

論文内容要旨 (和文)

平成 16 年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学専攻 機能高分子化学講座

学生番号 04522212

氏名 渡邊 優



論文題目

Fabrication of Polymer Particle Monolayers on Hydrophobic Solid Substrates and Their Applications

(疎水性固体基板上での高分子微粒子単粒子膜の構築とその応用)

近年、デバイスの更なる小型化・高性能化を目指して、二次元または三次元において粒子集積体を構築するボトムアップ技術が材料、光学の分野において注目を集めてきている。特に、二次元における単粒子膜は、リソグラフィックマスク、反射防止膜、センサー、マイクロレンズアレイなどに応用することができる。

サブミクロンサイズの荷電高分子微粒子の表面は界面活性剤と類似した両親媒性をもっており、微粒子が気/液界面、油/水界面や荷電固体表面に吸着することが知られている。界面活性剤は水系において疎水性相互作用によって非荷電の疎水性固体表面にも良く吸着するが、高分子微粒子の疎水性固体表面への吸着についてはまだ見出されてきていない。我々は水系において高分子微粒子が疎水相互作用によって疎水性固体基板であるアルキル化ガラス基板やポリマーフィルム上で粒子の疎水性や濃度に依存して単粒子膜を形成し、基板の疎水性により分散型または凝集型の単粒子膜を生成することを見出してきた。本研究では、表面電荷密度の異なる四級アンモニウム基を含有するサブミクロンサイズの単分散カチオン性高分子微粒子を用いて疎水性固体基板上での単粒子膜の形成因子を明らかにし、その構造を制御することを目的として、単粒子膜形成に及ぼす諸因子の影響について検討した。また、単粒子膜をテンプレートとする無機コロイドの累積と金メッキ、および生成した単粒子膜を利用したポリマーフィルム表面の親水化と撥水化について検討した。

本研究で用いたサブミクロンサイズの単分散カチオン性高分子微粒子は、スチレンとカチオン性モノマーとのソーブフリー乳化共重合によって合成し、カチオン性モノマーの仕込量を変えることによって表面電荷密度を変化させ、粒子表面の親水性を制御した。

表面電荷密度の異なるカチオン性高分子微粒子を用いて疎水性固体基板であるアルキル化ガラス基板、ポリマーフィルム上での単粒子膜形成について検討を行った。表面電荷密度が低い粒子、すなわち疎水性の高い粒子ほど単粒子膜の被覆率がより高いことや、ある一定の粒子濃度範囲においてのみ単粒子膜を形成することなど、ガラス基板上での静電相互作用による吸着とは異なる挙動を見出し、粒子が疎水相互作用によって自己組織化することを明らかにした。また、表面電荷密度の高い粒子では分散型、低い粒子では凝集型の単粒子膜を生成する傾向があることを見出した。さらに、浸漬温度を調節することによって比較的規則的な粒子間隔を持った分散型の単粒子膜作成法を確立するとともに、媒体のイオン強度を調節することによって単粒子膜の被覆率を制御することができた。このように、自己組織化の条件を調整することによって、フォトリソグラフィーなどの表面処理を用いることなく単粒子膜のモル

フォロジを制御することに成功した。

単粒子膜を金、銀、蛍光シリカコロイド水溶液に浸漬することによって、単粒子膜のテンプレート機能について検討した。アニオン性の金、銀、蛍光シリカコロイドが単粒子膜上に選択的に吸着し、単粒子膜のカチオン電荷がアニオン性コロイドの沈着におけるテンプレートとして有効に機能すること明らかにした。また、単粒子膜表面上で無電解メッキを行うことによって単粒子膜の金メッキが可能であることを見出した。

ポリカーボネートフィルム表面上にカチオン性単粒子膜を作成することによってポリマー表面の水に対する濡れ性を向上できることを見出した。また、単粒子膜にシリカナノコロイドを累積した後、水中においてガラス転移温度以上で熱処理を行うことによって接触角が低く、接着強度の高い単粒子膜を作成した。

単粒子膜にフッ素系アニオン性界面活性剤を吸着させることによって、ポリマー表面に撥水性、撥油性を付与できることや、アニオン性粒子とカチオン性粒子を交互積層し、熱処理することによって接触角の高い基板を作成することができた。このように単粒子膜はポリマー表面の親水化と撥水化どちらにも適用でき、ポリマー表面の修飾法として応用展開できることを明らかにした。

本研究での方法は、疎水相互作用を用いた新規の単粒子膜構築法であり、安価で、成形性の良いポリマーフィルムを基板として用いることができる。また、フォトリソグラフィーを用いることなく、単粒子膜のモルフォロジーを制御することが可能である。さらに、ポリマーフィルム表面の単粒子膜の特性を生かすことによってフィルムの親水化、撥水化の両方に適用できることや、粒子表面を反応場として利用できることからポリマーフィルムの表面修飾法として応用展開できると考えられる。

論文内容要旨 (英文)

平成 16 年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学専攻 機能高分子化学講座

学生番号 04522212

氏名 渡邊 優



論文題目

Fabrication of Polymer Particle Monolayers on Hydrophobic Solid Substrates and Their Applications

Self-organization of submicron-sized polymer particles on hydrophobic solid substrates through hydrophobic interaction in aqueous system and characteristic properties of the resulting particle monolayers were investigated. Monodisperse, cationic polymer particles bearing quaternary ammonium groups on their surfaces effectively self-organized on hydrophobic solid substrates such as alkylated glass plates and polymer films to form particle monolayers. The monolayer formation took place only over a certain particle concentration range in contrast with that on unmodified glass plates through electrostatic interaction. The surface coverage of the monolayers increased with the decrease in the particle surface charge density, which is parallel to the hydrophobicity of particle surfaces. The dispersed and aggregated types of particle monolayers were formed depending on factors such as particle surface charge density, hydrophobicity of the substrates, ionic strength of the medium, and temperature.

Cationic particle monolayers were found to work as templates for selective deposition of inorganic colloids such as gold, silver and fluorescent silica colloids to give hybrid particle monolayers exhibiting plasmon absorbance and fluorescent luminescence. Furthermore, the particle monolayers were also uniformly coated with gold particle layers by electroless gold plating. The adhesive strength of particle monolayers was enhanced by annealing at temperatures above glass transition temperature of the particles. Polycarbonate films were imparted with the wettability for water by monolayer formation. The films having both good wettability and high adhesive strength of particle monolayers were obtained by the immobilization of silica colloids on the particle monolayers and subsequent annealing in water. The adsorption of anionic fluorosurfactants on particle monolayers and the alternate deposition of cationic and anionic particles were formed to provide the hydrophobicity for water to the polymer film surfaces. Thus, the fabrication of particle monolayers was effective for both hydrophilization and hydrophobization of polymer surfaces and this method would be applicable to the surface modification of polymer films.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成19年2月20日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査長井 勝利.....

副査長谷川 政裕.....

副査川口 正剛.....

副査森 秀晴.....



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名物質生産工学..... 専攻
氏名渡邊 優.....

2. 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

.....Fabrication of Polymer Particle Monolayers on Hydrophobic Solid Substrates.....
.....and Their Applications.....
.....(疎水性固体基板上での高分子微粒子単粒子膜の構築とその応用).....

3. 学位論文公聴会

開催日平成19年2月2日.....
場 所4-1.1.5室.....

4. 審査年月日

論文審査平成19年1月29日 ~ 平成19年2月 9日
最終試験平成19年2月13日 ~ 平成19年2月16日

5. 学位論文の審査及び最終試験の結果 (「合格」・「不合格」で記入すること。)

(1) 学位論文審査合 格.....
(2) 最終試験合 格.....

6. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200字程度)

別紙のとおり

7. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

| 専攻名 | 物質生産工学 | 氏名 | 渡邊 優 |
|--|--------|----|------|
| 学位論文の審査結果の要旨 | | | |
| <p>近年、単分散高分子微粒子の集積体の構築と応用に関する研究が活発に進められている。特に、固体基板上での二次元集積体である単粒子膜の構築は固体基板表面の新しい微細加工技術と関連して高い関心がもたれている。</p> <p>荷電高分子微粒子の固体基板上での単粒子膜の構築法には種々の方法があるが、基板と微粒子間の相互作用を利用する方法では静電相互作用を用いる方法が一般的である。そのため、ポリマーフィルムなどの非荷電固体基板上での単粒子膜の構築法は殆ど知られていない。本研究では、サブミクロンサイズの荷電高分子微粒子表面の両親媒性に着目して、両親媒性物質である界面活性剤の異相界面での吸着特性との類似性から、水系において高分子微粒子がアルキル化ガラス基板やポリマーフィルムなどの疎水性固体基板上で単粒子膜を形成することをつきとめ、これまで未開拓であった疎水性固体基板上での高分子微粒子の単粒子膜構築法を確立すると共に、単粒子膜の応用展開を開拓した。以下に本論文の内容について示す。第1章では、高分子微粒子の固体基板上での単粒子膜の構築法に関する研究動向を概観し、本研究の背景、特に高分子微粒子面と界面活性剤との類似性に着目した研究の展開と目的について述べている。</p> <p>第2章では、表面電荷密度の異なる数種のカチオン性ポリスチレン微粒子を合成し、それらを用いて種々のアルキル化ガラス基板上での単粒子膜形成とその構造を支配する因子を明らかにし、単粒子膜の形成が疎水相互作用によるものであることを実証した。</p> <p>第3章では、カチオン性高分子微粒子が種々のポリマーフィルムを固体基板とする系でもアルキル化ガラス基板を用いた系と共通して起こることを明らかにすると共に、両性高分子微粒子もまた同様に単粒子膜を形成することを見出し、微粒子と基板間の疎水相互作用による単粒子膜形成の一般性と微粒子および基板の適用範囲を明らかにした。</p> <p>第4章では、規則配列構造をもつカチオン性高分子微粒子の単粒子膜の応用について検討した。単粒子膜が無機コロイドに対して良好なテンプレート機能を発揮し、単粒子膜の金コロイドによる無電解メッキが可能であること、またポリマーフィルム上での単粒子膜にシリカナノコロイドを累積することによって、透明性を保持した親水性ポリマーフィルムを調製できることを見出し、単粒子膜の新しい応用展開を示した。</p> <p>第5章では、本研究での微粒子と基板間の疎水相互作用による単粒子膜形成の特徴および静電相互作用による単粒子膜形成との差違を明示した。さらに、本研究で開拓した単粒子膜の応用展開が工業的な今後の応用に繋がるものであることを示唆した。</p> <p>以上、本研究ではポリマーフィルムなどの疎水性固体基板上での高分子微粒子の単粒子膜形成機構を明らかにすると共に、疎水相互作用による新しい単粒子膜構築法を確立し、種々の応用に発展させた。本研究の成果は学術的だけでなく、工業的にも有用な多くの知見を提供するものである。これらの成果は、欧文誌3編に既に掲載されており、また国際学会や国内の学会でも多数発表してきており、本論文が博士(工学)の学位を受けるに十分値するものであると認め、合格と判定する。</p> | | | |
| 最終試験の結果の要旨 | | | |
| <p>本論文の内容および関連する事項に関し、審査委員による質疑に対して的確に応答し、十分な内容の討論がなされた。特に、本研究に関連する高分子化学、界面化学、コロイド化学に対して、深い知識をもって研究が行われたことを確認した。また、本研究の成果は3編の欧文誌に既に発表すると共に、現在1編を欧文誌に投稿中である。さらに、国際学会でも3編発表しており、語学的にも十分な学力を備えていることを認めたので、合格と判定する。</p> | | | |