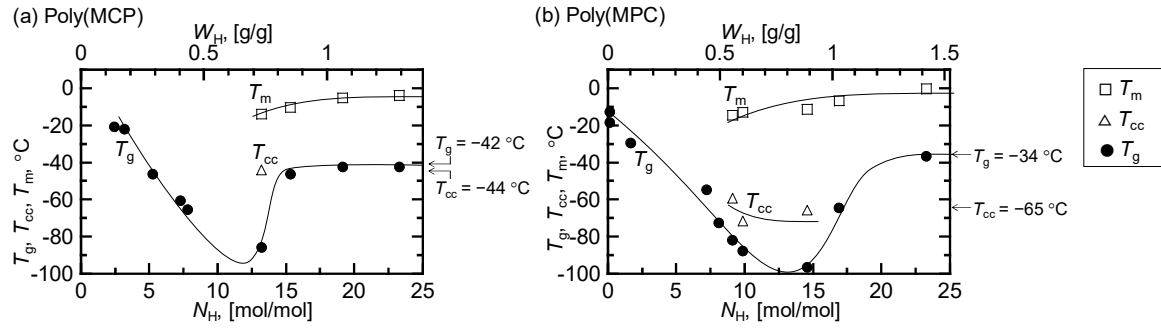


Figure 10. Phase diagrams of (a) poly(MCP) and (b) poly(MPC) cited from reference (1). N_H is hydrated water numbers per MCP monomer unit, W_H is hydrated water mass per poly(MCP) mass, T_g is glass transition temperature, T_{cc} is cold crystallization temperature, and T_m is melting temperature.

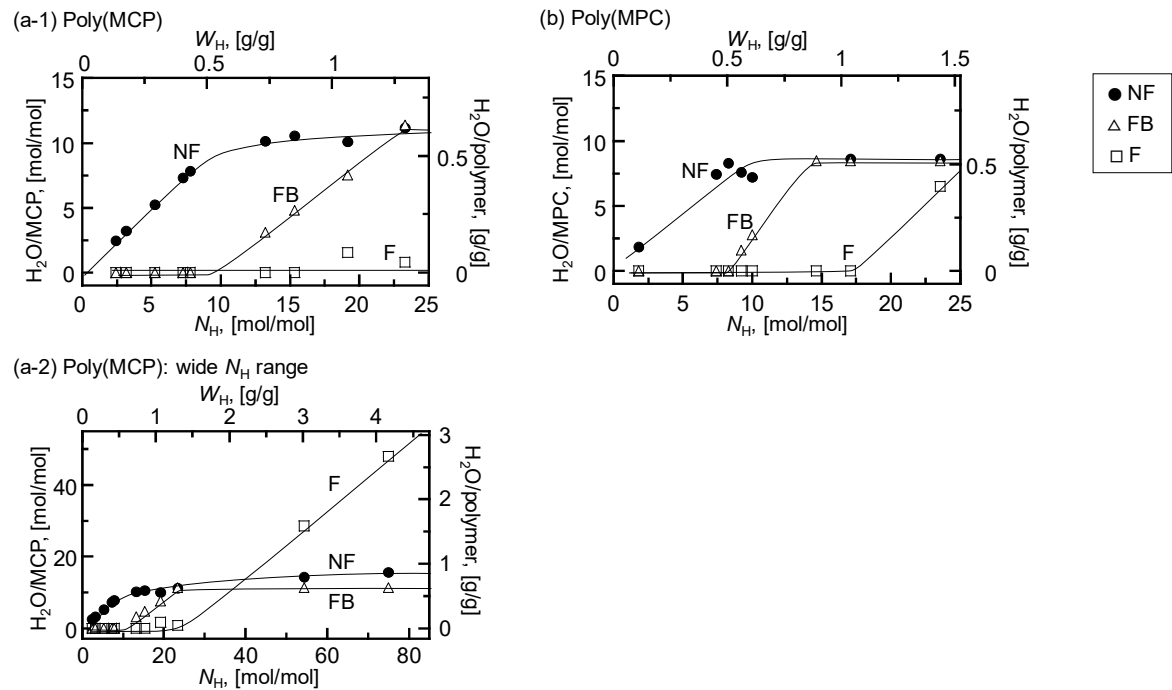


Figure 11. Amount of hydrated water of (a) poly(MCP) and (b) poly(MPC). N_H is hydrated water numbers per MCP monomer unit, W_H is hydrated water mass per poly(MCP) mass, NF stands for non-freezing water, FB is freezing bound water, and F is free water. (b) Poly(MPC) data was cited from the work by Hatakeyama, T.; Tanaka, M.; Hatakeyama, H. *Acta Biomater.* **2010**, 6, 2077–2082.

(a)

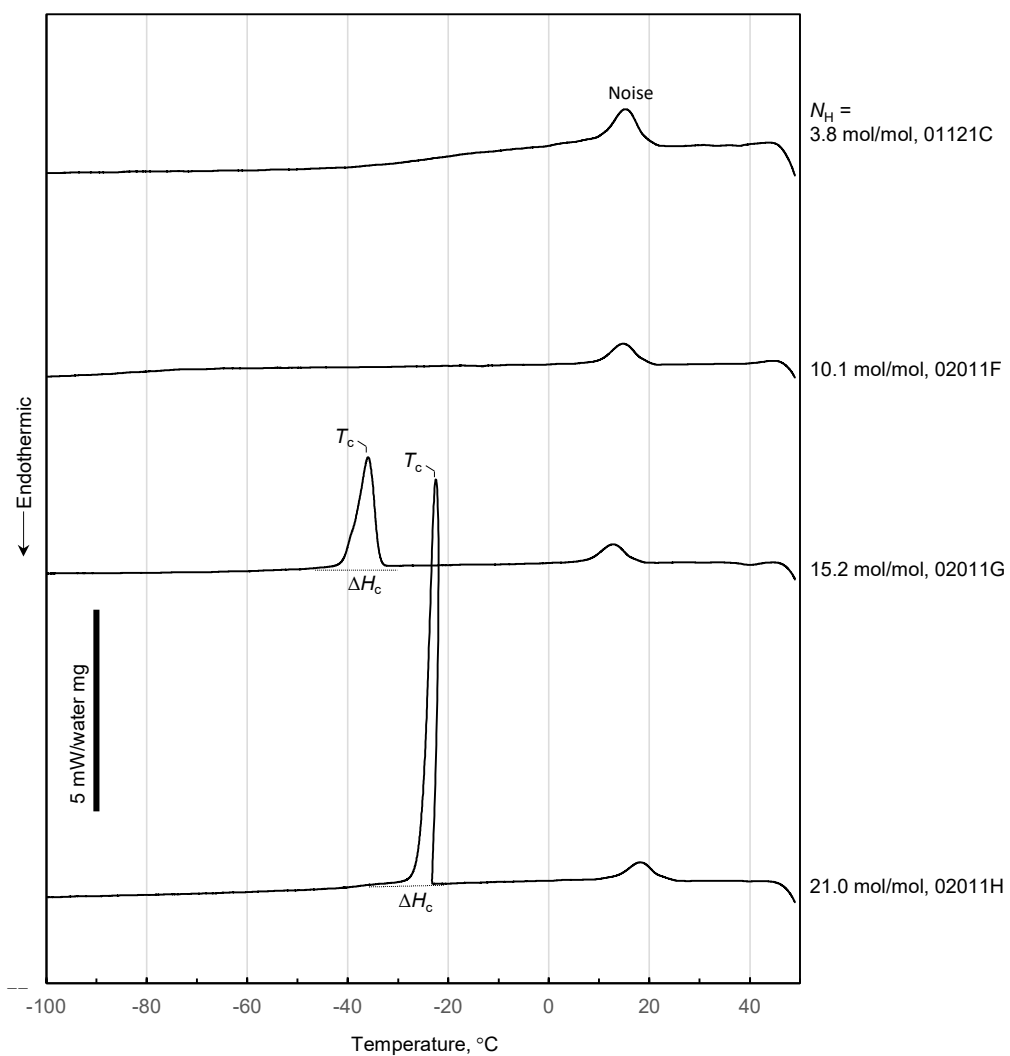
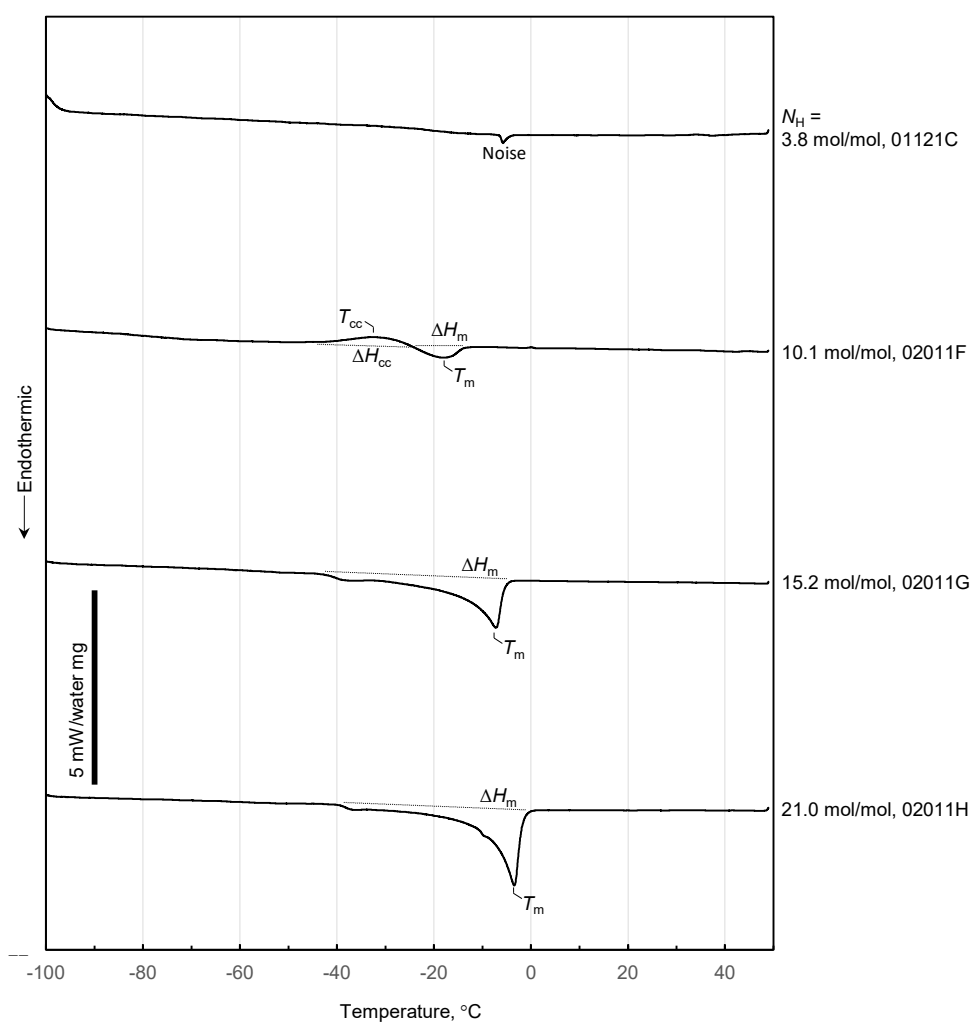


Figure 12. DSC (a) cooling curves and (b) heating curves of poly(MPC) -water systems.

(b)



Continuation of Figure 13.

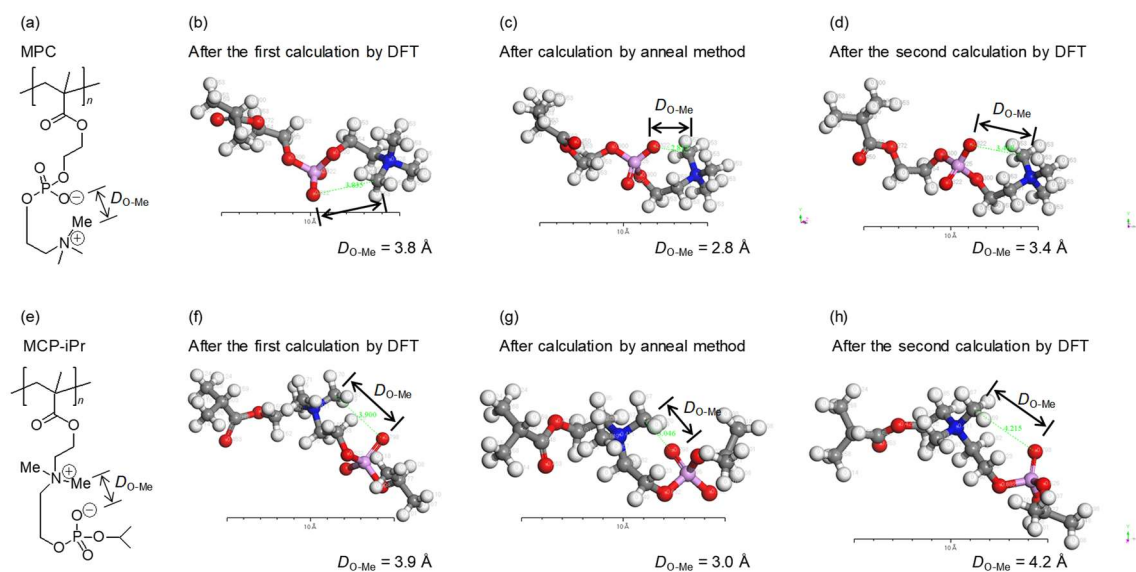


Figure 13. (a) Chemical structures of poly(MPC) and (e) poly(MCP-iPr). Stable conformations of (b)–(d) the MPC unit and (f)–(h) the MCP-iPr unit calculated by (b), (f) the first DFT, (c), (g) the anneal method and (d), (h) the second DFT. The distance D_{O-Me} from the carbon atom contained in Me-N^+ to the oxygen atom contained in PO_4^- were measured at each conformation. Stable conformations were calculated by density functional theory (DFT) (DMol3, geometry optimization, quality: fine, functional: GGA/PBE, max iteration: 1000, max SCF cycles: 99999. Solvent was COSMO of water with dielectric constant: 78.54.), and by molecular dynamics (MD) (Forcite, anneal, quality: fine, annealing: cycles 100, initial temperature: 200 K, mid-cycle temperature 500 K, heating ramps per cycle: 10, dynamics steps per ramp: 100, ensemble: NVT, initial velocities: random, forcefield: COMPASSII. Charges was used current values calculated by population analysis of DFT).

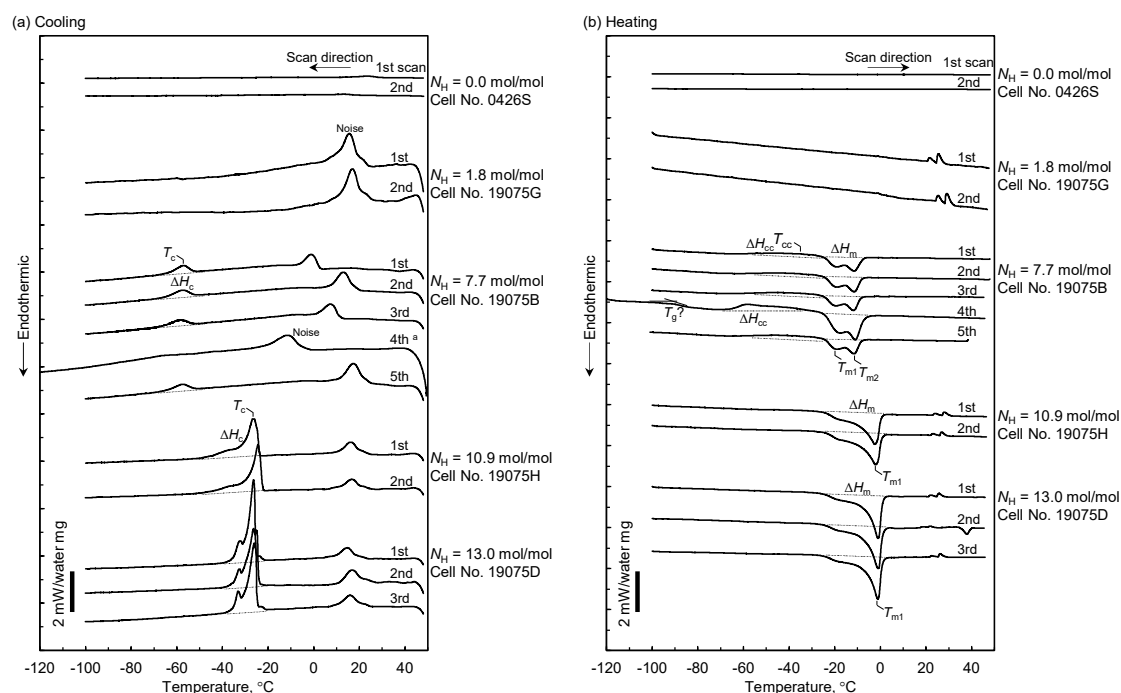


Figure 14. DSC (a) cooling curves and (b) heating curves of poly(MAPS)-water systems. The total water amount N_H were 0.0, 7.7 10.9 and 13.0 water molecules (mol) pre the monomer unit (mol). The glass-transition temperature T_g , crystallization temperature T_c and enthalpy change ΔH_c , cold crystallization temperature T_{cc} and enthalpy change ΔH_{cc} , melting temperature T_m and enthalpy change ΔH_m was shown in the figure. The cooling and heating rate were 5°C min^{-1} .

a Only the 4th scan of the $N_H = 7.7$ mol/mol was conduct at the rate $10^\circ\text{C min}^{-1}$ of cooling and heating.

Table 1. Phase transition temperature and enthalpy change of the poly(MAPS)-water systems.

Cell No.	Scan No.	M_H , mol mol ⁻¹	Polymer, mg	Water, mg	Cooling process		
					T_g , °C	T_c , °C	ΔH_c , mJ
0426S	1st	0.00	2.89	0.00	ND ^a	ND	ND
0426S	2nd	0.00	2.89	0.00	ND	ND	ND
19075G	1st	1.80	3.27	0.38	ND	ND	ND
19075G	2nd	1.80	3.27	0.38	ND	ND	ND
19075B	1st	7.68	2.18	1.08	ND	-57.0	32.0
19075B	2nd	7.68	2.18	1.08	ND	-57.5	32.0
19075B	3rd	7.68	2.18	1.08	ND	-58.4	28.3
19075B	4th	7.68	2.18	1.08	ND	-65.5	22.0
19075B	5th	7.68	2.18	1.08	ND	-57.4	29.5
19075H	1st	10.9	2.13	1.50	ND	-24.5	22.6
19075H	2nd	10.9	2.13	1.50	ND	-26.2	22.2
19075D	1st	13.0	1.80	1.51	ND	-26.4	27.2
19075D	2nd	13.0	1.80	1.51	ND	-26.4	27.0
19075D	3rd	13.0	1.80	1.51	ND	-26.1	26.7

Continuation of Table 1

Cell No.	Scan No.	Heating process				
		T_g , °C	T_{cc} , °C	ΔH_{cc} , mJ	T_m , °C	ΔH_m , mJ
0426S	1st	ND	ND	ND	ND	ND
0426S	2nd	ND	ND	ND	ND	ND
19075G	1st	ND	ND	ND	ND	ND
19075G	2nd	ND	ND	ND	ND	ND
19075B	1st	ND	-36.0	37.6	-11.5	90.9
19075B	2nd	ND	-42.1	28.8	-11.5	97.2
19075B	3rd	ND	-45.0	39.4	-11.8	90.2
19075B	4th	-90.7	-57.9	52.1	-11.0	90.3
19075B	5th	ND	-46.2	36.8	-11.5	91.1
19075H	1st	ND	ND	ND	-2.1	28.1
19075H	2nd	ND	ND	ND	-2.4	28.3
19075D	1st	ND	-32.6	2.1	-0.96	27.5
19075D	2nd	ND	-30.8	2.1	-0.88	26.6
		ND	-34.4	29.2	-1.1	310.0

^a ND: Not detected.

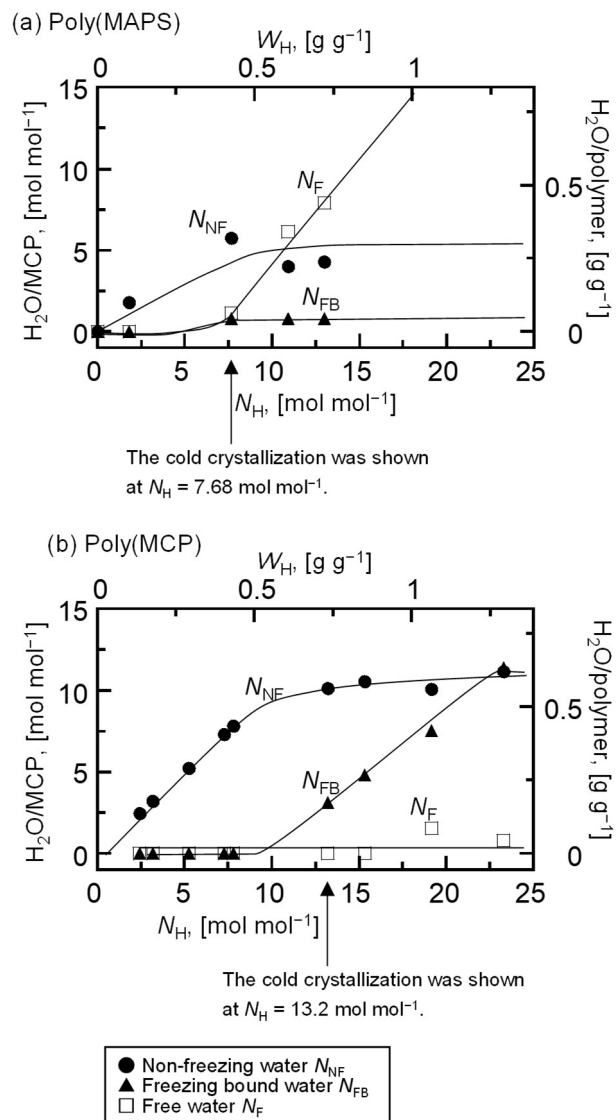


Figure 15. Hydration water amounts of (a) poly(MAPS)-water systems and (b) poly(MCP)-water systems. The N_H is the total water amount [mol] pre the monomer unit [mol]. The W_H is the total water content weight [g] pre the polymer weight [g]. The non-freezing water N_{NF} is represented by circle, the freezing bound water N_{FB} is triangle, and the free water N_F is square. The cooling and heating rate were $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

(a)

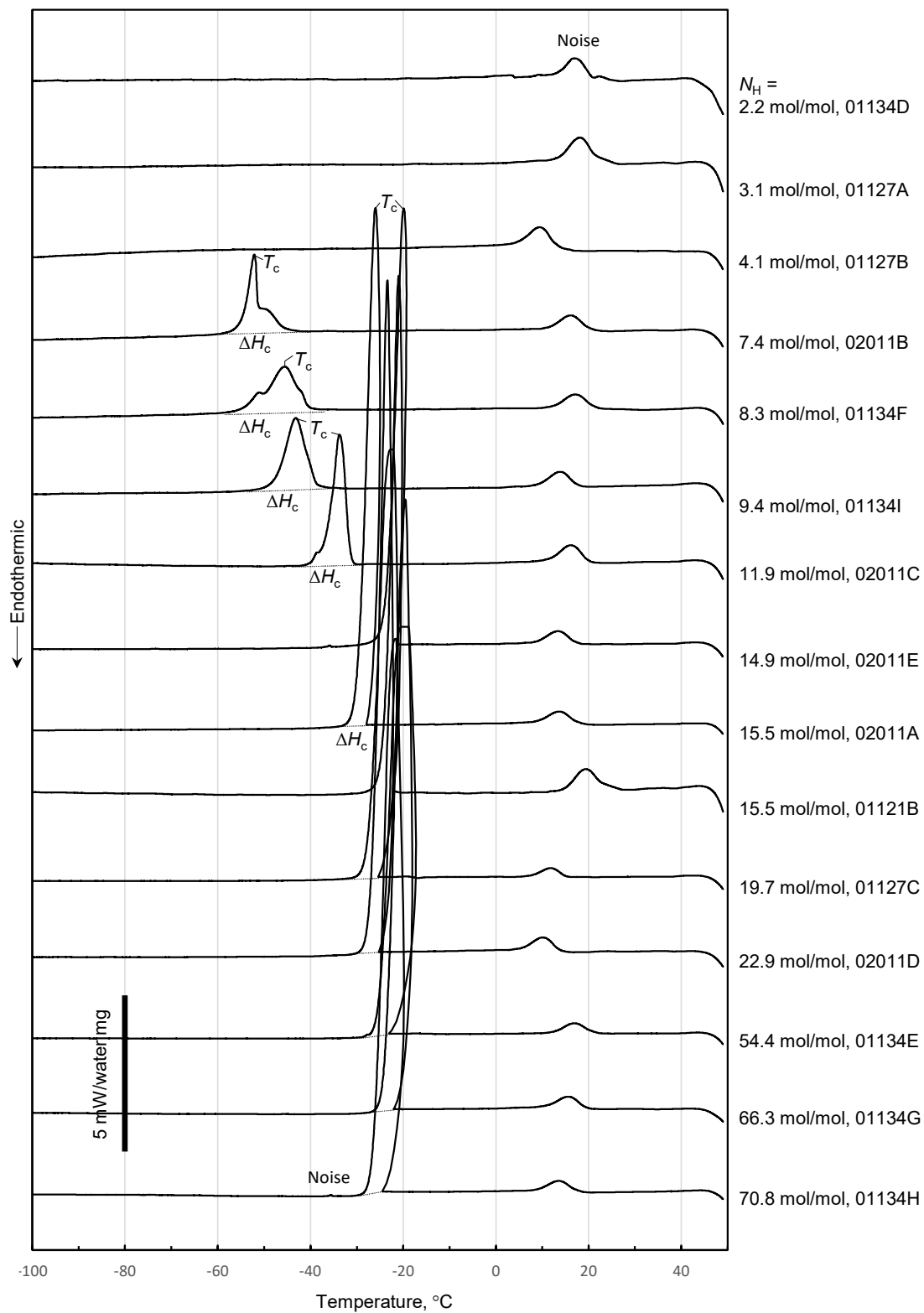
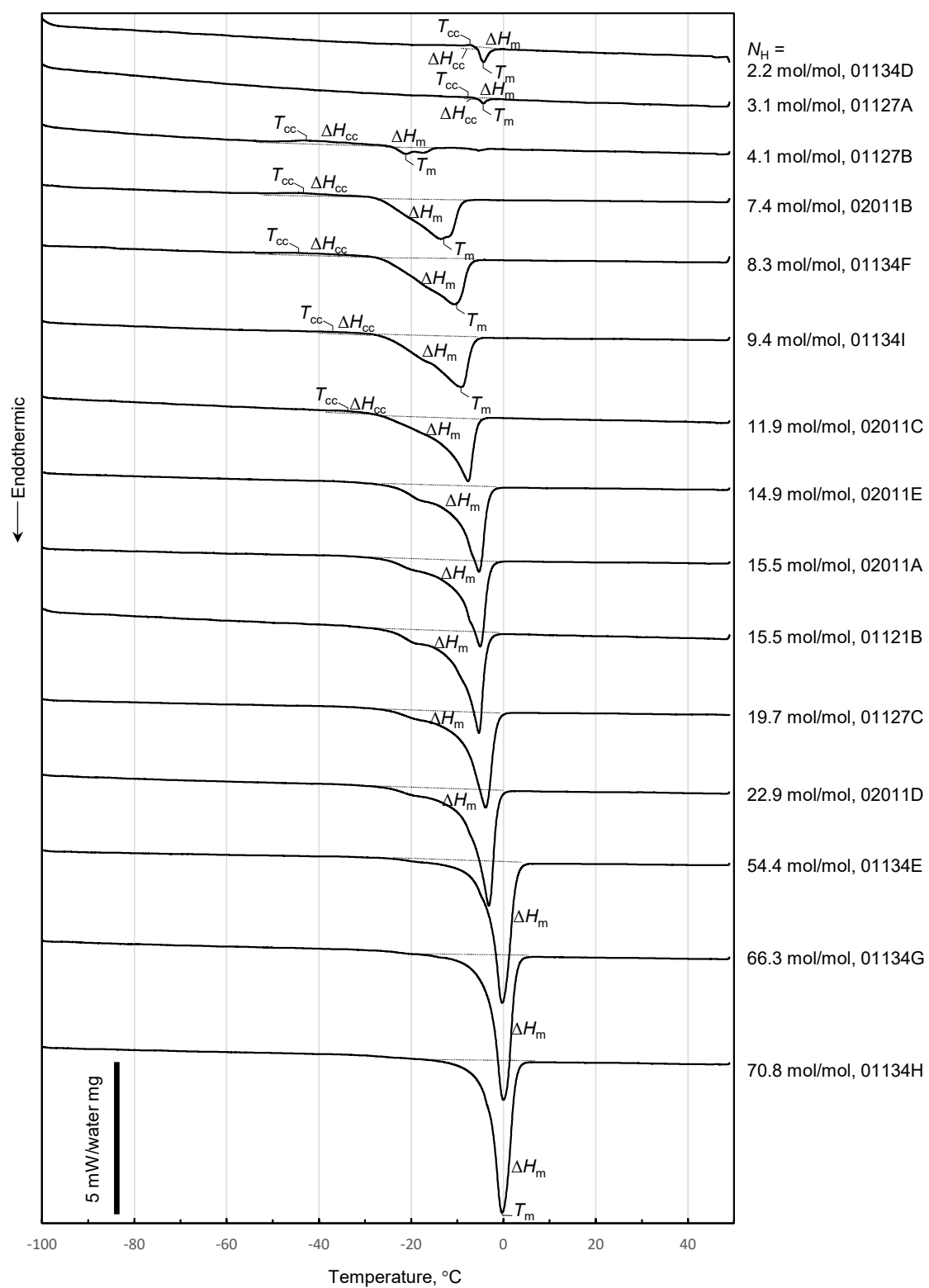


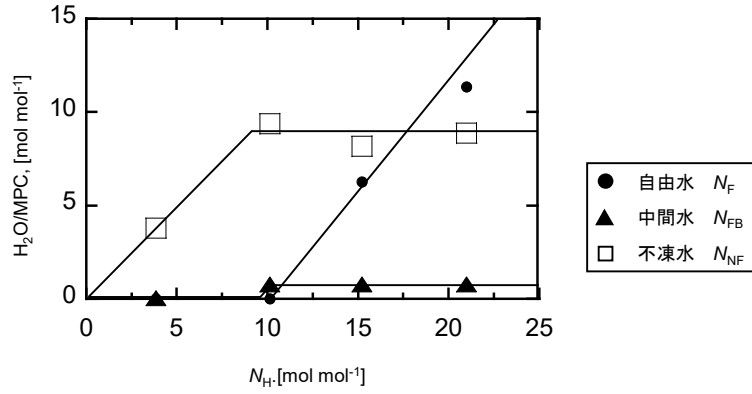
Figure 16. DSC (a) cooling curves and (b) heating curves of poly(SPMK) -water systems.

(b)

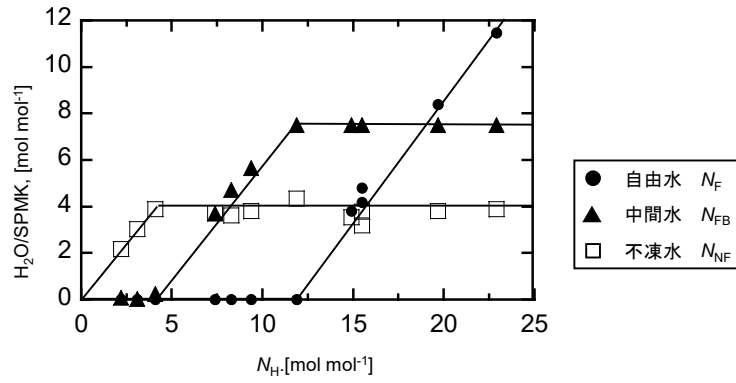


Continuation of Figure 14.

(a) Poly(MPC)



(b) poly(SPMK) 拡大図



(c) Poly(SPMK) 全体図

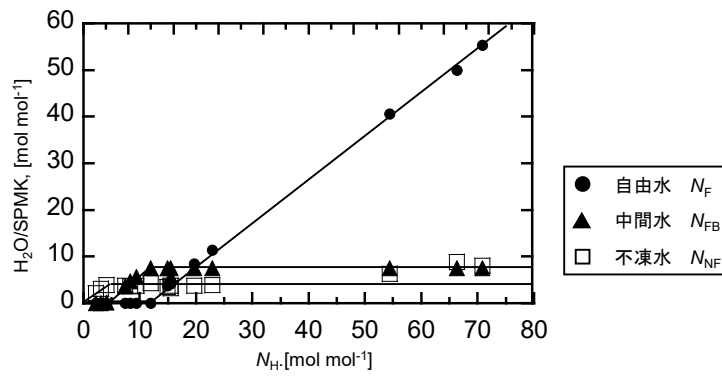


Figure 17. Hydration water amounts of (a) poly(MPC)-water systems and (b) and (C) poly(SPMK)-water systems ((b) Magnified (C) whole NH). The N_H is the total water amount [mol] pre the monomer unit [mol]. The W_H is the total water content weight [g] pre the polymer weight [g]. The non-freezing water N_{NF} is represented by circle, the freezing bound water N_{FB} is triangle, and the free water N_F is square. The cooling and heating rate were $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

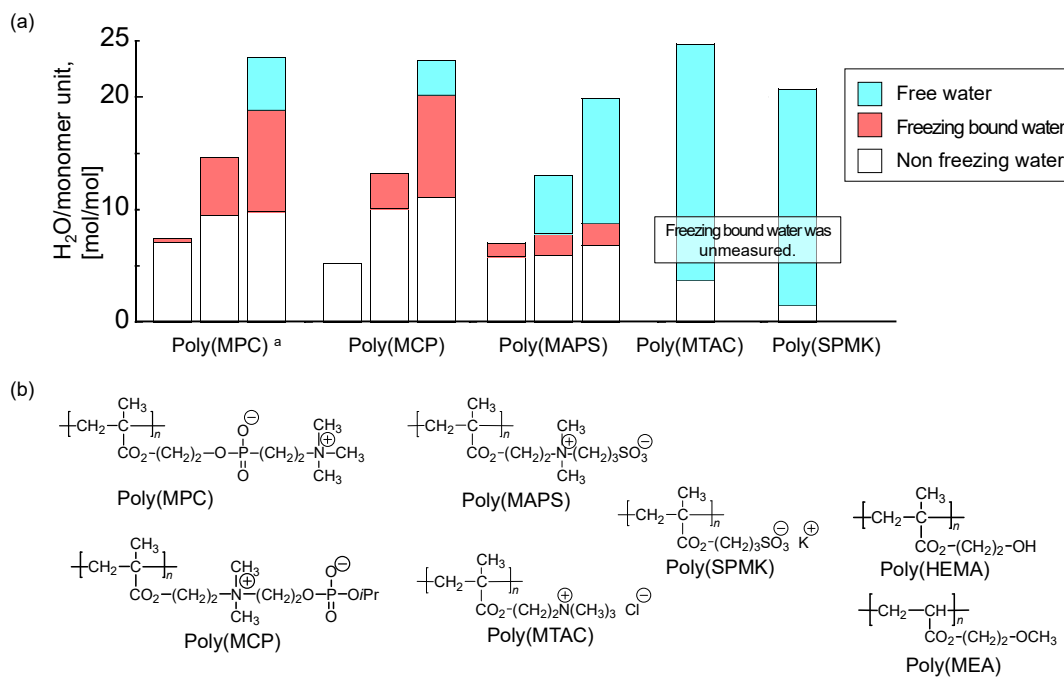


Figure 18. (a) Amount of hydration water of ion-containing polymers measured by DSC. (b) Chemical structures of the ion-containing polymers.

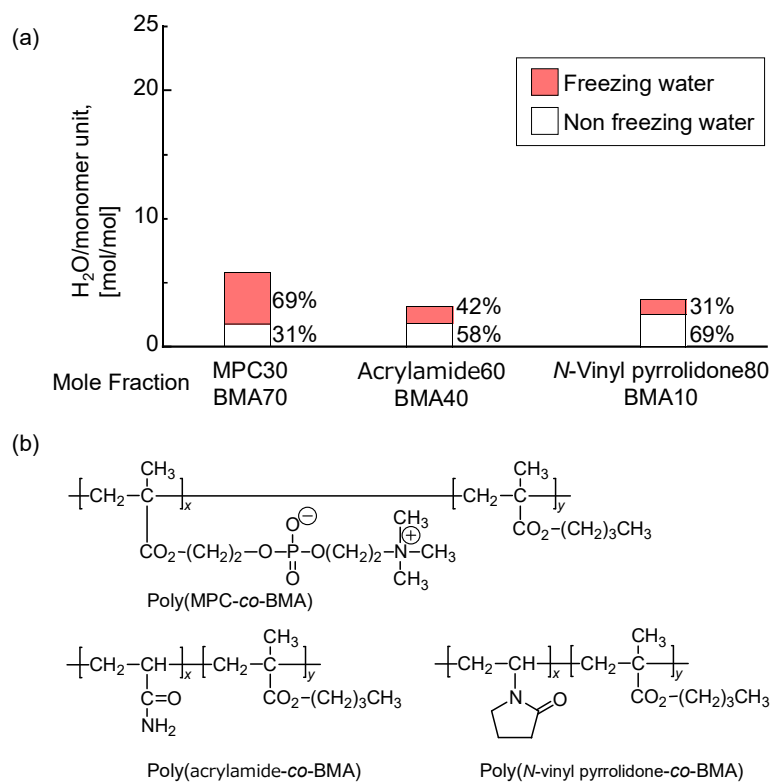


Figure 19. (a) Amount of hydration water of the hydrophilic-hydrophobic copolymers measured by DSC. (b) Chemical structures of the hydrophilic-hydrophobic copolymers. (Ishihara, K.; Nomura, H.; Mihara, T.; Kurita, K.; Iwasaki, Y.; Nakabayashi, N. *J. Biomed. Mater. Res.* **1998**, *39*, 323–330.)

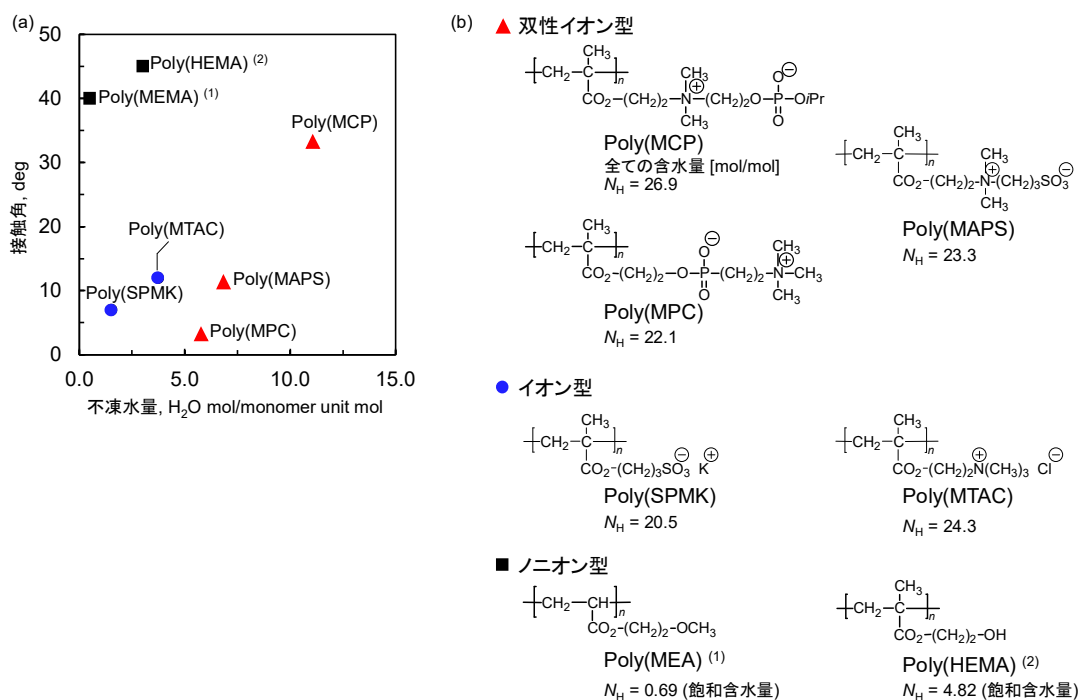


Figure 20. (a) Relativity between non-freezing water amount and contact angle of ionic polymer brush and (b) their chemical structures.

The amounts of non-freezing water were cited from (1) Tanaka, M.; Motomura, T. et al. *Polym. Int.* **2000**, and (2) Tanaka, M.; Mochizuki, A. et al. *Biomacromolecules* **2002**.

第 6 章

総括

本研究では、イオン性ポリマーブラシ/疎水性単分子膜ラインパターン表面を調製することで、ポリマーブラシ表面における先行薄膜を可視化し、その動的な挙動を解析した。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、このとき液体は接触線の外周部にも広がっており、肉眼では見えないほどの極めて薄い液膜を形成している。この液膜は先行薄膜と呼ばれている。濡れの機構が解明されていない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、液体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た点に本研究の意義がある。

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は接着や潤滑、防汚、生体適合性など様々な工学応用の根幹であり、先行薄膜による濡れという現象の理解の重要性、および研究の意義について述べた。

第 2 章では、先行薄膜を可視化するために必要となるイオン性ポリマーブラシ/疎水性単分子膜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、フォトリソグラフィ法、および表面開始原子移動ラジカル重合を用いて、イオン性ポリマーブラシと疎水性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。原子間力顕微鏡(AFM)によりブラシの膜厚を測定し、X 線光電子分光法(XPS)によりイオン性ポリマーの poly(3-sulfopropyl methacrylate potassium salt) (poly(SPMK))ブラシ、およびフッ化アルキル分子の perfluorohexylethyltrimethoxysilane (FAS)単分子膜の表面固定化を確認した。また、この表面に水滴を静置し、ラインパターンを横切る方向(垂直方向)、およびラインパターンに沿った方向(平行方向)それぞれから対水接触角を測定すると、垂直方向の接触角がより大きくなった。このように濡れの異方性が発現していることが確かめられた。これは、ラインパターンに垂直方向に水滴が移動するときに大きなエネルギー障壁を乗り越える必要があり、垂直方向に濡れにくくなるためである。さらに、ポリマーブラシが形成する数十ナノメートル(nm)の凸構造により水滴のピン止め効果も生じていることも理由に挙げて巨視的な濡れの考察を行った。これらの結果から設計通りにラインパターンが構築されたことが確かめられた。

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。超親水性 poly(SPMK)ブラシと疎水性 FAS 単分子膜から構成されるマイクロメートルオーダーのラインパターン表面において、ブラシ部分のみをメチレンブルーを用いて青色に染色した。ここに、

アシッドレッド1水溶液を静置すると、巨視的な接触線より外側のブラシ表面が青色から無色になる様子が光学顕微鏡により明瞭に観察された。これは水(色素水溶液)がブラシ領域に沿って拡散することで2種類の色素が混合し、酸化還元反応により消色するために先行薄膜が無色になった領域として可視化されていることを示している。これまでに親水性ポリマーブラシ表面では、接触線の前進と先行薄膜の伸展が併走するために先行薄膜の観察は難しいという課題があった。しかし、本研究では親水性と疎水性の領域をラインパターン化し、接触線の移動を制限したことで先行薄膜の可視化を達成した。

水の先行薄膜は、液滴を静置した時刻 $t=0$ s から、巨視的な接触線が前進し、同時に水の薄膜も接触線から外側へ発展した。このときの伸長は比較的速く、伸長距離は時間の1.4乗に比例した。この大きな伸長速度を示す発展を1段階目とした。一方、着滴から340 sが経過すると、伸長の速度は低下し、時間の0.6乗に比例するようになった。このとき液滴の拡張はすでに停止しているが、水の薄膜は引き続き伸長した。このように先行薄膜の発展は2段階の行程を経ることが明らかとなった。これは、de Gennes らが提唱する断熱的過程と拡散的過程に相当すると考えられ、ポリマーブラシ表面でもこの挙動が共通していることが示唆された。一方、本結果で特徴的であるのは、理論モデルでは時間の0.5乗に比例するとされてきた2段階目の伸長速度が、ポリマーブラシ表面ではライン幅および液滴体積に寄らず時間の0.6乗に比例した点であった。スルホン酸を結合した poly(SPMK)ブラシだけでなく、4級アンモニウム基を有する poly(MTAC)ブラシや双性イオン型ポリマーである poly(MCP)および poly(MPC)ブラシのラインパターン化表面においても先行薄膜の伸展距離は時間の0.6乗に比例した。つまり、ポリマーブラシの化学構造に依存せず、一定の値を示すことが明らかとなった。ただし、1段階目の断熱的過程では poly(MCP)表面が poly(SPMK)よりも数倍速く濡れが進行することが観測された。この理由はポリマーの水和状態が異なることにあるのではないかと仮説を立て、後の第5章で検討した。

第4章では、イオン液体を試料液体とし、その先行薄膜の伸長挙動を第3章で観察された水の先行薄膜と比較することで、伸長の挙動の普遍性が議論されている。また、液体の粘度と相互作用の強さが異なると、先行薄膜の速度に差異が生じることを検討した。特に、イオン液体であるEMI-TFSIの伸長は緩やかな速度で進行するため、伸展挙動が詳細に解析された。この挙動は水と共通であった。EMI-TFSIの先行薄膜も2段階に分かれて伸展することが明らかになった。その1段階目の伸展挙動は関数 $X = (2.9 \times 10^{-4}) t^{0.81}$ で表された。乗数、係数ともに水の場合より小さく、EMI-TFSIの先行薄膜は水よりも小さな速度で発展することが示された。2段階目はさらに乗数が小さくなり、 $X = 2.1 t^{0.21}$ で表された(Table 1)。このように係数が小さくなったのは、1段階目の係数は粘度の逆数に比例し、2段階目の係数は粘度の逆数の0.5乗に比例するためである。係数には粘度以外にも、液体の拡張係数や先行薄膜の膜厚が積算されるが、粘度に大きく依存したと考えられる。一方、2段階目の乗数は水では0.66、EMI-TFSIでは0.21であった。de

Genesの理論モデルにおいて時間依存性を示す乗数は粘度に左右されないことが示されており、本研究で観測されたイオン液体の0.21乗を説明するには新たな理論が必要となった。

そこで、本研究では濡れ現象とエネルギー散逸との関係を考察した。液滴がポリマーブラシ表面にて濡れ広がるとき、固体表面が液体に置き換わ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、液体がポリマーブラシ層に浸入して溶媒和し、膨潤することでもエネルギー変化は発生する。もともと液滴が持つポテンシャルエネルギー ΔU (系全体のエネルギー)が、濡れ広がる過程においてエネルギー散逸により消費され伸長速度が低減したと考えられる。一般に、ポリマーが良溶媒と溶媒和すれば分子間相互作用により安定化されエンタルピー利得 ΔH が生じる。一方、ブラシ層に溶媒が浸透すると局所的に高分子濃厚溶液状態となり高い浸透圧が発生するため、ブラシ鎖は基板から垂直方向に伸長する。そのため分子鎖コンホメーションに制約が生じ、弾性エントロピーの損失 ΔS が生じる。Gibbsの自由エネルギーの関係 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ から ΔH と ΔS の両者のバランスによってポリマーブラシの膨潤膜厚は決定されるが、この ΔG とグラフト密度 σ との積が濡れ広がり過程における散逸するエネルギーの一部となる。密度汎関数理論に基づく構造最適化計算では水よりもイオン液体の方がSPMK分子は安定化され、大きな ΔH 変化をもたらすことが示唆された。これはカチオンであるEMIとポリマーブラシのスルホン酸アニオンとの間には、イオン-イオン相互作用により強い相互作用が生じ、より大きな溶媒和安定化効果が生じるからである。一方、水分子とスルホン酸アニオンとの間には、双極子-イオン相互作用が生じるが、これは、イオン-イオン相互作用より弱い力である。従って、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てしまうために液滴が濡れ広がる乗数が0.22まで低下していると推測される。同様に、水の濡れにおいては水和エンタルピー変化が先行薄膜の伸展に大きな影響を与えていると考えられる。水和エンタルピー変化量を求めるには、モノマー単位あたり何分子の水和水が結合しているのかを求める必要がある。そこで、次の第5章ではポリマーの水和水量の定量を試みることにした。

第5章では、示差走査熱量計(DSC)測定によるイオン性高分子の水和水の定量を試みている。ポリマーに様々な割合で水を含ませた含水試料を調製し、DSCの降温および昇温過程における結晶形成または融解エンタルピー変化から、不凍水、中間水、自由水それぞれの量を定量した。ここで、不凍水とは高分子鎖と強く相互作用し $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下でも凍結しない水分子であり、中間水とは不凍水と水素結合し、 $-60\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近で低温結晶形成する水分子のことである。両者をあわせて結合水という。DSC測定からホスホベタイン型ポリマーであるpoly(MPC)やpoly(MCP)、スルホベタイン型ポリマーであるpoly(MAPS)はモノマー単位あたりに結合している不凍水が10~12分子存在し、中間水も7~8分子あることが明らかとなった。これに対し、poly(SPMK)は不凍水が4分子程度で、中間水は存在しなかった。従って、双性イオン型ポリマーは水和により安定化し、poly(SPMK)よりも大きなエンタルピー変化を生じていると考えられ

る。一方、poly(MPC)や poly(MCP)は乾燥状態から水中平衡膨潤状態へ移行すると、平均して 3 倍強の膜厚変化が生じる。これに対して poly(SPMK)の膜厚変化は 2 倍程度である。このことから poly(MPC)や poly(MCP)は水和により大きな形態変化が生じ、エントロピー損失も大きいと考えられる。従って、poly(MPC)は水和による ΔH 利得とブラシ鎖伸長による 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(MPC)や poly(MCP) ブラシ表面にて水の濡れが生じるとき、エネルギー散逸による ΔU の変化は少なく、水の先行薄膜は速やかに前進したと考えられる。一方、結合水の少ない poly(SPMK)は水和による ΔH 利得は小さいが、ブラシ鎖の膨潤による ΔS 損失が大きいため ΔG の変化量は大きい。そのため、poly(SPMK)ブラシ表面での水の濡れは大きなエネルギー散逸を伴い、 ΔU が消費されていくために先行薄膜の伸展速度が poly(MPC)よりも遅く観測されたと考えられる。

本章では、本研究を総括した。

付録 1

キプリス幼生付着器と基板表面間の凝着力測定

A1.1 はじめに

フジツボはエボシガイやカメノテとともに節足動物の仲間で、甲殻綱・蔓脚亜綱・完胸目というグループに属する¹⁾。フジツボは雄雌同体であり、近接する固体と交尾を行い他家受精をはたす。受精卵は体内で発生が進み、ノープリウス幼生として体外に孵出される。遊泳型のノープリウス幼生は6回の脱皮を経て付着期のキプリス幼生となり、付着場所を探す。キプリス幼生は適当な基板上で付着、変態して稚フジツボとなる²⁾ (Figure 1-1)。フジツボは付着汚染生物として知られ、船舶、魚網、発電所冷却水路系など様々な海洋構造物に付着、固化することで深刻な問題を引き起こす³⁾。フジツボ付着被害の例として、船底への付着は表面の粗さの増加による、燃料消費量の増加および船舶の操縦性の喪失、また船舶輸送を通じて外来生物が移入する可能性がある⁴⁾。成体のフジツボをはがすことは技術的に困難であり、多額の費用と時間を要する。そのためフジツボ変態前のキプリス幼生の付着を防ぐ物質や表面構造の探索が主な研究の対象となってきた。

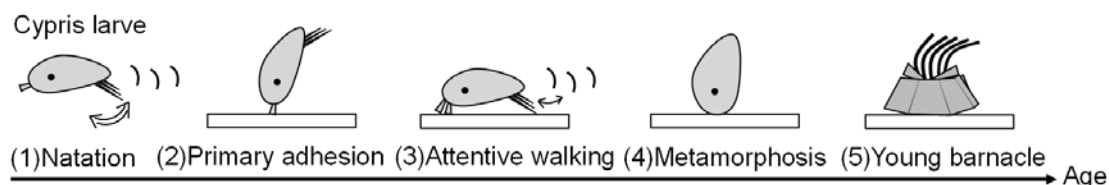


Figure 1. Behavior and growth process of the cypris larva

日本の発電所の多くは海に面して建設され、冷却水として海水を使用しており、冷却水路系に、フジツボ類や二枚貝類など様々な種類の付着生物が大量に付着することによって、取水量低下、冷却効率低下、復水器管閉塞・腐食などの様々な被害が生じている。海洋汚染生物の付着防止は、これまで防汚塗料としてトリブチルスズ (TBT) に代表される有機スズ化合物が主に用いられていた⁵⁾。しかし、塗膜から溶出する有機スズイオンが原因で、巻き貝類に生殖異常が発生するなどの環境汚染問題が指摘されるようになった。そのため、日本では 1997 年より有機スズ系船底塗料の生産が中止されている⁵⁾。現在発電所で用いられている主な防汚塗料タイプは亜酸化銅系とシリコーン樹脂系の 2 種類である³⁾。銅を含む塗料は銅を水中に浸出させるため、これらの殺生物剤は海洋環境に有害であり、適用は大きく制限される。非毒性のシリコーン樹脂系の防汚塗料は撥水性があり、優れた付着防止効果を示す一方、塗装面に付着したフジツボが成長した段階で脱落し、復水器管の閉塞、防食皮膜の損傷の原因となる。よって

環境や生態系に負荷が少なく、効果的な防除対策技術が求められている。

近年 Yang らはガラス基板表面にノニオン性、カチオン性、双性イオン性などの親水性ポリマーを高密度グラフトしたところ、その表面にはキブリス幼生が付着しにくいことを見出した^{6,7)}。特に、スルホベタイン型の双性イオンを有する poly(3-[dimethyl(2'-methacryloyloxyethyl)ammonio]propanesulfonate) (MAPS) (Figure 1) ブラシやヒドロキシ基を有する poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (HEMA) (Figure 1) ブラシへの付着量が少ないことを見出している。また、檜垣らはホスホベタイン型の双性イオンを有する poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) (MPC) ブラシも同様に付着量が抑制されることを報告している⁸⁾。このような抑制効果が発現する理由は未だ明らかにされていないが、親水性の化学構造と、基板表面に高密度にグラフトされ溶媒中で基板から垂直方向に延伸した分子鎖形態を持つポリマーブラシ構造に原因があると考えられている。

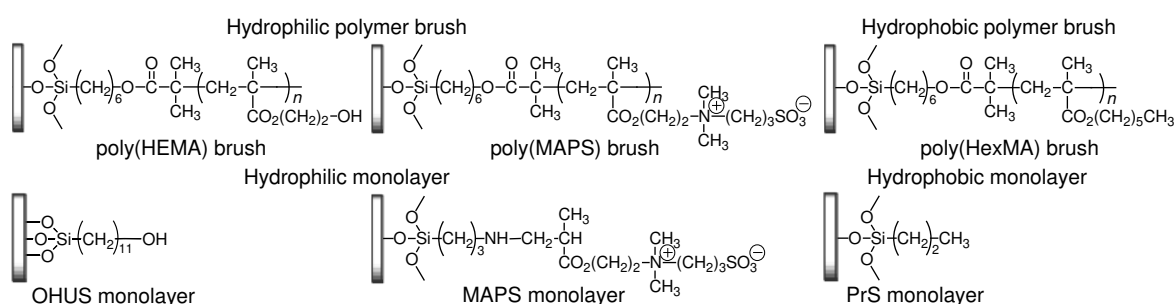


Figure 2. Chemical structure of polymer brush and monolayer

キブリス幼生は体内の中央部にセメント腺と呼ばれる接着タンパク質を合成し、放出時まで備えておく器官を有する²⁾。このセメント腺にはセメント管が接続しており、付着時にこの管を通して、付着器先端に接着タンパク質を放出することで付着する。対の付着器先端から表面に放出されるタンパク質は、基板上を「歩く」ことで沈着する。この沈着物は Coomassie Brilliant Blue(CBB)染色試薬または抗 76 kDa ポリクロナル抗体⁹⁾で染色することによってフットプリントとして検出できる。測定されたフットプリント面積は、キブリスの付着器直径と同様の大きさを示した⁹⁾。

これまでのフジツボ付着実験は試料基板を 1 年間海に沈め、基板の被覆率を比べるフィールド実験¹⁰⁾と基板を設置したコンテナにキブリスを添加しフジツボに変態した個体を顕微鏡にてカウントする方法がある。これらの方法は時間と労力がかかるため、防汚材料開発にはより短時間で簡便な方法が求められている。

キブリスの凝着力を直接測定した研究はいくつかある。最初に Crisp と Yule はキブリス幼生 (*Semibalanus balanoides*)の一時的な付着力の直接測定を報告した¹¹⁾。彼らはニクロム線に生きているキブリス幼生を接着剤で取り付け、ワイヤを精密電子天秤に接続されたサスペンション

ワイヤに垂直に引っ掛けた。マイクロメータを用いてステージ位置を制御することによって海水中に置かれた基板からキプリス幼生を引き離すのに必要な力を検出した。1979 年の 4 月から 5 月までの 6 週間の間に間隔をおいて一連の測定を行い、そして接着強度が 1×10^5 から $2 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$ に増加することを見出した。4 月中旬から 5 月上旬にかけて $2.4 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$ の範囲で最大に達し、その後 5 月末に急激に低下した。キプリス幼生の一時的付着における季節的変動を定量的に評価した。

Vancso らは、AFM を用いて親水性または疎水性に修飾したコロイドプローブカンチレバーによってフットプリントタンパク質の凝着力を調査し、キプリスセメントタンパク質の親水性表面への付着抑制効果を示した¹²⁾。親水性の表面 (7.2nN) と比較して疎水性表面はより大きな凝着力 (21nN) を示すことを明らかにした。彼らは、コロイドプローブを用いた凝着力測定ではキプリスの実際の接着を予測することができないと指摘したが、この方法はタンパク質の分子相互作用の定量的評価または比較に特に有用である。

これまでのフジツボ付着実験は試料基板を 1 年間海に沈め、基板の被覆率を比べるフィールド実験¹⁾と基板を設置したコンテナにキプリスを添加しフジツボに変態した個体を顕微鏡にてカウントする方法がある。これらの方法は時間と労力がかかるため、防汚材料開発にはより短時間で簡便な方法が求められている。しかし、キプリス幼生は体長 0.5mm 程度と小さく、探索行動中の付着量は非常に弱いことが予想される。フジツボには様々な種類が存在するが、日本においてフジツボの代表的な付着汚染生物はアカフジツボである²⁾。アカフジツボは直径 2-3 cm で、鮮やかな赤色の周殻を持ち、稀に白い個体が見られる。日本では本州北部から沖縄の外洋に面した岩礁、ブイなどに付着し、食用にされている。このアカフジツボは比較的大きい個体であるが、それでもキプリス幼生の体長 0.8mm 程であり凝着力も小さいことが想定される。

そこで、走査プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope :SPM)の一種である原子間力顕微鏡 (AFM) に着目した。AFM は普通、探針を試料表面に垂直方向に押しついたり引き上げたりする際のカンチレバーのたわみ量を検出して試料表面の凹凸を測定するが、カンチレバーのねじれを検出することで水平方向の力を測定することが可能である。さらに探針に化学修飾を施すことで様々な官能基と試料表面との相互作用を測定することも可能であるし、探針に曲率半径の大きなコロイダルシリカ微粒子を用いることで試料との接触面積を増大させ微弱な相互作用を検出しやすくすることも可能である³⁾。これまでにコロイダルプローブを用いたタンパク質および細胞表面などのフォースカーブ測定が行われている⁴⁻⁶⁾。しかしキプリス幼生のような微小な生物を生きたままカンチレバーに固定化し、探針として用いた事例はない。

キプリスの凝着力を直接測定した研究はいくつかある。最初に Crisp と Yule はキプリス幼生 (*Semibalanus balanoides*) の一時的な付着力の直接測定を報告した⁷⁾。彼らはニクロム線に生きているキプリス幼生を接着剤で取り付け、ワイヤをカーンエレクトロンバランスに接続された

サスペンションワイヤに垂直に引っ掛けた。マイクロメータを用いてステージ位置を制御することによって海水中に置かれた基板からキプリス幼生を引き離すのに必要な力を検出した。1979 年の 4 月から 5 月までの 6 週間の間に間隔をおいて一連の測定を行い、そして接着強度が 1×10^5 から $2 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$ に増加することを見出した。4 月中旬から 5 月上旬にかけて $2.4 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$ の範囲で最大に達し、その後 5 月末に急激に低下した。キプリス幼生の一時的付着における季節的変動を定量的に評価した。

走査プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope :SPM)を用いてキプリス幼生の凝着力を直接・定量的に評価する方法を検討した¹³⁾。アカフジツボキプリス幼生を用いた測定では、疎水性単分子膜表面に対する凝着力はキプリスの日齢とともに増加し、変態後 15 日から 20 日で最大 $30 \mu\text{N}$ 程度を検出した。これは Crisp らによるキプリス幼生の付着力を測定した値¹¹⁾と同オーダーの値を示した。一方、親水性ポリマーブラシの PHEMA ブラシ表面に対する凝着力は一定して小さな値を示した。同様に、親水性ポリマーブラシの PMAPS ブラシ表面も一定して小さな凝着力を示した。Yang らによるキプリス幼生の付着試験と同様の結果を得られたことで親水性ポリマーブラシの付着防汚効果が改めて確認された。しかし、これらの親水性ポリマーブラシによる防汚効果の機構は解明されておらず、ブラシ構造による効果とは証明できていない。この防汚効果がポリマーブラシ側鎖の官能基によるものか、または基板表面に高密度にグラフトされたブラシ状の高分子鎖によるものか検証するため、poly(MAPS)ブラシと poly(HEMA)ブラシと同様の官能基をもつ単分子膜の調製、凝着力測定を行う必要がある。単分子膜の構造を Figure 2 に示す。

以上のような背景から本研究では、アカフジツボキプリスを用いてファルコンチューブにキプリスを取り分け環境による影響を検討する付着実験を試みる。またタテジマフジツボも同様に付着試験を行う。次に、測定に用いる試料基板の調製を行う。疎水性プロピルシラン単分子膜基板、疎水性ポリマーブラシの poly(HexMA)ブラシ、親水性単分子膜基板の MAPS 単分子膜、親水性ポリマーブラシの poly(HEMA)と poly(MAPS)ブラシの調製を試みる。更に、走査プローブ顕微鏡を用いてアカフジツボキプリス幼生付着器と親水性ポリマーブラシ表面間の付着力を試み、ポリマーブラシによるキプリス幼生の付着抑制効果を検証する。

A1.2 キプリス幼生付着器と基板表面間の凝着力測定

本研究室ではこれまでに走査プローブ顕微鏡を用いてキプリス幼生の凝着力を直接・定量的に評価する方法を検討してきた⁹⁾。アカフジツボキプリス幼生を用いて 2 日から 3 日置きに 22 日間凝着力測定を行ったところ、親水性ポリマーpoly(HEMA)に対して一定して $2 \mu\text{N}$ 以下の小さな凝着力のみ検出された。Yang らによるキプリス幼生の付着試験と同様の結果を得られたことで親水性ポリマーブラシの付着防汚効果が改めて確認された。しかし、これまでの測定で

は飼育条件による影響を考慮できていない。

そこで本研究は走査プローブ顕微鏡を用いた生体キプリス幼生の直接付着力評価の検討と飼育環境による影響を調査した。

使用試薬と器具

・イオン交換水

メルク株式会社の超純水製造装置(Direct-Q UV)から採取したものを使用した。

・エポキシ樹脂系接着剤

市販品(ボンド エポクリヤー、コニシ株式会社、主剤:エポキシ樹脂、硬化剤: ポリチオール)の主剤と硬化剤を混ぜて使用した。

・化学反応形接着剤 (変成シリコーン樹脂系)

市販品(セメダイン スーパーX HYPER ワイド、セメダイン株式会社、特殊変成シリコーンポリマー60%、合成樹脂 40%)をそのまま使用した。

・天然海水 (塩濃度 35 – 39‰)

電力中央研究所(我孫子)からいただき、そのまま使用したものと、純水で塩濃度 22‰に希釈したものを使用した。

・アカフジツボキプリス幼生

電力中央研究所 (我孫子) で研究用に飼育されているアカフジツボより発生したキプリス幼生(約 400 個体)を変態直後に海水中低温輸送していただき、50 mL ファルコンチューブに塩濃度 22‰のろ過海水を約 40 mL 加え、比較的活動的な個体を 20 匹取り分け、クールインキュベーター(設定温度 21℃)内の遮光条件で保管した。その中から、測定には比較的活動的な個体を使用した。

・タテジマフジツボキプリス幼生

電力中央研究所 (我孫子) で研究用に飼育されているタテジマフジツボより発生したキプリス幼生(約 200 個体)を変態直後に海水中低温輸送していただき、50 mL ファルコンチューブに塩濃度 35‰のろ過海水を約 40 mL 加え、比較的活動的な個体を 50 匹取り分け、クールインキュベーター(設定温度 5℃)内の遮光条件で保管した。その中から、測定には比較的活動的な個体を使用した。

・スライドガラス

市販品(松浪硝子、S111)、寸法 26×76 mm²、厚さ 0.8~1.0 mm、無色透明、硼珪酸ガラス製、白フチ磨を使用した。

・アセトン

市販品 (関東化学 >99.0%) をそのまま使用した。

- ・メタノール(MeOH)

市販品（関東化学 鹿一級 99.5%）をそのまま使用した。

- ・原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)

NanoWizard 3 Ultra (JPK Instruments)を使用し、Contact モードで凝着力を測定した。カンチレバーに Arrow TL-1(NanoWorld、長さ 500 μm 、幅 100 μm 、厚さ 1 μm 、バネ定数 0.03 N $\cdot\text{m}^{-1}$)を使用した。

- ・インキュベーター

クールインキュベーターICI-100 (アズワン)を温度設定 21 $^{\circ}\text{C}$ でキプリス幼生の保管に使用した。

キプリス幼生のプローブへの固定化

以下の方法でアカフジツボのキプリス幼生をチップレスカンチレバー先端に固定した (Figure 3)。初めに、測定に用いる基板をエポキシ樹脂系接着剤または化学反応形接着剤でスライドガラスに固定した。次に、接着剤を別のスライドガラスの表面に薄く広げ、倒立型顕微鏡で位置を確認しながらステージまたは AFM ヘッドを駆動ネジで移動させ、接着剤の接触線の内側 200 μm の位置でスライドガラス面までカンチレバーの先端をアプローチした。カンチレバーを接触線外側に移動した後、400 μm 上昇させることで、接着剤をカンチレバーの先端に付着させた。ファルコンチューブ内で保管していたキプリス幼生 1 個体をピペットで採取し、先の基板を張り付けたスライドガラス上に乗せた。キプリス幼生がわずかに濡れる程度まで、海水をキムワイプで吸い取った。このときにキプリス幼生の向を体軸がカンチレバーに垂直になるように調整した。この状態のキプリス幼生にカンチレバーをアプローチし、キプリス幼生側面の甲皮に接触後さらに 100 μm – 120 μm 降下させることで圧着した。ここに塩濃度 22 ‰海水 100 μL と純水 30 μL – 50 μL を注水し、キプリス幼生を希釈海水中で 20 min – 30 min 静置し、接着剤を硬化させた。この間、AFM のレーザーをオフに、また顕微鏡の照明の光度を下げた。接着剤の硬化後、カンチレバー周辺の塩分濃度 22 ‰海水をピペットで吸い出し、海水を取り除いた。カンチレバーを 600 μm – 1000 μm 上昇させ後、始めに固定したカバーガラス基板側面の近傍に移動した。ここにろ過海水(無希釈、塩濃度 35-39 ‰) 100 μL を注水した。場合により顕微鏡のライトを調節し光を当てた。これにより、キプリス幼生の探索行動が始まった。

キプリス幼生付着器とブラシ界面との凝着力の測定では、キプリス幼生を観察・録画しながら、real-time scan 機能(記録頻度 5 points $\cdot\text{s}^{-1}$)を用いて lateral deflection (V)を記録することで行った。キプリス幼生の付着器がブラシ界面に接触し、離れる瞬間、カンチレバーにねじれが生じた。これを負の方向の lateral deflection として検出し、この値の絶対値にねじれバネ定数と感度を乗算することで、凝着力(N)を算出した。キプリス幼生がブラシ界面に接着した場合は、ブ

ラシ界面からカンチレバーを遠ざけることで剥離した瞬間のねじれ量から凝着力を求めた (Figure 4)。測定の際、大きな lateral deflection を検出できるように、予めレーザーの照準をダイオードの中心から正の方向に 11 V – 100 V シフトさせた。測定後に time-lateral deflection チャートと動画を参照し、凝着力を読み取った。測定は 2 日おきに行った (Figure 5)。

親水性ポリマーブラシによる付着防止効果

アカフジツボキプリス幼生 (AK3) と親水性ポリマーブラシ poly(MAPS) ブラシ (接触角: 17°, 膜厚: 90 nm, Figure 6)、poly(HEMA) ブラシ (Figure 7) との間の付着力評価を変態後 22 日まで行った。測定した付着力の平均値とキプリスの日齢の関係を Figure 9–10 のプロットに示した。○は疎水性表面に対する付着力を示しており、日齢と共に増大し変態後 17 日目で最大約 30 μN 程度を示した。●は親水性ポリマーブラシの poly(MAPS) ブラシ表面に対する付着力を示しており、一定して小さな値を示した。Yang らによるキプリス幼生の付着試験と同様の結果を得られたことで親水性ポリマーブラシの付着防汚効果が改めて確認された。しかし、これらの親水性ポリマーブラシによる防汚効果の機構は解明されておらず、ブラシ構造による効果とは証明できていない。この防汚効果がポリマーブラシ側鎖の官能基によるものか、または基板表面に高密度にグラフトされたブラシ状の高分子鎖によるものか検証するため、親水性ポリマーブラシと同様の官能基をもつ MAPS 単分子膜との調製を行い、キプリス幼生付着器間の凝着力測定を試みた。

親水性単分子膜による付着防止効果

アカフジツボキプリス幼生 (AK4) と親水性単分子膜 MAPS 間の付着力評価を変態後 22 日まで行った (Figure 8)。測定した付着力の平均値とキプリスの日齢の関係を Figure 4-5 のプロットに示した。○は疎水性単分子膜表面に対する付着力を示しており、変態後 14-16 日目で約 20 μN 程度を示した。●は親水性 MAPS 単分子膜表面に対する付着力を示しており、疎水性単分子膜とはほぼ同様の付着力を示した。スルホベタイン有する MAPS 単分子膜の付着防汚効果が確認できなかった。Poly(MAPS) ブラシの防汚効果は高密度親水性ポリマーブラシが水中で膨潤し、ブラシが浸透圧を及ぼし、キプリス幼生が放出する接着タンパク質がブラシ内部に入り込めず、付着しにくくなったことで得られていると考えられる。

A1.3 結論

キプリス幼生を AFM プローブに固定し、ポリマーブラシとの凝着力を測定した。双性イオン性高分子は、キプリス幼生の一時付着を妨げることが明らかになった。これは、双性イオン高分子が特殊な水和状態にあるからであると考えられる。また、スルホベタイン有する MAPS 単分子膜との比較から、poly(MAPS)ブラシの防汚効果は高密度親水性ポリマーブラシが水中で膨潤し、生じた浸透圧も関わっていることが明らかになった。

参考文献

- (1) 佐竹久男, 『海洋生物の付着機構』, 興英文化社, **1991**.
- (2) K. Matsumura, *Journal of the JIME* **2007**, 42 (2), 59
- (3) I. Sakaguchi, *Sessile organisms* **2003**, 20 (1), 15- 19.
- (4) M. Lejars, A. Margaillan, C. Bressy, *Chem Rev.* **2012**, 112, 4347–4390.
- (5) T. Senda, *Sessile Organisms* **2008**, 25 (1), 47
- (6) W.J. Yang, K.G. Neoh, E.T. Kang, S.S.C. Lee, S.L.M. Teo, D. Rittschof, *Biofouling* **2012**, 28, 895-912.
- (7) W. J. Yang, K. Neoh, E. Kang, S. L. Teo, D. Rittschof, *Prog. Polym. Sci* **2014**, 39, 1017- 1042.
- (8) Y. Higaki, J. Nishida, A. Takenaka, R. Yoshimatsu, M. Kobayashi, A. Takahara, *Polym. J.* **2015**, 47, 811.
- (9) C. Dreanno, R. R. Kirby, A. S. Clare, *Biol Lett.* **2006**, 2, 423–5.
- (10) Berntsson, K. M.; Jonsson, P. R.; Lejhall, M.; Gatenholm, P. J. *Exp. Mar. Bio. Ecol.* 2000, 251, 59–83.
- (11) A. B. Yule, D. J. Crisp, *J. Mar. Ass. U.K.* **1983**, 63, 261
- (12) S. Guo, S. R. Puniredd, D. Jańczewski, S. S. C. Lee, S. L. M. Teo, T. He, X. Zhu, G. J. Vancso, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6 (16), 13667–13676
- (13) S. Shiimoto, Y. Yamaguchi, K. Yamaguchi, Y. Nogata, M. Kobayashi, *Polym. J.* **2019**, 51, 51.
- (14) T. Yasuda, *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries* **1970**, 36(10), 1007.

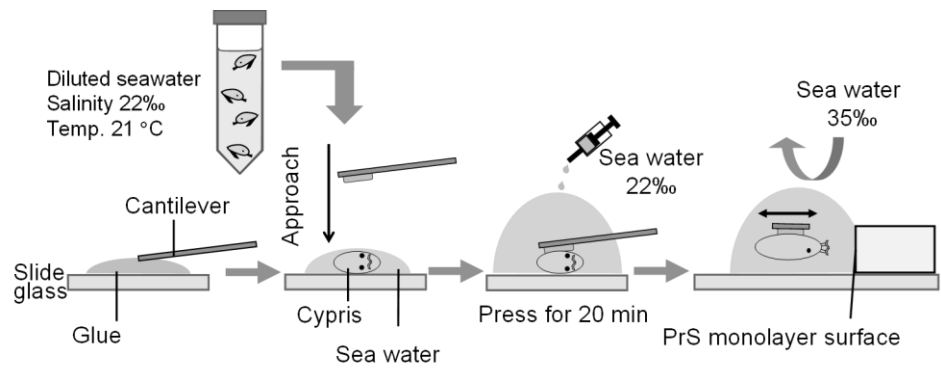


Figure 3. Immobilization of live cypris on cantilever.

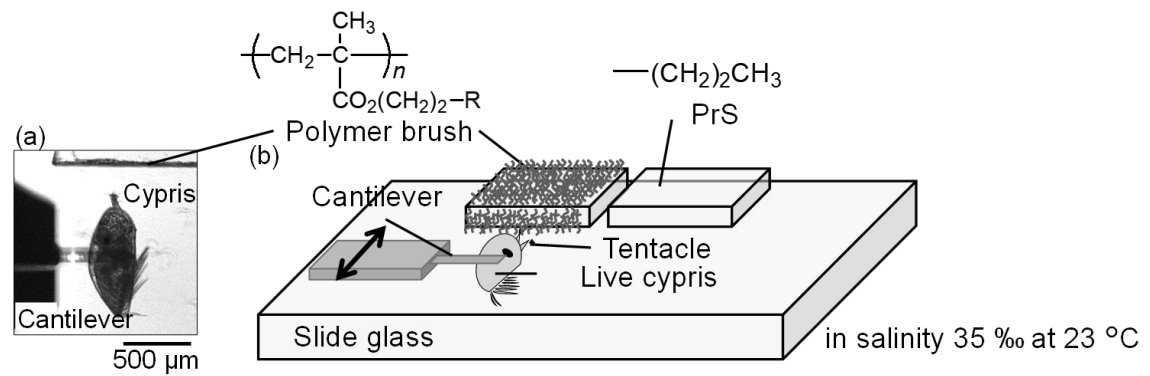


Figure 4. (a) Microscopic photograph of live cypris-immobilized AFM cantilever and (b) Schematic images of adhesion measurement.

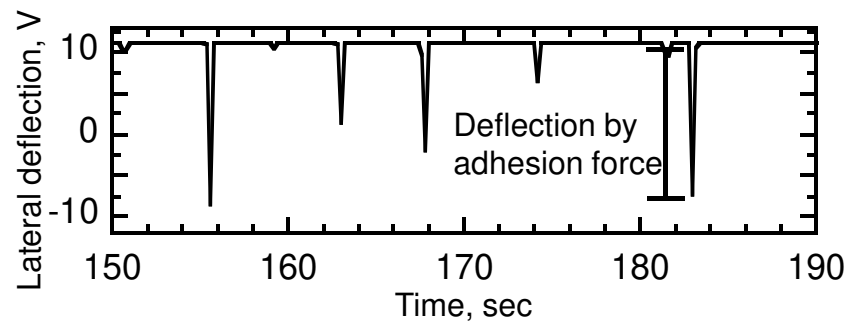


Figure 5. Typical time course lateral deflection profiles.

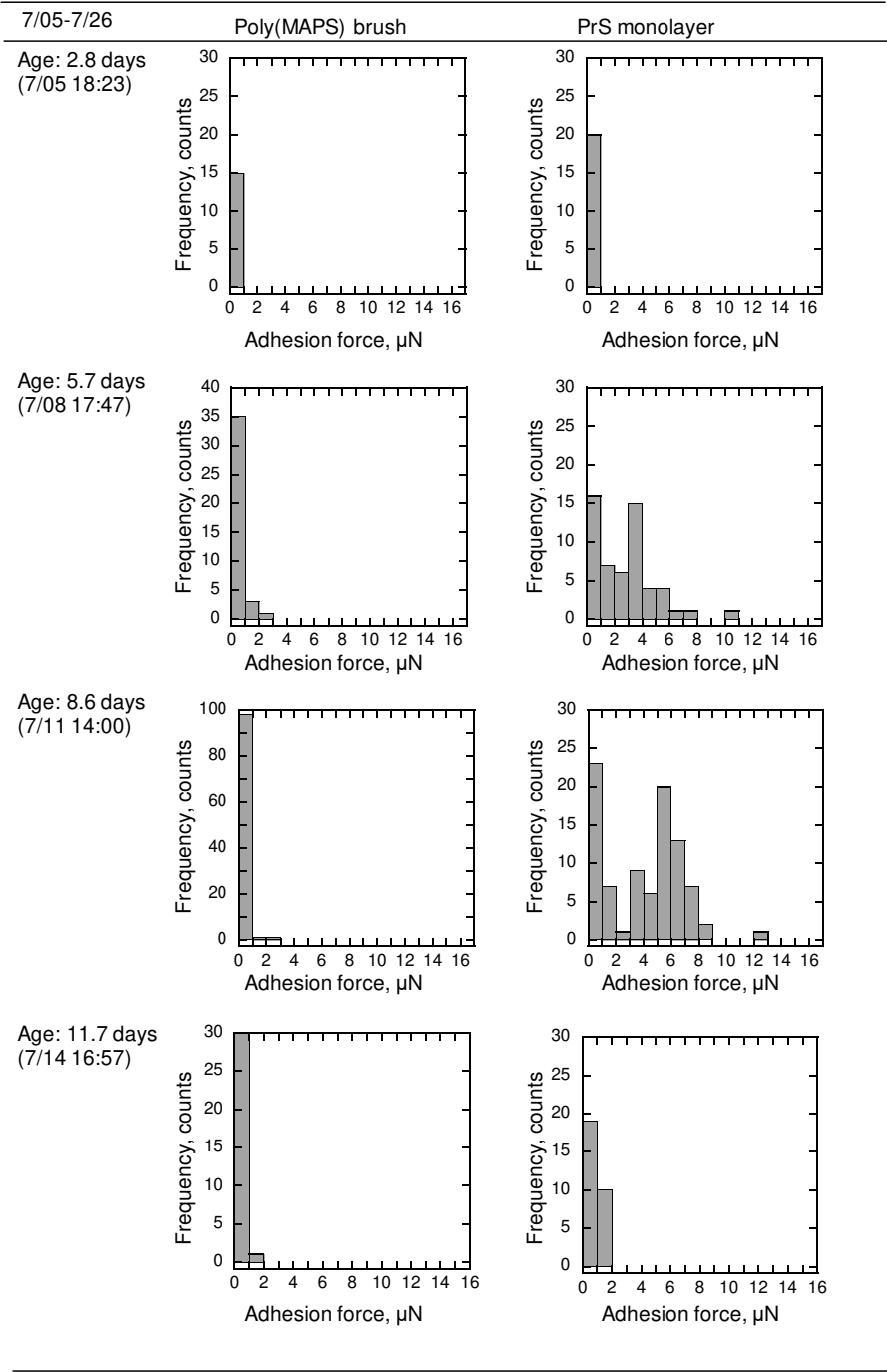


Figure 6. Histograms of adhesion force F between tentacles of cypris and poly(MAPS) brush surface or PrS monolayer surface in seawater (salinity 35‰) at 23°C.

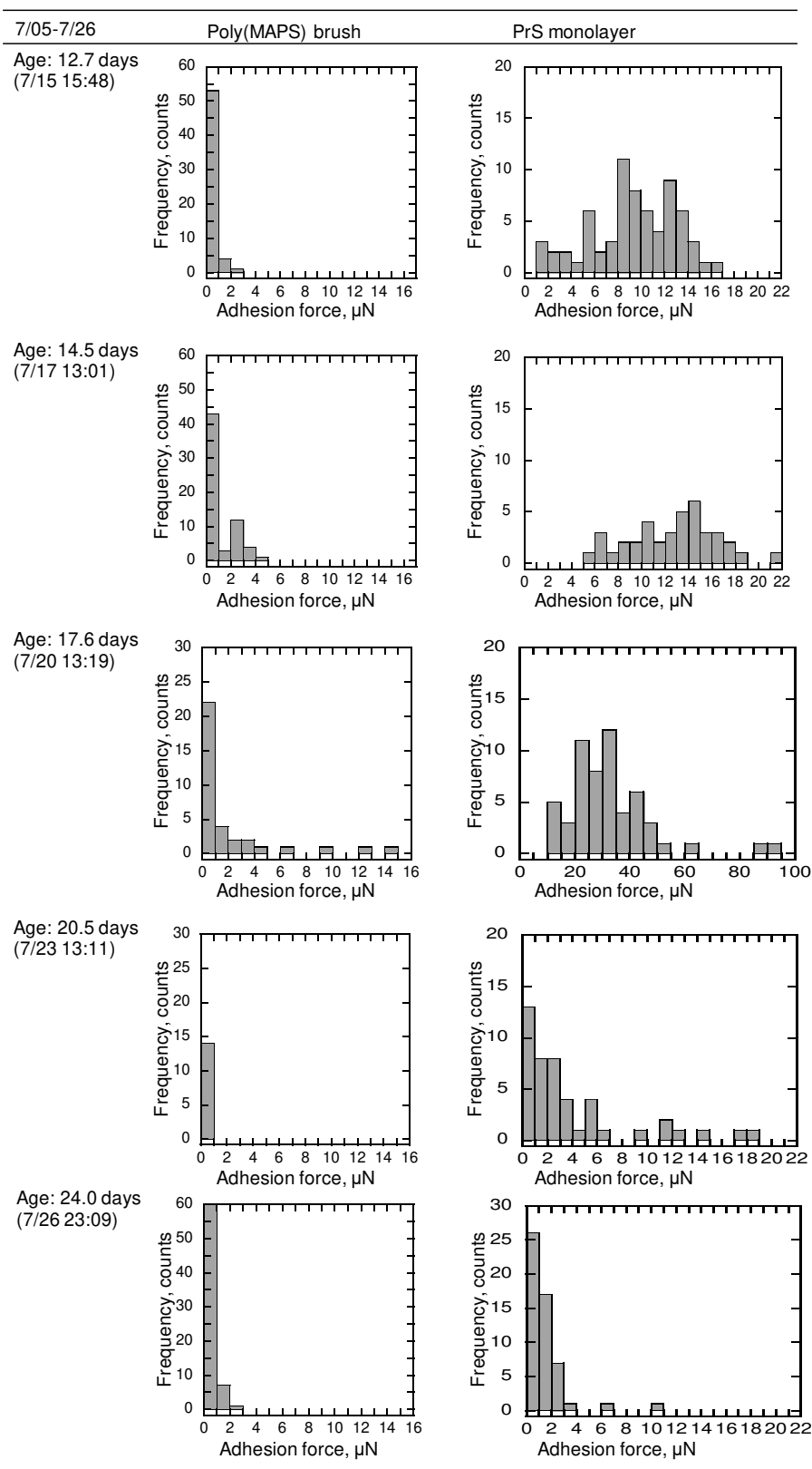


Figure 6 continued.

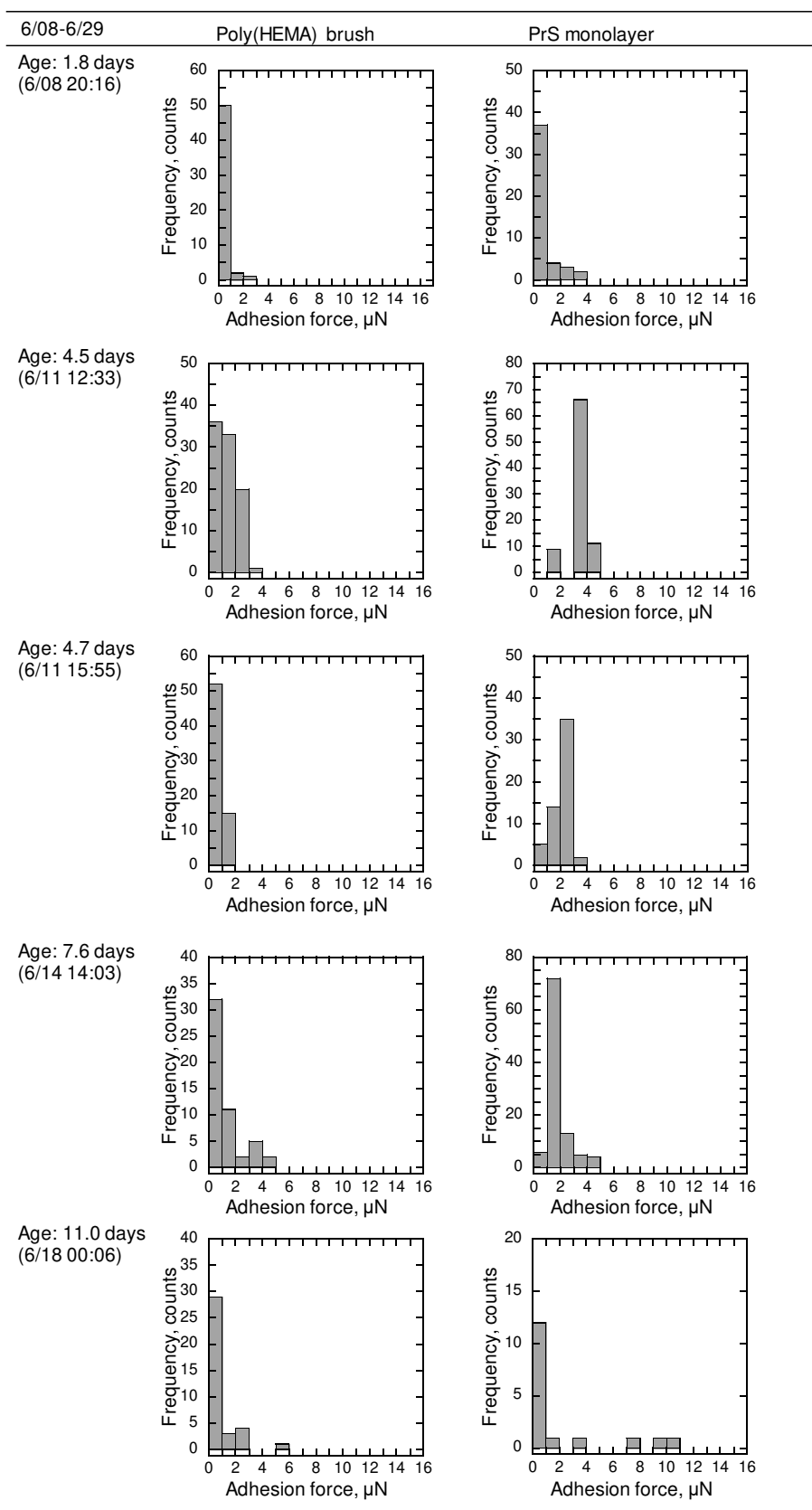


Figure 7. Histograms of adhesion force F between tentacles of cypris and poly(HEMA) brush surface or PrS monolayer surface in seawater (salinity 35‰) at 23°C.

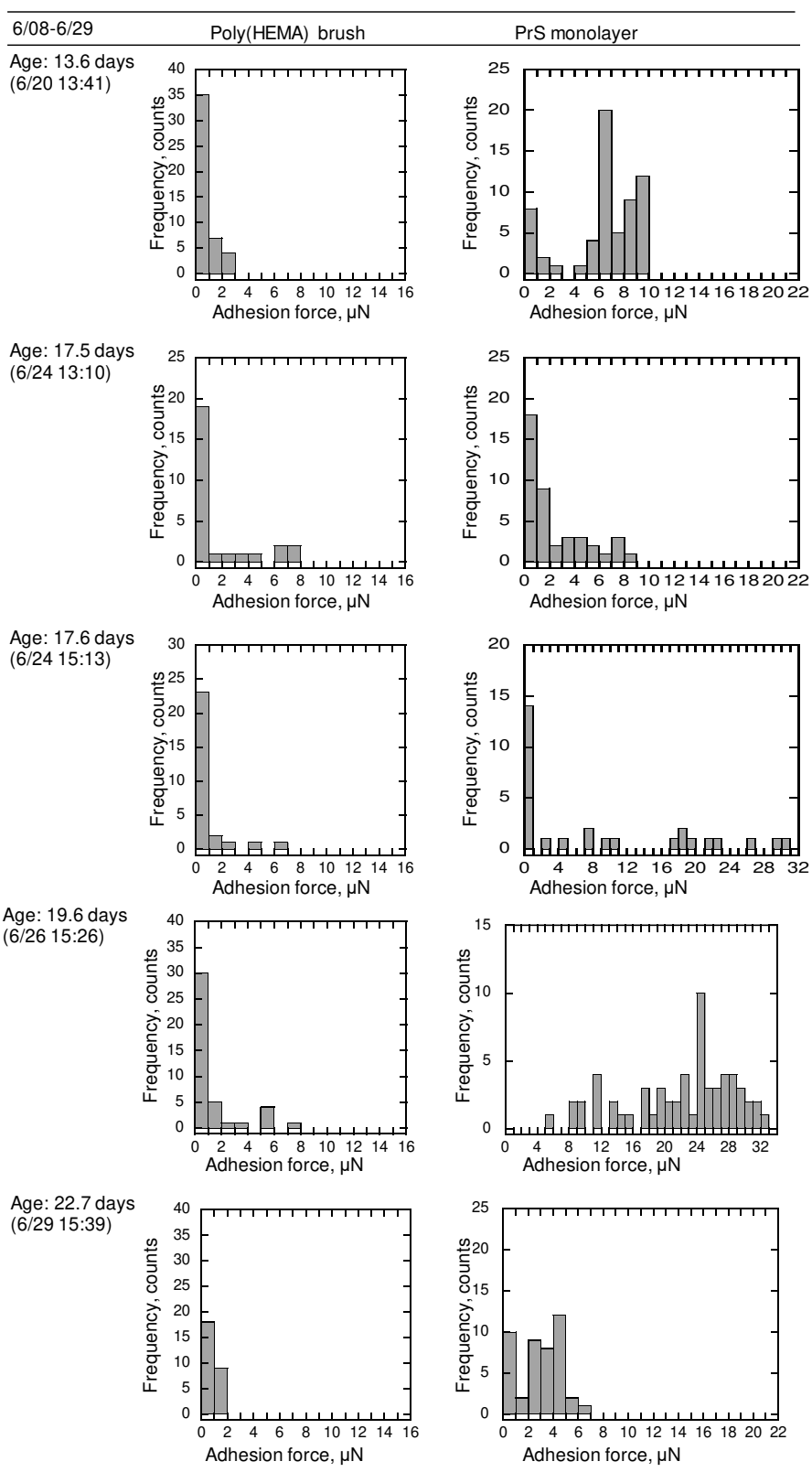


Figure 7 continued.

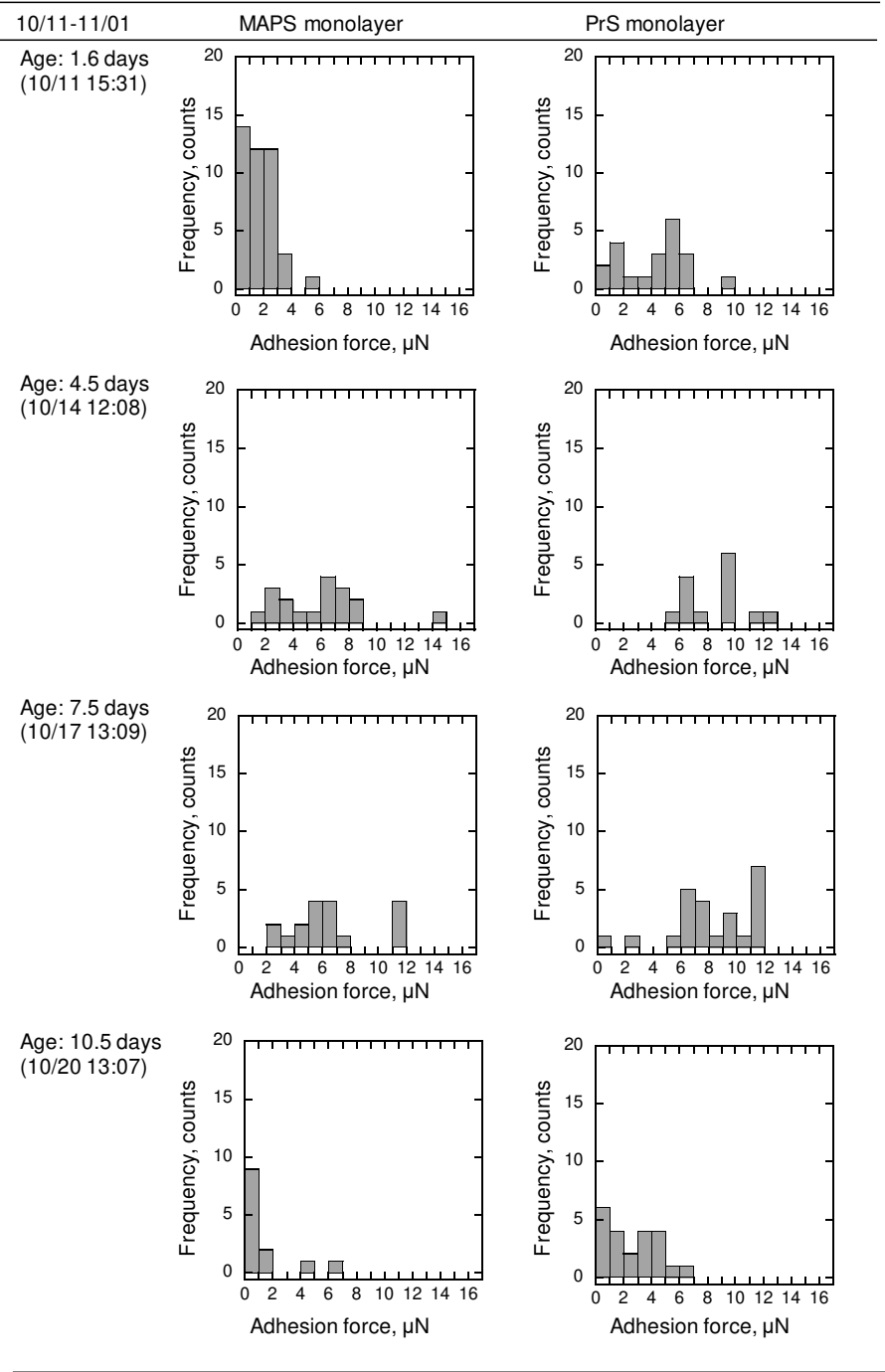


Figure 8. Histograms of adhesion force F between tentacles of cypris and MAPS monolayer surface or PrS monolayer surface in seawater (salinity 35‰) at 23°C.

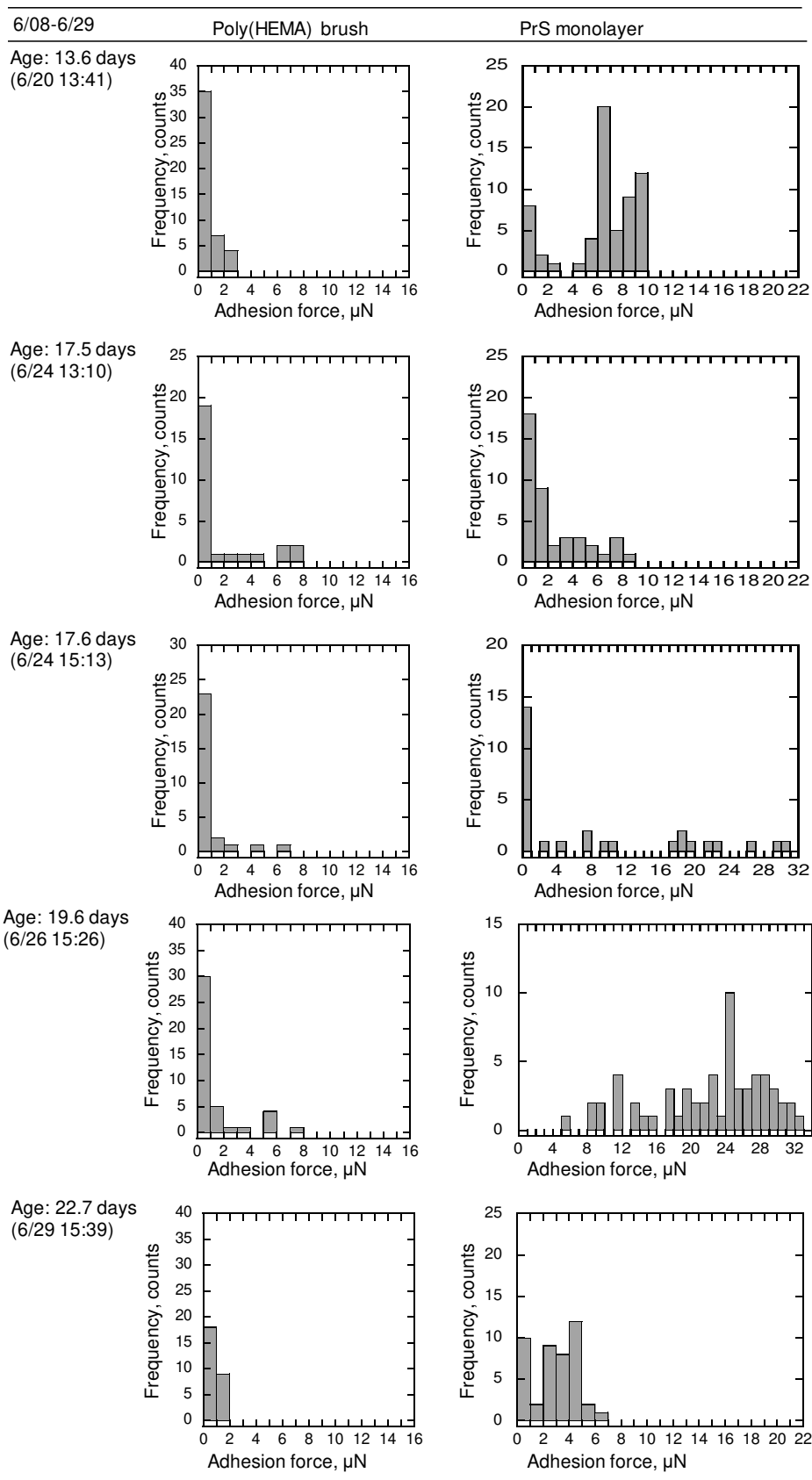


Figure 8. Continued.

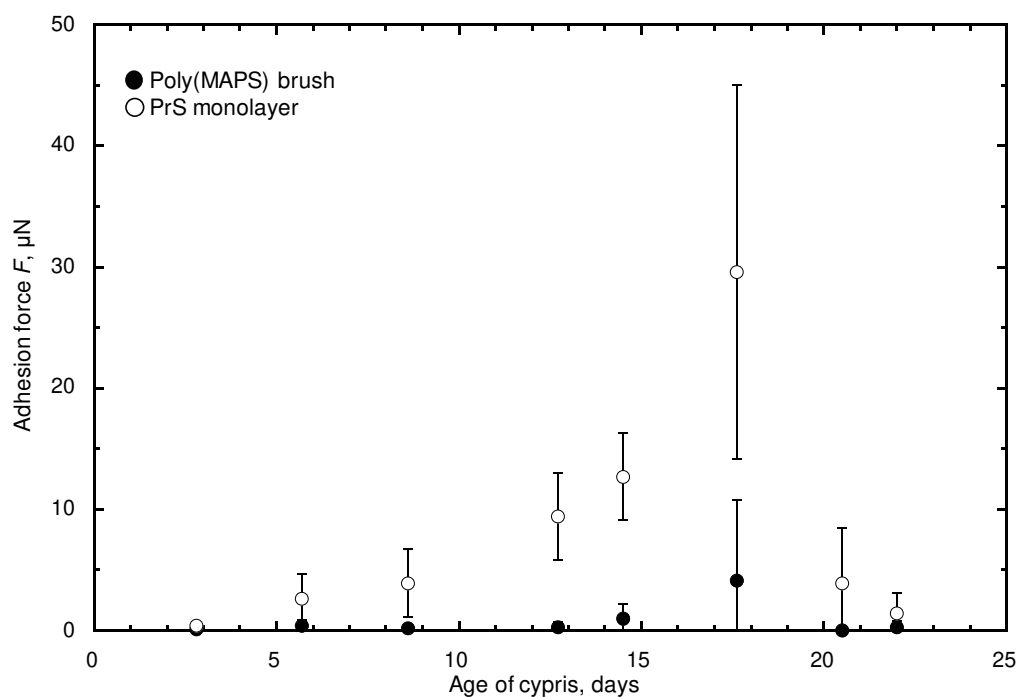


Figure 10. Age dependency of adhesion force of tentacles of cypris(AK3 salinity 22‰) on surface of poly(MAPS) brush in seawater (salinity 35‰) at 23°C. As a control experiment, adhesion forces on the surface of hydrophobic propylsilane (PrS) monolayer were measured each force measurement.

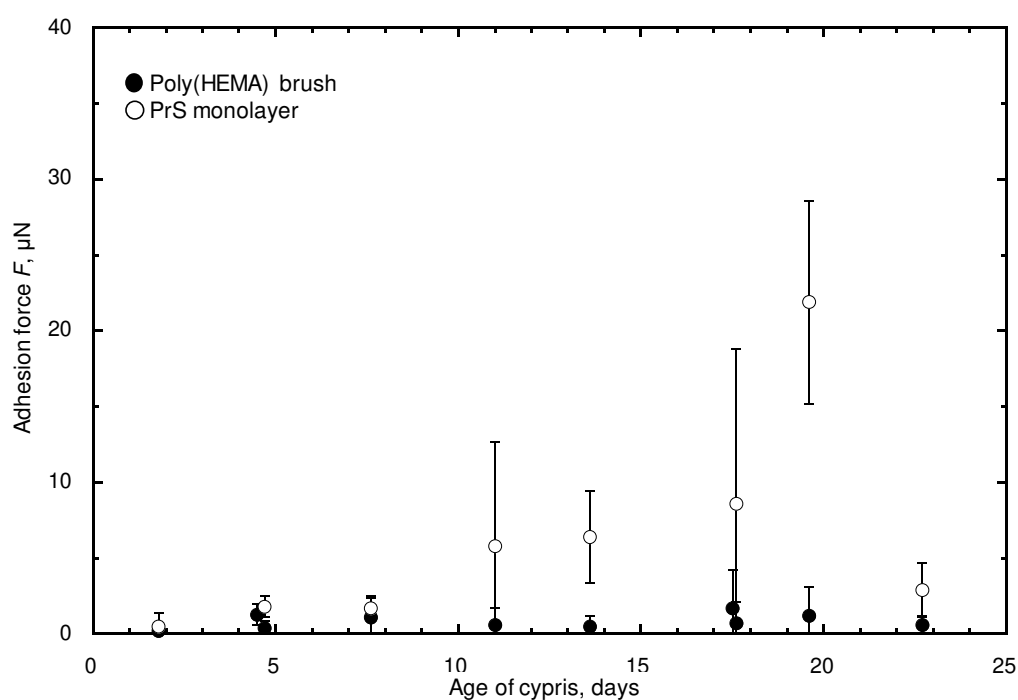


Figure 9. Age dependency of adhesion force of tentacles of cypris(AK2 salinity 22‰) on surface of poly(HEMA) brush in seawater (salinity 35‰) at 23°C. As a control experiment, adhesion forces on the surface of hydrophobic propylsilane (PrS) monolayer were measured each force measurement.

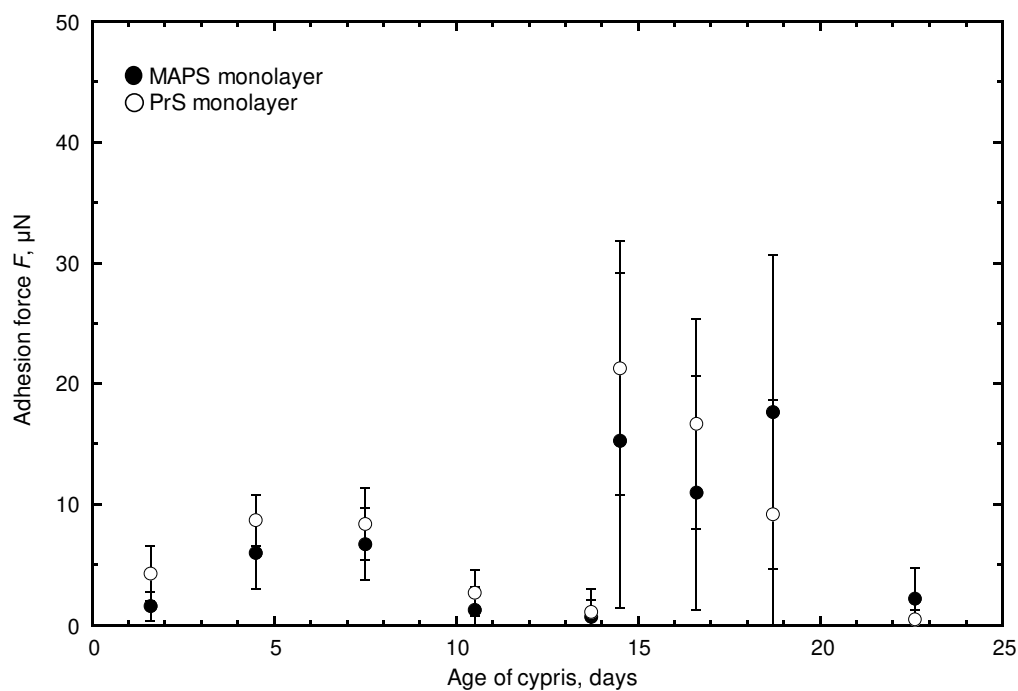


Figure 11. Age dependency of adhesion force of tentacles of cypris (AK4 salinity 22‰) on surface of MAPS monolayer in seawater (salinity 35‰) at 23°C. As a control experiment, adhesion forces on the surface of hydrophobic propylsilane (PrS) monolayer were measured each force measurement.

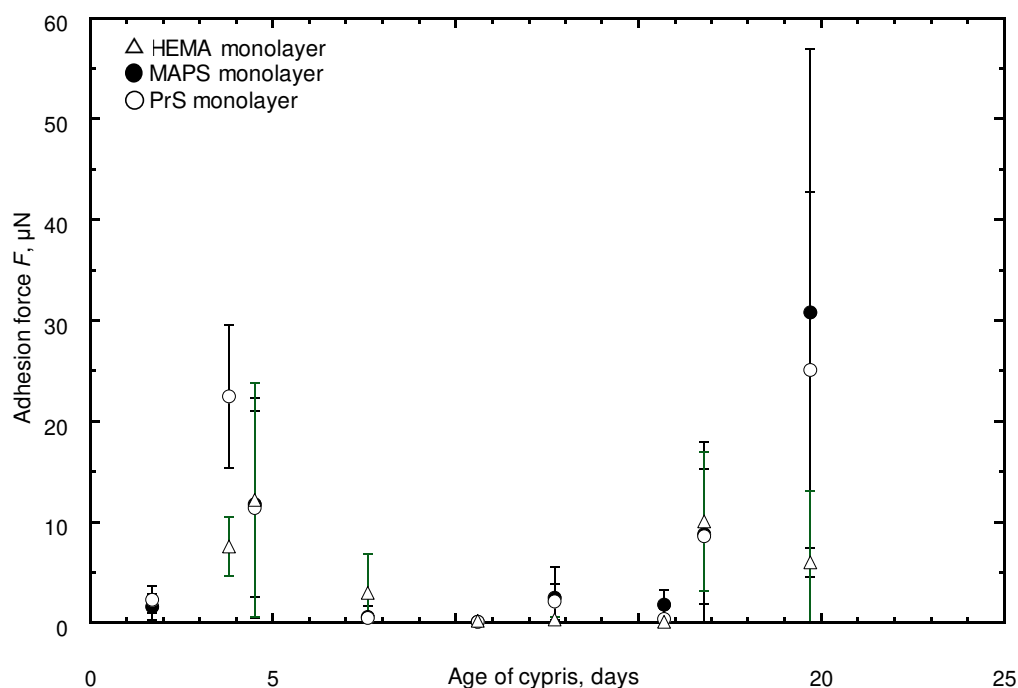


Figure 12. Age dependency of adhesion force of tentacles of cypris (AK5 salinity 22‰) on surface of HEMA monolayer or MAPS monolayer in seawater (salinity 35‰) at 23°C. As a control experiment, adhesion forces on the surface of hydrophobic propylsilane (PrS) monolayer were measured each force measurement.

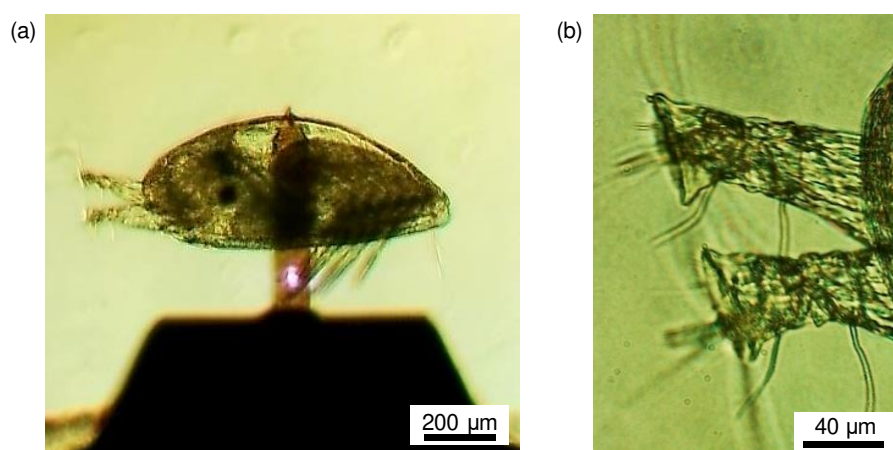


Figure 13. Optical micrographs of the live cypris larva on the tipless cantilever: (a) the whole body and (b) the adhesive discs (the tip of tentacle). These bright-field images were taken in seawater at room temperature (23 °C) by an inverted optical microscope equipped on SPM unit.

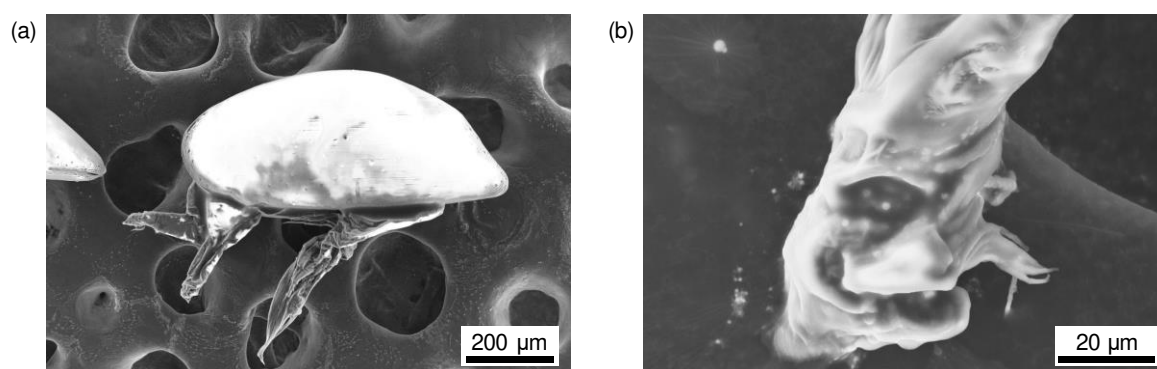
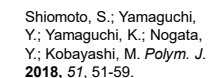


Figure 14. SEM images of the cypris larva using NanoSuit® method: (a) the whole body and (b) the adhesive disc (the tip of tentacle). The secondary electron was detected at an acceleration voltage of 15 kV, magnification of (a) $\times 100$ and (b) $\times 1100$, and a high vacuum mode.

有機高分子化学研究室 BD18003 塩本昌平

3

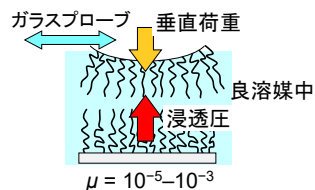
4



ポリマーブラシ表面の摩擦と接着

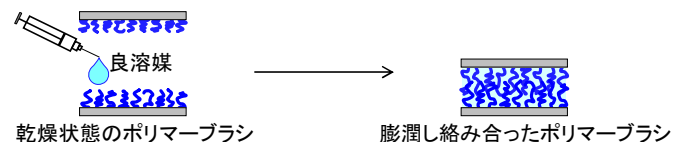
5

良溶媒中ではポリマーブラシが膨潤するため、優れた潤滑性・低摩擦を示す。



Kobayashi, M.; Terayama, Y.; K.; Takahara, et al. *Langmuir* **2012**, 28, 7212–7222.

水を挟み込むように2つのポリマーブラシの面を貼り合わせると、接着する。

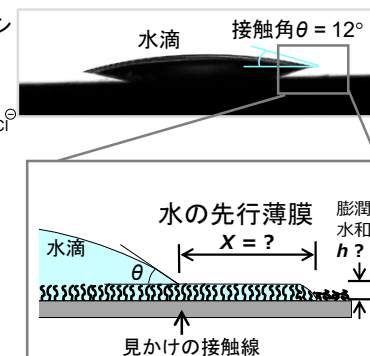
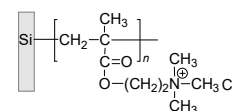


Yoshioka, H.; Izumi, C.; Shida, M.; Yamaguchi, K.; Kobayashi, M. *Polymer* **2017**, 119, 167–175.

ポリマーブラシ表面の接触角

6

カチオン性ポリマーブラシ



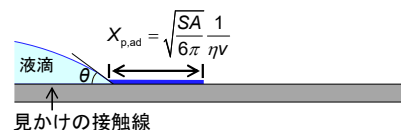
Murakami, D.; Kobayashi, M.; Moriwaki, T.; Ikemoto, Y.; Jinnai, H.; Takahara, A. *Langmuir* **2013**, 29, 1148–1151.

一般的な先行薄膜 (Precursor Film)

7

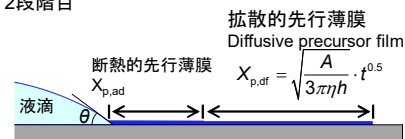
先行薄膜: de Gennesの理論モデル (1986年)

1段階目 断熱的先行薄膜
Adiabatic precursor film



S 拡散係数
A ハマカー定数
γ 液体の表面張力
V 巨視的な接触線の前進速度
η 粘度
t 時間
h 先行薄膜の膜厚

2段階目



拡散的先行薄膜
Diffusive precursor film

$$X_{p,dif} = \sqrt{\frac{A}{3\pi\eta h}} \cdot t^{0.5}$$

Joanny, J. F.; de Gennes, P. G. *J. Phys.*, **1986**, 47, 121–127.

研究の目的

8

ーポリマーブラシ表面における先行薄膜の濡れー

○ 先行薄膜の可視化方法の検討 (第2・3章)

親水性ポリマーブラシにおける水の濡れ広がり
挙動の観察

○ 液体の種類による先行薄膜の挙動の違い (第4章)

イオン液体と水の比較

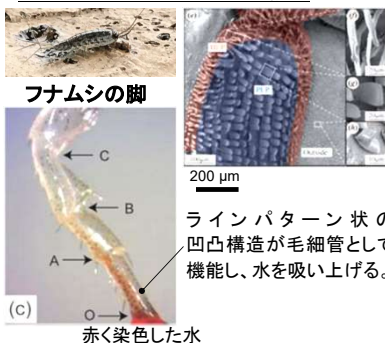
○ ポリマーブラシの化学構造による違い (第5章)

それぞれの水和水の比較

生態模倣表面ー親水性ラインパターン表面ー

9

フナムシの脚の親水性微細構造 1),2)

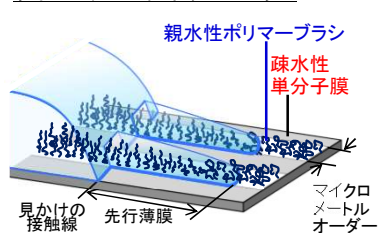


フナムシの脚
赤く染色した水

ラインパターン状の凹凸構造が毛細管として機能し、水を吸い上げる。

1) Ishii, D.; Horiguchi, H.; Hirai, Y.; Yabu, H.; Matsuo, Y.; Ijima, K.; Tsujii, K.; Shimozawa, T.; Hariyama, T.; Shimomura, M. *Sci. Rep.* **2013**, 3, 3024.
2) Tani, M.; Ishii, D.; Ito, S.; Hariyama, T.; Shimomura, M.; Okumura, K. *PLoS One* **2014**, 9 (5), e96813.

ラインパターン化ポリマーブラシ



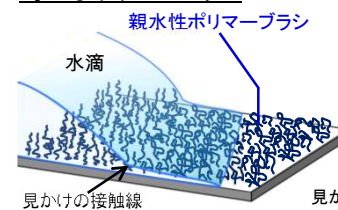
ポリマーブラシのラインパターンに沿って水が自発的に濡れ広がった。しかし、これは毛管現象で説明できなかった。先行薄膜に近い現象であると考えられた。

第2・3章

ポリマーブラシ表面の先行薄膜の可視化

10

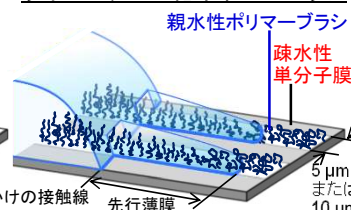
均一なポリマーブラシ



x 接触線が進み続ける。

x 接触線と先行薄膜の境界が不明瞭。

ラインパターン化ポリマーブラシ



○ 接触線が止まり、先行薄膜が濡れ広がり始める。

○ 接触線が判別しやすい。

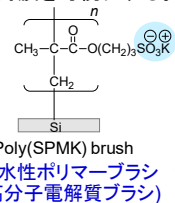
親水性ポリマーブラシをラインパターン化し、親水性／疎水性のコントラストを構築することで、水の先行薄膜が初めて可視化できるようになった。

第2・3章

This Work

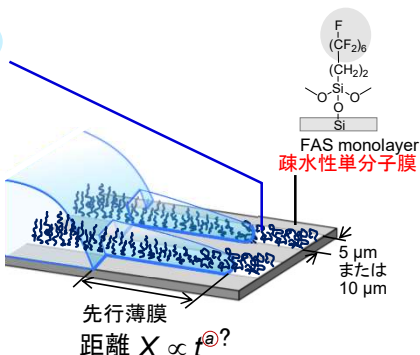
11

1. Poly(SPMK)ブラシ/FAS単分子膜ラインパターン表面を調製し、水の先行薄膜を可視化する。



2. ブラシの膜厚、ライン幅、液滴の体積依存性を検討する。先行薄膜の濡れ広がり、どのような時間の関数で表されるのか、明らかにする。

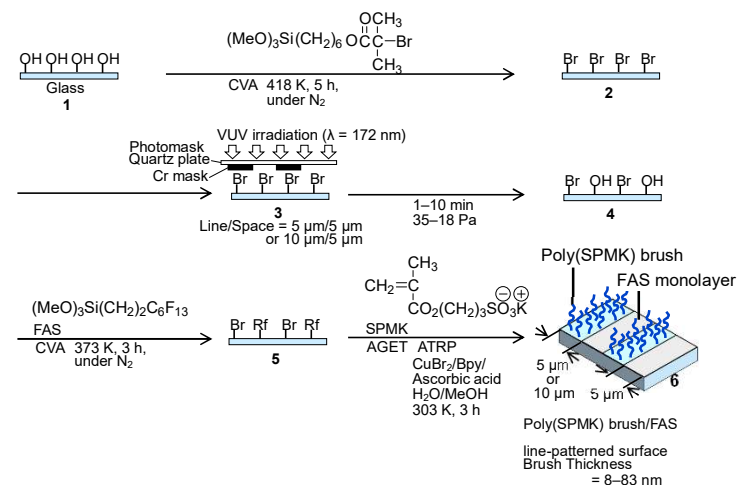
Shiomoto, S., Yamaguchi, K., Kobayashi, M. *Langmuir* **2018**, 34, 10276–10286.



第2・3章

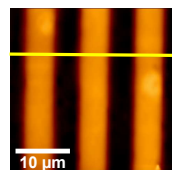
ラインパターン化ポリマーブラシ表面の調製

12

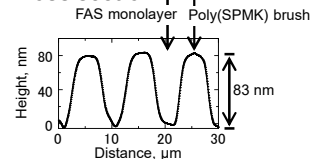


ラインパターン化ポリマーブラシ表面調製の確認 13

AFM topography image

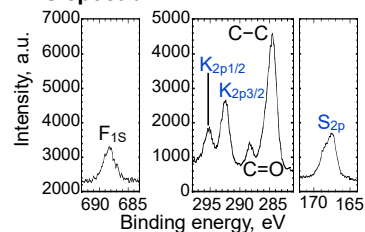


Cross section

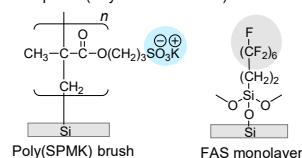


AFM: Nano Wizard 3 Ultra, tapping mode (JPK Instruments). Cantilever: PPP-NCHAuD, spring constant 42 N m⁻¹ (NANOSENSORS).

XPS spectra



Poly(SPMK) brush/FAS = 5 μm/5 μm, Brush thickness = 58 nm. XPS: Quantum 2000 Scanning ESCA Microprobe (Physical Electronics).



ラインパターン化ポリマーブラシ表面の接触角 14

Static Contact Angles of Water

Homogeneous surface

Poly(SPMK) brush
 $\theta_1 = 7^\circ$



FAS monolayer
 $\theta_2 = 117^\circ$

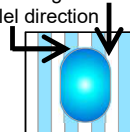


Line-patterned surface

Direction	Line/Space	
	5 μm/5 μm	10 μm/5 μm
Parallel	$\theta = 38^\circ$	$\theta = 29^\circ$
Orthogonal	$\theta = 55^\circ$ (d = 35 nm)	$\theta = 38^\circ$ (d = 42 nm)

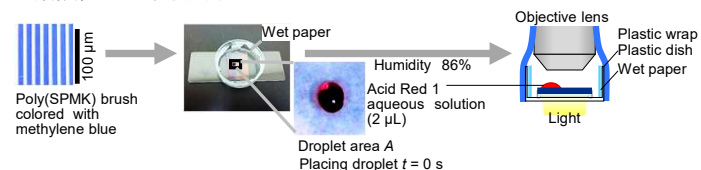
Anisotropic wettability

Orthogonal direction
Parallel direction

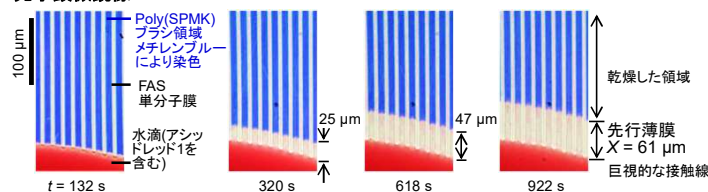


水の先行薄膜の可視化 15

光学顕微鏡による観察方法

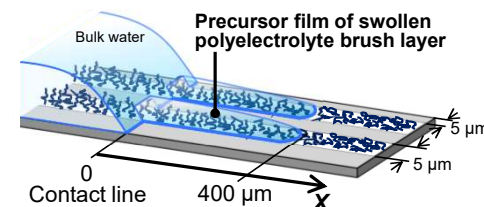
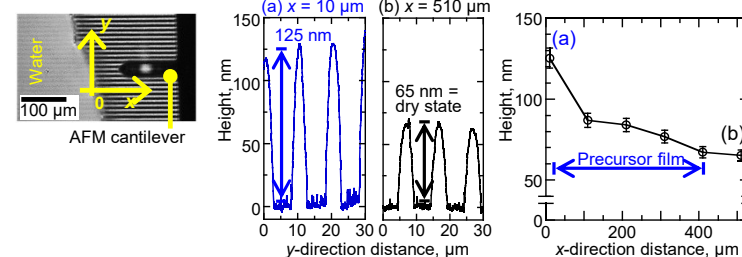


光学顕微鏡像



A droplet of 3.6 wt% Acid Red 1 aqueous solution (2 μL) on poly(SPMK) brush/FAS line pattern (10 μm/5 μm, brush thickness = 42 nm) dyeing with methylene blue in humidity 86%.

先行薄膜の形状観察 16



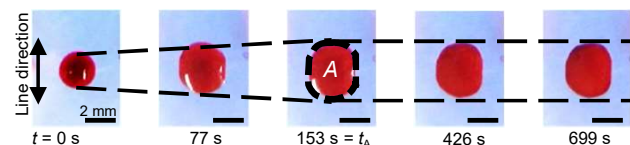
AFM: Nano Wizard 3 Ultra, tapping mode (JPK Instruments). Cantilever: PPP-NCHAuD, spring constant 42 N m⁻¹ (NANOSENSORS).

Water (2 μL) on poly(SPMK) brush/FAS line-patterned surface (5 μm/5 μm, dry state brush thickness = 65 nm) at r.t. in humidity 64%.

巨視的な液滴の濡れ広がり

17

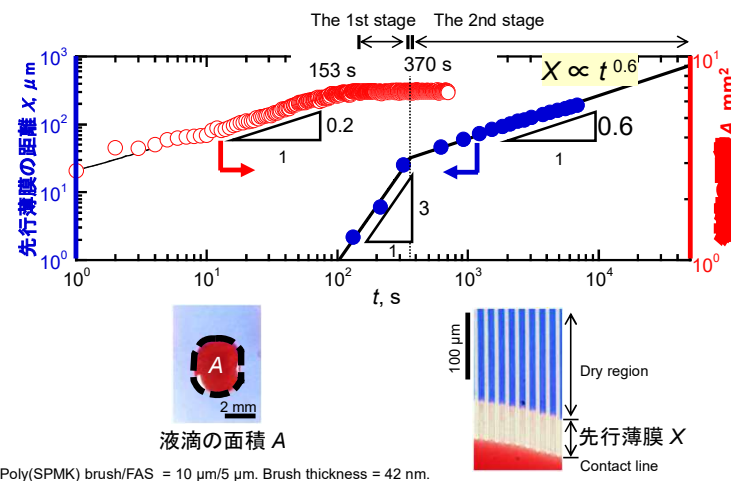
液滴の面積 A は着滴後 濡れ広がり、一定の面積になった。



Acid Red 1 aqueous solution (2 μL) on poly(SPMK) brush/FAS line patterned surface (10 $\mu\text{m}/5 \mu\text{m}$, brush thickness = 42 nm) dyeing with methylene blue in humidity 64%.

水の先行薄膜の時間発展

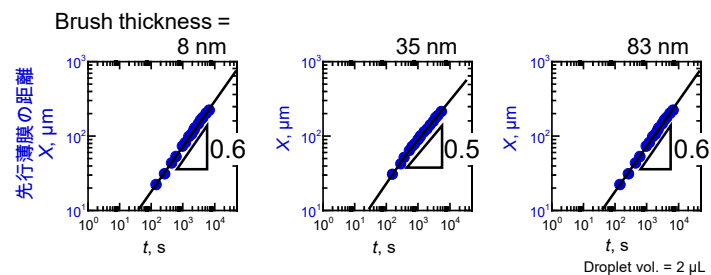
18



先行薄膜に対するブラシ膜厚の依存性

Polymer brush/FAS = 5 $\mu\text{m}/5 \mu\text{m}$.

19

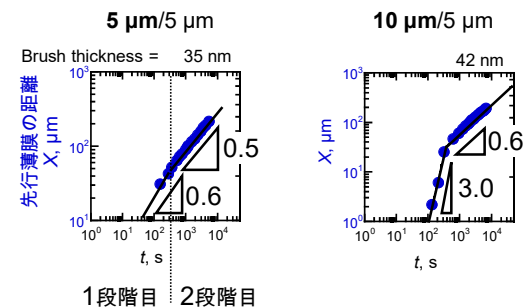


2段階目の先行薄膜の伸長距離 X は、ポリマーブラシの膜厚に依存せず $X \propto t^{0.6}$ で表された。

ブラシのライン幅依存性

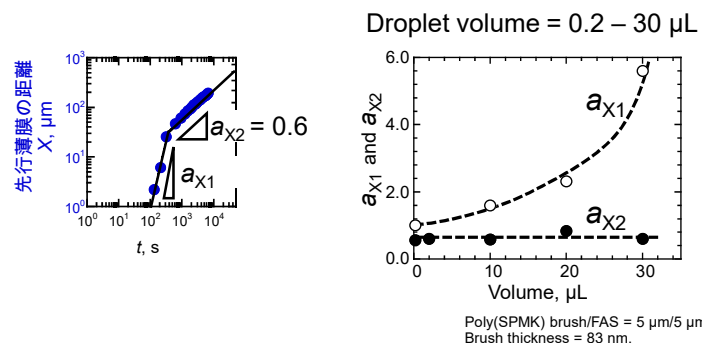
20

Polymer brush/FAS =



先行薄膜の2段階目の乗数はブラシのライン幅に依存しなかった。
一方、ライン幅が大きい方が、1段階目の乗数は大きかった。

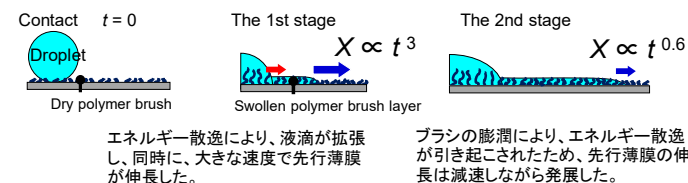
液滴の体積依存性



水滴の体積が大きくなると、1段階目の先行薄膜の乗数は大きくなった。
一方、2段階目の乗数は体積に依存せず、0.6であった。

Conclusions

- (1) この表面において、液滴の接触線から外側に、水の先行薄膜(膨潤ブラシ層)が伸長した。
その速度変化から先行薄膜の伸長挙動は2段階に分けられた。



- (2) 2段階目の伸長速度は、 $X \propto t^{0.6}$ を示した。
ブラシ膜厚、ライン幅、液滴体積に依存しなかった。

水以外の液体でも「0.6乗」なのか？

研究の目的

—ポリマーブラシ表面における先行薄膜の濡れ—

- 先行薄膜の可視化方法の検討 (第2・3章)

親水性ポリマーブラシにおける水の濡れ広がり
挙動の観察

- 液体の種類による先行薄膜の挙動の違い (第4章)

イオン液体と水の比較

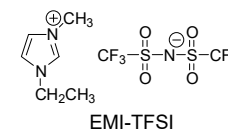
- ポリマーブラシの化学構造による違い (第5章)

それぞれの水和水の比較

イオン液体の特徴

イオン液体：溶融塩の一種。室温でも液体である。
有機物のカチオンとアニオンから構成される。

- 低い蒸気圧
不揮発性
- 高い粘性
- 高分子電解質の良溶媒



	Ionic Liquid EMI-TFSI	Water
Viscosity	31 mPa s ⁽¹⁾	1.0 mPa s
Surface energy	38 mJ m ⁻² ⁽²⁾	73 mJ m ⁻²
Density	1.5 g cm ⁻³ ⁽²⁾	1.0 g cm ⁻³
T_m	-3.3 °C ⁽²⁾	0.0 °C
T_g	-90 °C ⁽²⁾	-

(1) Measured with a rotary rheometer at 20 °C in humidity 26%.

(2) Shirota, H.; Mandai, T.; Fukazawa, H.; Kato, T. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, 56, 2453–2459. The dates at 24 °C.

イオン液体中でのポリマーブラシの膨潤

25

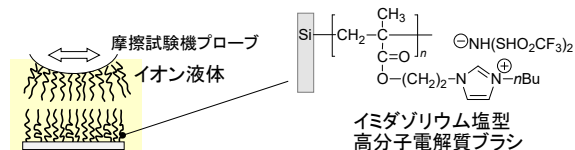
ポリマーブラシはイオン液体中で膨潤していることが知られている。



Swollen brush layer

Belin, M.; Arafune, H.; Kamijo, T.; Perret-Liaudet, J.; Morinaga, T.; Honma, S.; Sato, T. *Lubricants* **2018**, 6, 52.

イオン液体中で、ポリマーブラシは低摩擦性を示すことにも注目されている。

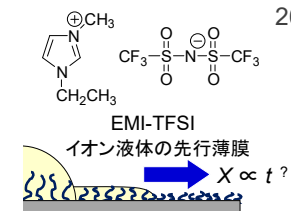


Ishikawa, T.; Kobayashi, M.; Takahara, A. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, 2, 1120–1128.
Sato, K.; Okubo, H.; Hirata, Y.; Tadokoro, C.; Nakano, K.; Tsujii, Y.; Sasaki, S. *J. Tribol.* **2019**, 20, 97–113.

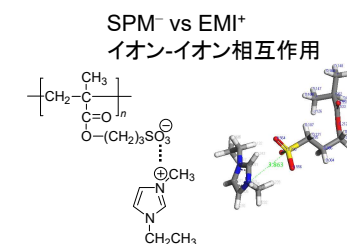
This Work

26

- (1) イオン液体の先行薄膜を観察し、水の場合と比較する。水よりも高粘性であり、ブラシとの相互作用がより強いイオン液体では、水と共通した発展の段階を示すのか、累乗則 $X \propto t^a$ に差異はあるのかを明らかにする。



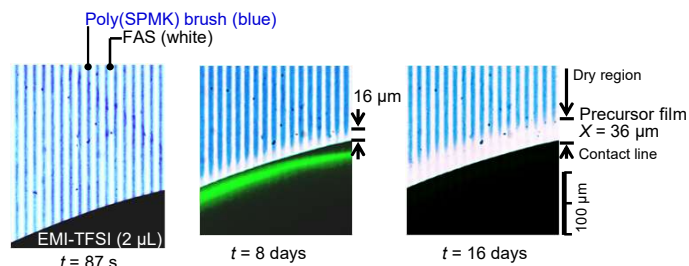
- (2) イオン液体とポリマーブラシとの相互作用エネルギーを計算化学を用いて算出する。先行薄膜の挙動への影響を考察する。



イオン液体の先行薄膜の観察

27

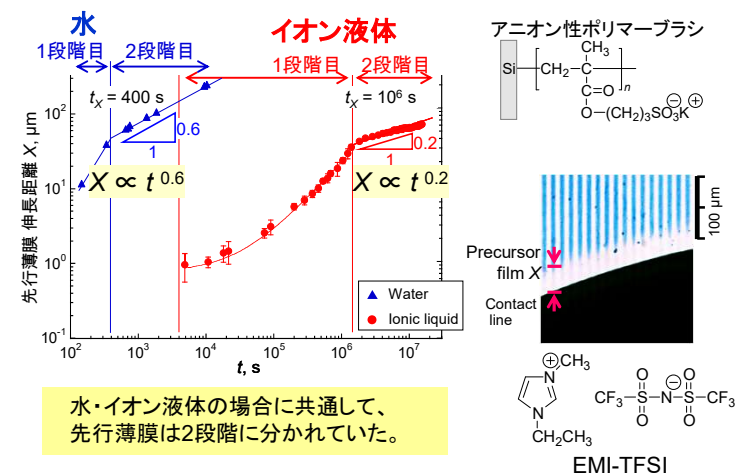
"Precursor film length X" were measured.



A droplet of EMI-TFSI (2 μL) on poly(SPMK) brush/FAS line pattern (10 μm/5 μm, brush thickness = 39 nm) dyeing with methylene blue at room temperature 23 °C in relative humidity 30%.

イオン液体の先行薄膜の時間発展

28



拡散的先行薄膜の比較

29

シリコン基板表面のシリコンオイル

de Gennesの理論モデル

拡散的先行薄膜

$$X_{p,df} = \sqrt{\frac{A}{3\pi\eta h}} \cdot t^{0.5}$$

見かけの接触線

A ハマカー定数
η 粘度
t 時間
h 先行薄膜の膜厚

ポリマーブラシ表面

$$\begin{aligned} \text{イオン液体} & X \propto t^{0.2} \\ \text{水} & X \propto t^{0.6} \end{aligned}$$



濡れによるエネルギー変化に注目した
新たな考え方が必要。

エネルギー散逸に基づく考察

30

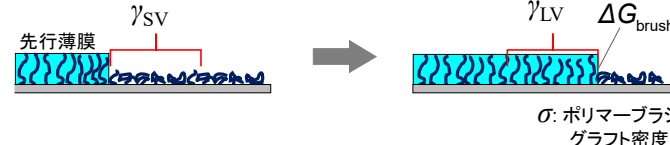
濡れる前

乾燥状態のブラシの
表面自由エネルギー

濡れた後

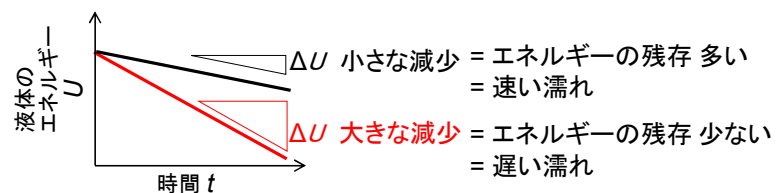
液体の
表面自由エネルギー

ブラシの膨潤による
自由エネルギー変化



単位面積あたり先行薄膜が发展する際のエネルギー散逸率ΔU

$$\Delta U = \gamma_{LV} - \gamma_{SV} + \sigma \Delta G_{brush}$$

エネルギー散逸に基づく考察
ブラシの膨潤による自由エネルギー変化

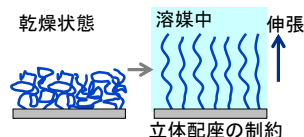
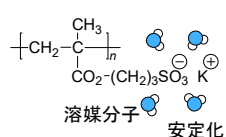
31

ブラシの膨潤による自由エネルギー変化 ΔG_{brush}

$$\Delta G_{brush} = \Delta H - T\Delta S$$

溶媒とエンタルピー変化
利得 $\Delta H < 0$

弾性エントロピー変化
損失 $\Delta S < 0$



ポリマーブラシの先行薄膜による濡れのエネルギー散逸率

$$\Delta U = \gamma_{LV} - \gamma_{SV} + \sigma(\Delta H - T\Delta S)$$

相互作用エネルギーの推算

32

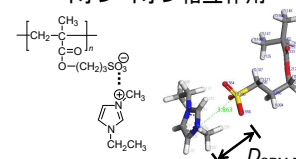
アニオン性ポリマーブラシの SO_3^- と 水・イオン液体 との相互作用エネルギーを比較した。

SPM⁻ vs EMI⁺

イオン-イオン相互作用

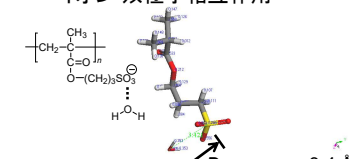
SPM⁻ vs H₂O

イオン-双極子相互作用



$$\Delta E_{\text{SPM-EMI}} = -1.50 \times 10^{-15} \text{ J}$$

$$\Delta H_{\text{SPM-EMI}}$$



$$\Delta E_{\text{SPM-water}} = -0.33 \times 10^{-15} \text{ J}$$

$$\Delta H_{\text{SPM-water}}$$

溶媒とエンタルピーΔHは、SPM⁻ vs EMI⁺間の方がより大きな減少量であると推定された。

Density functional theory: Geometry optimization, GGA/PBE, max iteration: 1000.

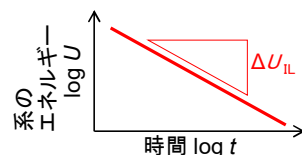
Molecular dynamics: Geometry optimization, GGA/PBE, max iteration: 500, COMPASSII.

エネルギー散逸率による考察 水とイオン液体 33

先行薄膜による濡れのエネルギー消費量 $\Delta U = \gamma_{LV} - \gamma_{SV} + \sigma(\Delta H - T\Delta S)$

イオン液体

ΔH の絶対値が大きい
ため、 ΔU も大きい。



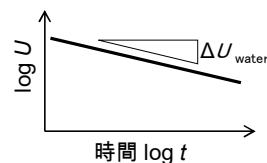
少量のエネルギーしか残存しないため、先行薄膜の発展が遅い。

イオン液体 $X \propto t^{0.2}$



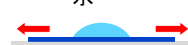
水

ΔH の絶対値が小さいため、 ΔU も小さい。



多くのエネルギーが残存するため、先行薄膜の発展が速い。

水 $X \propto t^{0.6}$



Conclusions

- (1) イオン液体の先行薄膜も、水と共通して、2段階に分かれて発展した。
イオン液体は高い粘性を持つため、先行薄膜の発生は水よりも遅かった。
2段階目は累乗則 $X \propto t^{0.2}$ で表され、水の乗数0.6よりも遅い発展であった。

イオン液体 $X \propto t^{0.2}$

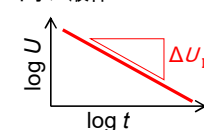


水 $X \propto t^{0.6}$

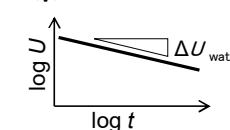


- (2) 水分子とポリマーブラシとの水和エントロピー変化 $\Delta H_{\text{SPM-water}}$ とイオン液体分子との溶媒エントロピー変化 $\Delta H_{\text{SPM-EM}}$ を分子動力学計算より推定した。

イオン液体



水



イオン液体の先行薄膜は $\Delta H_{\text{SPM-EM}}$ の消費が大きい
ため、より大きなエネルギー散逸 ΔU_{IL} が起きる。
そのため、先行薄膜の発展の乗数が水よりも小さいと考えられる。

研究の目的

—ポリマーブラシ表面における先行薄膜の濡れ—

- 先行薄膜の可視化方法の検討 (第2・3章)

親水性ポリマーブラシにおける水の濡れ広がり
挙動の観察

- 液体の種類による先行薄膜の挙動の違い (第4章)

イオン液体と水の比較

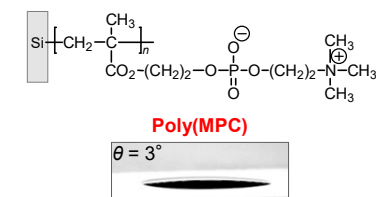
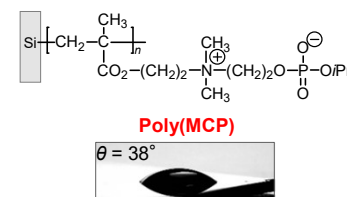
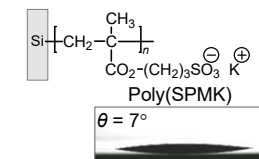
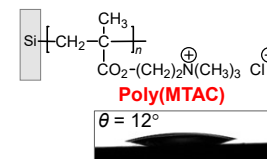
- ポリマーブラシの化学構造による違い (第5章)

それぞれの水と水の比較

This Work

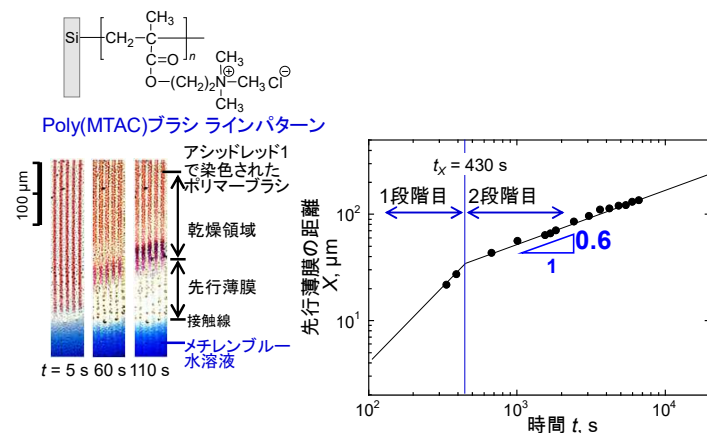
異なる化学構造のポリマーブラシ表面での
先行薄膜 観察

親水性ポリマーブラシのラインパターンを調製し、先行薄膜を観察する。その速度を比較する。



カチオン性ポリマーブラシ表面の先行薄膜

37

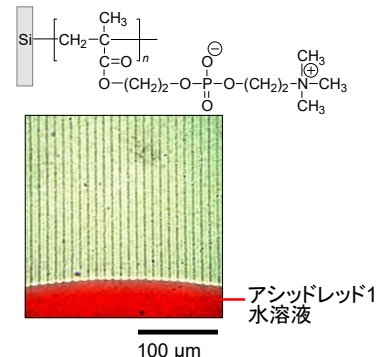


A droplet of 2.2 wt% methylene blue water solution (2 μL) after dyeing by 3.6 wt% Acid Red 1 water solution on poly(MTAC brush)/ SiO_2 line-patterned surface (5 $\mu\text{m}/5 \mu\text{m}$, brush thickness = 127 nm).

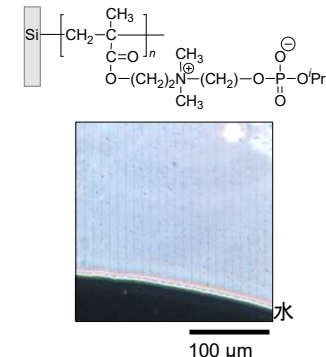
双性イオンポリマーブラシ表面の先行薄膜

ホスホリルコリン型ポリマーPoly(MPC)ブラシ ラインパターン表面

コリンホスフェート型ポリマーPoly(MCP)ブラシ ラインパターン表面



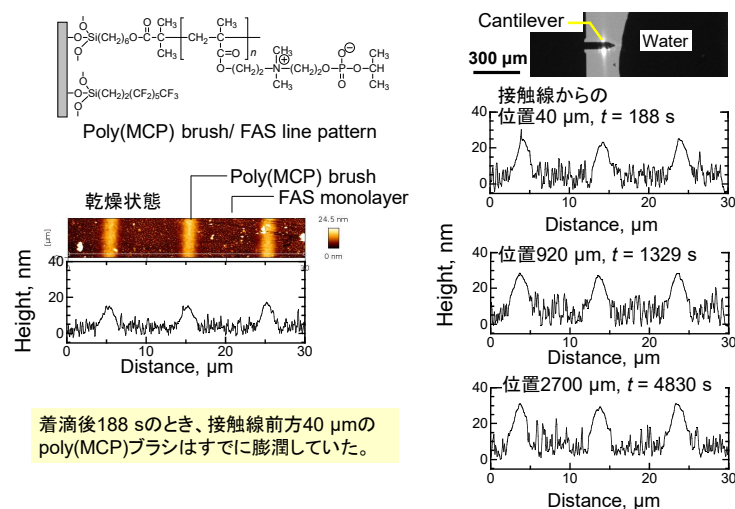
メチレンブルーまたはアシッドレッド1によりブラシを染色することはできなかった。



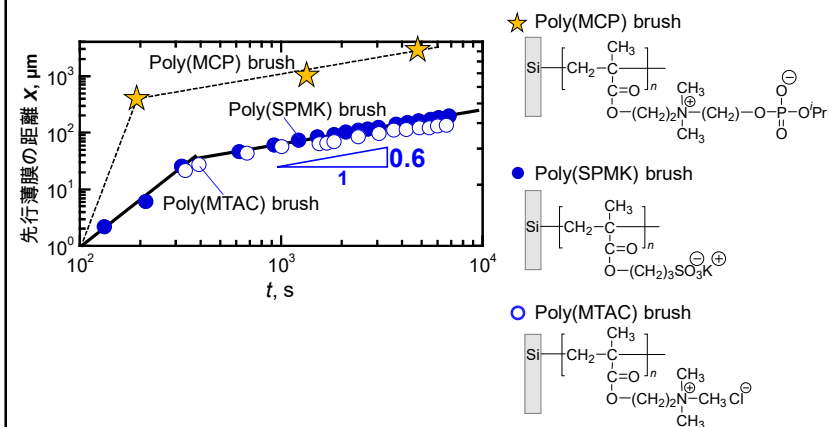
微細な構造も光彩として可視化できる位相差観察でも視認できなかった。

Poly(MCP) ブラシ表面の先行薄膜のAFM観察

39

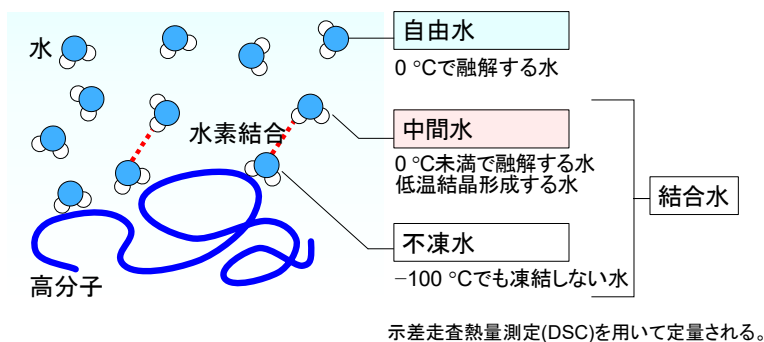


Poly(MCP) ブラシ表面における先行薄膜の時間発展 40



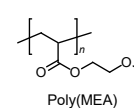
水和水の定義

41

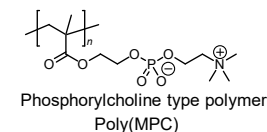


先行研究 ポリマーの水和水

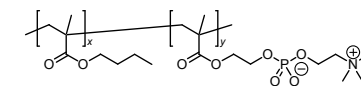
42



中間水と生体適合性の関係

Tanaka, M.; Motomura, T. et al. *Polym. Int.* **2000**.

中間水の存在

Hatakeyama, T.; Tanaka, M.; Hatakeyama, H. *Acta Biomater.* **2010**, 6, 2077–2082.

MPCを含む共重合体

自由水が比較的多いことを指摘

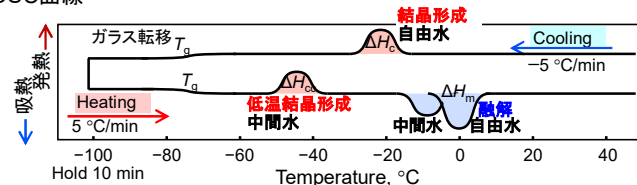
Ishihara, K.; Nomura, H.; Mihara, T.; Kurita, K.; Iwasaki, Y.; Nakabayashi, N. *J. Biomed. Mater. Res.* **1998**, 39, 323–330.

This Work 水和水の定量

43

Poly(MCP)とpoly(SPMK)、poly(MTAC)の含水試料を調製し、示差走査熱量測定(DSC)により水和水を定量する。
Poly(MCP)ブラシ表面では先行薄膜がより速く濡れ広がった理由を検討するために、水和水の数を算出する。

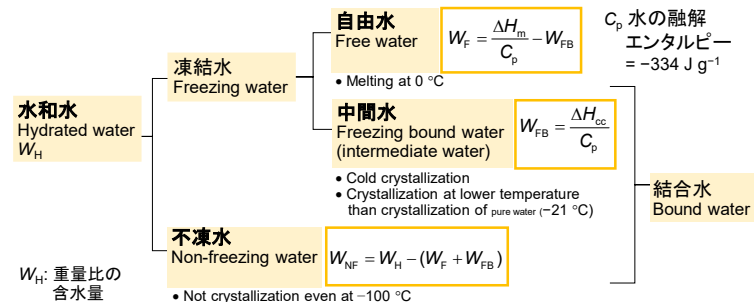
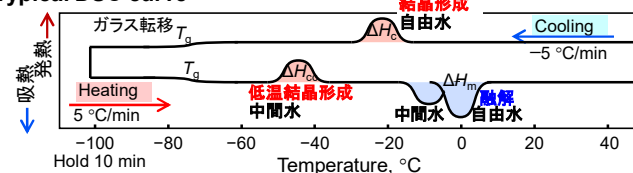
DSC曲線



水和水の定量

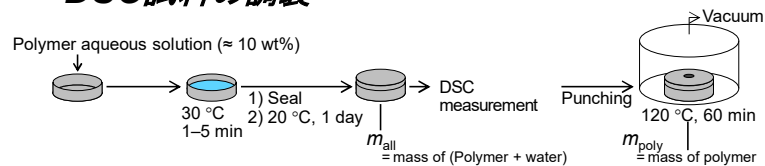
44

Typical DSC curve



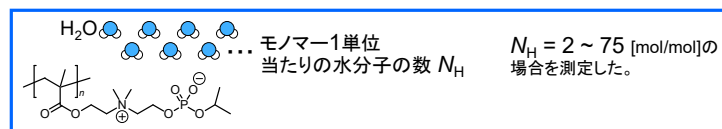
DSC試料の調製

45



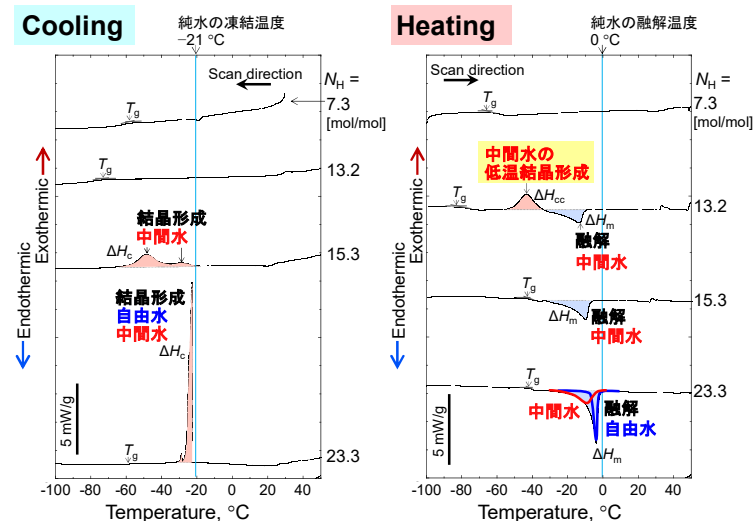
モノマー1単位当たりの水和水の数 mol/mol
Hydrated water numbers per monomer unit

$$N_H [\text{mol/mol}] = \frac{(m_{\text{all}} - m_{\text{poly}})/18.0}{m_{\text{poly}}/\text{MW}_{\text{monomer}}} = \frac{\text{H}_2\text{O} [\text{mol}]}{\text{monomer unit} [\text{mol}]}$$



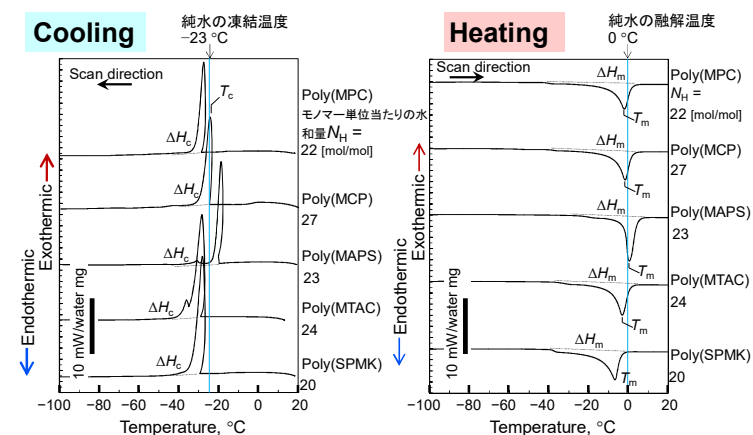
Poly(MCP)のDSC曲線 一水和水の定量

46



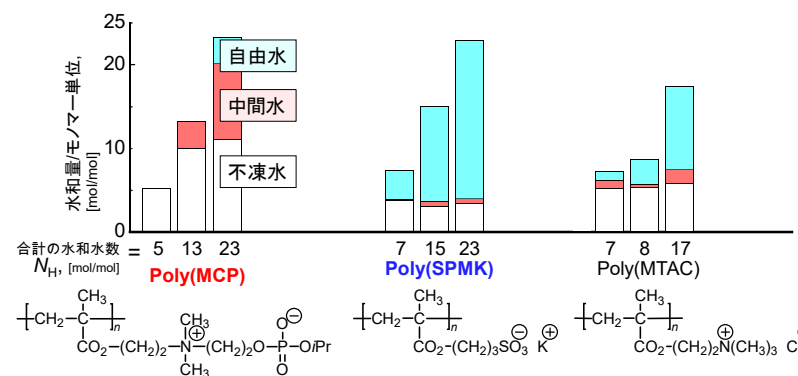
様々なイオン性ポリマーのDSC曲線

47



水和水量の比較

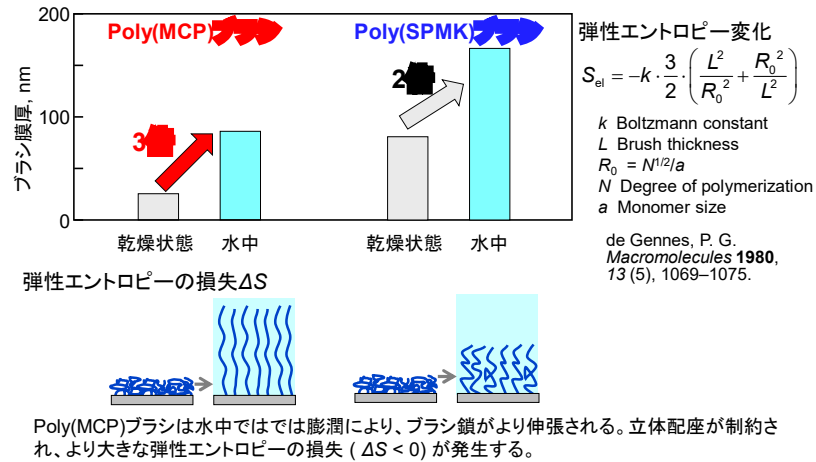
48



Poly(MCP)は不凍水の量が多く、より多くの水と強く相互作用していると考えられる。
従って、水和水エンタルピー変化量 ΔH が最大であると考えられる。

Poly(MCP) ブラシとPoly(SPMK) ブラシの膨潤の比較

49



Poly(MCP) の濡れのエネルギー散逸率

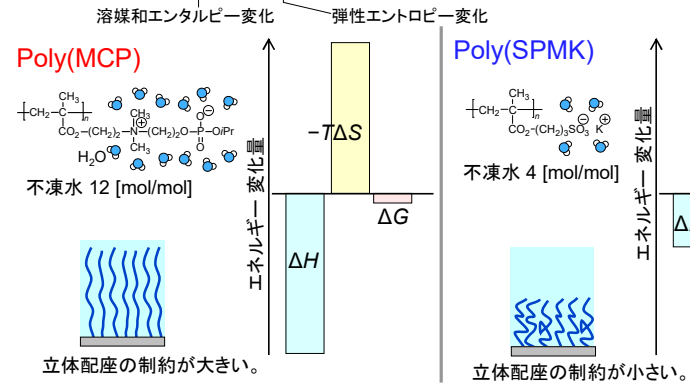
50

単位面積あたり先行薄膜が発展する際のエネルギー散逸率 ΔU

$$\Delta U = \gamma_{LV} - \gamma_{SV} + \sigma \Delta G_{brush}$$

σ : グラフト密度

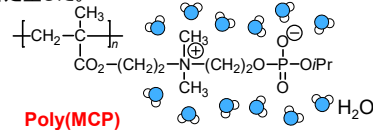
$$\Delta G_{brush} = \Delta H - T \Delta S$$



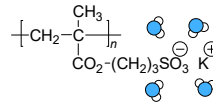
Conclusions

51

Poly(MCP)、poly(SPMK)、poly(MTAC) 含水試料の示差走査熱量測定(DSC)により水和水を定量した。



不凍水 12 [mol/mol]



不凍水 4 [mol/mol]

Poly(MCP) の ΔH の利得は poly(SPMK) より大きいと考えられる。しかし ΔS の損失が支配的となり、poly(MCP) が濡れるときの ΔG の絶対値は、poly(SPMK) より小さくなる。よって、poly(MCP) ブラシ表面の先行薄膜は poly(SPMK) ブラシ表面より大きな乗数で発展した。

$$\Delta U = \gamma_{LV} - \gamma_{SV} + \sigma \Delta G_{brush}$$

$$|\Delta G_{PMCP}| < |\Delta G_{PSPMK}|$$

総括

52

ラインパターン化ポリマーブラシ表面では先行薄膜が可視化された。

先行薄膜は2つの段階に分かれて濡れ広がった。 (第2・3章)

$$\text{水} \quad X \propto t^{0.6}$$

$$\text{イオン液体} \quad X \propto t^{0.2}$$

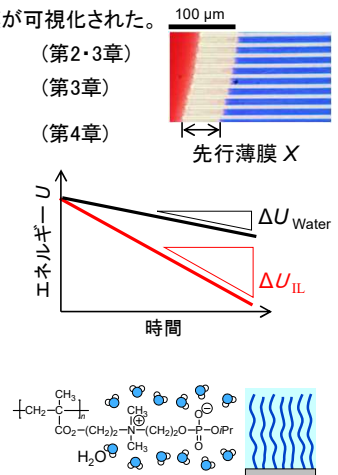
先行薄膜による濡れのエネルギー散逸率

$$\Delta U = \gamma_{LV} - \gamma_{SV} + \sigma(\Delta H - T \Delta S)$$

$$\Delta H_{IL} < \Delta H_{water}$$

Poly(MCP) の不凍水は poly(SPMK) より多く、 $|\Delta H_{PMCP}|$ の方が大きいと考えられた。 (第5章)

しかし、poly(MCP) ブラシでは大きな膨潤により ΔS が発生し、 $|\Delta G|$ が小さくなり、先行薄膜の濡れが速くなったと考えられる。 (第3・5章)



I. 審査付論文

53

(1) Shohei Shiomoto, Kazuo Yamaguchi, Motoyasu Kobayashi, "Time evolution of precursor thin film of water on polyelectrolyte brush", *Langmuir*, 34, 10276–10286, (2018).

(2) Shohei Shiomoto, Yuka Yamaguchi, Kazuo Yamaguchi, Yasuyuki Nogata, Motoyasu Kobayashi, "Adhesion force measurement of live cypris tentacles by scanning probe microscopy in seawater", *Polym. J.*, 51, 51–59, (2019).

(3) Michinari Kohri, Kenshi Yanagimoto, Kotona Kohaku, Shohei Shiomoto, Motoyasu Kobayashi, Akira Imai, Fumiya Shiba, Tatsuo Taniguchi, Keiki Kishikawa, "Magnetically responsive polymer network constructed by poly(acrylic acid) and holmium", *Macromolecules*, 51, 6740–6745, (2018).

(4) Shohei Shiomoto, Hayato Higuchi, Kazuo Yamaguchi, Hiromitsu Takaba, Motoyasu Kobayashi, "Spreading Dynamics of Precursor Film of Ionic Liquid or Water on Micropatterned Polyelectrolyte Brush Surface", submitted.

(5) Shohei Shiomoto, Kaito Inoue, Yuki Kuhara, Kazuo Yamaguchi, Hiroki Uehara, Masaru Tanaka, Motoyasu Kobayashi, "Characterization of Hydration Water Bound to Ionic polymers by Differential Scanning Calorimetry Analysis", under preparation.

II. その他の研究論文

(1) Motoyasu Kobayashi, Yuka Yamaguchi, Shohei Shiomoto, (2019) "Chapter 3: Anti-biofouling by Hydrophilic Polymer Brushes and Force Measurement of Cypris", *Marine Coating*, New South Wales: Central West Publishing, pp. 61-80.

本研究はJSPS科研費 JP20J15395の助成を受けたものです。

Energy Change by Swelling of Polymer Brush

54

Change of free energy ΔG_{brush} by brush swelling

$$\Delta G_{\text{brush}} = \Delta H - T\Delta S$$

Energy gains: Stabilization by hydration
Entropy losses: Stretching brush chains of brush chains

Energy for swelling of polymer brush (1)

$$F = F_{\text{mix}} + F_{\text{el}}$$

Hydration (mixing) energy

$$F_{\text{mix}} = kT \cdot \frac{LD^2}{a^3} \cdot \phi_p \ln(\phi_p)$$

Based on Flory-Huggins theory

Elastic energy

$$F_{\text{el}} = kT \cdot \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{L^2}{R_0^2} + \frac{R_0^2}{L^2} \right)$$

k Boltzmann constant

T Temperature

L Brush thickness

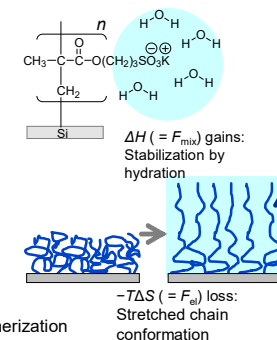
D Distance between attachment sites for the brush

a Monomer size

ϕ_p Volume fraction

$R_0 = N^{1/2}a$

N Degree of polymerization



(1) de Gennes, P. G. *Macromolecules* **1980**, 13 (5), 1069–1075.

Energy Change by Swelling of Polymer Brush (2)

55

Change of free energy ΔG_{brush} by brush swelling

$$\Delta G_{\text{brush}} = \Delta H - T\Delta S$$

Energy gains: Stabilization by hydration of brush chains
Entropy losses: Stretching brush chains

溶媒と高分子の混合エントロピー変化

$$\Delta S_{\text{mix}} = -k \left[\frac{\phi}{N} \ln(\phi) + (1-\phi) \ln(1-\phi) \right]$$

鎖伸張に伴う形態エントロピー変化

$$\Delta S_{\text{conf}} = -\frac{k\phi}{bN} \cdot \left\{ \int_0^x \left[\left(\frac{1}{b} \right) L^{-1} \left(\frac{x}{bN} \right) dx + \frac{\pi^2}{6} \cdot \frac{bN^2}{x^2} \right] \right\}$$

k Boltzmann constant

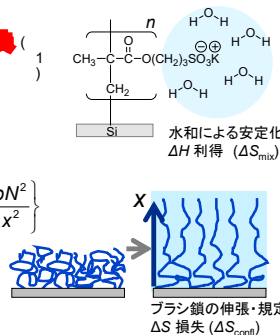
ϕ Volume fraction of polymer

L Brush thickness

N Number of segments

b Length of segment

x Extension length



(1) Okayasu, K.; Kuramori, M.; Ohno, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Polym. Prepr. Japan* **2006**, 55 (2), 4334–4335.

Proposal of a Thermodynamic Model

56

液体が濡れ広がる際の粘性摩擦によるエネルギー散逸率は次の式で記述される¹⁾.

Flat surface

$$T \dot{S} \sim \int_x dx \int_z dz \eta \left(\frac{dv}{dz} \right)^2 dz$$

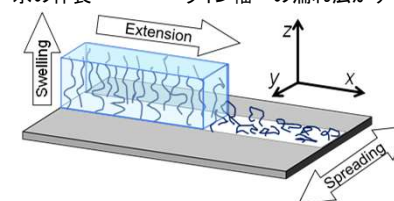
Temperature, T
Entropy, S
Viscosity, η
Spreading Velocity, v

ラインパターン化ブラシの場合、 x 、 y 、 z 方向ごとに考慮する必要がある。

Line-patterned polymer brush surface

$$T \dot{S} \sim \iiint_{xyz} \eta \left(\frac{dv_x(z)}{dz} \right)^2 dz dy dx + \iiint_{xyz} \eta \left(\frac{dv_y(z)}{dz} \right)^2 dz dy dx + \iiint_{xyz} \eta \left(\frac{dv_z(z)}{dz} \right)^2 dz dy dx$$

水の伸長 ライン幅への濡れ広がり ブラシの膨潤



¹⁾ ドウジェンス、プロシヤール・ピアル、ケレ：奥村剛訳、『表面張力の物理学—しずく、あわ、みずたま、さざなみの世界—』、第2版、吉岡書店、pp. 138-140、(2003)。

拡散現象に着目した先行薄膜の発展の理論モデル

57

先行薄膜のぬれに伴うポリマーブラシ中への水分子の拡散
水の拡散方程式

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{z_0}{z} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

c : ブラシ中の「水分子」の濃度

z_0/z : 膨潤比の逆数。膨潤するほど小さくなる。

D : 拡散係数

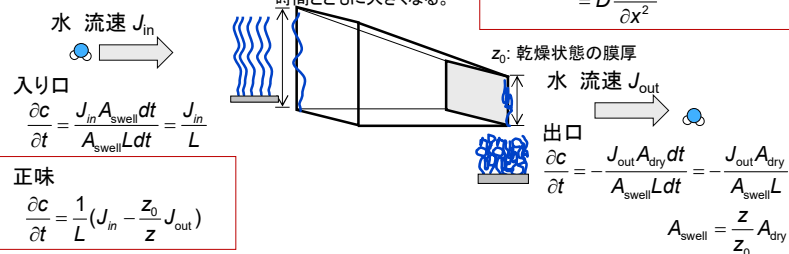
先行薄膜の距離 X は

$$X \propto \exp\left(-D \cdot \frac{z_0}{z} \cdot t\right)$$

z : 膨潤膜厚。
時間とともに大きくなる。

濃度勾配

$$\begin{aligned} J_{\text{out}} - J_{\text{in}} &= D \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial c}{\partial x} \left(c + \frac{\partial c}{\partial x} L \right) \\ &= D \frac{\partial^2 c L}{\partial x^2} \end{aligned}$$



田中らの球状ゲルの膨潤の式

58

半径 a_0 の球状ゲルの膨潤半径 $a(t)$ の時間変化。ゲル境界での拡散を仮定している。

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} (r^2 u) \right] \right\} \quad \begin{array}{l} u: \text{溶媒分子への置換速度} \\ r: \text{中心からの位置} \end{array}$$

この微分を満たす関数は、自然指数関数であるので、

$$\frac{\Delta a(t)}{\Delta a_0} = \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D}{a^2} \cdot t\right)$$

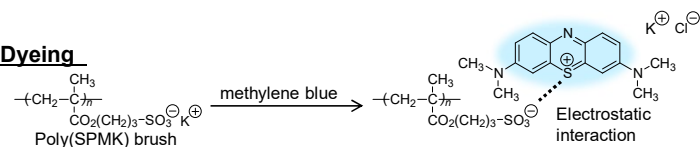
膨潤は時間の自然指数関数に比例する。

(1) Tanaka, T.; Fillmore, D.J. *J. Chem. Phys.*, **1979**, 70, 1214–1218.

Dyeing and Decoloration of Polymer Brush (2)

59

Dyeing



Decoloration

