

空気－水界面に展開した PNIPAM 膜の キャラクタリゼーション

平成 24 年度 修士論文

三重大学大学院 工学研究科
博士前期課程 分子素材工学専攻
奥村勇氣

目次

第 1 章 緒言	2
第 2 章 実験	4
2-1 試料	4
2-1-1 PNIPAM	4
2-1-2 表面圧測定	4
2-2 表面圧測定	5
2-2-1 表面圧測定の原理	5
2-2-2 表面圧測定装置	6
2-2-3 表面圧測定方法	7
第 3 章 結果と考察	10
3-1 表面圧－面積等温線測定	10
3-2 表面面積弾性率測定	11
第 4 章 総括	35
第 5 章 参考文献	36
第 6 章 謝辞	37

第1章 緒言

本研究室では空気－水、油－水、空気－固体界面における熱力学特性や構造について調査している。空気－水界面では水溶液に溶解している分子の拡散によって得られる吸着膜、界面への高分子溶液の展開によって得られる展開膜を、空気－固体界面では展開膜からの引き上げによるLB膜、高分子溶液滴下により形成される薄膜を研究対象としてきた。展開膜に関して、代表的な高分子展開膜であるポリビニルアセテート (PVAc)^{1,2)}、ポリメタクリル酸メチル (PMMA)²⁾、ポリエチレンオキサイド (PEO)³⁾、ポリNイソプロピルアクリルアミド (PNIPAM)^{4,5,6,7,8)}、剛直高分子であるポリヘキシルイソシアナート (PHIC)¹⁾、コア－シェル型ポリスチレンラテックス⁹⁾、及びPVAc-PHIC¹⁾、PVAc-PMMA²⁾、PMMA-PEO³⁾ の高分子ブレンド膜のレオロジーについて検討してきた。

中でもPNIPAMは水溶液中で32℃近傍で下限臨界相溶温度 (LCST) を示し、コイル－グロビュール転移を起こす。溶媒との相互作用により全体が広がった状態のコイルでは、水に可溶であり、凝縮した状態のグロビュールでは、水に不溶である。その温度が比較的生理的温度に近く、その性質からドラッグデリバリーシステムなどへの応用に期待されている。本研究室でも、PNIPAM水溶液のレオロジー特性¹⁰⁾、PNIPAM吸着シリカの空気－水界面への吸着挙動^{11,12)}などの基礎研究を数多く行っている。

薄さ数ナノメートルの有機薄膜は、センサー、ディスプレイ、電気回路のパーツ等実用的なアプリケーションに対して非常に有効な材料として期待されている。薄膜累積技術により望ましい膜構造や機能性を持たせることで、電気、光学、生物分野においてナノメータースケールの材料の提供を可能にするだろう。

基板への薄膜累積技術は、蒸着、スパッタリング、吸着、Langmuir-Brodgett (LB)、自己組織化、等々多数ある。これらの技術の中で、LB膜の技術は単分子膜の厚さを精確にコントロールし、大きな面積に均一な単分子膜を累積させることができ、様々な

層構造の積層膜を作製することができ、また、様々な材質の基盤にも単分子膜を累積させることができる。

PNIPAM展開膜に関しては、LCSTの直前の温度とその温度よりさらに低い温度で、逐次展開法により表面濃度を変化させた表面圧－面積等温線(π -A曲線)^{4,7)}、偏光解析法(エリプソメトリー)で界面への吸着量の変化、膜厚の変化⁷⁾やマイカ基板へLB膜を作製し、原子間力顕微鏡法 (AFM) での膜の表面構造^{5,7)}についての調査を行ってきた。しかし、バリアーの圧縮や拡張で連続的に表面積を変化させることで表面濃度を変化させた研究はまだ報告されていない。また、この方法では単分子膜のレオロジーを検討することができ、膜に関するさらなる情報を得ることができる。

本研究では、空気－水界面に展開したPNIPAM膜を圧縮－拡張を繰り返すことによる π -A曲線のヒステリシス測定、バリアーを正弦関数に従って得られる表面圧変化より求められる表面面積弾性率の周波数依存性について検討した。

第2章 実験

2-1 試料

2-1-1 PNIPAM

本研究室にて重合された PNIPAM¹⁰⁾を用いた。構造式は図 1 に示した。分子量は、GPC 測定から標準物質に TSK standard ポリスチレン (東ソー) を使用して重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n 、粘度測定から粘度平均分子量 M_v を求め、それぞれの値は以下に示す。

表 用いた PNIPAM の重量平均分子量と数平均分子量と粘度平均分子量

M_w	M_n	M_v
2.57×10^5	2.10×10^5	4.67×10^5

2-1-2 表面圧測定

溶媒にクロロホルム (ナカライテスク社 スペクトル用特級) を用いた。溶液濃度は、絡み合い濃度 C^* (11.5 mg mL^{-1}) より充分低い 0.5 mg mL^{-1} に調製した。下相水に純水製造装置 (MILLIPORE 社 Elix 5, Milli-Q Academic-A10) によって脱イオン化した水を用いた。

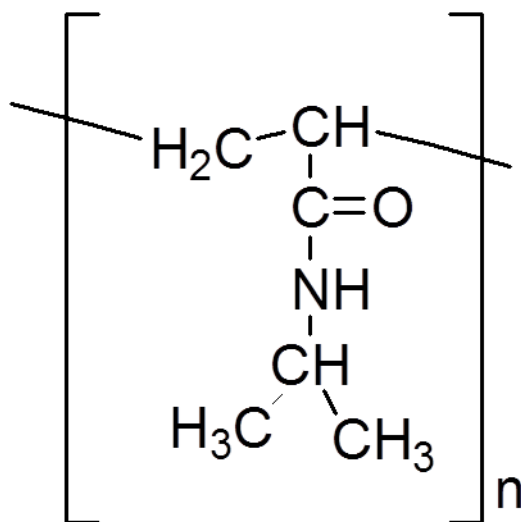


図 1 PNIPAM の構造式

2-2 表面圧測定

2-2-1 表面圧測定の原理

(a) 表面圧¹³⁾

両親媒性の分子を展開溶媒と共にマイクロシリンジで水面に滴下すると、素早く広がる。その後、展開溶媒は揮発し、単分子膜が形成される。単分子膜の広がる範囲が大きければ、隣接する分子間の距離も大きくなり分子間相互作用も弱くなる。単分子膜はまた、二次元の気体と見なすこともできる。このような条件下では単分子膜は水の表面張力に対して僅かな影響しか持たない。バリアーにより単分子膜が圧縮され、表面積が小さくなれば分子間距離も小さくなり、分子間相互作用が強まる。この二次元の圧力は表面圧 (π) と呼ばれ、次の関係が成り立つ。

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (1)$$

γ_0 は純粋な空気－水界面の表面張力であり、 γ は分子が空気－水界面に存在する際の表面張力である。

今回、表面圧は Wilhelmy プレート法で測定する。Wilhelmy プレート法は、下相液中に接触角 θ が 0 になるようプレートを部分的に浸漬し、表面圧を測定する方法である (図 2)。

プレートに作用する力は、重力、表面張力、水の浮力から構成される。寸法 l_p 、 w_p 、 t_p 、密度 ρ_p の長方形のプレートを、深さ h_l 、密度 ρ_l の液体に浸漬した場合の実質的な下向きの力は次の方程式で算出することができる。

$$F = \rho_p g l_p w_p t_p + 2\gamma(t_p w_p)(\cos \theta) - \rho_l g t_l w_l h_l \quad (2)$$

γ は液体の表面張力、 θ は固体プレートに対する液体の接触角、 g は重力定数である。表面圧は、クリーンな表面と単分子膜がある表面との間の静止したプレートの F の変化を計測することによって決定される。プレートが完全にぬれた状態 (i.e. $\cos \theta = 1$) の場合は次の方程式で表面圧を算出することができる。

$$\pi = -\Delta\gamma = -[\Delta F / 2(t_p + w_p)] = -\Delta F / 2w_p, \text{ if } w_p \gg t_p \quad (3)$$

感度は薄いプレートを使用することにより高めることができる。表面張力はこのようにしてプレートの質量の変化で算出することができ、バランスの感度に直接結びついている。単分子膜は、バランスと圧縮バリアーを動かすためのモーターとの間のコンピューター制御のフィードバックにより、一定表面圧で維持することもできる。

(b) 表面圧－面積等温線 (π -A 曲線)

π -A 曲線は、一定面積当たりの展開物質量を変化させるか、一定物質量のものの面積を変化させることにより得られる。ここでは、展開する高分子量を一定にし、面積を変化させる方法で得た。

(c) 表面面積弾性率

面積を圧縮し、緩和させた単分子膜に、バリアーを \sin 関数に従って動かすことでひずみを与え、表面圧を検出する。その結果から、以下の式を用い、表面面積弾性率 (E)、貯蔵弾性率 (E')、損失弾性率 (E'') を決定することができる。

$$\text{表面面積弾性率} \quad E = \Delta\pi / \varepsilon_0 \quad (4)$$

$$\text{貯蔵弾性率} \quad E' = E \cos \delta \quad (5)$$

$$\text{損失弾性率} \quad E'' = E \sin \delta \quad (6)$$

ここで、 $\Delta\pi$ は表面圧差、 ε_0 は面積ひずみ、 δ はひずみと応力の位相差を示す (図 3)。

2-2-2 表面圧測定装置

表面圧測定装置: KSV 2000 (KSV 社) Wilhelmy プレート: 白金

図 4 は装置の概略図である。下相液を張るトラフは、エッジから下相液の漏れを防ぐためにテフロンで作製されている。トラフ (長さ 570 mm × 幅 150 mm) は内部に循環水を流すことにより下相温度を調節できるようになっている。トラフの表面積はバリアーを動かすことによって変化させることができる。バリアー素材は親水性デルリンであり、バリア

一の下で単分子膜の漏れを防ぐのに十分な重さになっている。圧縮・拡張中は、表面圧と表面積または分子占有面積は継続的にモニターされる。また、トラフは外気の対流や埃の影響を受けにくくするために、アクリル製のボックスで覆われている。

トラフ及びバリアーは使用後にエタノールを含ませた刷毛でブラッシングし、その後、超純水でしっかりすすぐことによって洗浄した。また、測定前には、トラフに超純水を張り、流すことで埃を取り除いた。

2-2-3 表面圧測定方法

トラフに超純水を張り、水温が安定するまで静置した。その後、Wilhelmy プレートをつるし、水表面のゴミをサッキングすることで取り除いた。バリアー速度 100 mm min^{-1} で表面積 100 cm^2 まで圧縮した際に表面圧が 0.1 mN m^{-1} 以下になるまでサッキングをした。バリアーを表面積 700 cm^2 に移動させ、 0.5 mg mL^{-1} PNIPAM クロロホルム溶液 $40 \text{ }\mu\text{L}$ をマイクロシリンジにより展開した。展開溶媒を揮発させるために 30 分間静置させてから測定を開始した。

π -A 曲線のヒステリシス測定は一定の速度で行い、圧縮は 700 cm^2 から 100 cm^2 へ、拡張は 100 cm^2 から 700 cm^2 へ表面積を変化させた。

表面面積弾性率測定はバリアーを目的の表面圧に達するまで移動させた後、緩和として 30 分間静置し、バリアーを \sin 関数に従って動かすことでひずみを与えた。その結果より、 E 、 E' 、 E'' を求めた。周波数、ひずみの変化量は装置でプログラムを組むことにより制御できる。

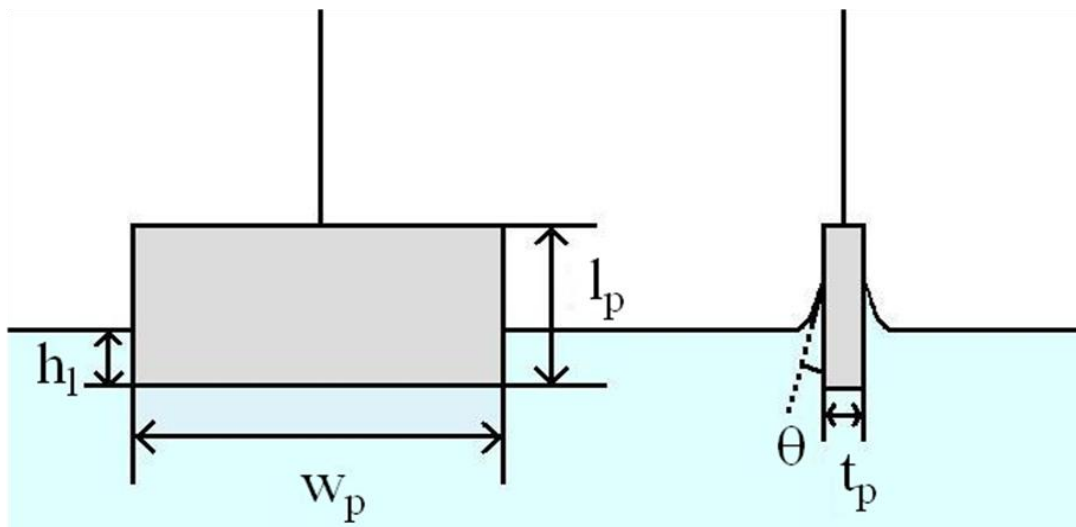


図 2 部分的に浸漬された Wilhelmy プレート

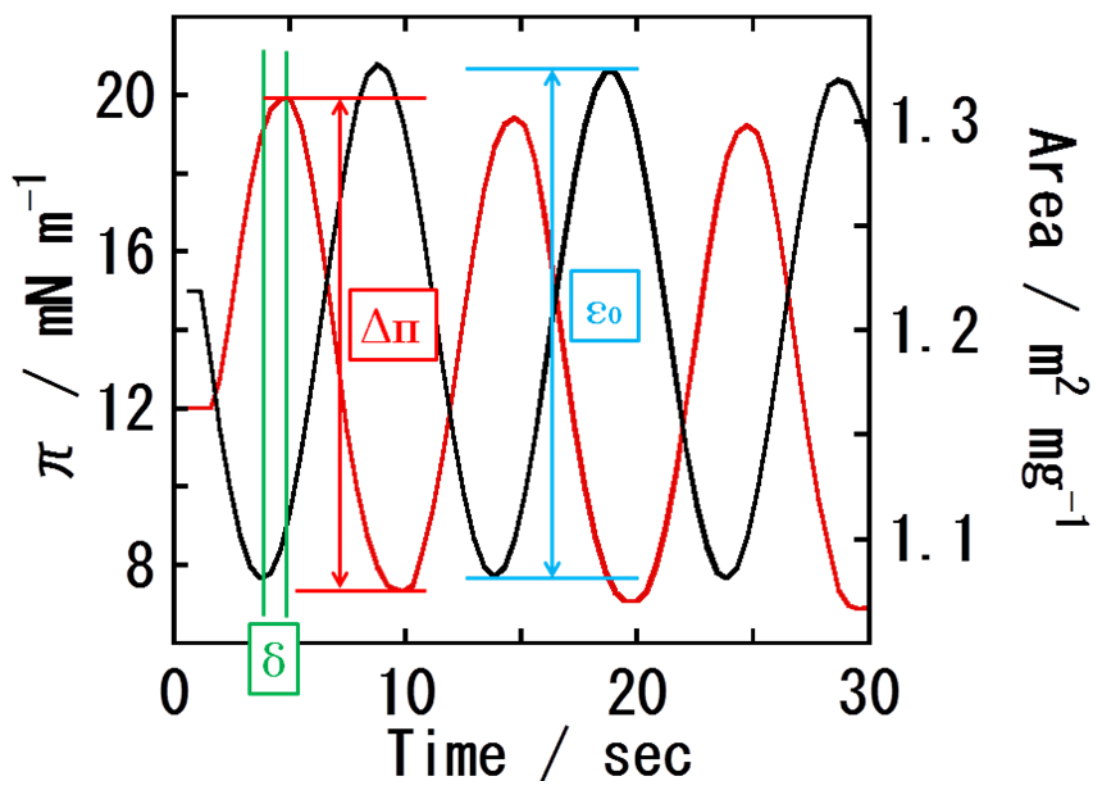


図 3 表面圧差、面積ひずみ、表面圧とひずみの位相差の説明図

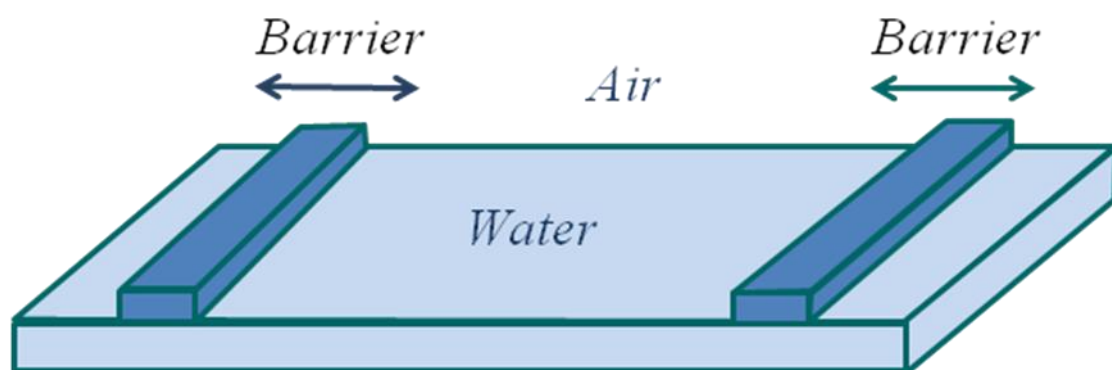


图 4 KSV2000 概略图

第3章 結果と考察

3-1 表面圧－面積等温線測定

バリアー速度 5 mm min^{-1} 、下相温度 25°C での π -A 曲線は図 5 のような結果となった。一般的に、ごく小さい分子占有面積で π が急激に上昇する膜を凝縮膜、比較的 π の上昇が緩やかな膜を膨張膜といい、PNIPAM 膜は膨張膜に分類される。最小面積 $0.5 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$ での π の値を π -A 曲線の π の最大値とすると、PNIPAM 膜の π の最大値は 29 mN m^{-1} 、PNIPAM と同様に水に可溶であり膨張膜である高分子 PEO の単分子膜のそれは 11 mN m^{-1} ³⁾と PNIPAM 膜の方が高い π を示した。PNIPAM、PEO が界面に吸着する際に、横に広がるように吸着するために比較的分子占有面積が大きいところで分子間相互作用が生じて徐々に π が上昇するものと思われる。 π -A 曲線は矢印の方向に向かって 1 回目の圧縮－3 回目の拡張となっている。1 回目の圧縮過程の π -A 曲線での極限面積は $1.47 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$ であった。PNIPAM 展開膜は圧縮－拡張を繰り返すと負のヒステリシスを示すことが分かった。しかし、圧縮－拡張を繰り返すほどヒステリシスは小さくなった。この負のヒステリシスは、始めは界面での PNIPAM の拡がりが大きかったが、圧縮された際に PNIPAM の一部が界面から脱着し、ループを形成し、拡張の際に下相に溶けだしていることが考えられる。また、圧縮－拡張を繰り返すことによって分子がしだいに配向していることも考えられるが、PNIPAM 膜は緩和が僅かしかなく、ヒステリシス測定での π の低下は大きいので、その可能性は低い。AFM により PNIPAM の LB 膜を観察した結果 (図 6) では、希薄領域では、膜表面はほぼ均一であったが、準希薄領域と濃厚領域では、膜表面は均一ではなく、凹凸のある膜であったので PNIPAM がループを形成している可能性は十分にある。^{5,7)} 1 回目の拡張と 2 回目の圧縮、2 回目の拡張と 3 回目の圧縮での π -A 曲線のように、拡張時とその次の圧縮時の π -A 曲線はほぼ重なった (図 5-b, c)。しかし、 π の最大値は圧縮時より拡張時の方が高く、また、 π -A 曲線の立ち上がりは圧縮時の方が遅かった。 π -A 曲線の立ち上がりが遅いのは、分子間の相互作用が生じ始めるのが遅いからである。従って、拡張時よりその次の圧縮時の方が分子の表面濃度が低いと考えられる。拡張－圧縮過程において僅かな差はあるが、ほぼ重なる

結果となり、これより、PNIPAM が下相に溶けだすのは圧縮過程ではなく、拡張過程であることが予測される。

図 7 はバリアー速度 1 と 5 mm min⁻¹、下相温度 25 °C での圧縮による π -A 曲線である。これから、バリアー速度が 1 から 5 mm min⁻¹ の範囲では、PNIPAM 膜は圧縮速度に依存しないことが分かる。ヒステリシス測定での π の低下は時間によるものではないことも分かる。また、同範囲で PEO 膜も圧縮速度に依存しない。³⁾

3-2 表面面積弾性率測定

表面面積弾性率測定は、下相温度は 25 °C、ひずみは 10 % に統一し、分子間相互作用が生じる準希薄領域である表面圧 6, 12, 18, 24 mN m⁻¹、周波数 5-100 mHz の範囲で行った。図 8 a-d に時間に対する表面圧の変化とリサージュ曲線を示す。リサージュ曲線には 1 回目と 5 回目のループを記載した。リサージュ曲線は全て時計回りであり、正のヒステリシスを示した。それぞれのリサージュ曲線の形は、表面圧 6 mN m⁻¹ では下向きに弧を描く円形 12, 18 mN m⁻¹ では楕円形、24 mN m⁻¹ では上向きに弧を描く円形であった。一般的な粘弾性物質のリサージュ曲線は楕円形を示すが、表面圧 24 mN m⁻¹ ではひずみを加えると π が濃厚領域へ入るため、上向きに弧を描く円形、6 mN m⁻¹ では希薄領域に入るため、下向きに弧を描く円形となった。今回の測定条件内で共通して言えることは、バリアーを sin 関数に従って圧縮－拡張を繰り返していくと π が徐々に低下していくことである。これは、 π -A 曲線のヒステリシス測定と同じ傾向である。PEO 膜によるリサージュ曲線は準希薄領域で sin 関数に従い圧縮－拡張を繰り返しても π が低下することはない。³⁾ それ故、圧縮－拡張をすることで π が低下することと水溶性高分子であることとは関係ないだろう。PNIPAM 膜と PEO 膜の大きな違いは、PNIPAM は側鎖にアミド基を持つ側鎖型の水溶性高分子であり、PEO は主鎖型の水溶性高分子である。また、PNIPAM はアミド基に疎水性であるイソプロピル基が結合している。それ故に、PEO より PNIPAM の方が界面からの脱着が生じやすく、ループを形成しやすいのであろう。これは、準希薄領域において、PNIPAM の LB 膜の AFM 画像では膜表面に凹凸があること^{5,7)}、PEO のそれでは平坦でほぼ均一な構造をしていること³⁾

からも推定できる。周波数を高くしていくとリサージュ曲線の正のヒステリシスが大きくなった。つまり、周波数を高くすることにより、弾性的な膜から粘性的な膜へ変化することを示唆している。

図 9 a-e は表面面積弾性率測定の結果より求めた貯蔵弾性率 (E')、損失弾性率 (E'')である。5 から 25 mHz の範囲で E' は線形領域を持つことが分かった。線形領域での E' は、表面圧 6, 12, 18, 24 mN m⁻¹ でそれぞれ 37.7, 59.5, 60.3, 33.9 mN m⁻¹ であり、18, 12, 6, 24 mN m⁻¹ の順で高くなった。表面圧 24 mN m⁻¹ の PNIPAM 膜は準希薄領域と濃厚領域との境界に近いので、 E' の値にばらつきが出た。周波数が 25 mHz より高くなると E' の値は減少した。一方、 E'' は周波数の増加と共に増加した。この周波数依存性は、リサージュ曲線が、周波数を高くすれば正のヒステリシスが大きくなった結果を反映している。一般的に、 E' が E'' より高い時にその膜は固体的粘弾性体であり、今回の測定では全ての条件において固体的粘弾性体膜であった。 E'' が E' を上回ることにはなかったが、モノオレインを用いた文献¹⁴⁾では周波数を 300 mHz まで上げて測定を起こった際に 200 mHz 付近で E'' が E' を上回る結果となっている。今回使用した装置では測定の限界がありこれ以上周波数を上げることができず、 E' と E'' が周波数をさらに上げるとどのような結果になるかは明白にできなかった。

下相温度 25 °C、周波数 20 mHz、ひずみ 10 % の条件で、準希薄領域での PNIPAM と PEO の E' の最大値はそれぞれ 60.3 と 14.0 mN m⁻¹ であった。同条件で一般的な膨張膜として知られている PVAc の E' は 24 mN m⁻¹ 程度、固体膜であり硬い膜として知られている PMMA は 60 mN m⁻¹ 程度である。²⁾ AFM 画像から PEO³⁾ や PVAc¹⁵⁾ はほとんどループを形成せずに均一な膜であった。一方、PNIPAM はループを形成し、さらにそれらが絡み合ったために高い弾性率になったのではないかと考えられる。

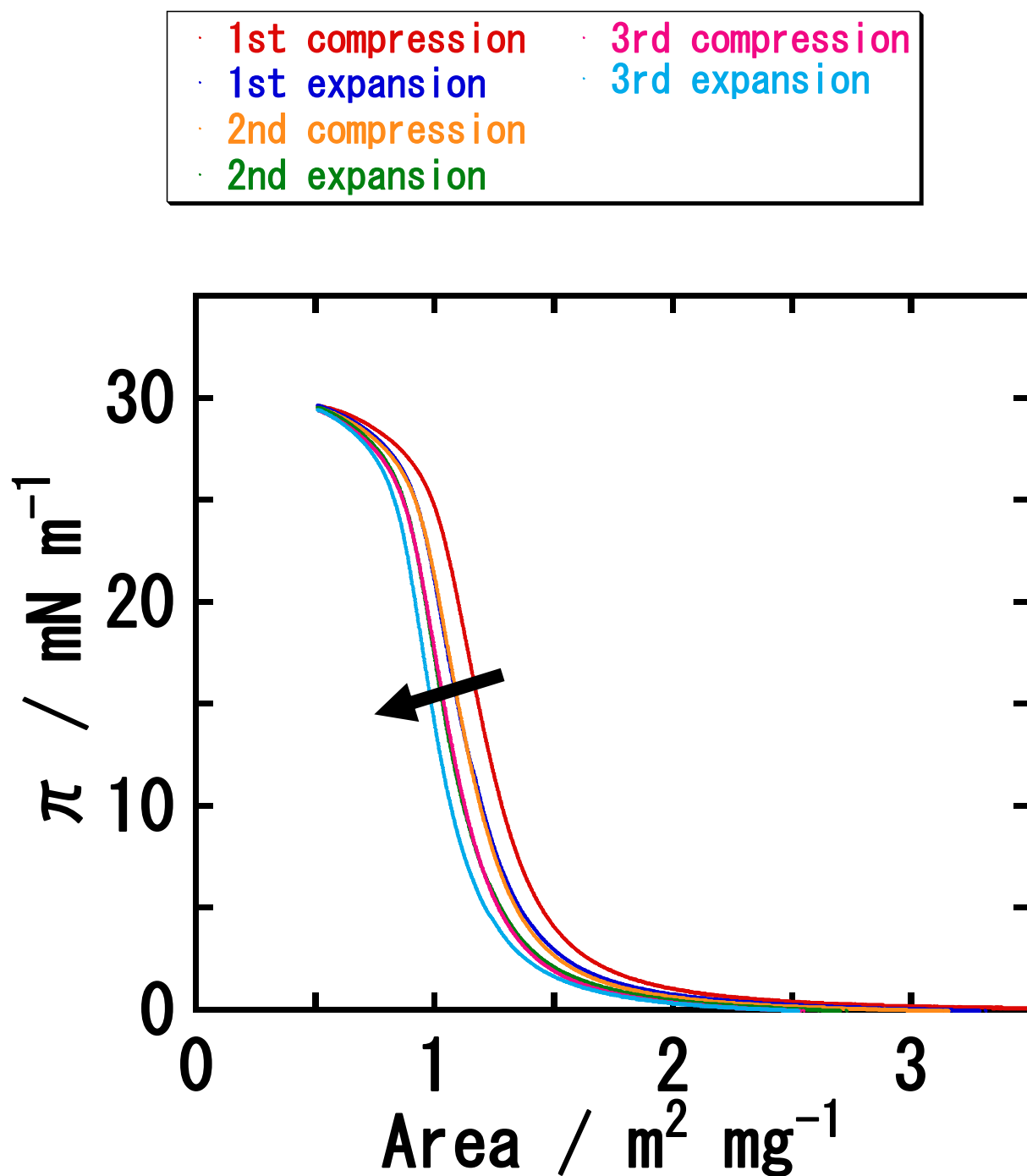


図 5-a PNIPAM 膜の π -A 曲線のヒステリシス測定

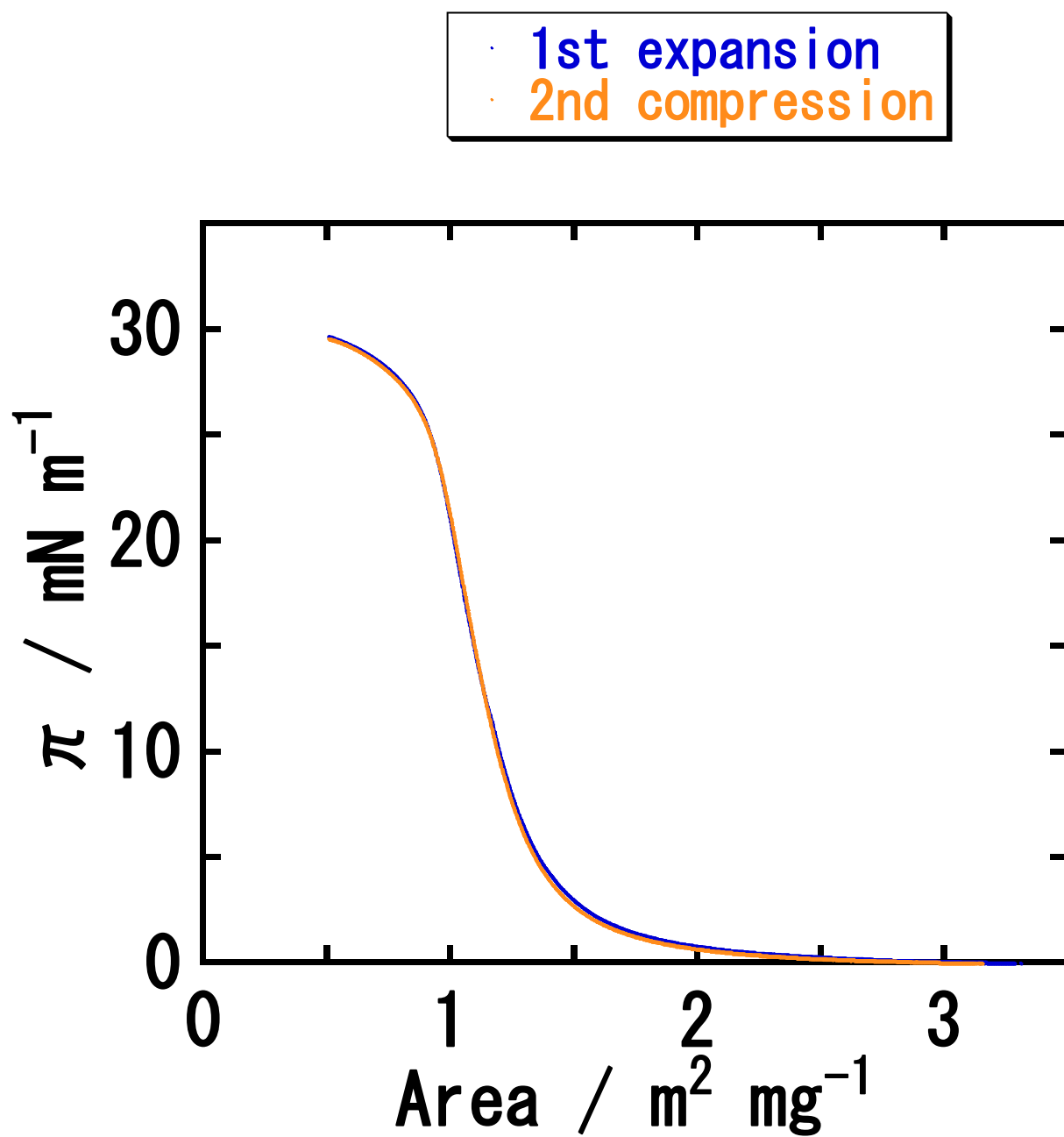


図 5-b ヒステリシス測定 (1 回目の圧縮-2 回目の拡張)

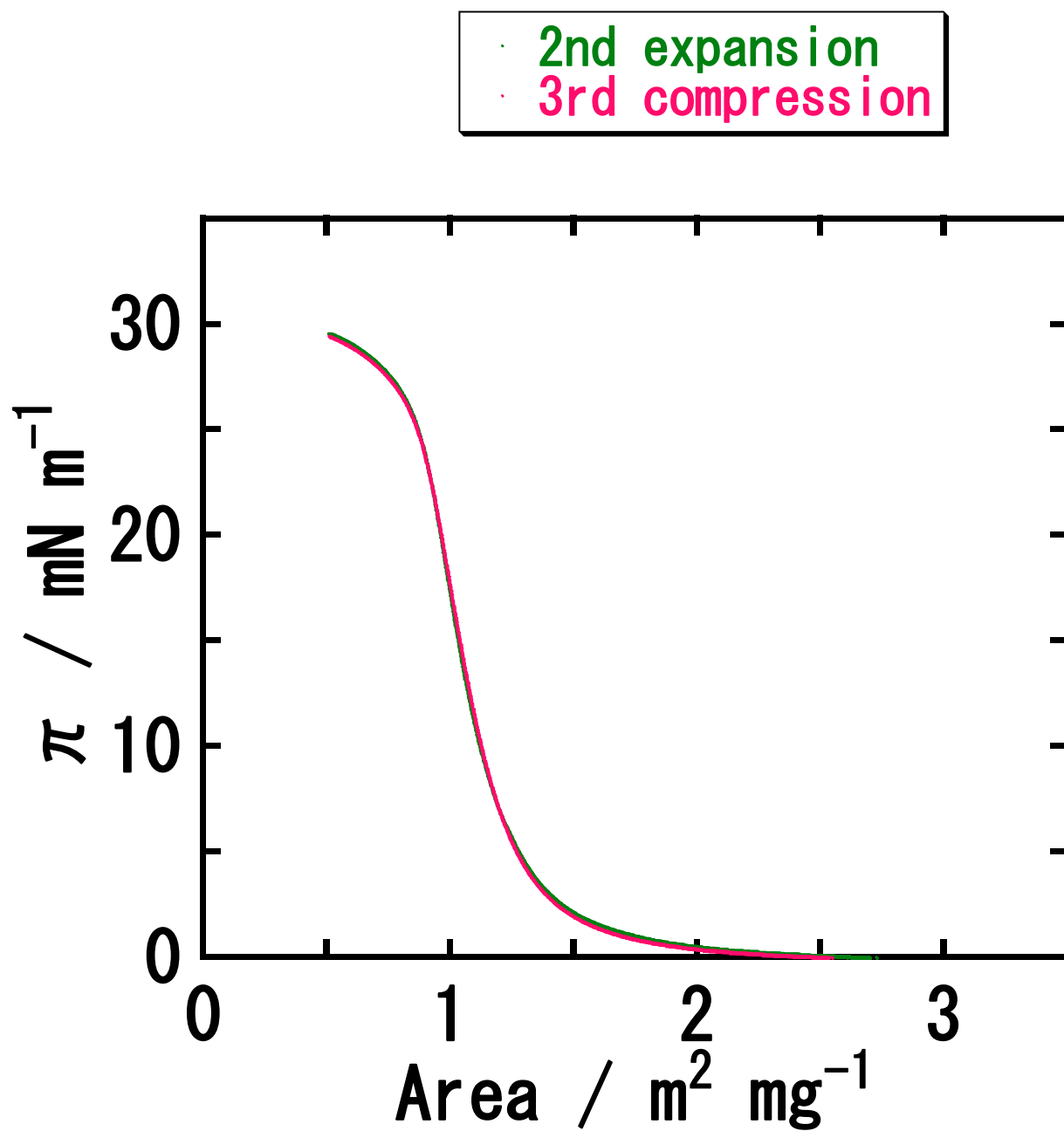


図 5-c ヒステリシス測定 (2 回目の拡張-3 回目の圧縮)

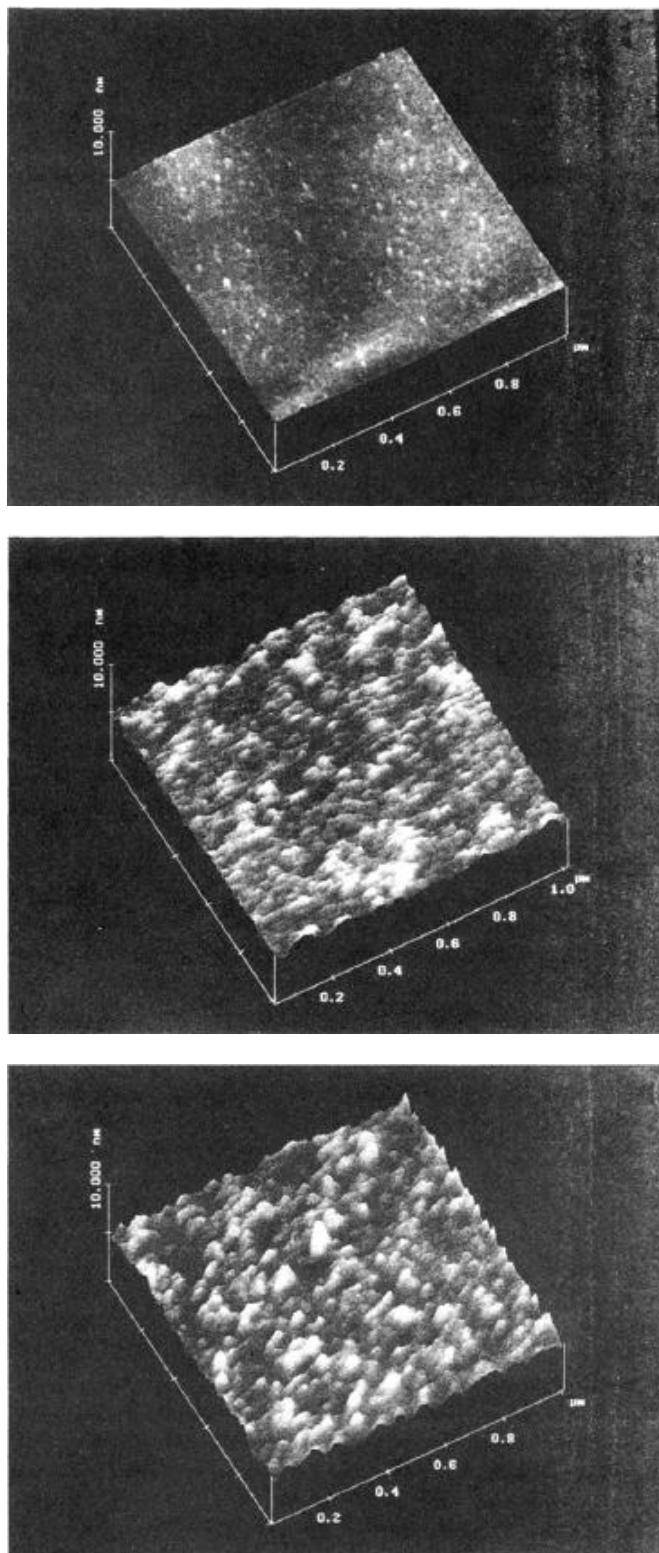


図6 PNIPAM の 31.3 °Cでの LB 膜の AFM 画像

(a) 0.08 mN m^{-1} , (b) 21.0 mN m^{-1} , (c) 32.1 mN m^{-1} ⁵⁾

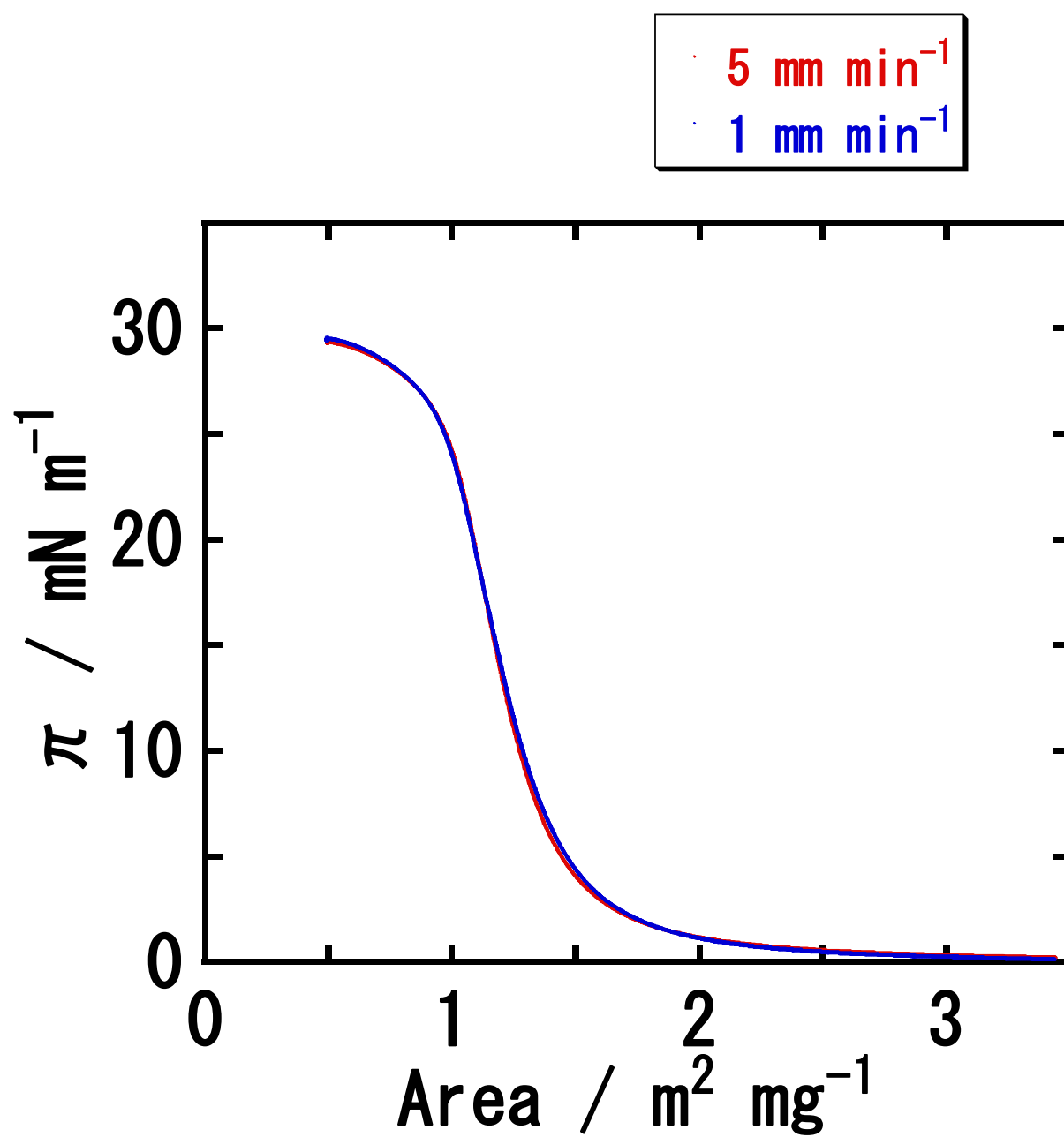
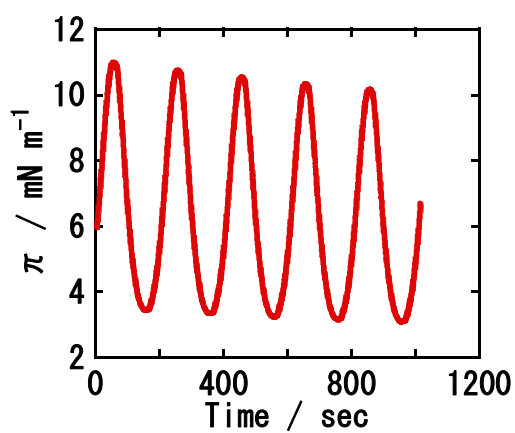
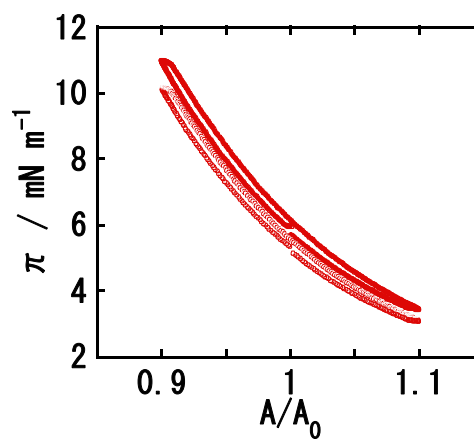


図7 PNIPAM 膜の圧縮速度依存性

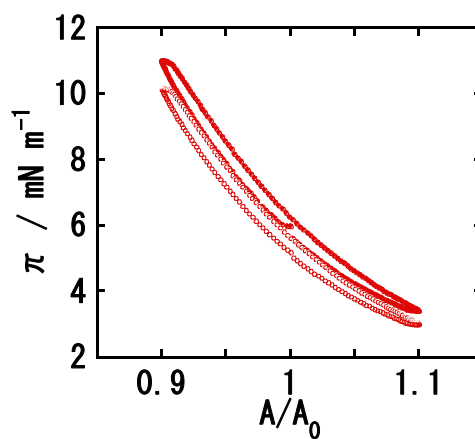
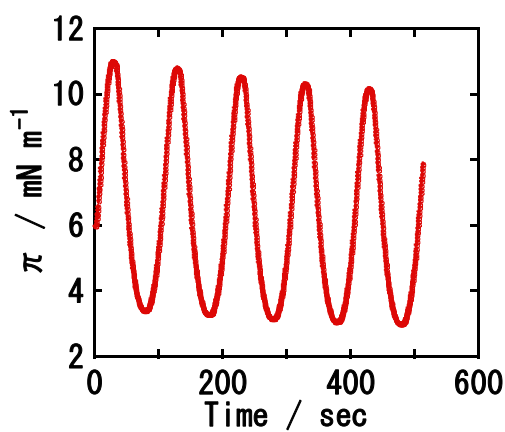
周波数 5 mHz



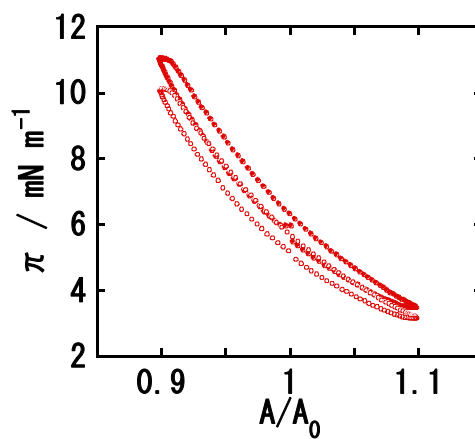
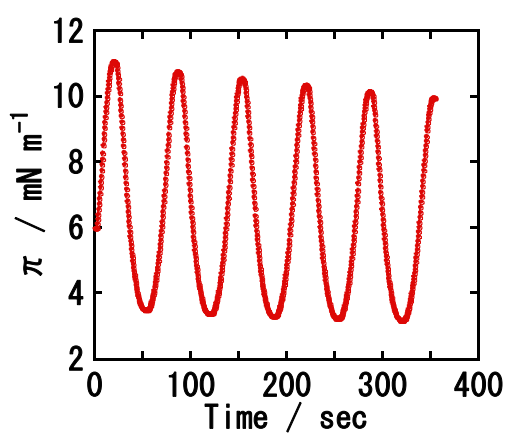
• 1st loop ◦ 5th loop



周波数 10 mHz

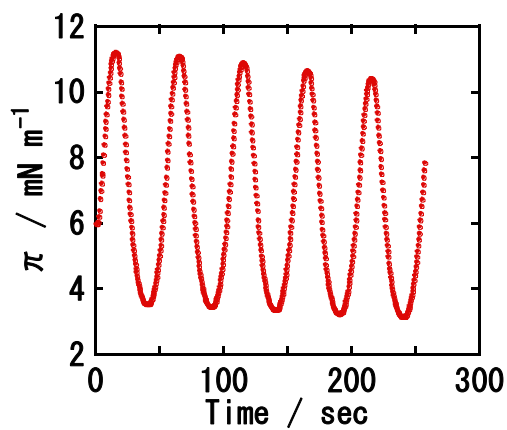


周波数 15 mHz

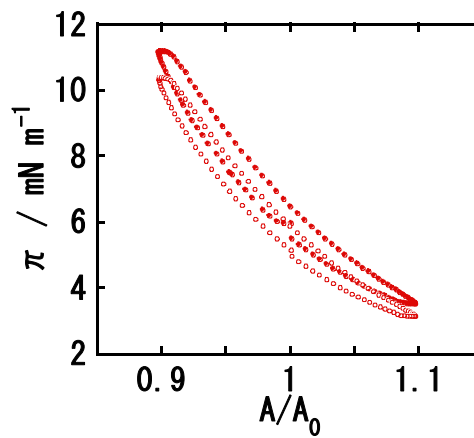
図 8-a PNIPAM 膜の周波数依存性 (6 mN m^{-1})

三重大学大学院 工学研究科

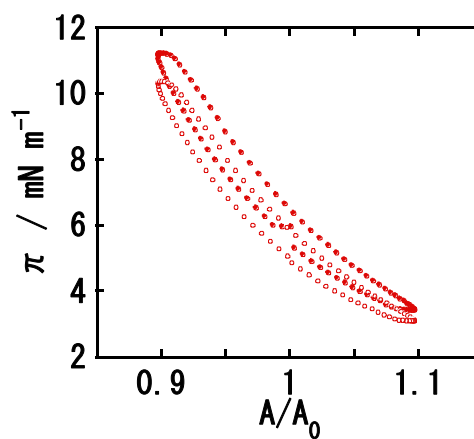
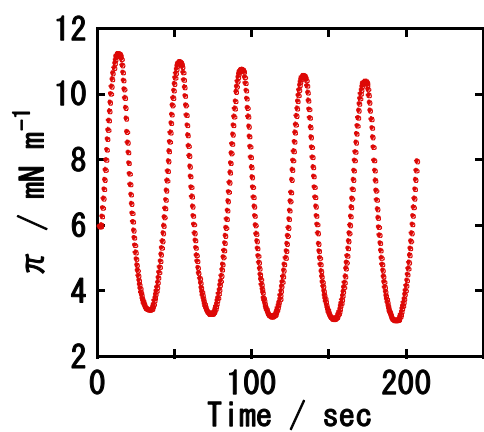
周波数 20 mHz



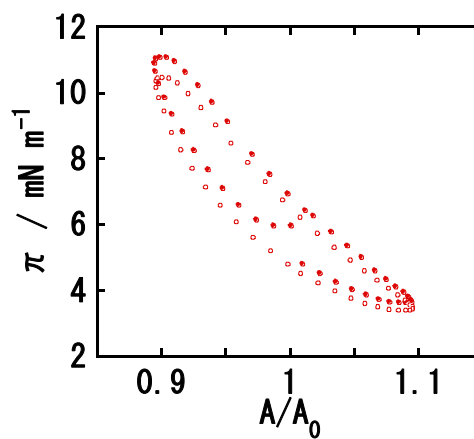
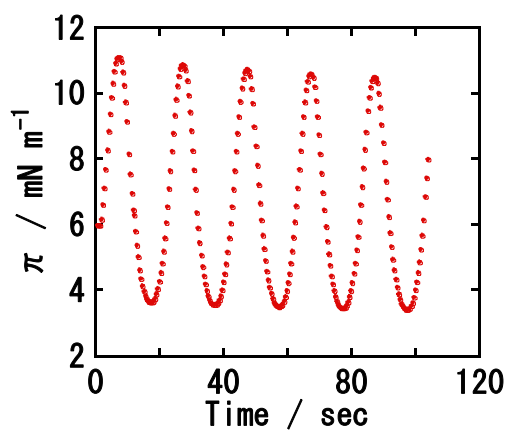
• 1st loop ◦ 5th loop



周波数 25 mHz

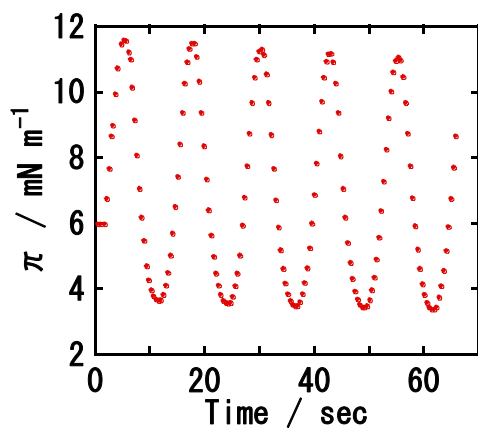


周波数 50 mHz

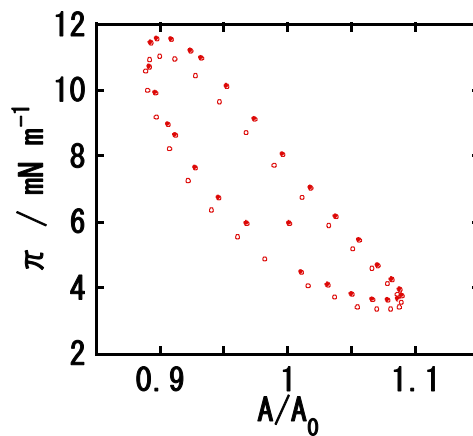
図 8-a PNIPAM 膜の周波数依存性 (6 mN m⁻¹)

三重大学大学院 工学研究科

周波数 80 mHz



• 1st loop ◦ 5th loop



周波数 100 mHz

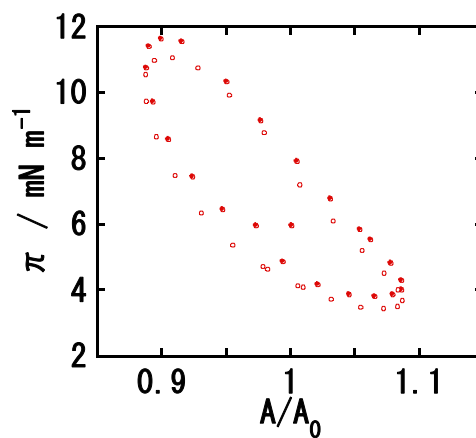
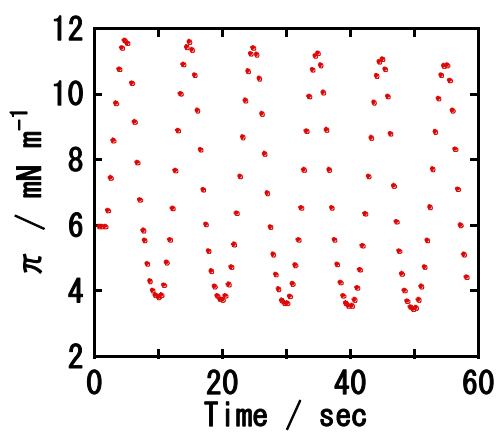
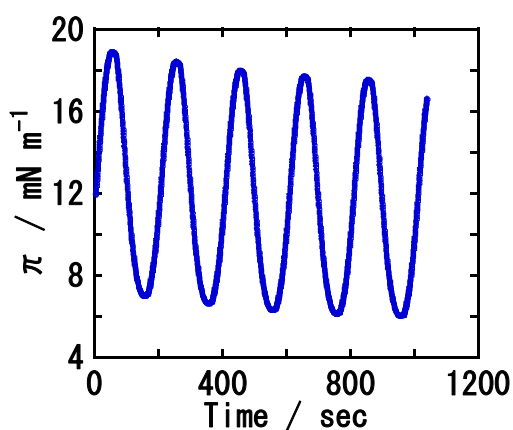
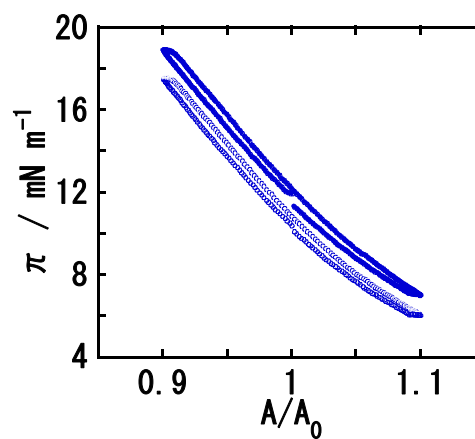


図 8-a PNIPAM 膜の周波数依存性 (6 mN m^{-1})

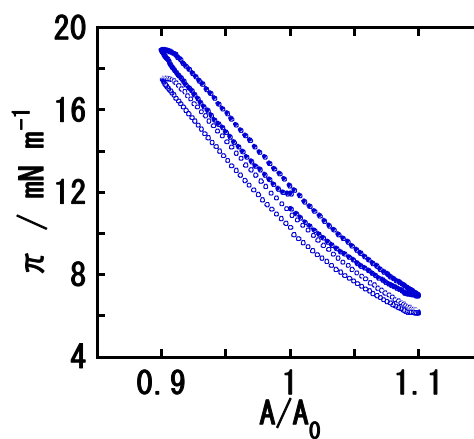
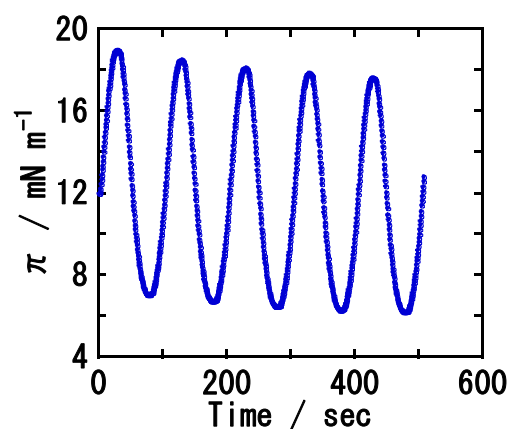
周波数 5 mHz



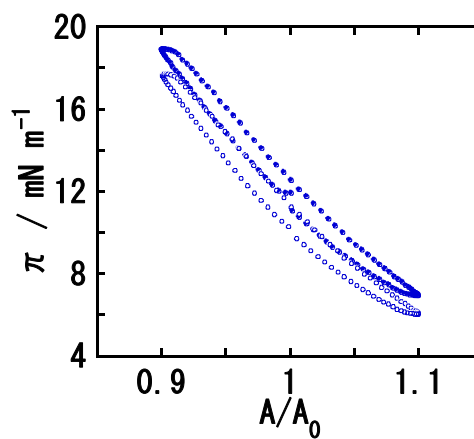
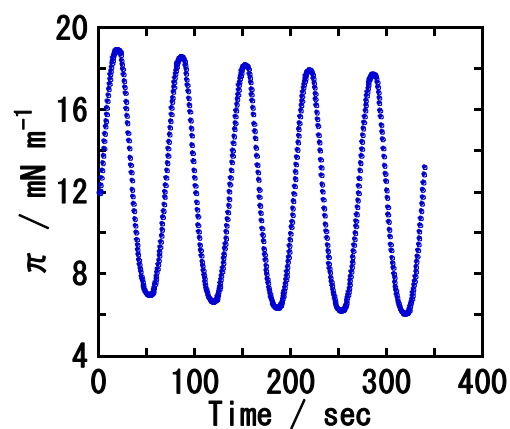
• 1st loop ○ 5th loop



周波数 10 mHz

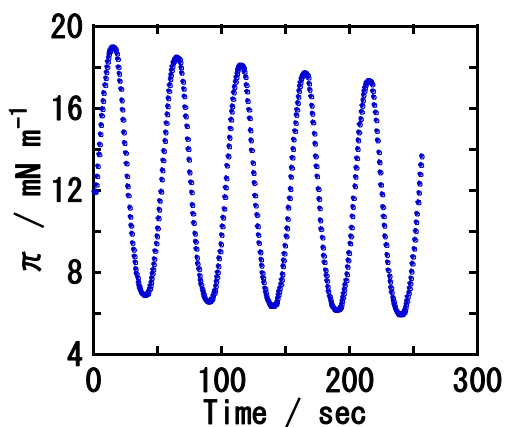


周波数 15 mHz

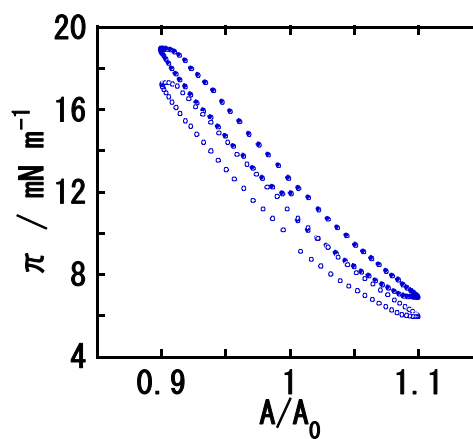
図 8-b PNIPAM 膜の周波数依存性 (12 mN m^{-1})

三重大学大学院 工学研究科

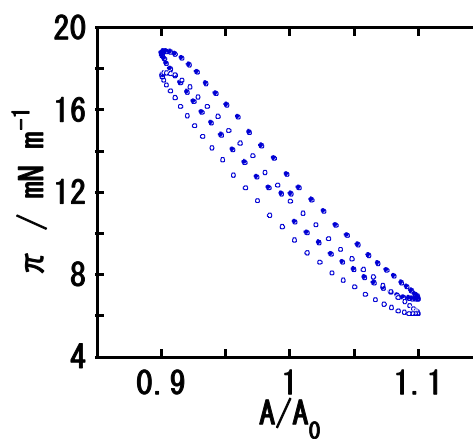
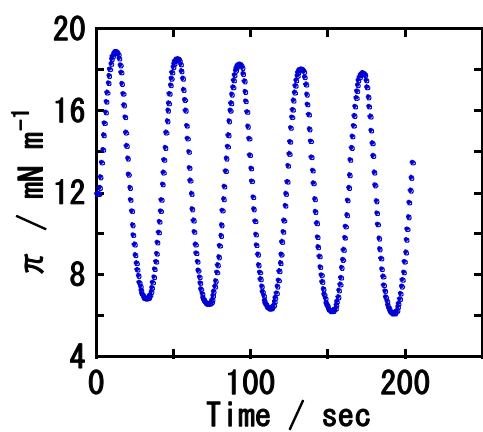
周波数 20 mHz



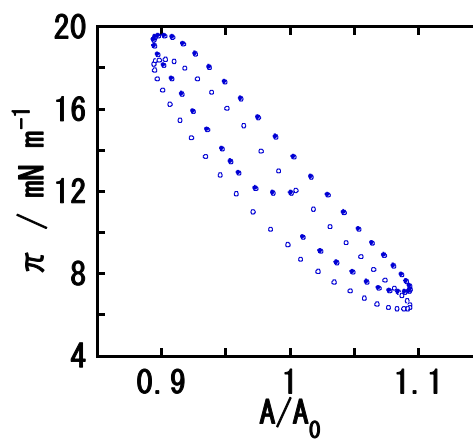
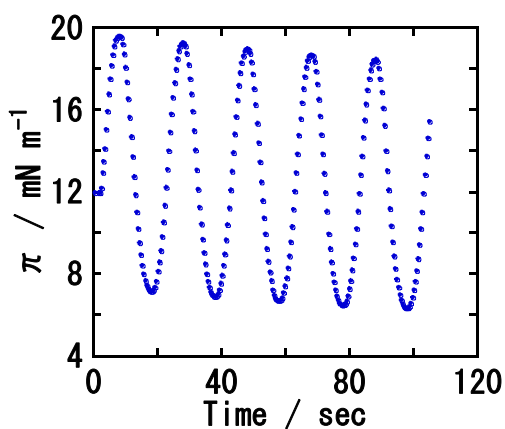
• 1st loop ○ 5th loop



周波数 25 mHz



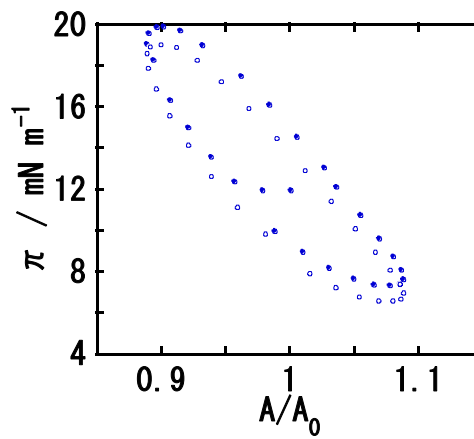
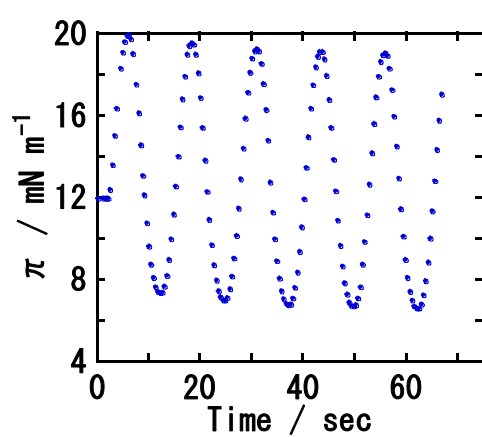
周波数 50 mHz

図 8-b PNIPAM 膜の周波数依存性 (12 mN m⁻¹)

三重大学大学院 工学研究科

周波数 80 mHz

• 1st loop ◦ 5th loop



周波数 100 mHz

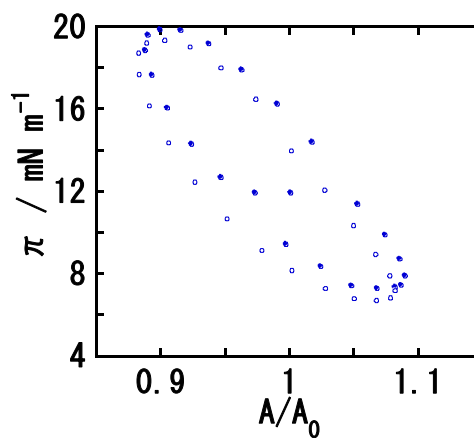
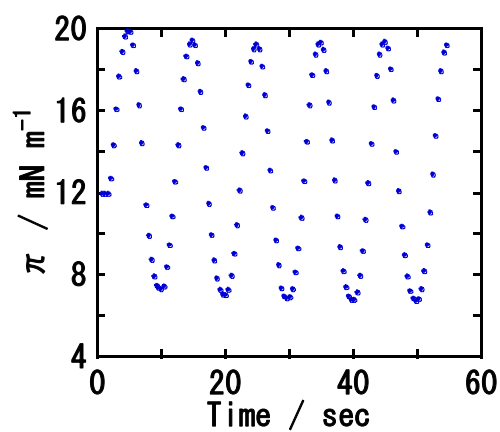
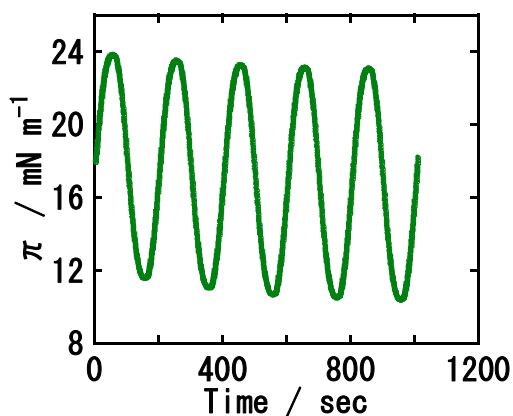
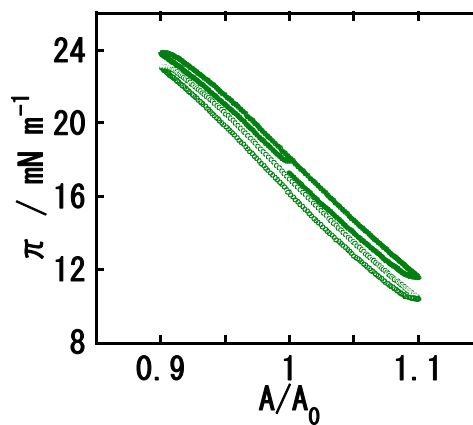


図 8-b PNIPAM 膜の周波数依存性 (12 mN m⁻¹)

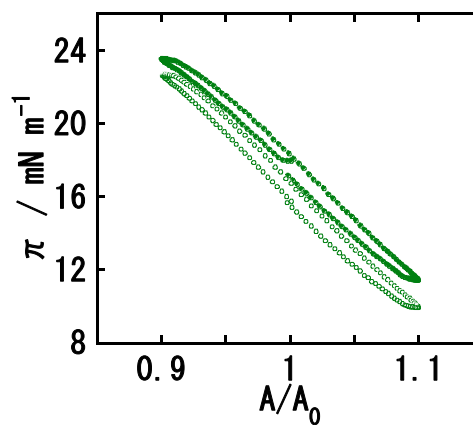
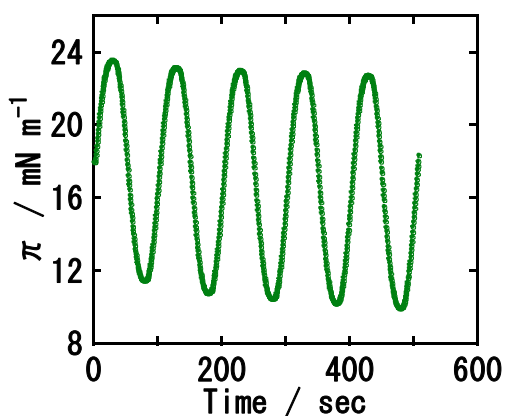
周波数 5 mHz



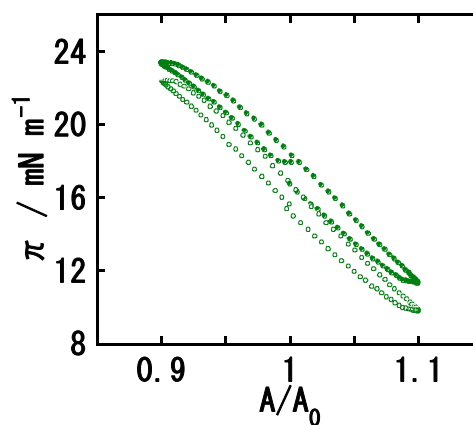
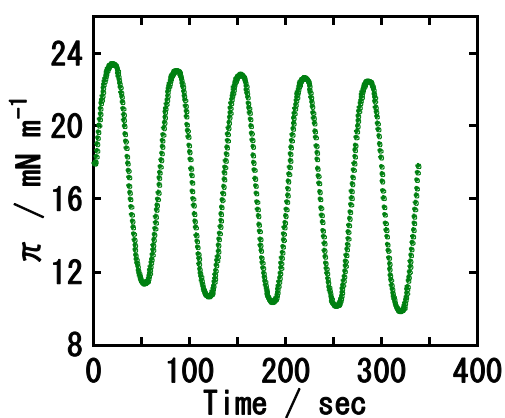
• 1st loop ○ 5th loop



周波数 10 mHz



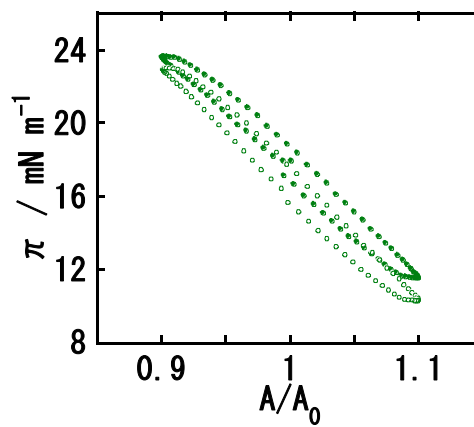
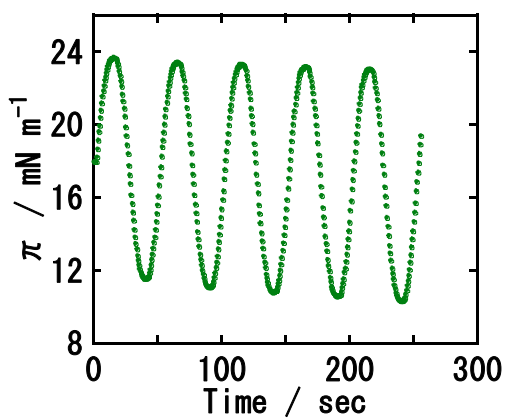
周波数 15 mHz

図 8-c PNIPAM 膜の周波数依存性 (18 mN m^{-1})

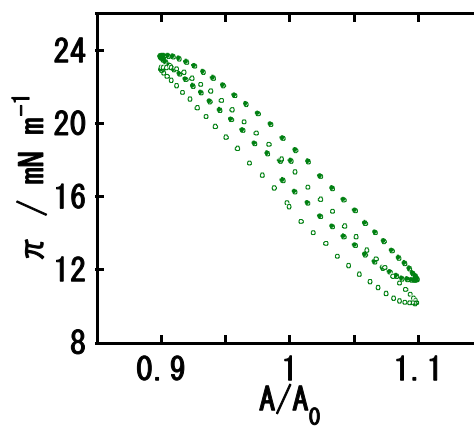
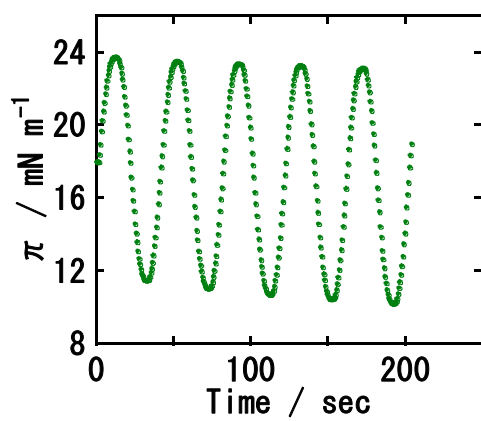
三重大学大学院 工学研究科

周波数 20 mHz

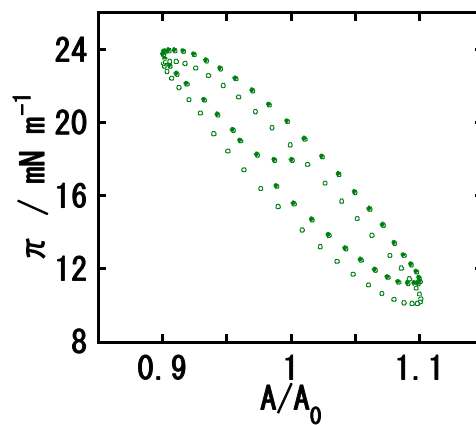
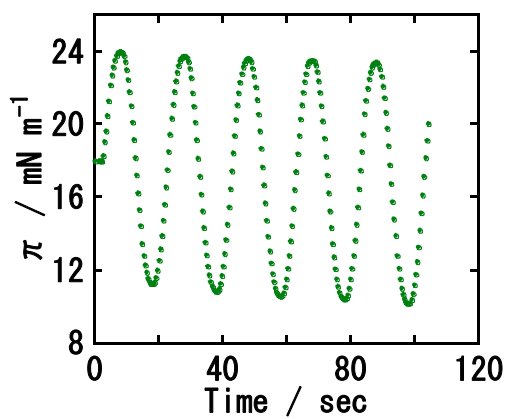
• 1st loop ○ 5th loop



周波数 25 mHz



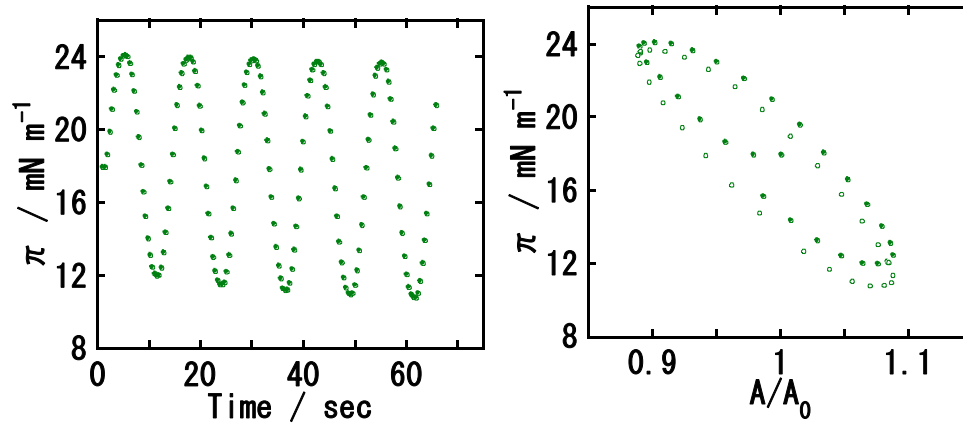
周波数 50 mHz

図 8-c PNIPAM 膜の周波数依存性 (18 mN m⁻¹)

三重大学大学院 工学研究科

周波数 80 mHz

• 1st loop ○ 5th loop



周波数 100 mHz

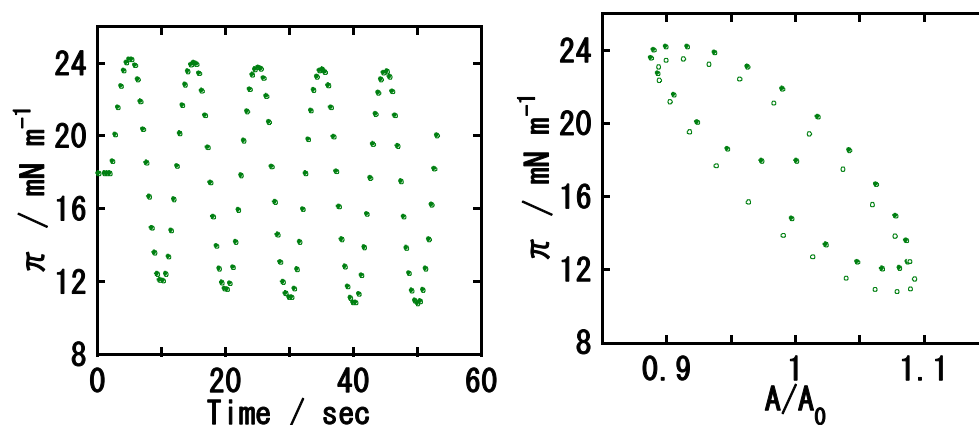
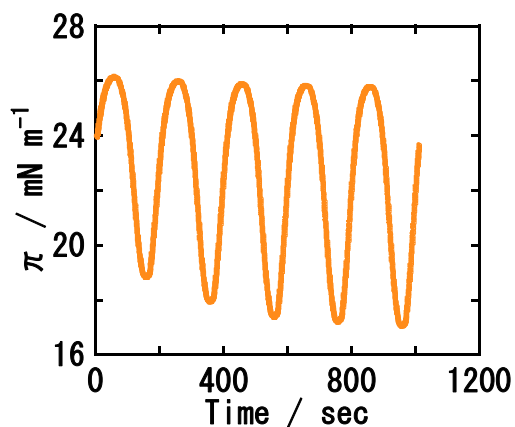
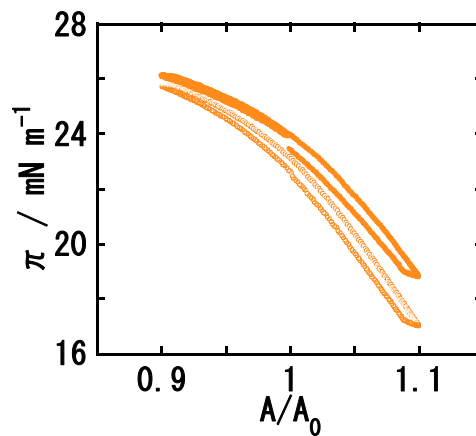


図 8-c PNIPAM 膜の周波数依存性 (18 mN m^{-1})

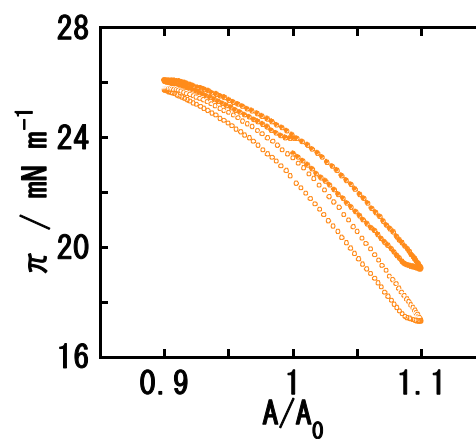
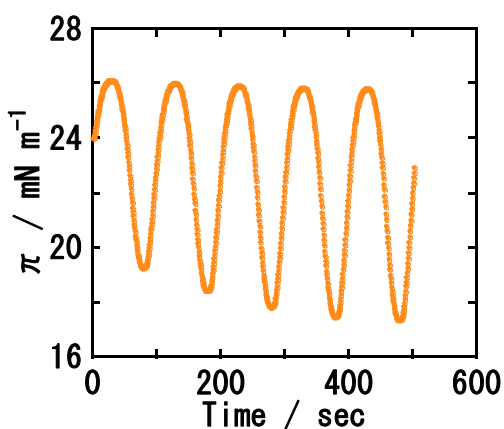
周波数 5 mHz



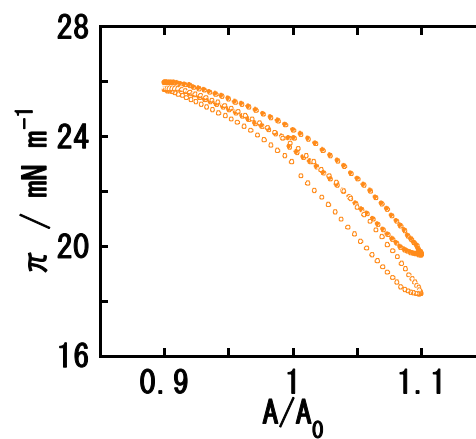
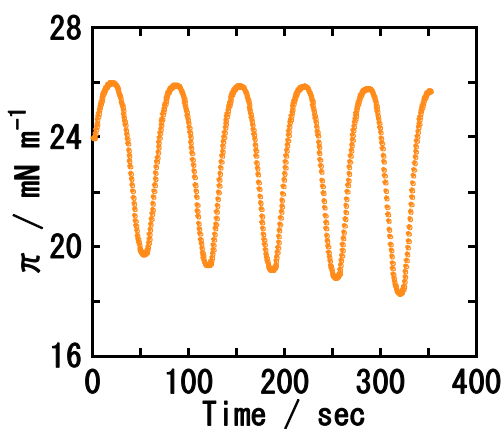
• 1st loop ○ 5th loop



周波数 10 mHz

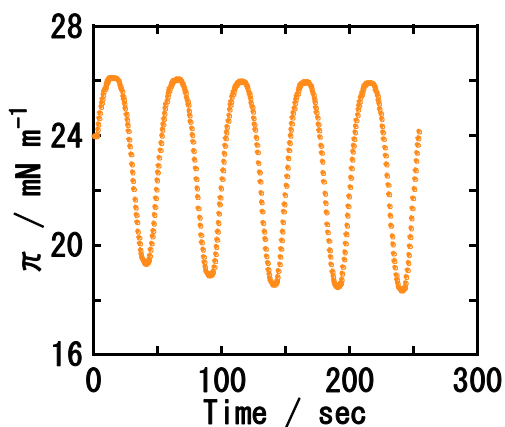


周波数 15 mHz

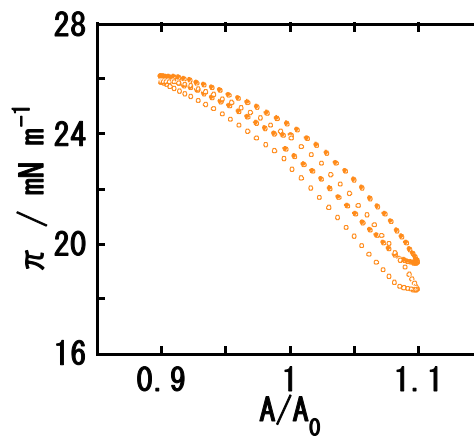
図 8-d PNIPAM 膜の周波数依存性 (24 mN m⁻¹)

三重大学大学院 工学研究科

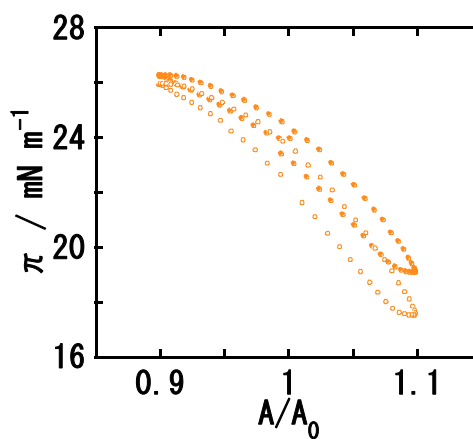
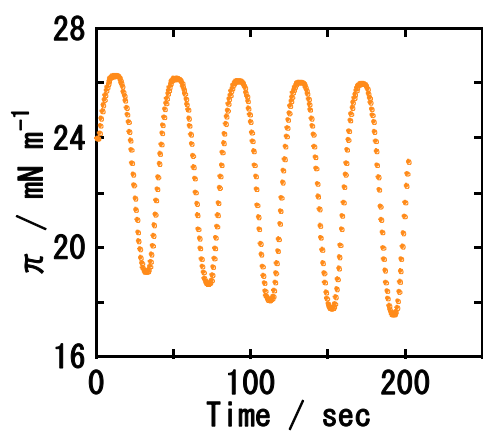
周波数 20 mHz



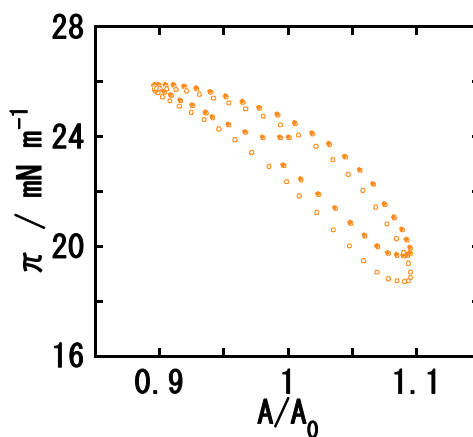
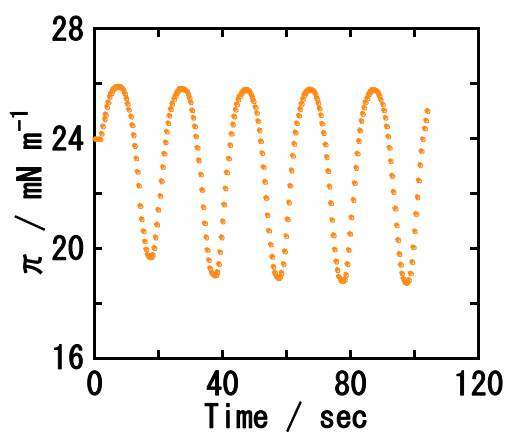
• 1st loop ○ 5th loop



周波数 25 mHz



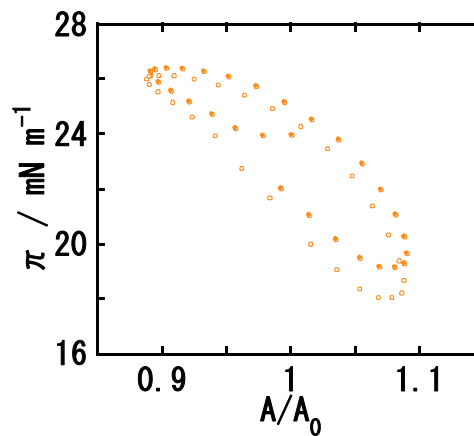
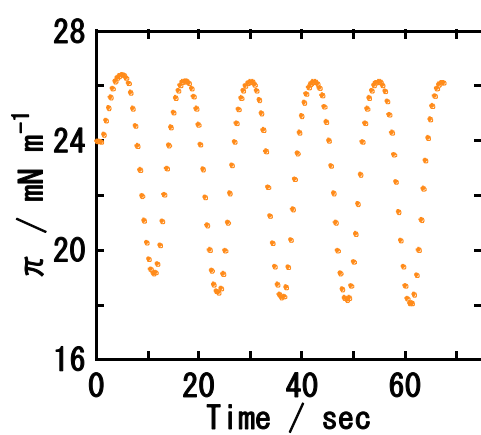
周波数 50 mHz

図 8-d PNIPAM 膜の周波数依存性 (24 mN m⁻¹)

三重大学大学院 工学研究科

周波数 80 mHz

• 1st loop ◦ 5th loop



周波数 100 mHz

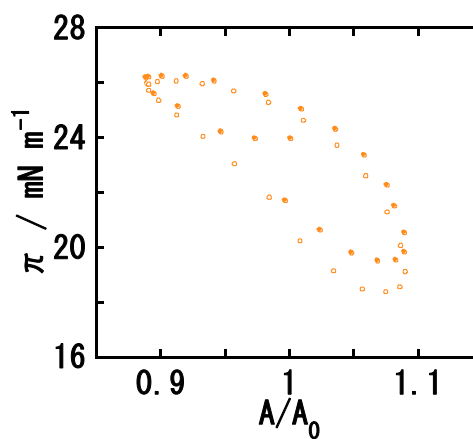
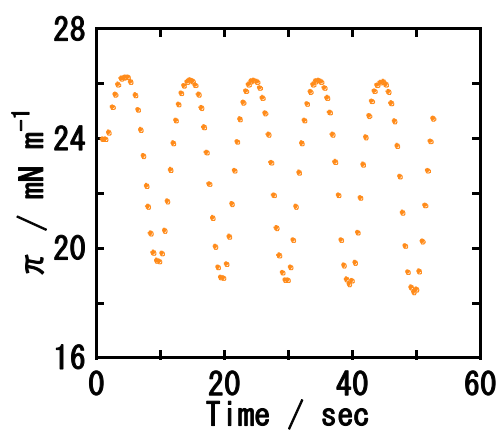


図 8-d PNIPAM 膜の周波数依存性 (6 mN m^{-1})

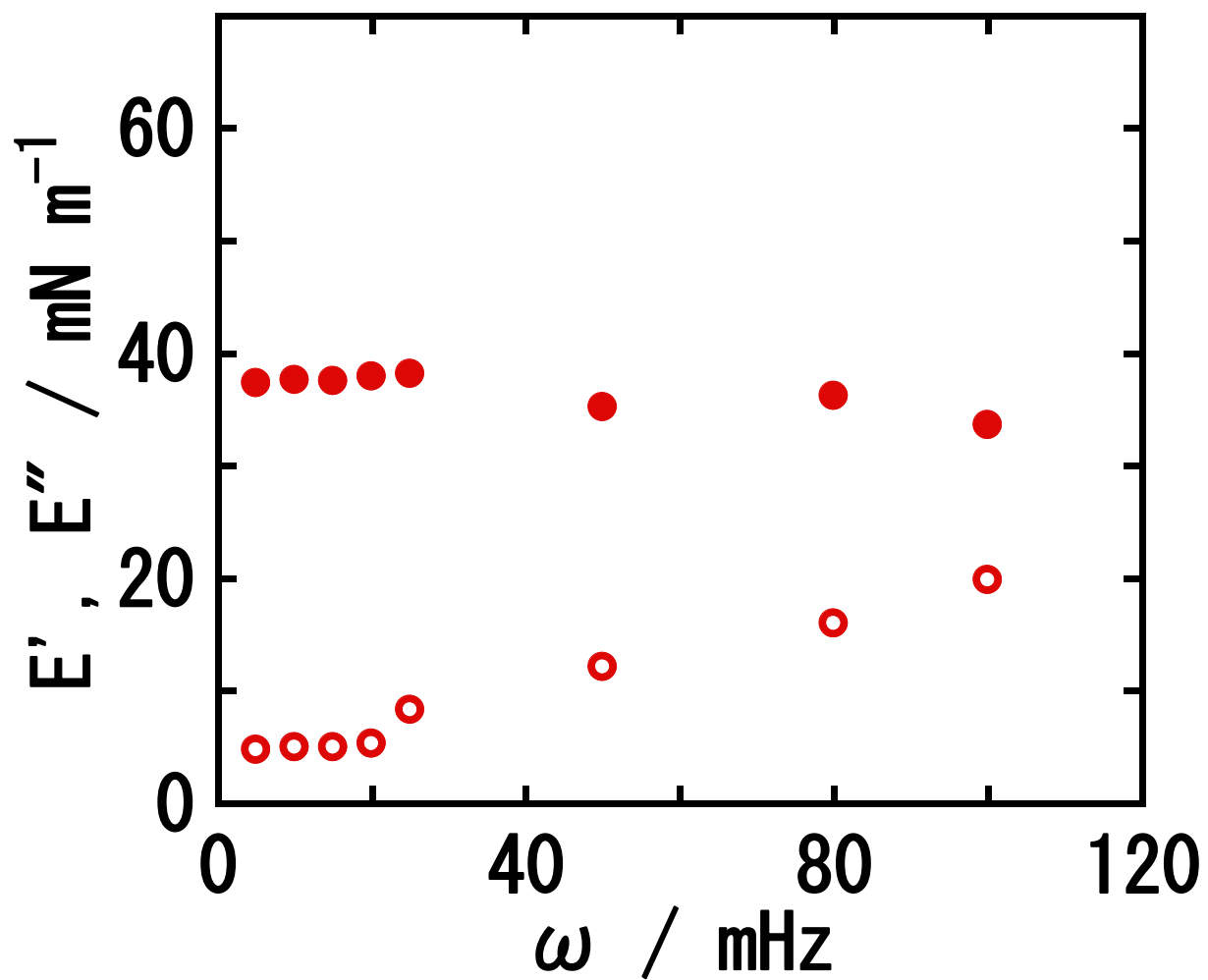


図 9-a 貯蔵弾性率 (Filled circle)、損失弾性率 (Opened circle)の周波数依存性 (6 mN m^{-1})

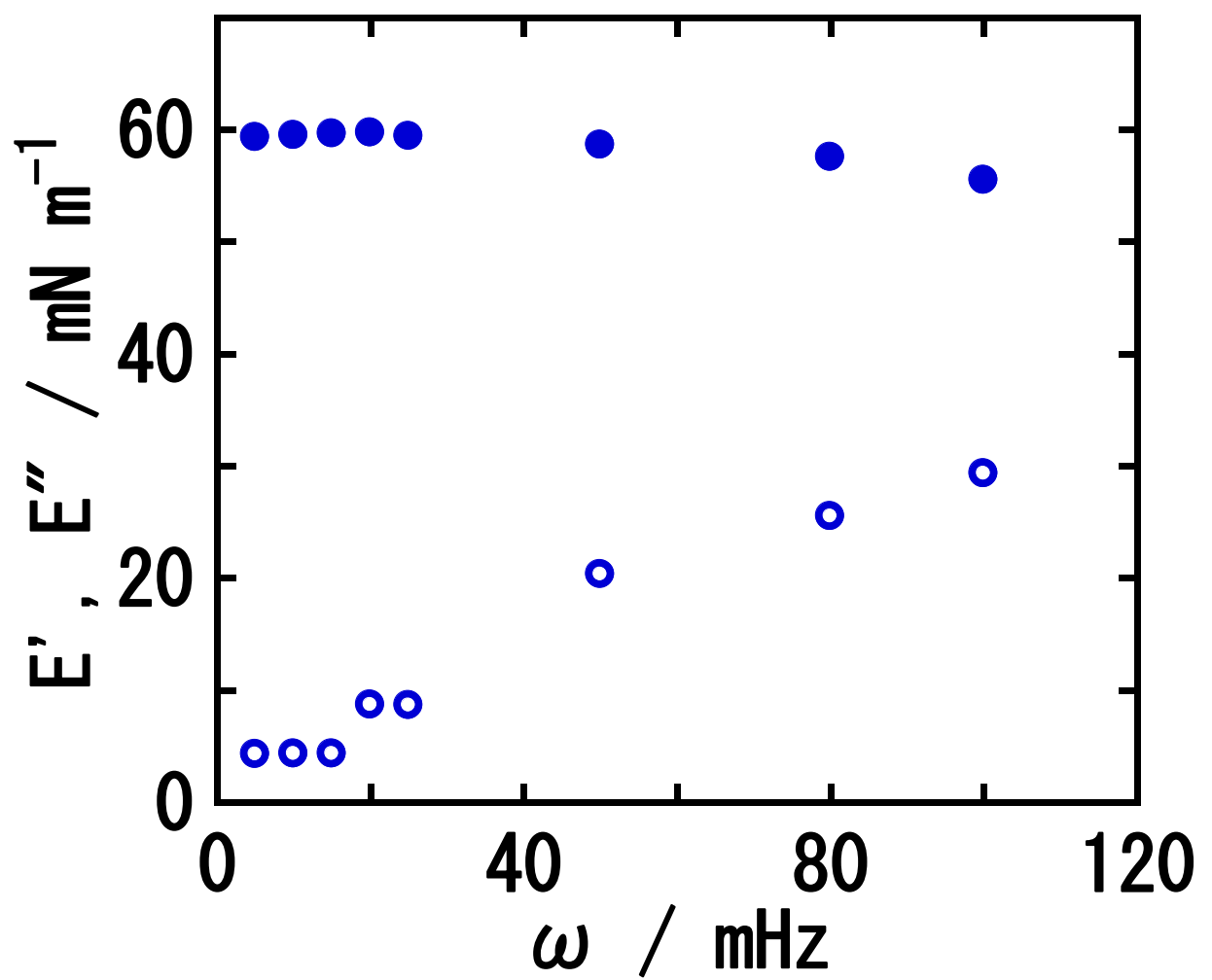


図 9-b 貯蔵弾性率 (Filled circle)、損失弾性率 (Opened circle)の周波数依存性 (12 mN m⁻¹)

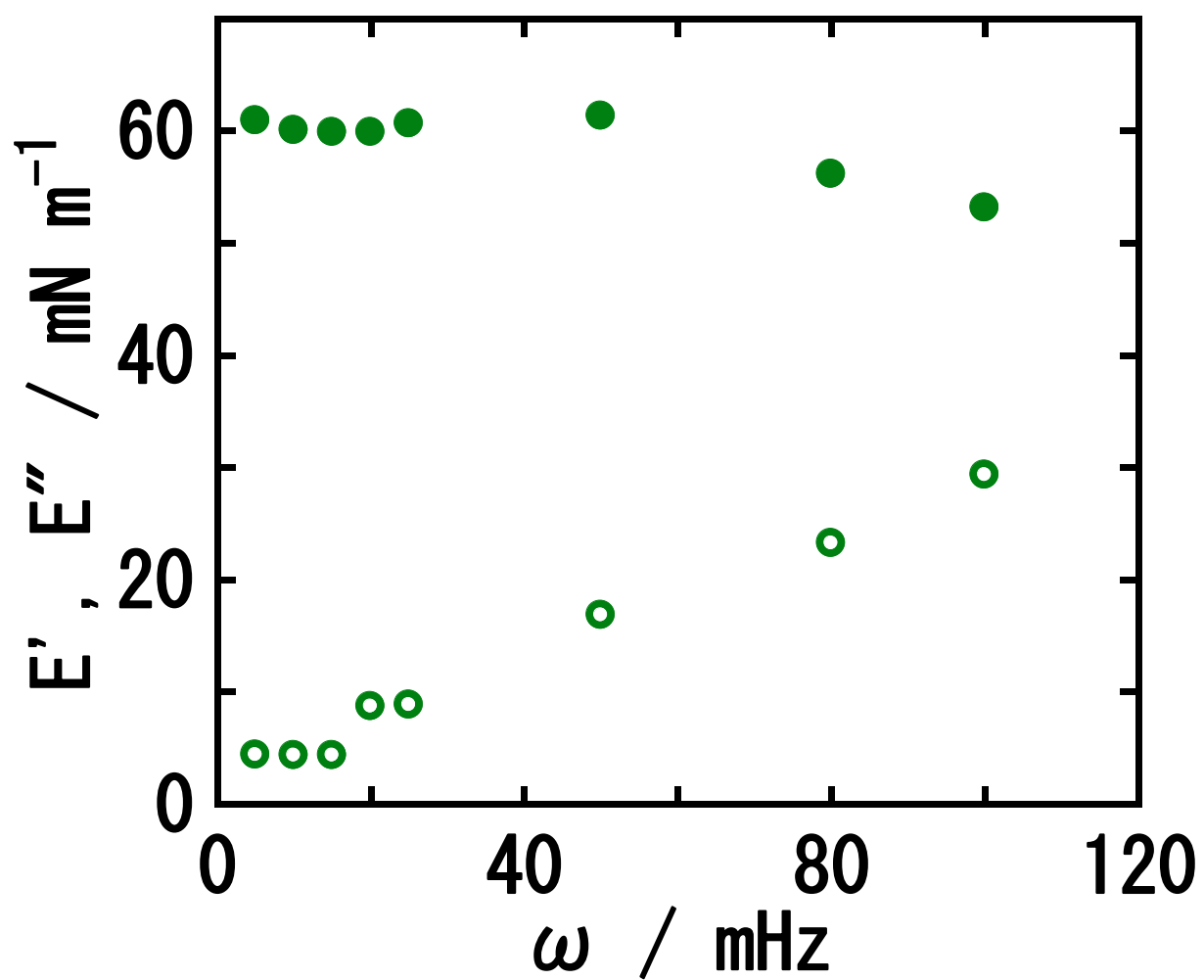


図 9-c 貯蔵弾性率 (Filled circle)、損失弾性率 (Opened circle)の周波数依存性 (18 mN m^{-1})

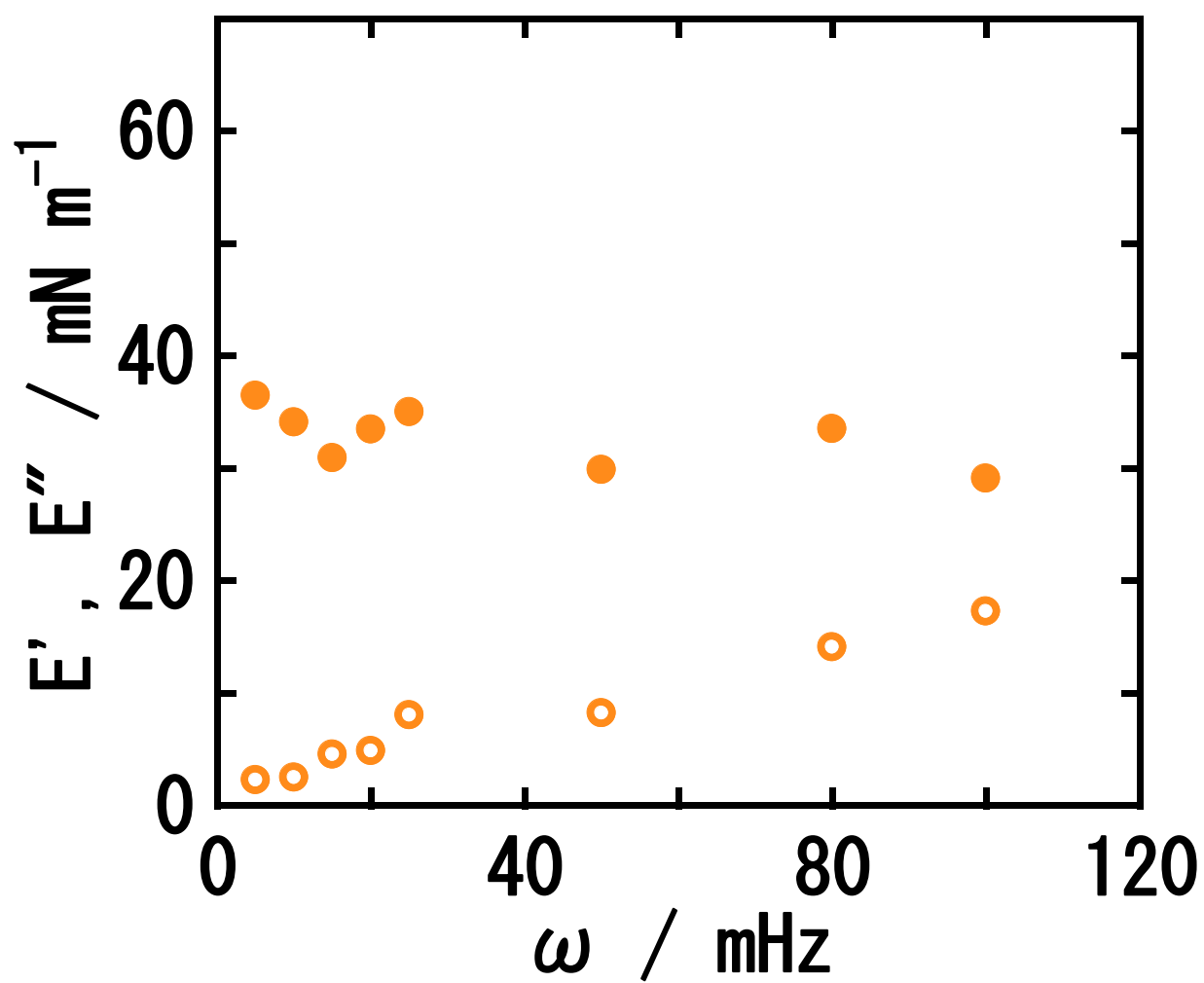


図 9-d 貯蔵弾性率 (Filled circle)、損失弾性率 (Opened circle)の周波数依存性 (24 mN m^{-1})

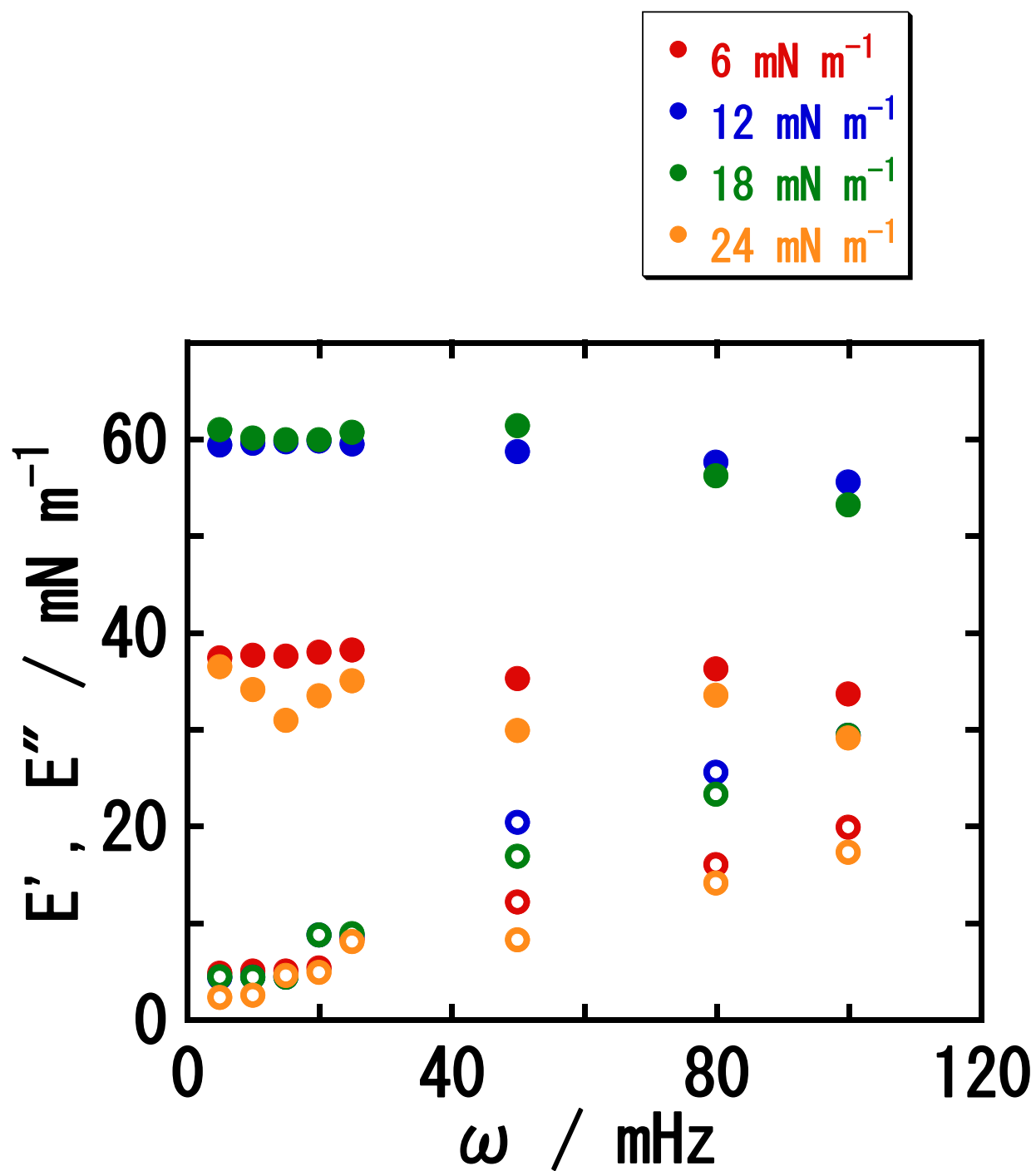


図 9-e 貯蔵弾性率 (Filled circle)、損失弾性率 (Opened circle)の周波数依存性 (まとめ)

第4章 総括

圧縮－拡張サイクルにより得られた PNIPAM 膜の表面圧－面積等温線 (π -A 曲線) は、圧縮－拡張過程において負のヒステリシスが、拡張－圧縮過程ではほとんどヒステリシスは見られなかった。また、 π の最大値は圧縮－拡張を繰り返すと減少した。

バリアー速度 1 mm min^{-1} での π -A 曲線は、バリアー速度 5 mm min^{-1} のそれと一致し、バリアー速度の依存性は見られなかった。

表面面積弾性率測定では、サイクル数が増すごとにリサージュループが低表面圧側へ移動した。サイクル数が増すごとに π が低下するのは、 π -A 曲線のヒステリシス測定と同様の傾向であった。リサージュループは全て正のヒステリシスを示した。

表面圧 6, 12, 18, 24 mN m^{-1} では、貯蔵弾性率 (E') は周波数 5-100 mHz の範囲で損失弾性率 (E'') より高く、PNIPAM 膜は固体的粘弾性挙動を示した。また、周波数を高くしていくと E'' は徐々に増加し、 E' は僅かに減少した。

第 5 章 参考文献

- 1) Morioka T, and Kawaguchi M: *Langmuir*. **27**. 8672 (2011)
- 2) Mitsui N, Morioka T, and Kawaguchi M: *Colloids Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*. 395.
248 (2012)
- 3) 加藤聡明 平成 23 年度三重大学大学院工学研究科分子素材工学専攻 修士論文
- 4) Kawaguchi M, Saito W, and Kato T: *Macromolecules*. **27**. 5882 (1994)
- 5) Saito W, Mori O, Ikeo Y, Kawaguchi M, Imae T, and Kato T: *Macromolecules*. **28**. 7945 (1995)
- 6) Kawaguchi M, Hirose Y, and Kato T: *Langmuir*. **12**. 3523 (1996)
- 7) Saito W, Kawaguchi M, Kato T, and Imae T: *Langmuir*. **12**. 5947 (1996)
- 8) Kawaguchi M, Yamamoto M, and Kato T: *Langmuir*. **14**. 2582 (1998)
- 9) Kobayashi T, and Kawaguchi M: *J Colloid Interface Sci*. **390**. 147 (2013)
- 10) 羽多野可奈子 平成 18 年度三重大学大学院工学研究科分子素材工学専攻 修士論文
- 11) 岡戸勇樹 平成 23 年度三重大学工学部分子素材工学科 卒業論文
- 12) Okado Y, Nagata Y, Torikai N, and Kawaguchi M: *Chem.Lett*. **41**. 1168 (2012)
- 13) KSV 2000 Instruction Manual
- 14) Juan M. Rodriguez Patino, Cecilio Carrera Sanchez, Ma Rosario Rodriguez Nino, and Marta
Cejudo Fernandez: *Lagmuir*. **17**.4003 (2001)
- 15) Kawaguchi M, Suzuki S, Imae T, and Kato T: *Langmuir*. **13**. 3794 (1997)

第6章 謝辞

本研究を進めるにあたり、御指導、御助言を頂いた川口正美教授に厚く御礼を申し上げます。厳しい御言葉や的確な指摘を数々頂きましたが、先生の部屋では、私の研究に関してではなく、様々な世間話や相談等をさせて頂きました。また、装置の修理の際に故障箇所の徹底的な調査など基本的かつ社会に出てからも役立つことを数多く御教授頂きました。

研究に関しての御指導、御助言はもちろん、サッカーや駅伝においても多くの支援をして頂いた鳥飼直也準教授、私のぼろっと口にしたことを細かく拾って下さった野村伸志助教、実験の準備や心得、装置に関することなど数多くのことを学ばせて頂いた技術職員の山本みどりさんに厚く御礼を申し上げます。

丸中さんはとても話が上手で羨ましいです。学会の時のホテルの予約等ありがとうございました。夫馬さんとは講座旅行の時に一緒に回り、コロッケに会ったり、一緒に英語を習いに行ったり思い出がたくさんあります。都合が合えば是非、海外旅行に行きましょう。徹君は躓いたところを情報の女の子の後輩に見られたり、大事な試合に来なかったりドジっ子属性でしたが、お笑いが好き、テレビが好きという共通の趣味があり、とても楽しかったです。片岡君は4年生の時の自己紹介から卒業までスベりっぱなしだったけど、持ち前のポジティブさでカバーしていましたね。深夜のマツコ、戦場カメラマン楽しかったです。ぐっちぐっちの知識量には驚きました。普段の君を見ていていつどこで沢山の知識を得たのかが不思議です。研嗣君が来てから研究室が少し狭く感じたけど、来てくれたおかげで、研究室で過ごす日々が少し楽になりました。亀ちゃん、いつも伊勢まで送ってくれてありがとう。サッカー優勝できてよかったよ。モップが似あうパパスパパスとボンこと成田和弘は同じ KSV オペレーターとして心配です。改修工事で実験できないので、頑張ってください。沢山勉強してね。ジェムは初め敬語やったけど、最近はずっとタメ口。しかし、ぼくの冗談にのってくれて楽しかったです。たひらさん、柳ちゃん、吉村と行った Mr. Children のコンサートは最高でした。修光の到着と同時に始まった時は、桜井さんが修光のために待ってってくれたかと思いました。吉村君、またコンサートに誘ってね。有素の SB として

共に活躍した柳ちゃん、連覇してね。あづまとはまともに会話できた記憶はないけど楽しかったよ。物事をしっかり理解してから話そうね。それと、一緒に焼き肉に行こか。大金童のヘッドスピンには驚愕でした。あの回転を利用して発電すればいいんじゃないかと思う。そして、くじ運の良さ。侘美の飲み会での弾けっぷり、よしたかというとてもいい名前、そして知識の豊富さ、どれも素晴らしかったです。柳井の話は面白い。1時半からの柳井タイムを経験したかった。またカラオケ行こか。吉田は何でも「そうですね。」と言ってくれるとてもいい後輩でした。PCに向かっているにも関わらず、8研内で何か面白い出来事があると必ずにやけている慧が印象的でした。装置の修理で色々手伝ってくれた浅尾とチキン、ペンペン草、愛西 yellow など、数々の異名をもつ仏の謙は同じ KSV を使った研究をしているけど、ぼくの勉強不足と教えるのが下手な為に研究に関して分からないことがあったと思いますが、どうかお許し下さい。改修工事の期間は勉強をするいい機会なので沢山論文を読んでください。実験を進めていく時や修士論文を書く時に必ず役に立ちます。また、気になることがあればいつでも連絡ください。可能な範囲でお答え致します。

研究室での3年間はとても速く、あっという間でした。多くの先生方、先輩方、同輩や後輩達、また家族に支えられて無事修了できたことを感謝申し上げます。