

論文内容要旨 (和文)

専攻名 有機材料工学

学生番号 11522212

氏名 秋 東輝



論文題目

Effect of geometric parameters in static and dynamic wettability on the superhydrophobic polymer surfaces

(超撥水性の高分子表面に対する静的・動的濡れ性に及ぼす形状パラメータの影響)

近年、プラスチック表面の外観特性の差別化や環境負荷低減を目的として、プラスチック射出成形品への無塗装化が求められている。成形品の無塗装化のために、プラスチック表面の防汚性と耐摩耗性が必要である。特に防汚性を確保するためには、高分子表面にマイクロ・ナノサイズの微細構造体を導入し、プラスチック表面の防汚性を向上させる技術が研究されている。蓮の葉効果に代表される微細構造による撥水性付与技術が代表的な事例である。蓮の葉はその微細構造と表面の化学的特性により、決して濡れることがない。葉の表面について水は表面張力によって水銀のように丸まって水滴となり、泥や、小さい昆虫や、その他の異物を絡め取りながら転がり落ちる。この現象が蓮の葉効果として知られる。これらの技術は、プラスチック材料分野では、テレビ外装材、スマートフォンのタッチパネル、自動車内装材などに適用が可能である。しかし、プラスチック表面に超精密3次元構造体を加工すること、あるいは金型から転写させることが非常に難しいため、プラスチック表面における加工性・構造付与的な研究はあまり進んでいない。本研究では表面防汚性の重要な特性の一つである超撥水性付与に関する研究を行っており、静的接触角 150° 以上、傾き角 10° 以下を示す超撥水性付与を実現する微細構造体の作製を目的とした。ここでは、微細構造体が撥水性付与に及ぼす影響を調査するために、マイクロスケールの構造体や、蓮の葉構造を模倣したマイクロ・ナノスケールの階層構造や、マイクロピラー・マイクロピラミッドを組み合わせた階層構造に対する超撥水特性と動的濡れ特性の解析を行った。また、作製された微細構造体にフッ素系コーティングを行い、構造的特性と化学的特性を複合化により、最低エネルギー状態変化に関する検討も行った。

製作された微細構造体の一部は、静的接触角 150° 以上・傾き角 10° 以下の超撥水性を示した。これらの微細構造体が撥水性に及ぼす影響を明らかにするために、微細構造体のgeometric parameterの寸法変化に伴う接触角増減や表面エネルギー状態遷移の傾向を考察した。また、水滴の蒸発テスト法を用いて、微細構造体が接触角ヒステレシスに及ぼす影響を観察した。この結果、微細構造体と水滴の間に形成された気体層(エアポケットと呼ばれる)の体積量が撥水性の向上に影響を及ぼす重要な因子であ

ることを確認した。水滴と接触される微細構造体の面積比が減少し、微細構造体の高さが大きくなると、親水性のWenzel状態から疎水性のCassie状態までのエネルギー状態遷移が発生し、超撥水性付与の可能性が向上される。例えば、マイクロピラー構造体の高さが10 μ m以上、あるいはアスペクト比（高さ／幅）が1.0以上の構造体で、親水性を示すWenzel状態から疎水性を示すCassie状態までのエネルギー状態遷移を確認することができた。また、蓮の葉を模倣したマイクロ・ナノ階層構造の方が静的・動的撥水特性が優れることを確認した。これは、①ナノ構造体の存在のために接触面積比が大幅に減少すること、②ナノ構造体が細かいcontinuous 3-phase contact lineを形成させるためと示唆された。例えば、マイクロボール構造体とナノロッド構造体の組み合わせの階層構造体では、マイクロボール構造のマイクロ構造体の面積比が増加するほど接触角が増加し、ナノロッド構造体の半径（75nm）が大きくなるほど接触角が増加することを確認した。この形体では、接触角150°以上の超撥水性を実現した。さらに、蒸発テスト法を用いた微細構造体の動的濡れ性については、微細構造体と接触角ヒステレシスに関する関係を明らかにした。固体表面ヒステレシスと深く関連がある液滴動的濡れ性を理解するのは、セルフクリーニング効果を得るために、非常に重要である。しかし、水滴の相転移時の動的濡れ性現象に関する研究はあまり進んでいない。それで、本研究ではポリマー表面に超撥水構造体を作製し、蒸発法を用いて微細構造体の動的濡れ性を評価し、微細構造体のgeometric parameterとの相関関係を明らかにする。その結果、作製された階層構造体の方が、マイクロピラー構造体より、早い転移点を示す。つまり、固体表面への階層構造化によって、ヒステレシスを下げることができると考えられる。







それらの微細構造体の作製は、超精密加工機を用いて、プラスチック表面へ直接加工を行い、微細構造体のサイズを精密制御することができた。この精密制御によって、目標値の10%誤差範囲内で微細構造体の作製が可能であった。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成26年 2月 14日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査	伊藤 浩志	
副査	米竹 孝一郎	
副査	杉本 昌隆	
副査	夫 勇進	
副査		
副査		

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 有機材料工学専攻
氏名 秋 東輝

2. 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記する。)

Effect of geometric parameters in static and dynamic wettability on
superhydrophobic polymer surfaces
(超撥水性の高分子表面に対する静的・動的濡れ性に及ぼす形状パラメータの影響)

3. 審査年月日

論文審査 平成 26年 1月 29日 ~ 平成 26年 2月 13日
論文公聴会 平成 26年 2月 13日
場所 工学部 百周年記念会館セミナールーム
最終試験 平成 26年 2月 13日

4. 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。)

(1) 学位論文審査 合格
(2) 最終試験 合格

5. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200字程度)

別紙のとおり

6. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

別紙

専攻名	有機材料工学	氏名	秋 東輝
学位論文の審査結果の要旨			
<p>本論文は、これまで系統的に研究されなかったプラスチック表面防汚性の重要な特性の一つである超撥水性付与に関する基礎研究を行っており、微細構造体の形状パラメータが撥水性に及ぼす影響を明らかにした内容である。全6章から構成され、各章の概要は以下のとおりである。</p> <p>第1章では、本研究の意義を企業ニーズや社会的背景を説明し、超撥水性をもつプラスチック微細構造体開発の重要性を説明した。そして、これまで系統的に研究されなかったプラスチック微細構造体開発に関して、超撥水性と形体パラメータの相関関係について、系統的に研究する意義を明らかにした。</p> <p>第2章では、超精密加工機械を用いてポリメチルメタクリレート表面にマイクロピラー構造体を作製し、その表面における撥水性を評価した。最適なマイクロピラー構造体の作製によって、接触角が 150° 以上で、傾き角が 10° 以下になる超撥水性を示すプラスチック基板が作製できた。また、マイクロピラー構造体の高さが 10μm 以上、あるいはアスペクト比（高さ/幅）が 1.0 以上の構造体で、親水性を示す Wenzel 状態から疎水性を示す Cassie 状態までのエネルギー状態遷移することを明らかとした。</p> <p>第3章では、超精密加工機械および陽極酸化法を用いて、蓮の葉の構造体を模倣したナノロッドとマイクロボールを組み合わせた階層構造のインサート金型を作製、熱ナノインプリント法により、ポリスチレン表面へマイクロ・ナノ階層構造の転写を行った。この結果、ナノ構造のために接触面積比が大幅に減少し、エアポケットの体積量増加が撥水性の向上に影響を及ぼす重要な因子であることを明らかにした。作製された微細構造体の一部は接触角が 150° 以上の超撥水性を示した。</p> <p>第4章では、水滴の蒸発テスト法を用いて、微細構造体の形体パラメータが接触角ヒステレシスに及ぼす影響を観察した。水滴が微細構造体の表面上にて、蒸発する時に発生する相転移点を測定したところ固体表面への階層構造化や水滴との低接触面積化によって、接触角ヒステレシスを低下できることを明らかにした。</p> <p>第5章では、マイクロ射出成形法において、ポリカーボネート微細構造体の撥水特性と射出成形条件との関係を調べた。高金型温度下で高射出速度や高保圧の成形条件を設定すると、転写性向上とともに撥水性が増加することを確認した。また、高転写を実現する成形条件においても、表面内での転写率差が発生し、接触角変化に影響を及ぼすことを明らかにした。</p> <p>第6章では、本研究を総括し、本論文で報告したプラスチック表面の超撥水性に関する研究結果が、プラスチック表面防汚性の研究に活用され、更には、新たな材料開発へ応用展開されることを期待できると結論付けている。</p> <p>本研究の成果は、3本の学術論文（英文3報）としてまとめられており、掲載が決定されている。国際学会では3件の発表を行っている。国内学会では3件の発表を行い、成果についても十分満足できるものである。</p> <p>以上を総合的に判断し、本論文に関する研究及びその成果は、博士（工学）学位論文の研究としての水準を満足しているため、合格と認定する。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>本学の規定に従い、本論文および関連分野に関して口頭により最終試験を行った。最終試験は、学位論文を中心とした60分の口頭発表、ならびに30分の質疑応答により実施した。その結果、学位論文の内容ならびに関連分野に関する理解度は十分にあり、博士として必要とされる専門知識および研究能力を十分に備えているものと判断し、合格と判定した。</p>			