

ソフトマテリアルの局所領域における動的挙動に関する研究

堀, 耕一郎

<https://hdl.handle.net/2324/1441198>

出版情報：九州大学, 2013, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）



氏 名 : 堀 耕一郎

論文題名 : ソフトマテリアルの局所領域における動的挙動に関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

ソフトマテリアルとは高分子、ゲル、ミセル、液晶、コロイド、生体分子などの一連の物質群の総称である。ソフトマテリアルはナノからメゾ、またマクロスケールに至る様々な空間スケールの階層構造を有しており、各スケールにおける構造は互いに協同的に運動している。そのため、ソフトマテリアルのダイナミクスは極めて複雑であり、その理解に程遠いのが現状である。これまでに、種々の測定手法に基づき、様々な空間スケールにおける構造が評価されてきた。その結果、ソフトマテリアルの構造は、様々な空間スケールにおいて不均一であることが報告されている。また、ソフトマテリアルは、構成する (高) 分子がローカルミニマムの状態で凍結された擬平衡状態にあると考えられる。ソフトマテリアルの流動性等の物理状態は、構成する (高) 分子の運動の時間スケールと系を観測する時間スケールの比に依存する。したがって、これまで議論されてきたソフトマテリアルの構造不均一性もまた、観測スケールに依存すると考えられる。しかしながら、構造不均一性の空間スケールならびに時間スケールに関する議論はほとんどなされていない。

高分子固体材料については、「材料内部」に加えて、「表面・界面近傍」における運動性とその時空間スケールを考慮する必要がある。これは、表面あるいは異種相と接した界面のエネルギー状態が材料内部のそれとは異なるためである。高分子表面における構造および物性は、吸着、濡れ性、生体適合性および耐摩擦・摩耗性と密接に関連しているため、材料設計においてこれらの理解は不可欠である。

本論文では、ソフトマテリアルのダイナミクスの理解・制御を目指し、「内部」および「表面・界面近傍」等の局所領域における動的挙動を明らかにすることを目的とした。

第一章では本研究の背景および目的を述べた。

第二章では光ピンセットを用いて、紐状ミセル水溶液の局所粘弾特性は空間的に不均一であることを明らかにした。この不均一性は、系の緩和時間と密接に関わっていることを確認した。系の緩和時間より測定時間が長い場合、溶液の粘弾特性は比較的均一であるかのように振る舞うが、測定時間が短い場合は不均一な弾性体として振る舞う。このような物性の不均一性は、高分子やゲル、ミセルなど、どのような分子凝縮系でも観測されると考えられ、材料の局所物性とバルク物性の関係を理解する新たなアプローチであると考えられる。

第三章では表面プラズモン共鳴 (SPR)、導波モード (GWM)、および光学反射測定に基づき、メタノール中におけるポリメタクリル酸メチル (PMMA) 膜の厚化挙動を追跡した。Case II 拡散モデルを適用することで、PMMA 膜中のメタノールの拡散係数を評価した。膜最外層および膜内部の拡散に対応する 2 種類の値、 D_{fast} および D_{slow} が得られた。 D_{fast} および D_{slow} は、膜厚が臨界値に到達すると、膜厚とともに減少した。また、膜最外層に存在する運動活性層の厚さ、 h も膜厚とともに減少した。 D_{fast} 、 D_{slow} 、および h と膜厚の関係は、メタノール界面および基板界面領域における分

子鎖熱運動性を考慮すれば説明できることが明らかとなった。

第四章では電子スピン共鳴 (ESR) スピンラベル法に基づき、非溶媒界面における PMMA の分子鎖熱運動特性について検討を行った。水およびメタノール界面における分子鎖熱運動性は、表面におけるそれと比較して活性化しており、その程度は PMMA の膨潤率と対応していることが明らかになった。また、膨潤率の大きいメタノール中においてのみ、スピンラベルの運動が平均化されたシグナルが観測され、界面における PMMA は 3 次的に熱運動していることを明らかにした。これは、膨潤によって低下した PMMA の密度によって理解できる。

第五章ではキラル高分子膜の不斉選択的表面特性を、*S* 体および *R* 体のプロパンジオールをプローブとした接触角測定に基づき評価した。一方の対掌体では時間に依存せず接触角が一定であったが、もう一方の対掌体では時間経過とともに接触角が指数関数的に減少した。これは、プロパンジオールの接触によって誘起される、界面におけるキラル高分子のコンフォメーション変化と関係することを明らかにした。

第六章では環状ジデシルジスルフィドを用いて自己組織化単分子膜 (SAM-c) を調製し、SAM-c の摩擦特性を、*n*-デカンジスルフィドの SAM (SAM-l) のそれと比較・検討した。SAM-l の摩擦力は印加圧力の増加に伴い線形的に増加した。しかしながら、SAM-c の場合、摩擦力の増加が 0.4 GPa において変化した。これは、0.4 GPa 以上の圧力印加によって、環状ジデシルジスルフィドの *gauche* 分率が増加したと考えると理解できる。

第七章では第二章から第六章までを総括した。