

3) JKR理論

半径 R_1 、 R_2 の二つの巨視的な非圧縮性の剛体球の付着力と付着仕事、 W_{12} の関係

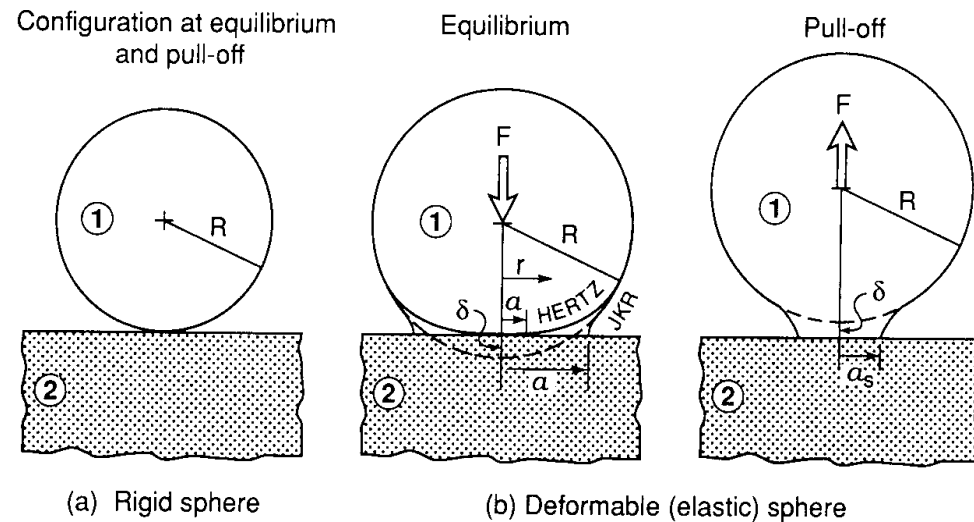
$$F_{ad} = \frac{2\pi R_1 R_2}{(R_1 + R_2)} W_{12} = \frac{4\pi\gamma R_1 R_2}{(R_1 + R_2)}$$

液体中における同種の2つの球

$$F_{ad} = 2\pi\gamma_{sl}$$

真空中における同種の2つの球

$$F_{ad} = 2\pi\gamma_{sv}$$



- (a) 剛体表面上の剛体球
 (b) 付着が無いときとあるときの変形可能な球
 弾性的に付着している球が付着接触から離れようとしている

実際の粒子は完全な剛体ではなく、接触すると、外部
 負荷あるいは表面間引力の作用で弾性的に変形
 外部負荷がゼロであっても有限の接触面積

JKR(Johnson-Kendal-Roberts)理論

(Proc. Roy. Soc. London, A324, 301 (1971))

半径、 R_1 、 R_2 、弾性率、 K 、単位表面積あたりの表面エ
 ネルギー、 W_{12} の二つの球が、外部負荷あるいは力、
 F によってたがいに押し付けられた場合

接触半径
$$a^3 = \frac{R}{K} \left[F + 3\pi R W_{12} + \sqrt{6\pi R W_{12} F + (3\pi R W_{12})^2} \right]$$

ここで $R = R_1 R_2 / (R_1 + R_2)$

$$\frac{1}{K} = \frac{3}{4} \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right)$$

平面上の球の場合、 $R_2 = \infty$, $R_1 = R$, $W_{12} = 2\gamma_{sv}$

負荷0 ($F=0$)の場合、接触半径は

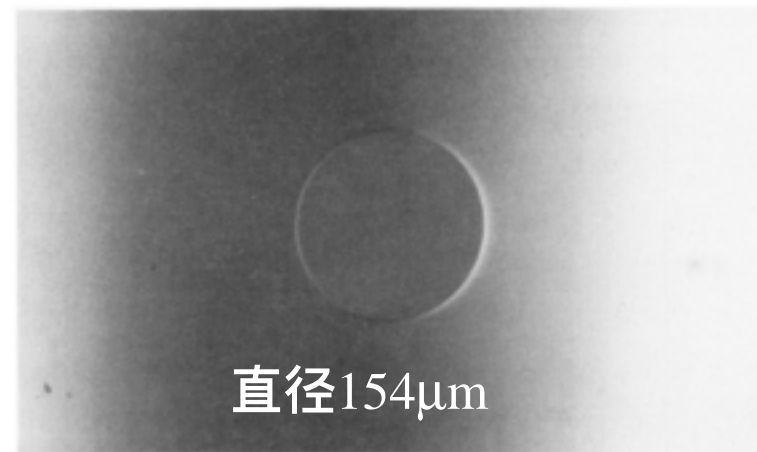
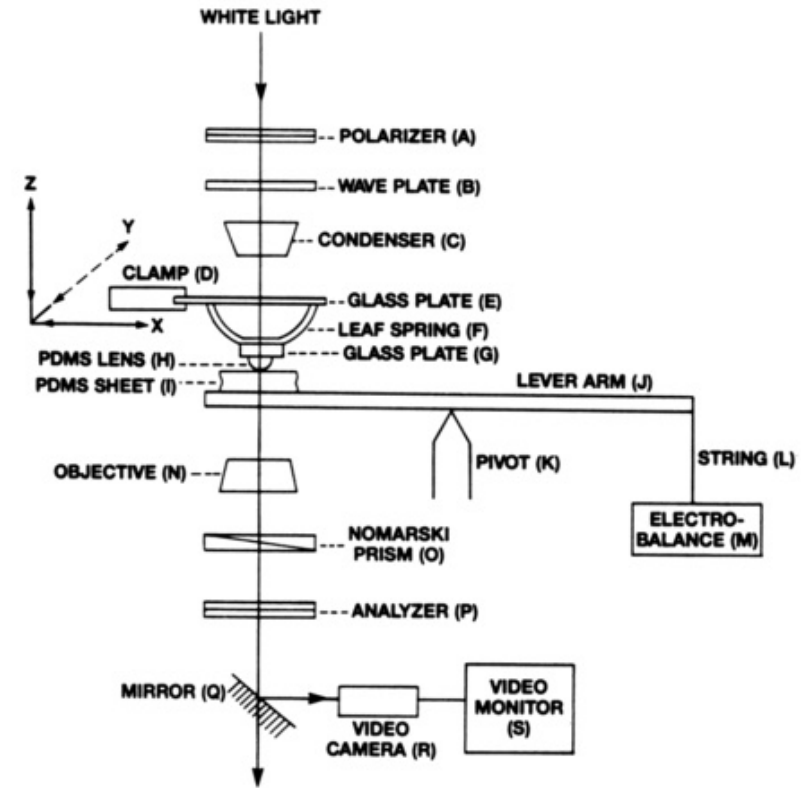
$$a_0 = \left(\frac{3\pi R^2 \gamma_{12}}{K} \right)^{1/3}$$

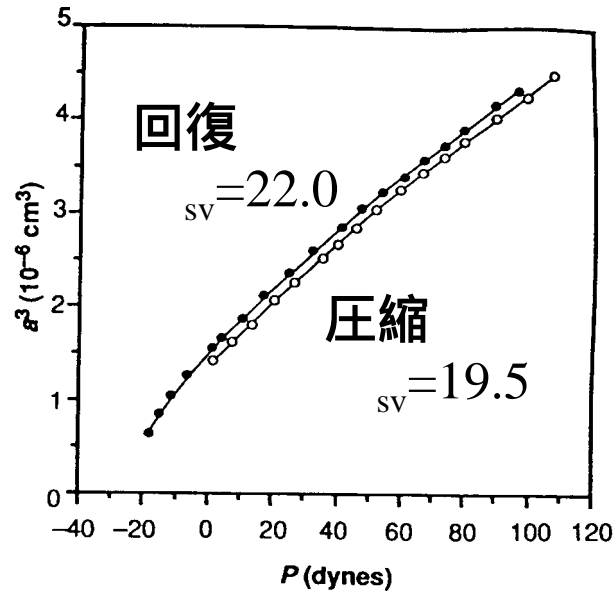
引き離し力は $F = -3\pi R \gamma_{sv}$

$W_{12}=0$ (Hertz理論 1881)

架橋シリコンゴムのレンズをフィルムに近づけていき、接触した後に引きはなす瞬間の力 付着力

レンズと接触している部分の半径は読み取り顕微鏡で測定可能であり、接触半径と力の関係は図のように示される。接触半径と力の関係を式に当てはめることにより、固体の表面自由エネルギー、 γ_{sv} が求められる。





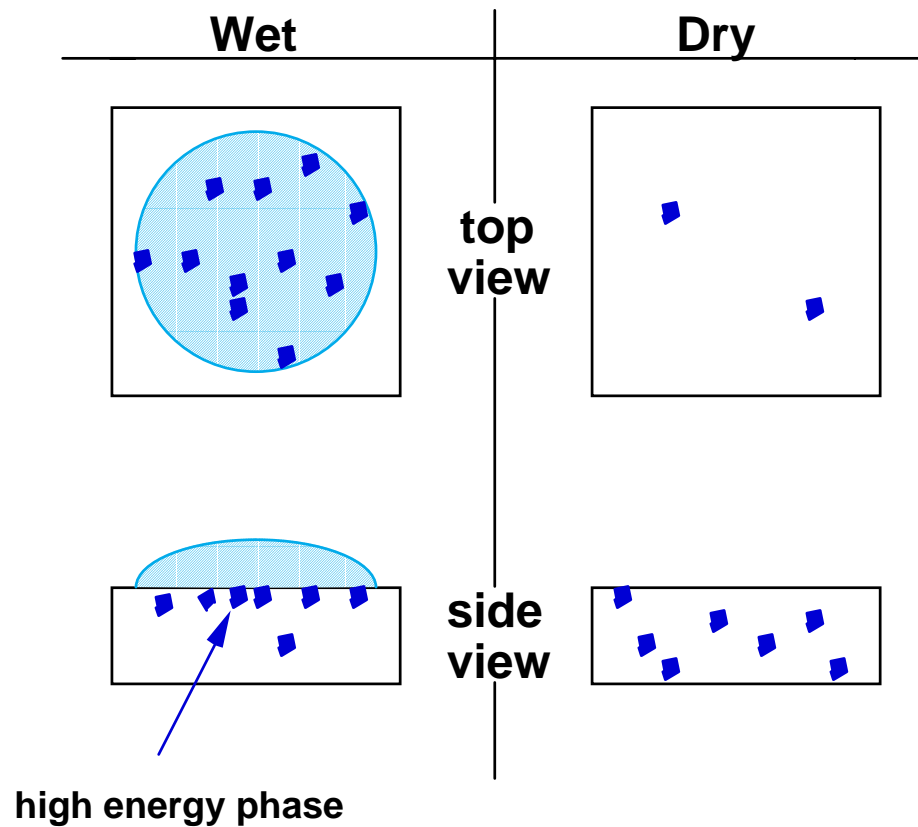
M. K. Chaudhury, G. M. Whitesides,
Science, 255, 1231(1991).

C10-Si-PDMS

JKR理論によって求められた表面自由エネルギー、臨界表面張力およびOwens法で評価された表面自由エネルギー

| Polymer or terminal surface functionality | γ_{JKR} (mJ/m ²) | Reference | γ_c (mN/m) | γ_{LV} (mN/m) | γ_{SV}^d (mJ/m ²) |
|---|--|-----------|----------------------|-------------------------|---|
| Poly(dimethylsiloxane) | 22.6 | [27] | 24 | 21.3 | 22.8 |
| Natural rubber (<i>cis</i> 1,4 polyisoprene) | 35 | [7] | 31 | ... | ... |
| Poly(oxyethyleneoxyterephthaloyl) | 61.4 | [25] | 43 | 44.5 | 47.3 |
| Polyethylene | 33.3 | [26] | 33 | 34.3 | 32.0 |
| —CF ₃ | 16.0 | [27] | 6 | 15 | 15.0 |
| —CH ₃ | 20.8 | [27] | 22 | 30 | 20.6 |
| —OCH ₃ | 26.8 | [27] | ... | ... | 30.8 |
| —CO ₂ CH ₃ | 33.0 | [27] | ... | ... | 36.0 |
| —Br | 36.8 | [27] | ... | ... | 37.9 |

2.5 水中での固体の表面自由エネルギー



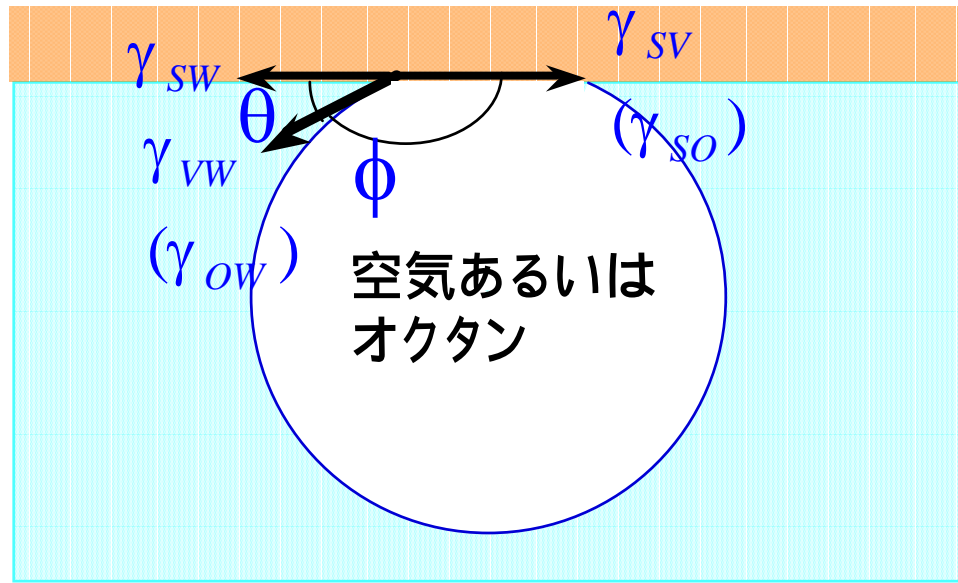
疎水性と親水性の相を有する高分子の場合、空気中では疎水性であるが、水中では表面自由エネルギーの高い成分が表面へ移動する

空気中の水の接触角を θ_a 、
 水中での気泡の接触角を θ_w とする。

表面構造が変化しなければ
 $\theta_a + \theta_w = 180^\circ$

実際は表面構造が水中では親水的となるので
 $\theta_a + \theta_w > 180^\circ$

水中での接触角



水中でのオクタンと空気の接触角より

$$\gamma_{so} - \gamma_{sw} = \gamma_{vw} \cos \theta$$

$$\gamma_{sw} = \gamma_{so} + \gamma_{ow} \cos \phi$$

ここで

$$\gamma_{so} = \gamma_{sv} + \gamma_{ov} \frac{2(\gamma_{sv}^d \gamma_{ov}^d)^{1/2}}{\gamma_{sv} + \gamma_{ov}}$$

$$\gamma_{sw} = \gamma_{sv} + \gamma_{wv} \frac{2(\gamma_{sv}^d \gamma_{wv}^d)^{1/2}}{\gamma_{sv} + \gamma_{wv}}$$

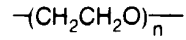
と近似すると、

$$\gamma_{sw} = \gamma_{wv} - \gamma_{ov} \cos \phi$$

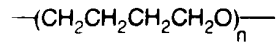
水と固体の界面自由エネルギー、 γ_{sw} が評価できる。

セグメント化ポリウレタンの親水性

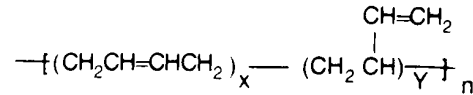
Soft segment (polyol)



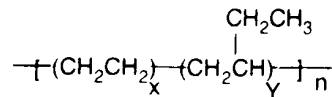
PEO Mn=1000



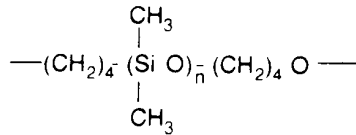
PTMO Mn=1000



PBD Mn=2000

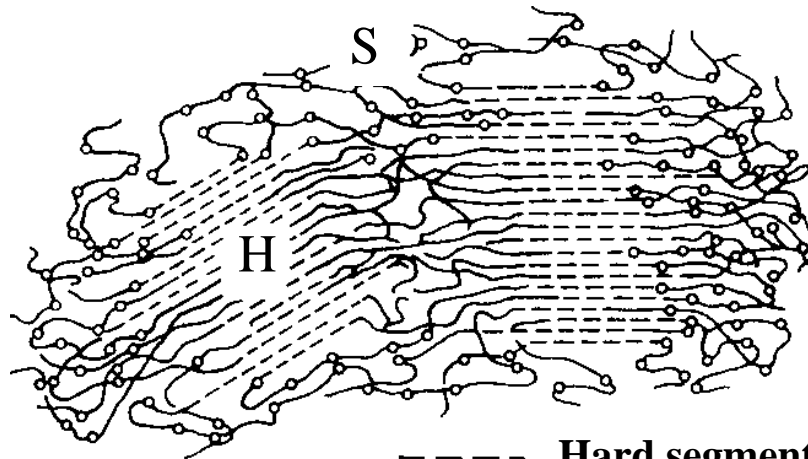
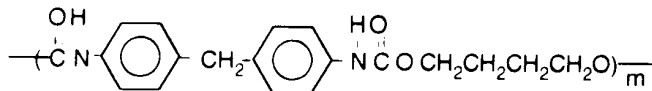


HPBD Mn=2100



PDMS Mn=1350

Hard segment (MDI-BDO)



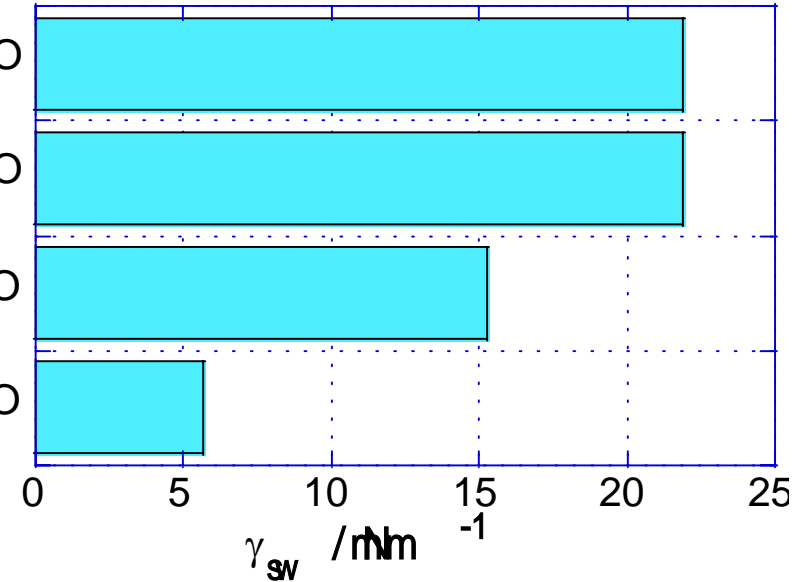
- Hard segment
- ~~~~~ Soft segment
- Urethane group

PDMS(1350)BDO

PBD(2000)BDO

PTMO(1000)BDO

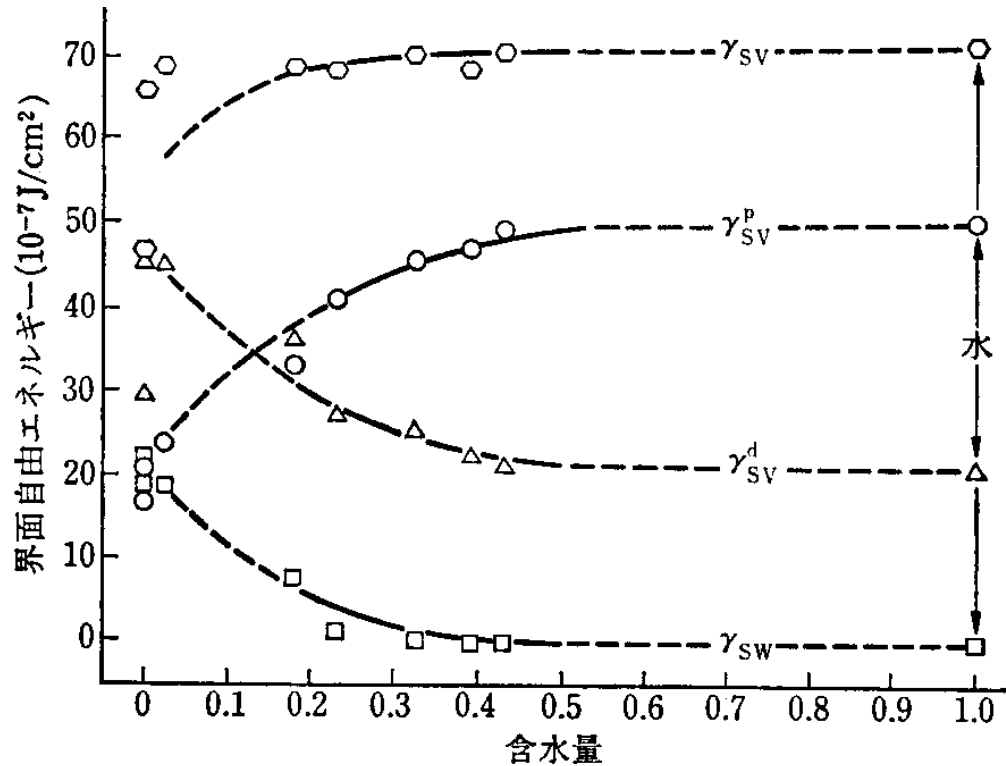
PEO(1000)BDO



ソフトセグメントとハードセグメントの非相溶性よりマイクロ相分離構造を形成
水中での界面自由エネルギー(ポリオール親水性に依存)

ハイドロゲル系の親水性

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \frac{4\gamma_A^d \gamma_B^d}{\gamma_A^d + \gamma_B^d} - \frac{4\gamma_A^p \gamma_B^p}{\gamma_A^p + \gamma_B^p}$$



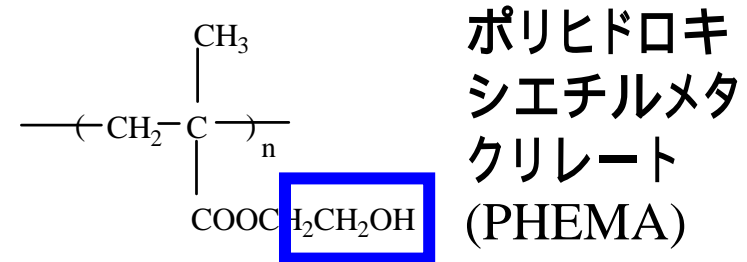
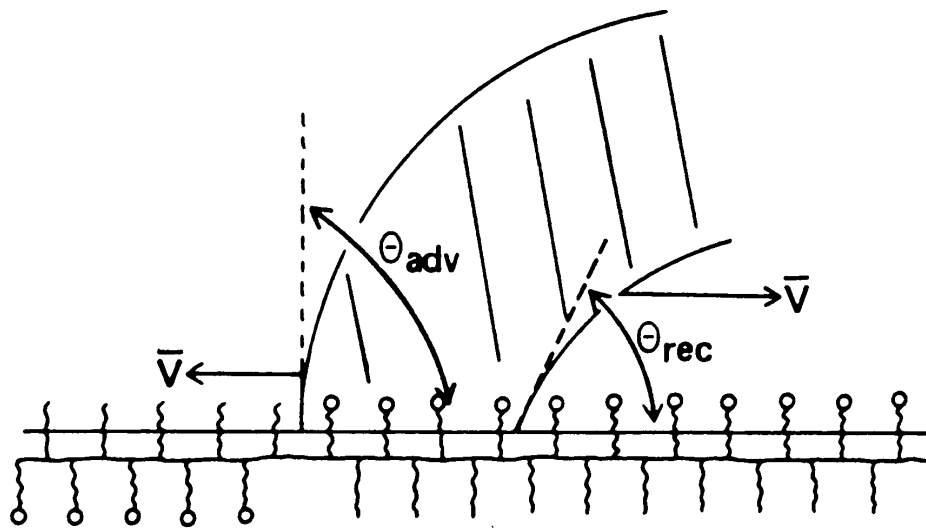
水-オクタン系で評価

含水量が高くなるとともに水との界面自由エネルギーは0になる

HEMA-MEMA系ハイドロゲルの表面自由エネルギーと界面自由エネルギー
 J. D. Andrade, S. M. Ma, R. N. King, D. E. Gregonis, J. Colloid Interface Sci.,
 72, 488(1979).

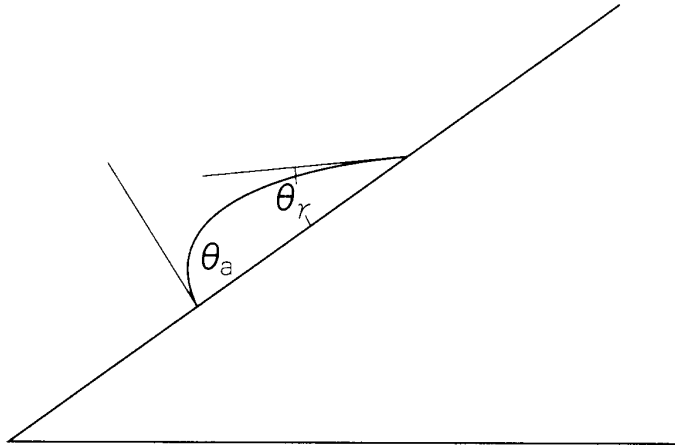
2.5 動的接触角

高分子材料の場合、分子の運動性が高ければ表面の組成は環境に依存して変化する



空気中では疎水性の側鎖が表面に配向し、水中では表面自由エネルギーの高い側鎖が水界面に存在する。

- 高い前進接触角
- 低い後退接触角



傾斜した固体の表面を液滴がゆっくり移動するとき

濡れが広がるとき **前進接触角、** θ_{adv}

濡れが後退してゆくとき **後退接触角、** θ_{rec}

接触角のヒステリシス $= \theta_{adv} - \theta_{rec}$

表面の粗さ、表面構造の変化などを反映

接触角のヒステリシスに及ぼす因子

| 因子 | 条件 | ヒステリシスへの影響 | 時間変化 |
|-----------------------|----------------------------|---|--------------|
| 表面の粗さ | 表面が 0.1 μm から 0.5 μm 以上の凹凸 | 粗さが増すと 増大 | 無し |
| 表面の不均一性 | 表面に 0.1 μm 以上の不均一性 | 前進接触角は低表面自由エネルギー成分に、後退接触角は高表面自由エネルギー成分に強く依存 | 無し |
| 表面の変形 | 1 Mpa 以下の弾性率 | 変形しやすいと 増大 | 有り |
| 液体の浸透 | 分子体積が 60-70 cc / g-mol 以下 | 浸透しやすいければ 増大 | 有り - 拡散支配 |
| 表面の分子の配向変化 表面の組成変化 | 測定の時間スケールよりも短時間での配向変化 | 変化のしやすさにより 増大 | 有り |

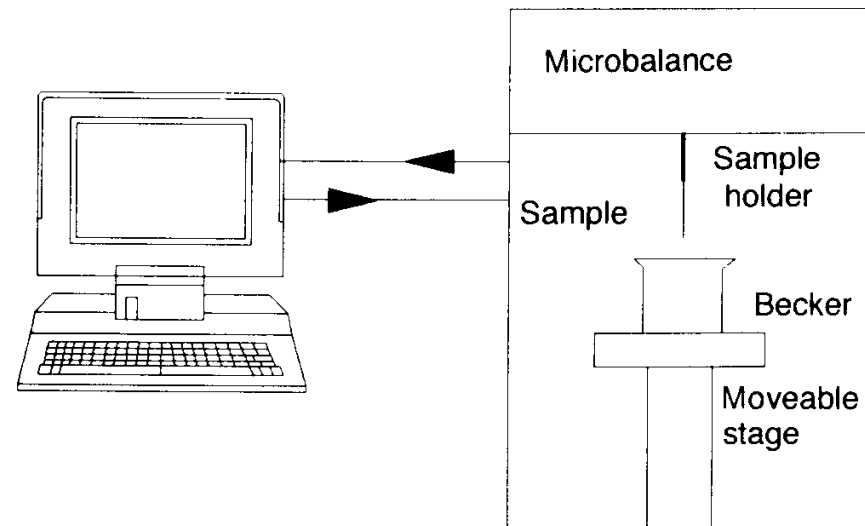
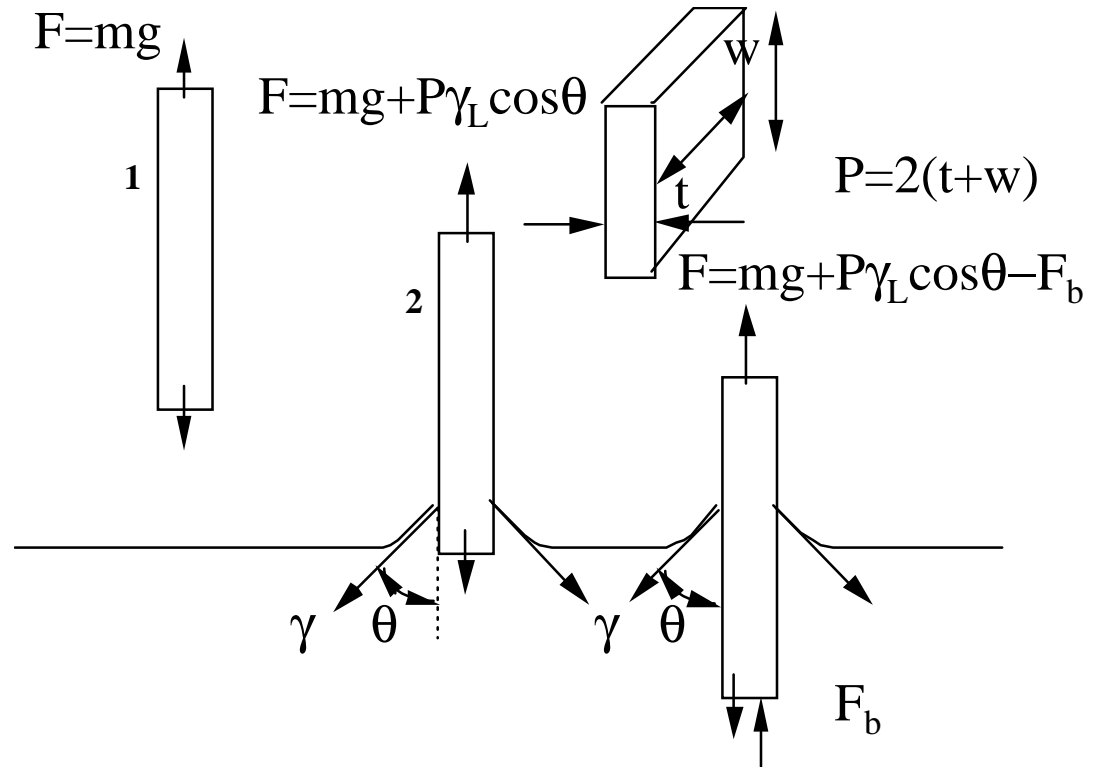
Wilhelmy平板法

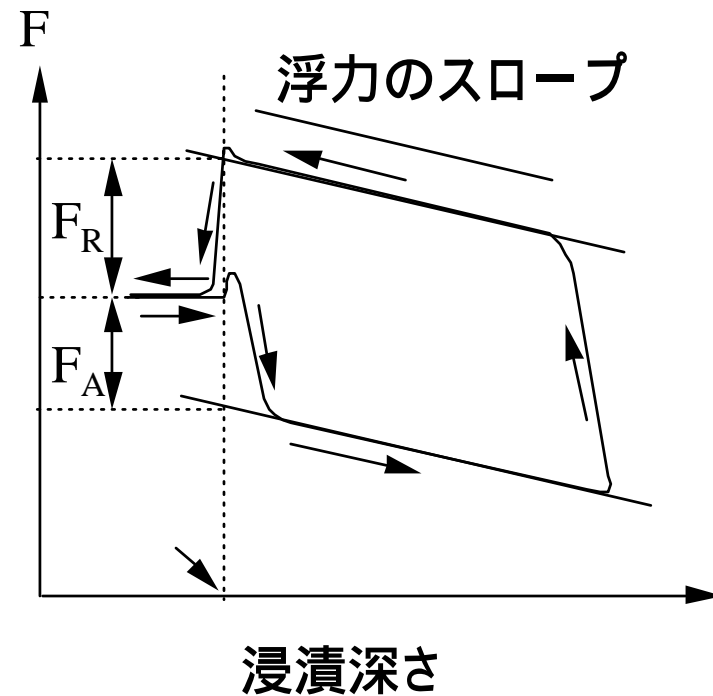
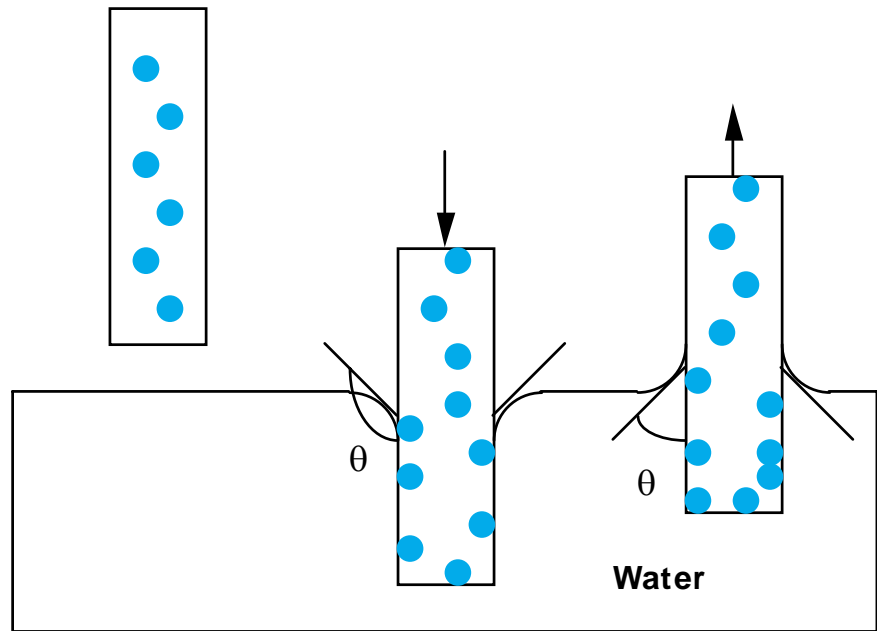
同様に固体が液体に浸漬されるときと引き上げる場合にも、それぞれ、前進接触角、 γ_{adv} 、後退接触角、 γ_{rec} が評価できる。

浸漬速度と引き上げ速度を変化させることにより表面の動的な性質が評価できる。
(動的接触角)



エーアンドデー DCA-100

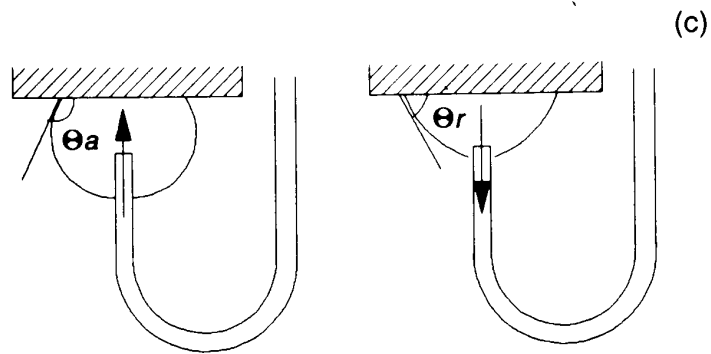
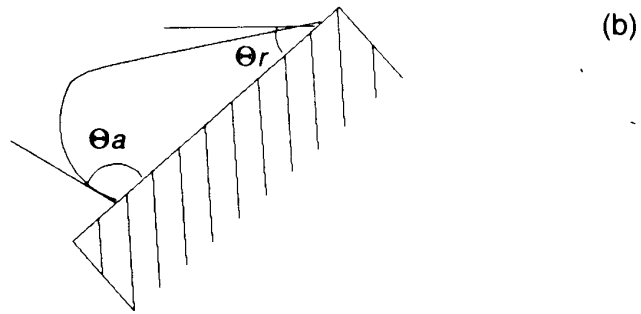
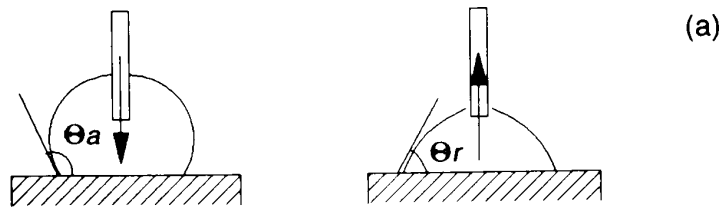




空気中では疎水性であるが、水中では表面自由エネルギーの高い成分が表面へ移動する、水に入るときは高い前進接触角、水中から引き上げる際には低い後退接触角が観測される。

$$F_A = P\gamma_L \cos\theta_A$$

$$F_R = P\gamma_L \cos\theta_P$$



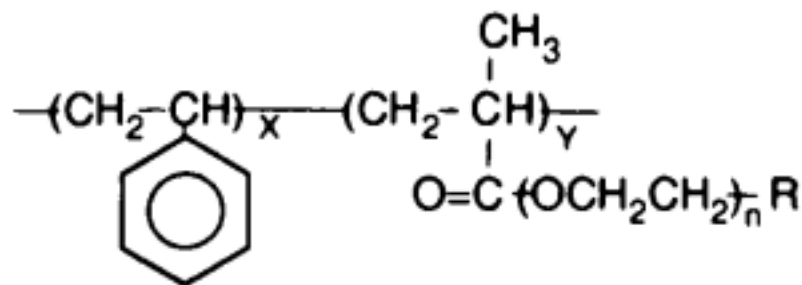
種々の動的接触角の測定法

- a) 液滴拡張法
- b) 液滴傾斜法
- c) 気泡拡張法

Wilhelmy平板法によって測定したフッ素系高分子の接触角と通常の液滴法で測定した接触角との比較(筏 義人、松永忠義、日本接着協会誌、14、427(1977)より引用)

| 方法 | 水 | | ヘキサデカン | |
|--|---------------|------------|--------------|------------|
| | θ_a | θ_r | θ_a | θ_r |
| 液滴法 | 104 ± 0.5 | 79 ± 1 | 56 ± 1 | 45 ± 2 |
| Wilhelmy平板法 (static) | 104 ± 1 | 81 ± 1 | 57 ± 0.5 | 45 ± 1 |
| Wilhelmy平板法 (0.2cm min^{-1}) | 107 ± 0.5 | 77 ± 2 | 57 ± 0.5 | 44 ± 1 |

ジブロック共重合体の表面分子運動特性



St

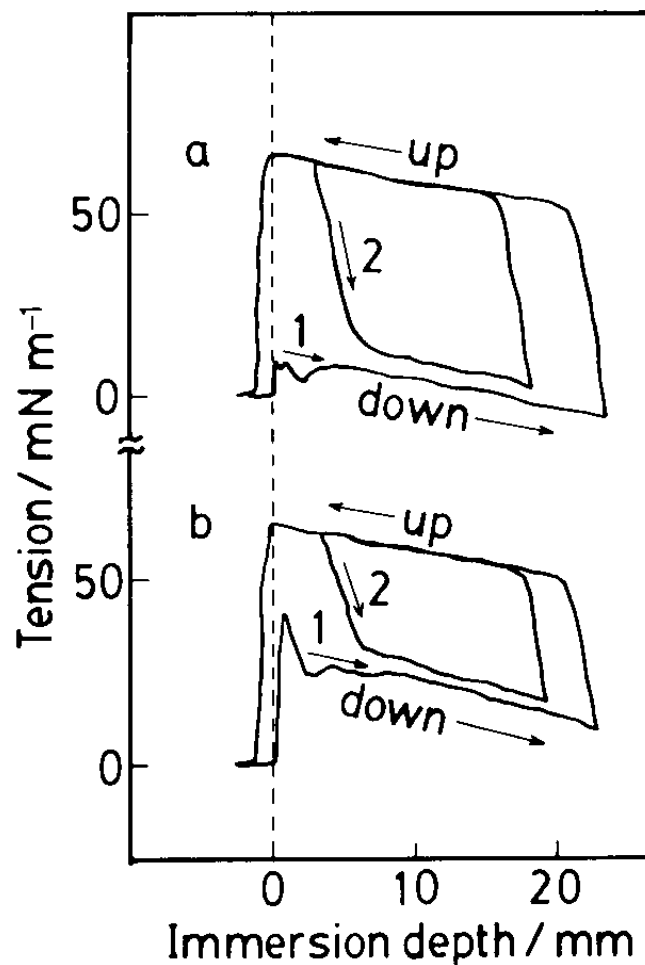
HPEGM (R = OH)

PSt $M_v=120k$

MPEGM (R = OCH₃)

リビングラジカル重合(benzyl-N,N-dietyldithiocarbamate(BDC)系開始剤)で合成したPSt-PPEGM系共重合体(相分離系)

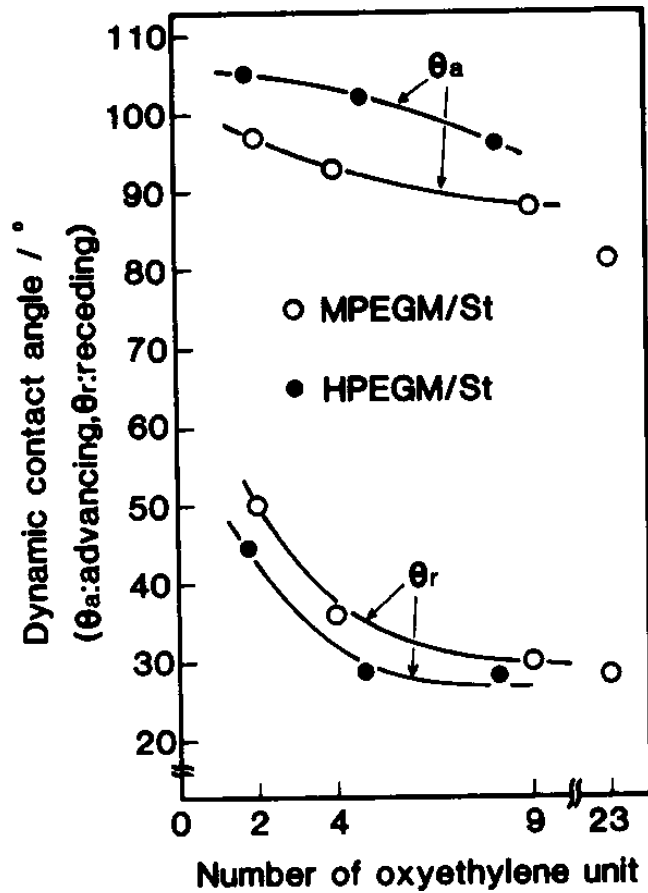
Polymer, 31, 1149(1990)



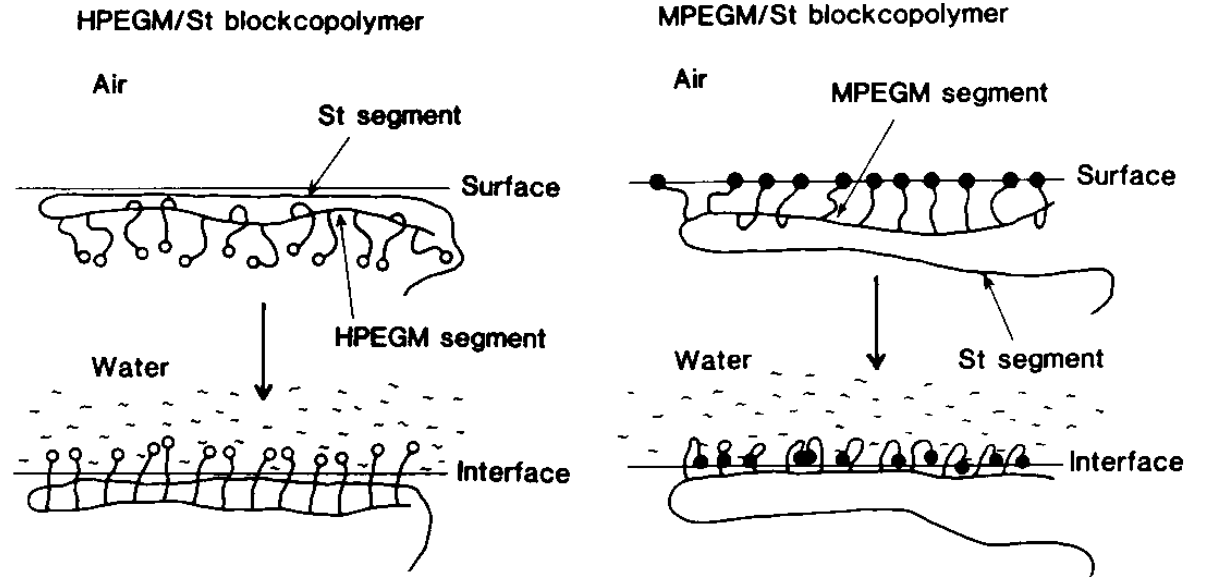
- a トルエン溶液から製膜
- b MIBK溶液から製膜

PEGM末端基の影響

-末端のメトキシ基は疎水的な性質を示す

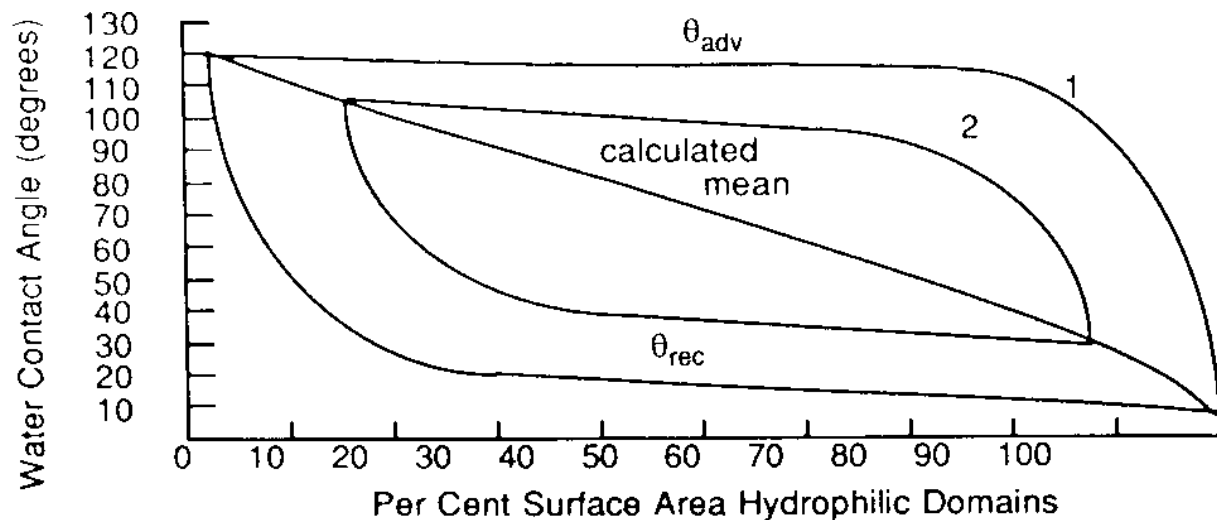


なぜHPEGM系の方が前進接触角が高いか

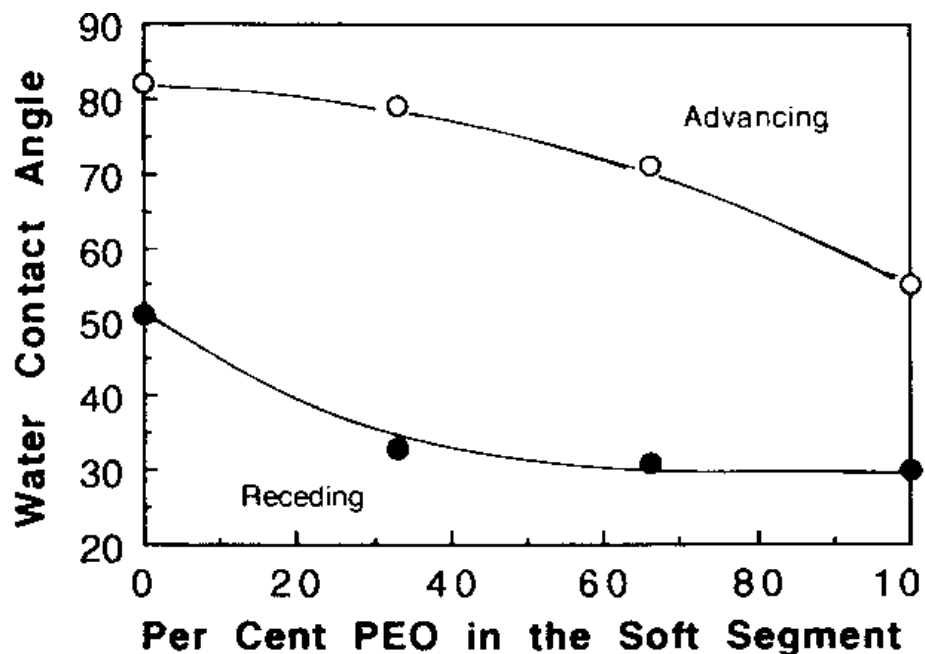


Polym. Bull.,24,333(1990)

表面の不均一性の影響



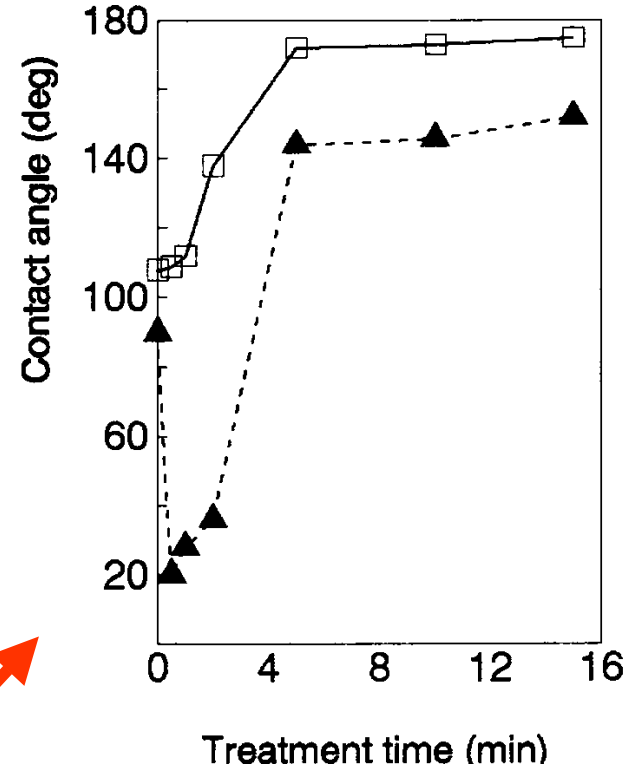
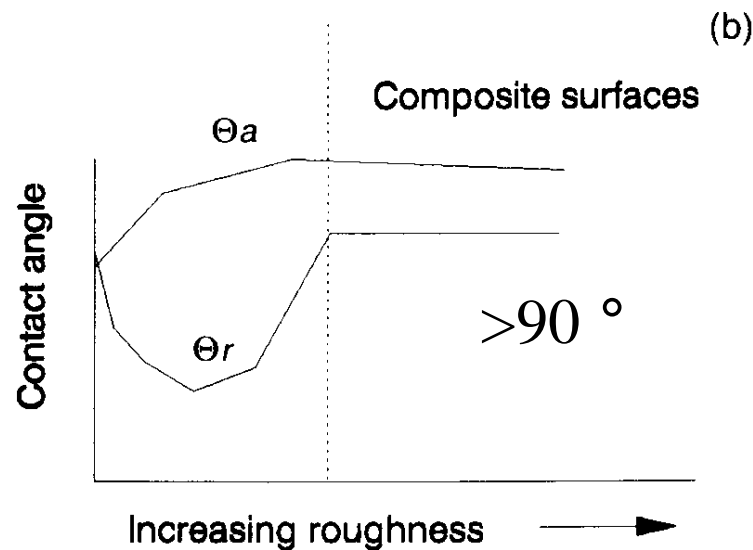
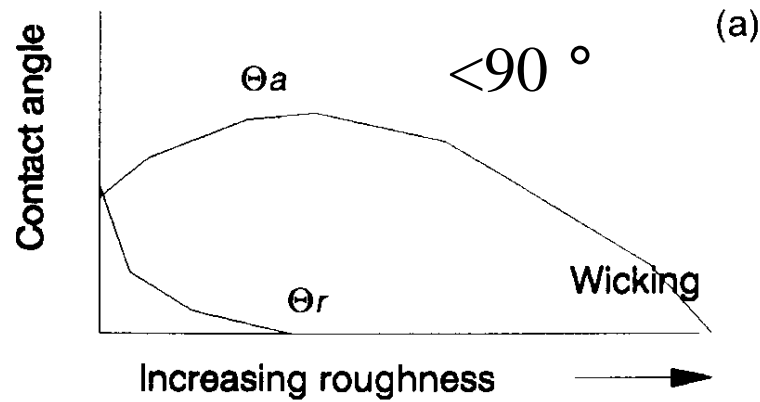
Johson & Dettre の
モデル



PEO、PTMO二成分系ソフト
セグメントのPU

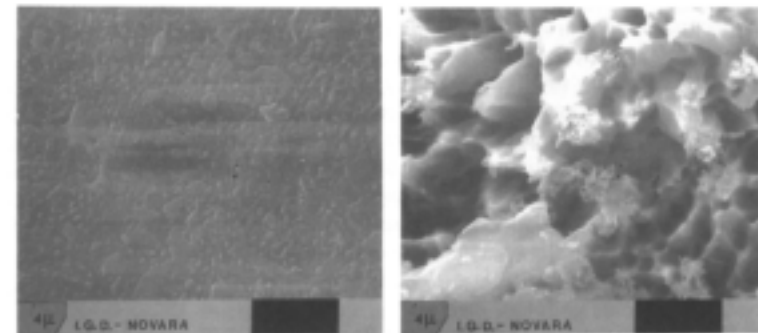
K. G. Tingey et al., in
Polymer Surface Dynamics,
J. D. Andrade Ed.,
Plenum(1988).

固体表面の粗さの影響



Untreated

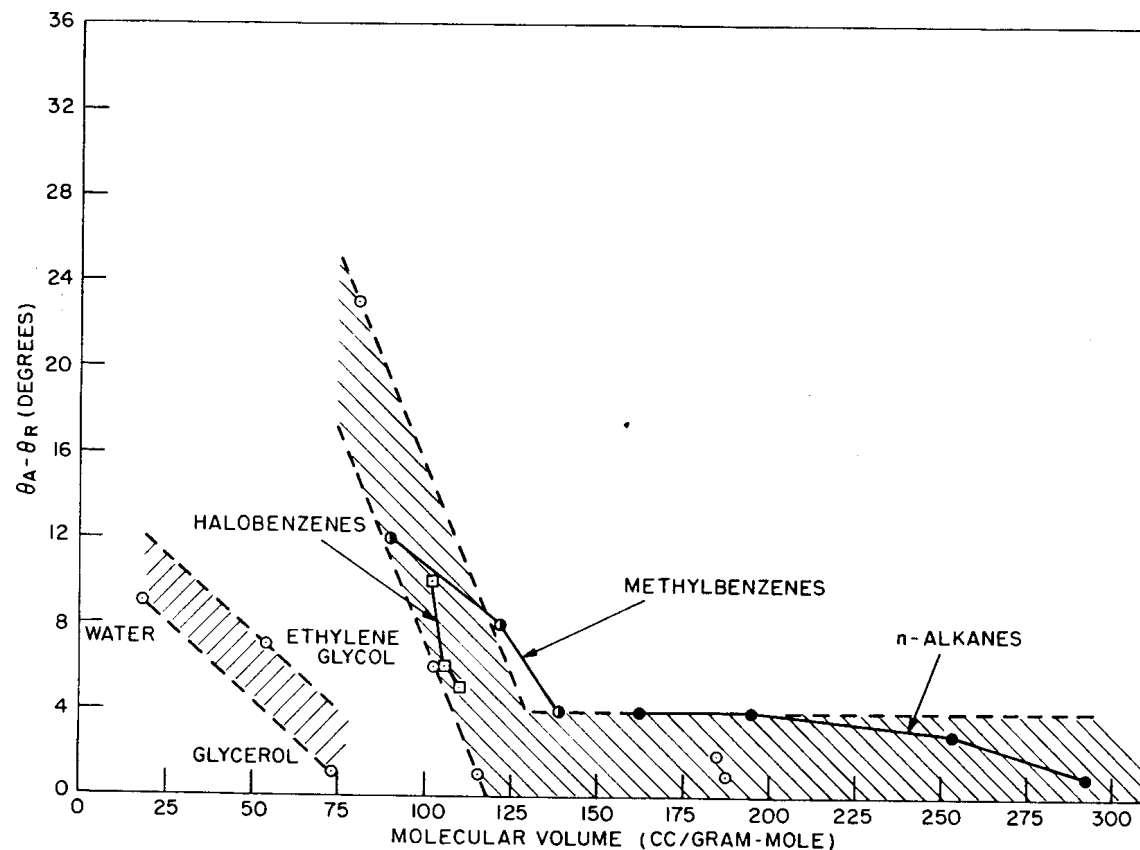
After 15 min treatment



F. Garbassi, M.Morra, E. Ochchiello, in
 Polymer Surfaces, From Physics to
 Technology, Wiley(1993).

PTFE表面の動的接触角の酸素エッチング
 時間依存性

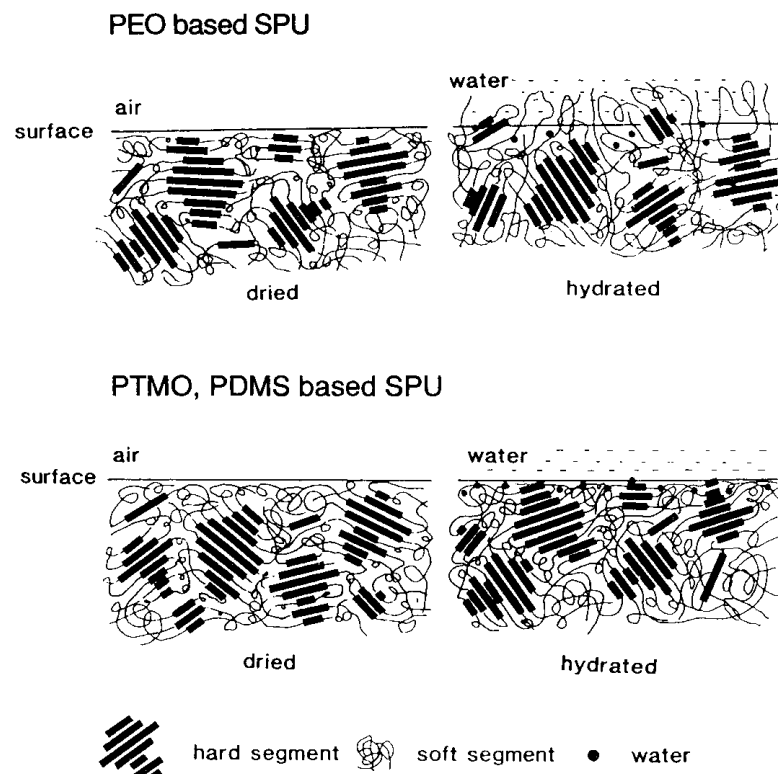
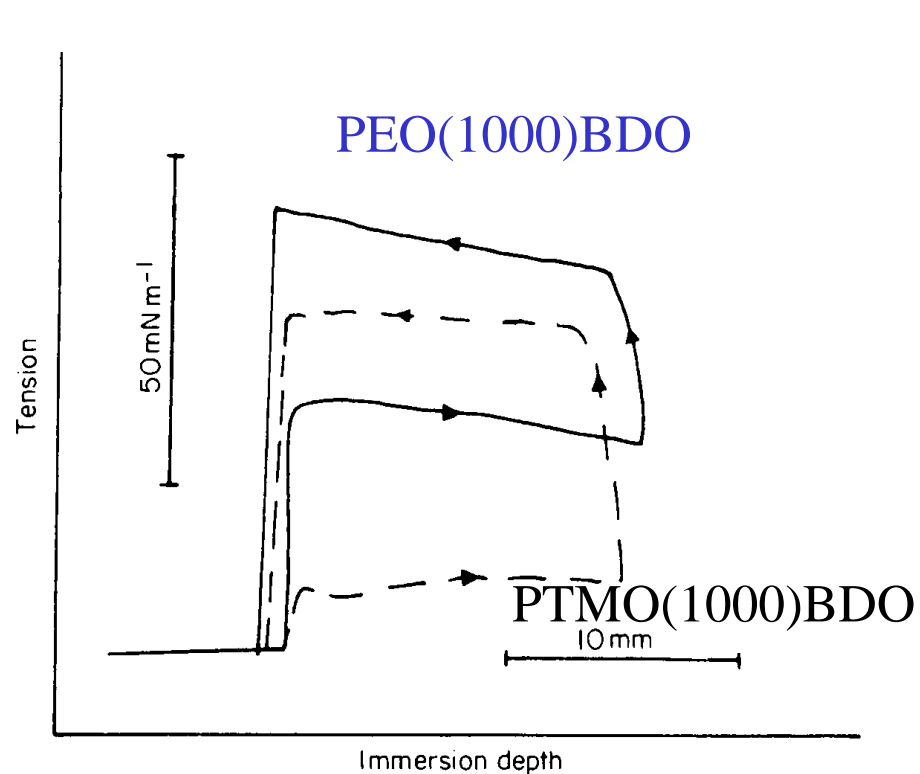
プローブ液体の分子体積とヒステリシス



17-(perfluoroheptyl)-heptadecanoic acid monolayer上での種々の液体の接触角のヒステリシス

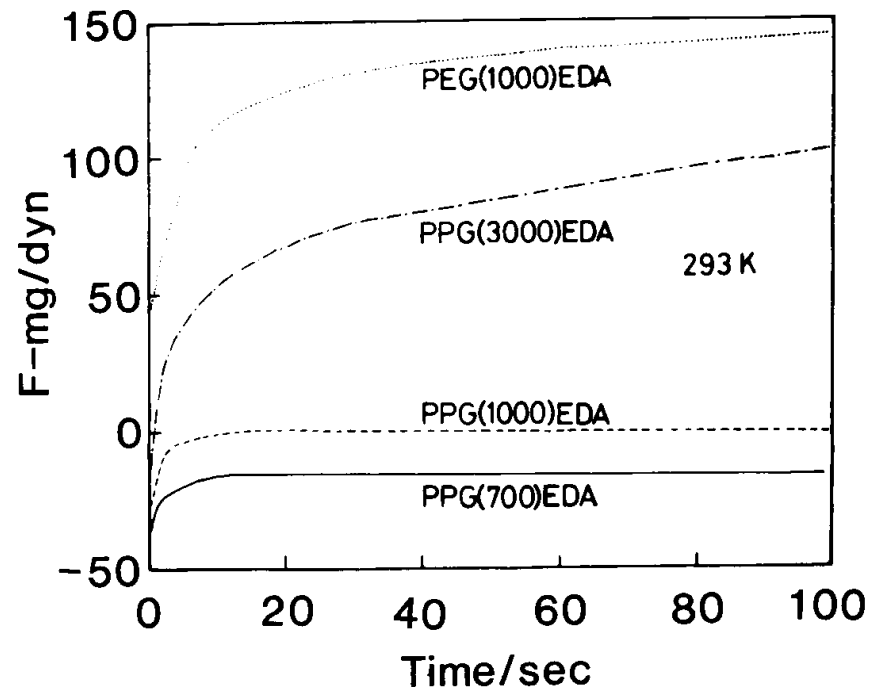
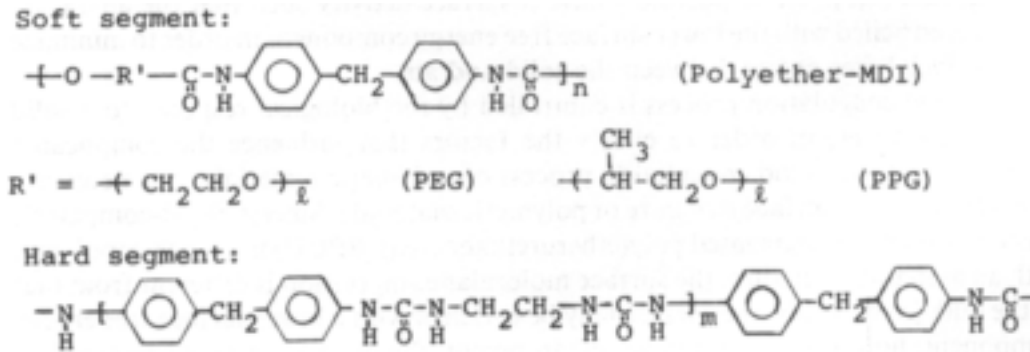
C. O. Timmons and W. A. Zisman, J. Colloid Interface Sci., 22, 165(1966).

表面の構造変化とヒステリシス



親水性の高い成分が水中で表面に濃縮
 J.Biomater. Sci. Polym.Ed., 1, 17(1989).
 Biomaterials, 12, 324(1991).

ドメイン単位の構造変化のタイムスケール

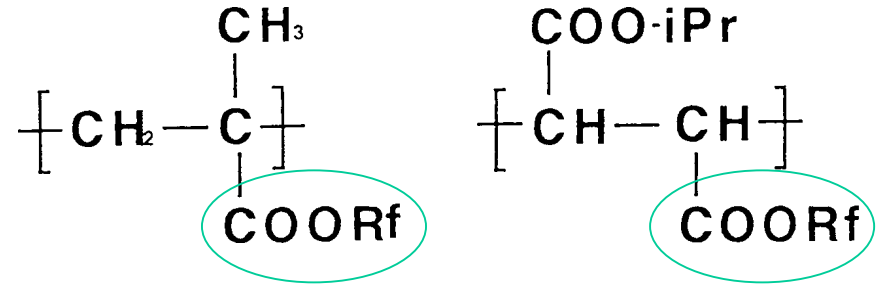


親水性の高い成分が短いタイムスケールで表面に濃縮
張力の変化

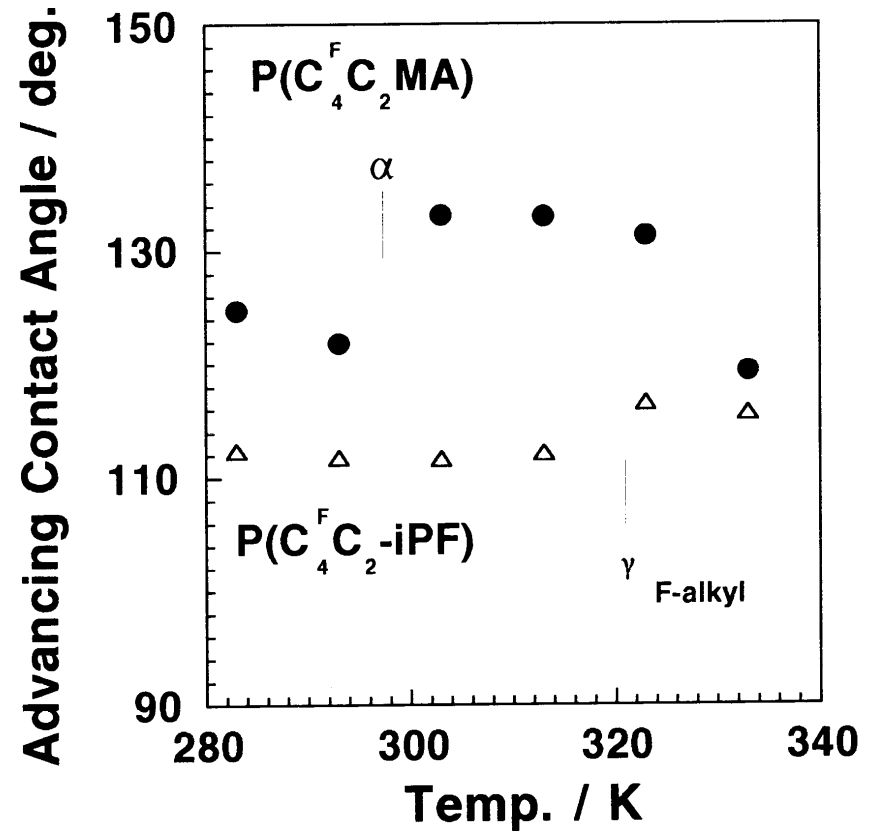
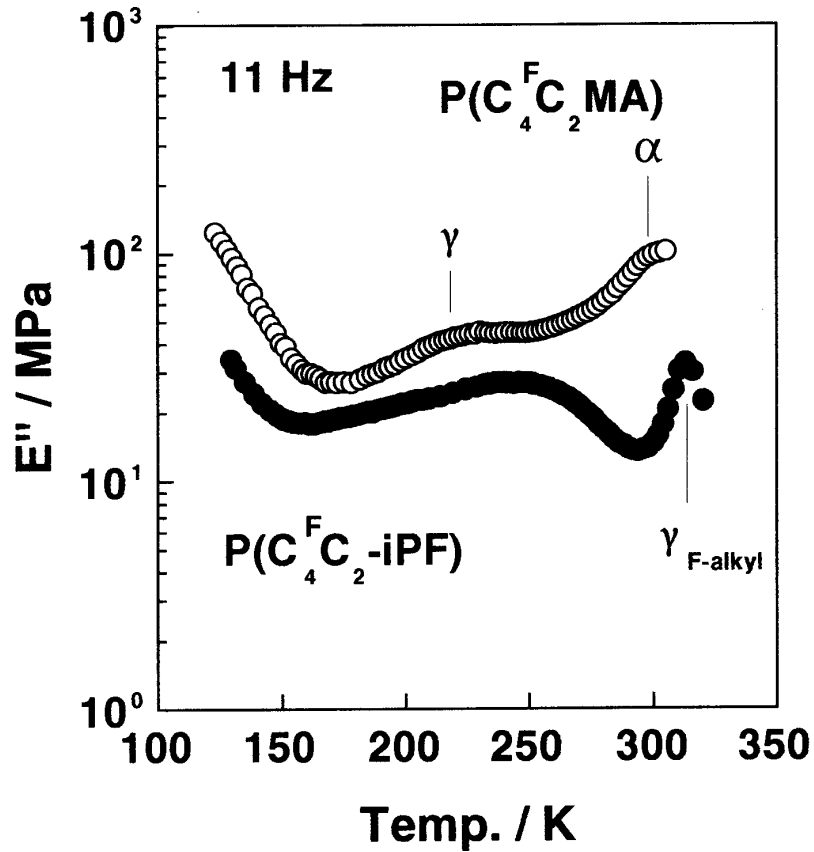
J.Biomater. Sci. Polym.Ed., 1, 17(1989).

分子運動と動的接触角

分子運動の活性化により表面にFA基が配向し、表面はより疎水的に

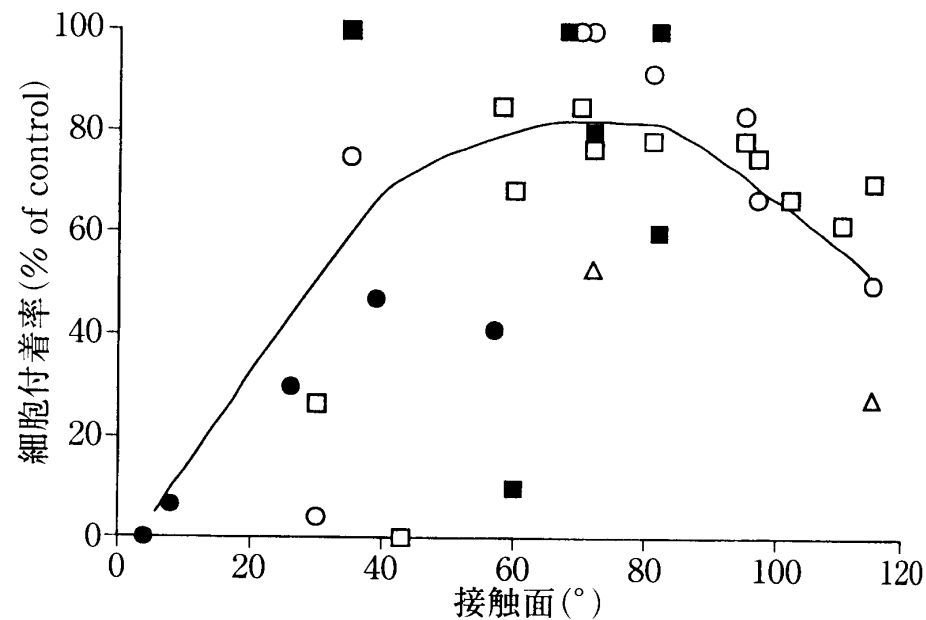
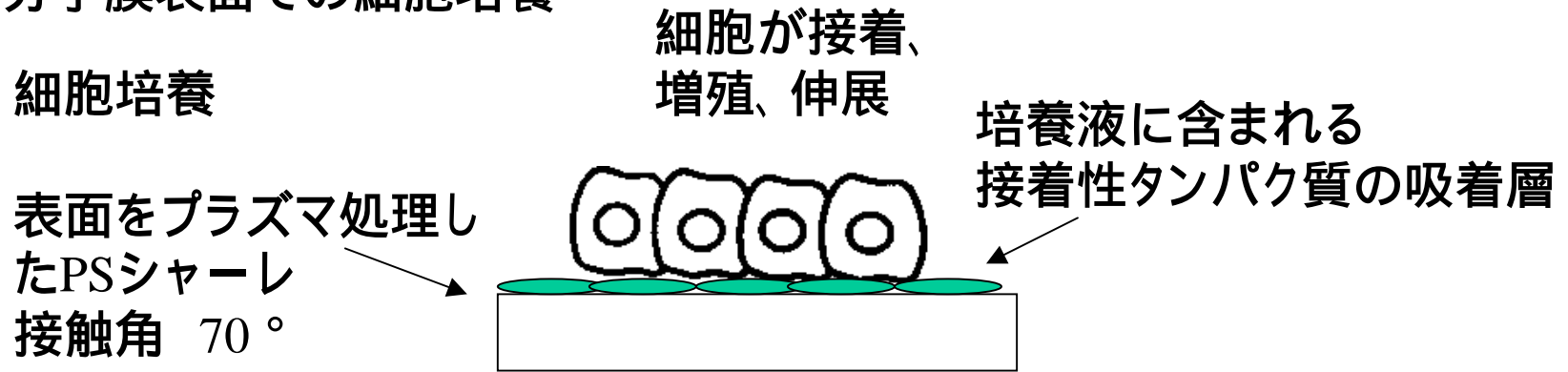


γ 吸収: 側鎖の分子運動



2.6 表面の濡れ性と機能特性

1) 高分子膜表面での細胞培養

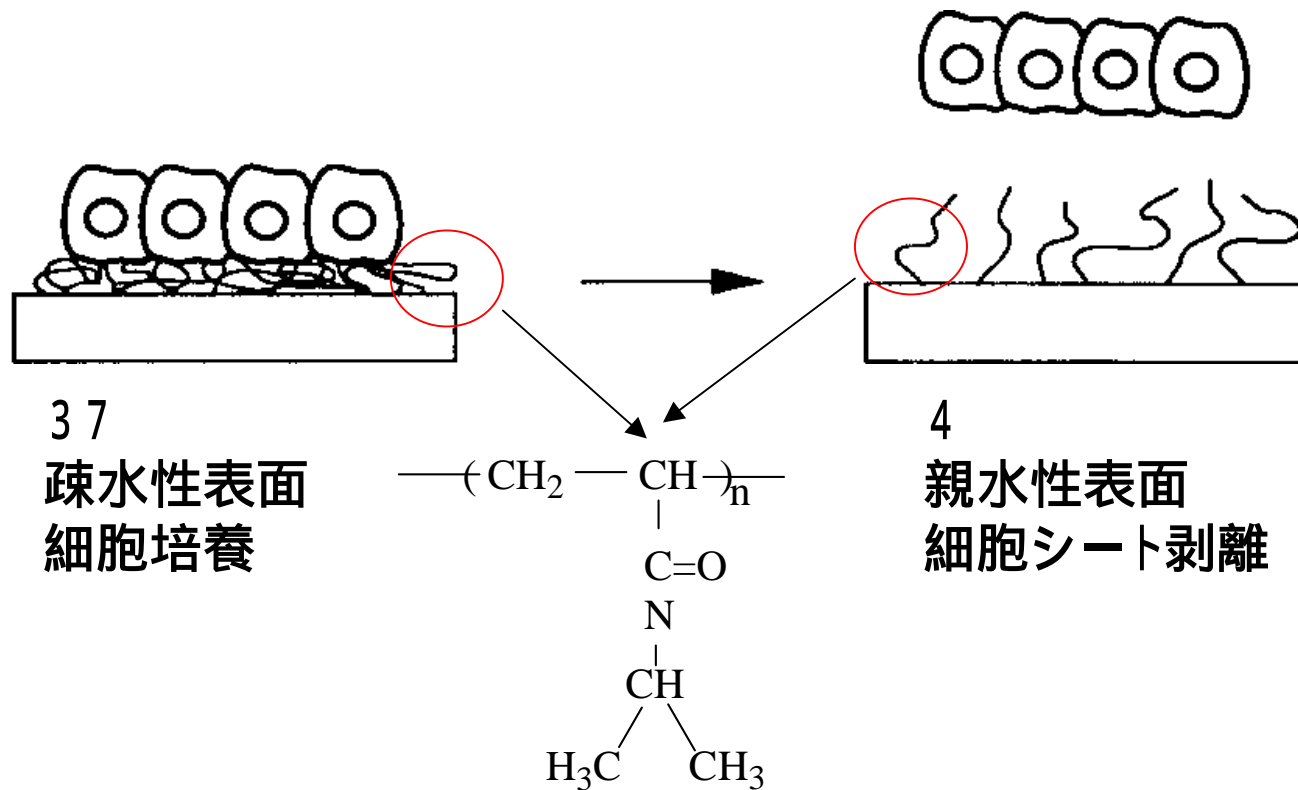


データの転載は以下に従う。(□) 線維芽細胞 Tamada and Ikada (1994), (○) L細胞 Ikada (1994), (△) 内皮細胞 Hason et al. (1987), (●) 内皮細胞 van Wachem et al. (1987), (■) 線維芽細胞 Saltzman et al. (1991)

温度応答性基質を利用した細胞シートの回収

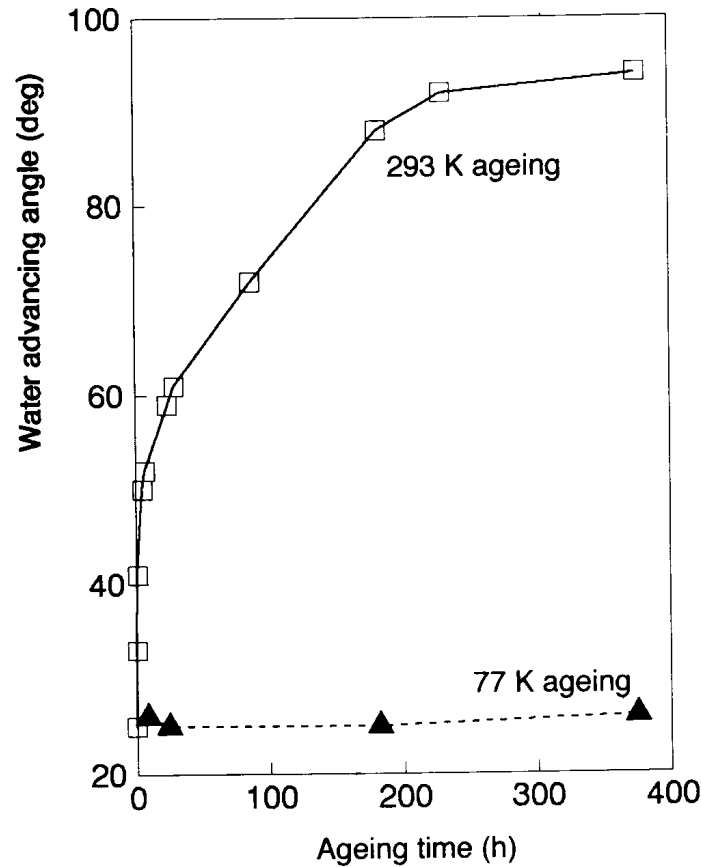
肝実質細胞から高度な分化機能を維持したままの回収
トリプシン処理 分化機能を大幅に消失

PNIPAMを共有結合で固定化した表面の利用(岡野ら 1993)
トリプシン処理なしに培養細胞を脱着(細胞外マトリクスも接着したまま)

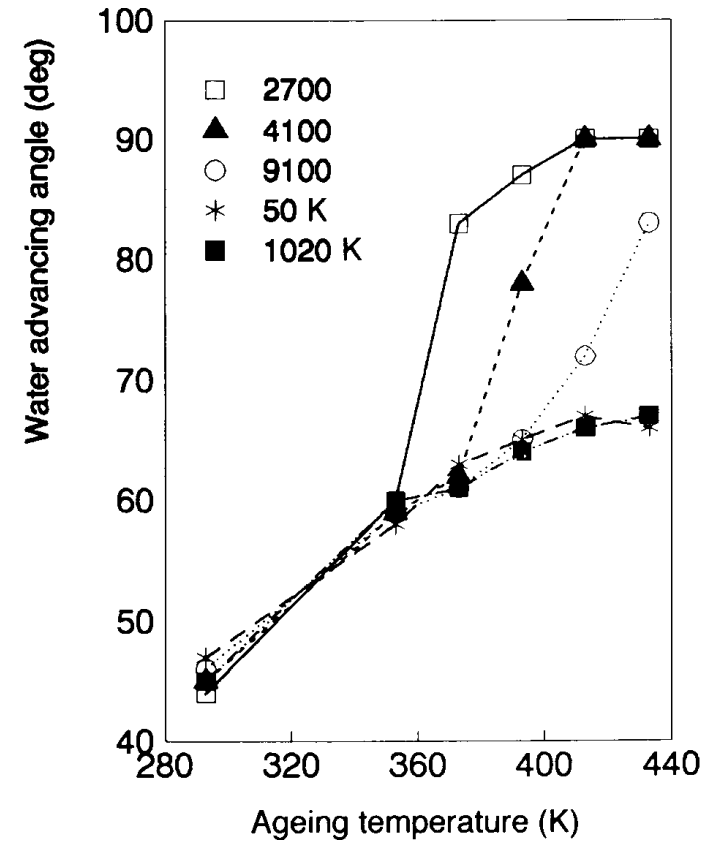


2) 表面疎水化の安定性

プラズマ処理表面の疎水性の回復 高分子固体表面の分子は動いている



酸素プラズマで処理したPP表面の前進接触角のエイジング時間依存性
M.Morra, E. Ochchiello, F. Garbassi, J. Colloid Interface Sci., 132, 504(1989).

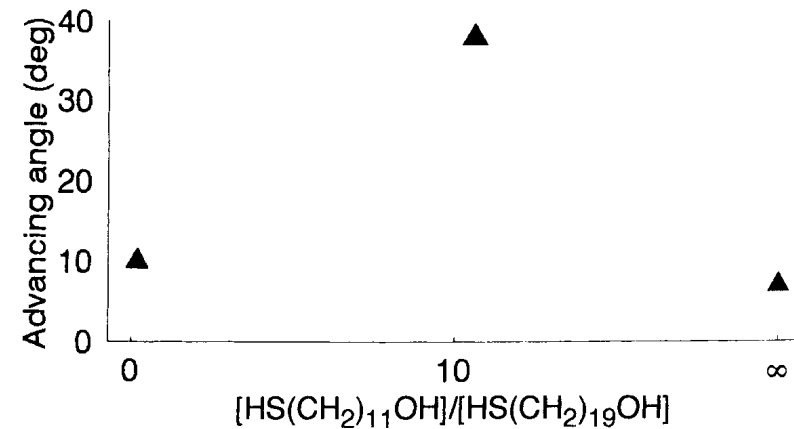
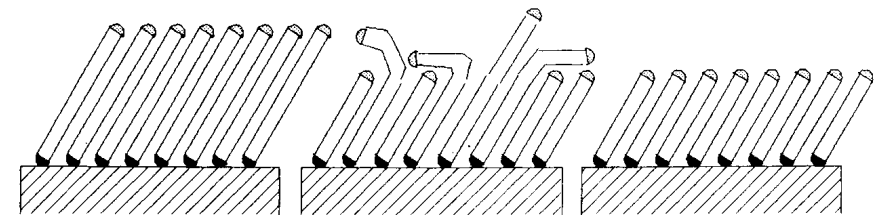
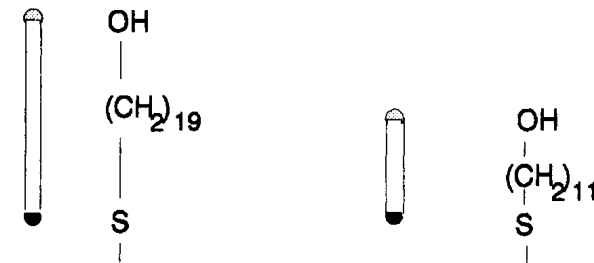


酸素プラズマで処理したPS表面の前進接触角のエイジング温度依存性
F. Garbassi, M.Morra, E. Ochchiello, in Polymer Surfaces, From Physics to Technology, Wiley(1993).

3) 安定な超親水性表面の構築

自己組織化単分子膜(SAM)

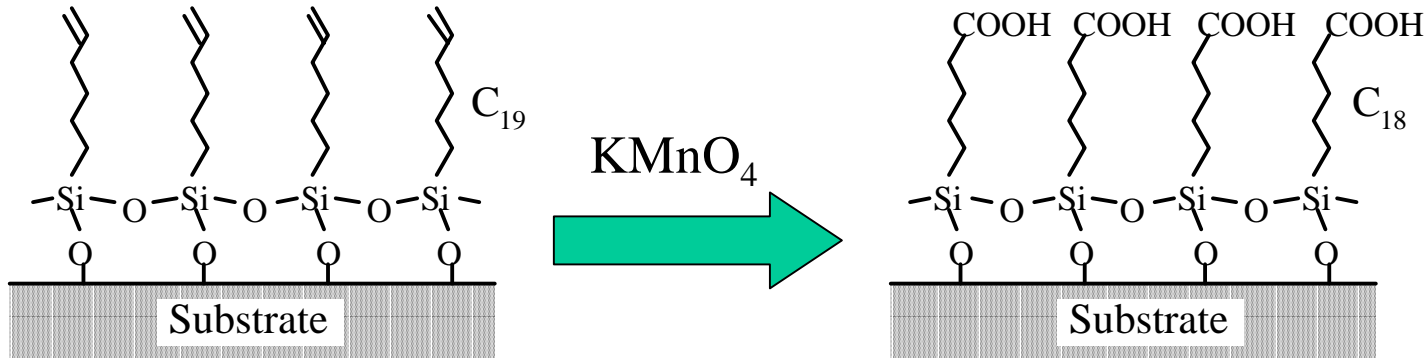
| 基板 | 自己組織化単分子膜 | 生成する結合 |
|----------------------|--|--|
| Si, Glass | $\text{RsiCl}_3, \text{Rsi}(\text{OR}')_3$ | R-Si-O-Si |
| Au | RSH, RSSR | R-S-Au |
| Au | RSR' | R-S-Au |
| Ag | RSH, RSSR | R-S-Ag |
| Cu | RSH, RSSR | R-S-Cu |
| GaAs | RSH | R-S-GaAs |
| 金属酸化物 | RCOOH | $\text{RCO}_2^- \cdots \text{MO}_n$ |
| Si-H | R-CH=CH ₂ | R-CH ₂ -CH ₂ -Si |
| Ge-H | R-CH=CH ₂ | R-CH ₂ -CH ₂ -Ge |
| TiO ₂ -OH | R ₃ Si-H | TiO ₂ -O-SiR |



C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28, 506(1989).

有機シラン単分子膜の表面親水化

基板に固定されているので空気中でも安定な親水性表面を形成



各単分子膜の接触角、表面自由エネルギーと凝集構造

| 有機シラン化合物 | $\theta_{\text{water}}/\text{deg}$ | $\gamma_{\text{SV}}^*/\text{mN m}^{-1}$ | 凝集状態** |
|---|------------------------------------|---|--------|
| $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ (FOETS) | 110 | 13.4 | 非晶 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$ (OTS) | 109 | 22.7 | 結晶 |
| $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$ (NTS) | 95 | 26.9 | 結晶 |
| $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$ (NTS _{COOH}) | 24 | 68.8 | 結晶 |

*Owens's法, **293K 電子線回折

Colloid Surf. Sci., B23, 141 (2002)