

水溶性セグメントと撥水・撥油性セグメントから構成されるブロック共重合体の合成と評価

佐藤, 友紀 / SATO, Yuki

(発行年 / Year)

2012-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2012-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

平成 23 年度 修士論文

水溶性セグメントと
撥水・撥油性セグメントから構成される
ブロック共重合体の合成と評価

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BLOCK COPOLYMERS COMPOSED
OF WATER-SOLUBLE SEGMENT AND HYDRO AND OLEOPHOBIC SEGMENT

指導教員 杉山賢次 准教授

法政大学大学院工学研究科

物質化学専攻修士課程

杉山研究室 10R2108

サトウ ユウキ

佐藤 友紀

目次

第一章 緒言	1
第二章 実験	11
2.1. 試薬の調製および精製方法	11
2.2. 測定	13
2.3. リビングアニオン重合	15
2.4. 製膜	21
2.4.1. スピンコート法	21
2.4.2. 溶媒キャスト法	21
第三章 結果と考察	22
3.1. はじめに	22
3.2. リビングアニオン重合	24
3.3. ブロック共重合体の溶液物性	26
3.3.1. ブロック共重合体の溶解性	26
3.3.2. 曇点測定	28
3.4. 表面の Rf 基濃縮挙動及び環境変化に応じた表面構造変化の解析	30
3.4.1. 製膜条件による Rf 基表面濃縮挙動の検討	30
3.4.2. 水による表面の動的変化	35
3.4.3. 表面構造の観察	42
3.5. ミクロ相分離構造の観察	53
第四章 結言	56
参考文献	59

第一章 緒言

高分子化学の発展に伴い、様々な機能や性質を有する高分子材料への要求や期待が高まっている。更なる高機能化実現のためには、ポリスチレンなどの汎用高分子を単独で用いても限界があるため、目的の機能を有する複数の異種高分子を複合化することが考えられる。しかし、一般に高分子はわずかな組み合わせを除き、相溶化しないことが知られている。これは、ポリマーは長い分子鎖を有しているため、同種のポリマー同士の相互作用が強く、自己集合してしまうからである。この問題の解決法として、2種以上のモノマー単位を含む共重合体を合成することが挙げられる。特に、異種高分子を共有結合で結びつけるブロック共重合体とすることで、マクロの分離を防ぎ、分子レベルで相分離（マイクロ相分離）することで各成分の特性を同時に発現できる材料の開発が可能である。ブロック共重合体の多機能性発現の要因であるマイクロ相分離構造に関する研究は古くから行われており、1960年代には Molau 則が提唱されている⁽¹⁾。さらに、1980年代後半からの理論計算の発展や構造解析手段の進歩によって、現在では、シリンダーとラメラ構造の僅かな領域に共連続構造（ジャイロイド構造）が存在することが明らかにされた⁽²⁻⁵⁾ (Fig. 1-1)。

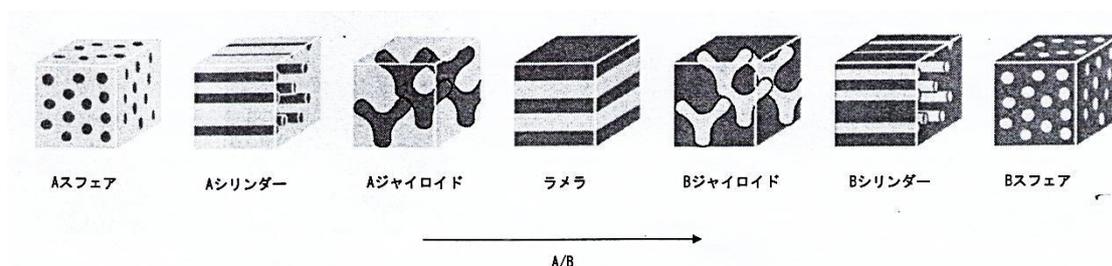


Fig. 1-1. Microphase-separated structure of AB diblock copolymer.

その後、リビング重合を中心とする高分子合成技術の発展に伴い、様々なセグメントを組み合わせたブロック共重合体が合成されるようになった。特に本研究では、性質が大きく異なるセグメントを有する両親媒性ブロック共重合体に注目した。両親媒性ブロック共重合体は選択溶媒（一方のセグメントの良溶媒、かつ他方セグメントの貧・非溶媒）中において分子の会合体であるミセルを形成し、多様な物性を発現することがよく知られている。不溶セグメントは溶媒と接しないようにミセルのコアとなり、可溶セグメントは溶媒中へ広がりコアを包み込む。そして、両者のセグメント比によってコロナ型やクルーカットミセルが形成される (Fig. 1-2)。

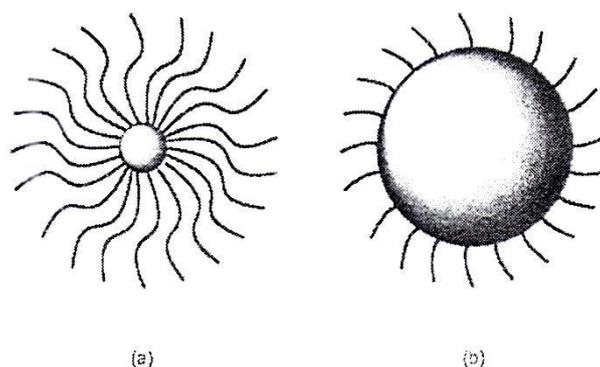


Fig. 1-2. Polymeric micelle with (a) core-shell and (b) crew-cut structure.

さらに、両親媒性ブロック共重合体は、その溶液挙動だけでなく固体表面構造についても注目を集めている。中浜らは疎水性セグメントにスチレン (**St**)、親水性セグメントにメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (**HEMA**) を用いたブロック共重合体を合成し、マイクロ相分離構造や表面構造の解析を行った⁽⁶⁾。その結果、空気中で放置したポリマー表面は疎水性のポリ(スチレン) (**PS**) で覆われていたが、このポリマーフィルムを水で浸漬させると親水性のポリ(メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル) (**PHEMA**) が表面を覆っていることを明らかにした。さら

に、このブロック共重合体は、人工血管として親水性の **PHEMA** ホモポリマーで作った人工血管よりも血栓ができにくく、極めて高性能であることが示された⁽⁷⁾。しかし、ブロック共重合体も **PHEMA** ホモポリマーも血液に触れている部分は **HEMA** セグメントのはずであるが、なぜブロック共重合体のほうが高性能であるかについては現在も研究中である。

このように、両親媒性ブロック共重合体のマイクロ相分離構造、溶液特性及びフィルム表面評価について多くの研究が行われ、親水性と親油性セグメントを組み合わせたブロック共重合体の性質が明らかとなってきた。しかし、セグメント間の極性や親媒性が大きく異なる組み合わせに関する研究例は少ない。溶液物性や、その表面構造についての知見は少なく、まだ議論の余地がある。

本研究ではセグメント間の極性が大きく異なる両親媒性ブロック共重合体の合成を行い、セグメント間の極性の違いがマイクロ相分離構造、溶液特性及びフィルム表面に与える影響について検討する。極性が大きく異なるセグメントとして、水溶性ポリマーのポリ(メタクリル酸 2-(2-メトキシエトキシ)エチル) (**PMEEMA**)と、撥水・撥油性ポリマーであるメタクリル酸 2-(パーフルオロオクチル)エチル (**FMA**)を採用し、Fig. 1-3 に示すブロック共重合体を設計した。

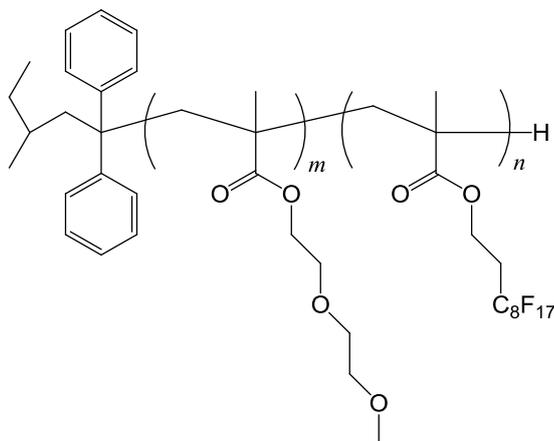


Fig. 1-3. Chemical structure of the **PMEEMA-*b*-PFMA**.

以上に挙げたポリマーの表面構造やマイクロ相分離構造、溶解性などの物性はポリマーの分子量や組成、分子量分布などの一次構造に影響を受ける。よって、詳しい解析を行うためにはポリマーの一次構造の厳密な制御が必須である。ブロック共重合体の歴史は古く様々な合成法が開発されているが、ビニルモノマーを用いる場合、分子量や組成の厳密な制御が可能であるのはリビング重合に限られる。

リビング重合とは、モノマーが完全に消費された後も重合活性種が”生きている”こと、すなわちポリマーの成長鎖末端の活性が保たれた重合である。さらに、素反応が開始反応と成長反応のみで成り立ち、停止反応や連鎖移動反応がない理想的な重合系であるため、モノマーと開始剤のモル比に応じて分子量の制御が可能である。また、開始反応が成長反応より十分早いため、分子量分布の狭いポリマーが得られることが特徴である。このような、重合活性種の活性が失われないリビング重合法の性質を利用し、リビングポリマーに第二モノマーを加えることでブロック共重合体精密合成することが可能である。

リビング重合の中でもリビングアニオン重合の歴史は最も古く、極めて多くのビニルモノマーや環状モノマーに適用が可能である。そのため、様々な骨格を有するポリマーの合成が可能である。それらの多種多彩さは、他のリビング重合系をはるかに凌いでいる。さらに、大部分のポリマーの分子量は十数万程度までは容易に制御可能であり、分子量分布は $M_w / M_n = 1.01$ 程度まで狭くすることができる。したがって、現在までに報告されているリビング重合系ではリビングアニオン重合が最も優れた重合法である。

以上の知見のもと、本研究ではリビングアニオン重合を用いて目的のブロック共重合体 **PMEEMA-*b*-PFMA** の合成を行う。

ここで、各セグメントの特徴、過去に行われた研究について述べる。まず、**PMEEMA** は LCST (下限臨界共溶温度) を有する水溶性高分子である。LCST を有する水溶性高分子は、ある温度を境にして低温側では水に溶解し、高温側では脱水和して相分離を起こし、水に不溶となる特異的な性質を示す。

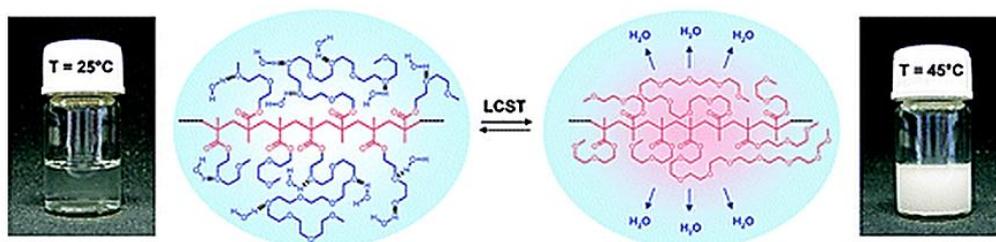


Fig. 1-4. Proposed mechanism for the temperature-induced phase transition of copolymers P(MEEMA-co-OEGMA) in aqueous solutions.

Fig. 1-4 に示したように、水に不溶となると溶液が白く濁ることから、この温度を曇点と呼ぶ。このように、水溶液中で温度変化に応答して水への溶解性が変化する特異的な性質を有するため、感温性高分子としてドラッグデリバリーシステムなどのインテリジェント材料へ応用が期待されている。特に、**PMEEMA** を含むポリ(メタクリル酸オリゴエチレングリコール) (**POEGMA**) 類は、エチレングリコール鎖の長さが違うメタクリル酸オリゴエチレングリコール (**OEGMA**) 類と共重合することで、曇点の制御が容易であることに加え、温度変化に対する水和もしくは脱水和反応が非常に敏感であることが知られている⁽⁸⁻¹⁰⁾ (Fig. 1-5)。

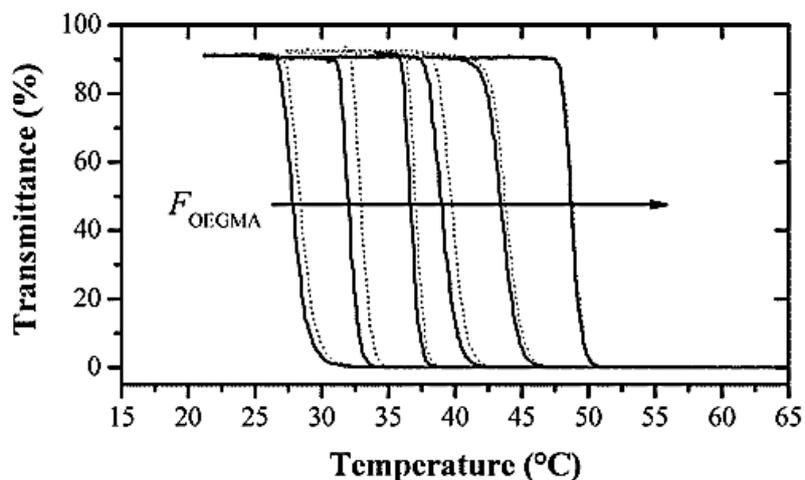


Fig. 1-5. Transmission of **PMEEMA-co-POEGMA** as a function of temperature.

また、**POEGMA** の α 末端及び ω 末端にフッ素を含む様々な官能基を導入し、曇点の変化が詳しく調べられている⁽¹¹⁾。さらに、**PMEEMA** と蛍光物質を含むメタクリル酸メチル誘導体のブロック共重合体の合成および、蛍光のメカニズムや **LSCT** 前後における蛍光強度の違いが明らかにされている⁽¹²⁾。

このように、**OEGMA** を含む共重合体の溶液特性について多く研究が行われている。さらに、フィルム表面の構造解析も行われており、ヒドロキシル基もしくはメトキシ基を有する **OEGMA** と **St** のブロック共重合体が合成され、**PS** ホモポリマーとのブレンドフィルムを用いた水に対する表面の構造変化に関する解析が行われ、メトキシ基を有する場合、空気中では **OEGMA** が表面を覆い尽くしており、水を滴下すると **OEGMA** ユニットがブラシ状に伸びて疎水性表面から瞬時に親水性表面となることが報告されている。さらに、ヒドロキシル基を有する場合、表面では **PS** と **POEGMA** がラメラ状になっており、乾燥条件では **PS** が表面を覆っているが湿潤状態では **OEGMA** が表面に濃縮する表面再構築が見出された⁽¹³⁻¹⁵⁾ (Fig. 1-6)。

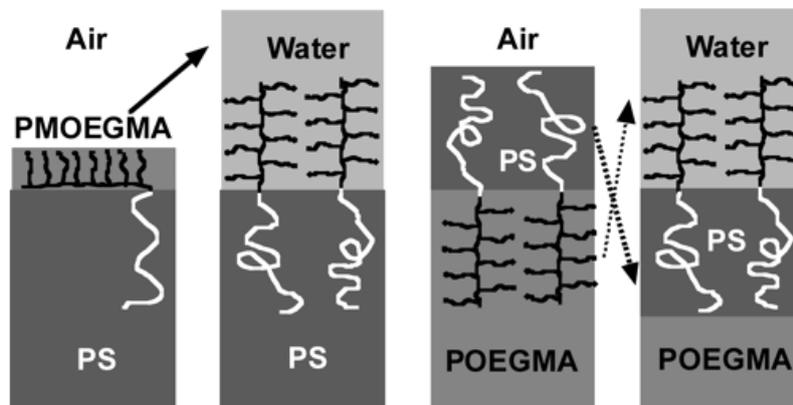


Fig. 1-6. Schematic pictures of the conformations of **PS-*b*-POEGMA** in a mixture with **PS** in air and in water.

続いて、含フッ素ポリマーである **PFMA** の特徴や研究を紹介する。含フッ素ポリマーは耐熱性、耐薬品性、撥水・撥油性などを示すことから、各種コーティング剤や光学材料が実用化されている。これらの特異的な性質を理解するためにはフッ素原子、さらに炭素-フッ素 (C-F) 結合の性質を把握しておく必要がある。第一にフッ素は水素に次いで原子半径が小さな原子であり、原子半径が小さい割に質量が大きいことが重要である。第二にフッ素の電気陰性度が高いことが挙げられる。これらのフッ素原子の性質によって、C-F 結合は結合エネルギーが高く安定であり、また外界誘起されにくい低い分極率 (動的分極率) を示すのである。結合エネルギーが高いことは含フッ素ポリマーの優れた耐熱性、耐薬品性に寄与する。さらに分極率が低いことは分子間力が低いことを意味し、含フッ素ポリマーは低表面張力、撥水・撥油性、非粘着性を示すようになる。

しかし、一般にフッ素含有率が高いポリマーは溶媒に溶解しないため加工成型性に劣ることが知られている。そこで、撥水・撥油性に代表される表面改質剤としての性質の発現を目的とすると、必ずしもフッ素含有率が高い必要がな

く、フッ素をパーフルオロアルキル基 (Rf 基 ; $-C_n F_{2n+1}$; 水素をフッ素に置換したアルキル基) として導入することで、少量でも表面改良剤として効率的に作用することが示されている⁽¹⁶⁾。これは、 $n = 6 - 10$ において表面自由エネルギーが低く、剛直な形態と配向性を有していることに起因している (Fig. 1-7)。

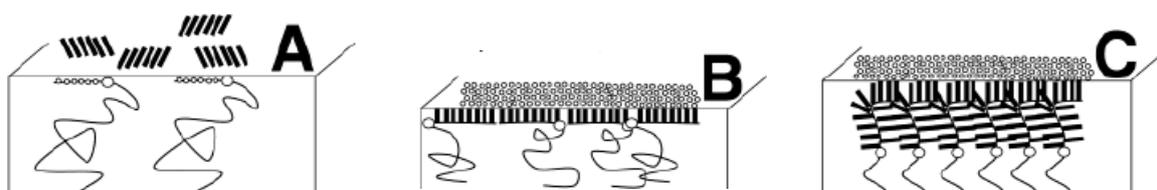


Fig. 1-7. Schematic pictures of chain conformations. Content rate of Rf group (A) < 5wt%, (B) 15 – 20wt% and (C) > 20 wt%.

Rf 基を有するブロック共重合体である **FMA** を用いたポリマーは表面構造解析だけでなく、マイクロ相分離構造を応用した研究も行われている。代表的な例として、マイクロ相分離構造がスフィア状になるように各組成比を厳密に制御した **St** と **FMA** のブロック共重合体を用い、Rf 基と超臨界二酸化炭素の親和性を利用し、マイクロ相分離構造を膨潤させたナノ構造体を作成されている⁽¹⁷⁻¹⁹⁾ (Fig. 1-8)。

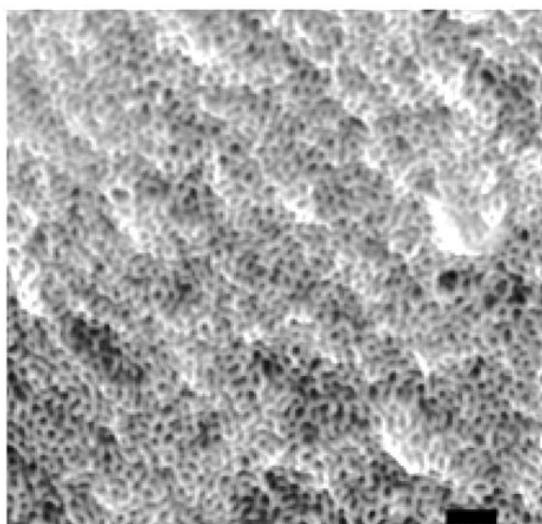


Fig. 1-8. SEM images of nanocellular of **PS-*b*-PFMA**. The bars indicate 200 nm.

これらの知見をまとめて、本研究で合成するブロック共重合体を用いてセグメント間の大きな極性の違いが溶解性、表面構造そしてマイクロ相分離構造に与える影響を明らかにするため、以下に示す物性の解析を行う。

① **PMEEMA** と **PFMA** の比率による水を含む各種溶媒に対する溶解性変化

PMEEMA は水溶性かつ **LCST** を有するポリマーであるが、含フッ素ポリマーである **PFMA** を導入することで、曇点がることは過去に行われた研究⁽¹¹⁾から容易に予想できる。しかし、ブロック共重合体を合成し、フッ素導入率と曇点低下の関係に関する詳しい研究例はまだ多くない。そこで本研究では、フッ素含有率が異なるブロック共重合体を合成し、水や各種溶媒に対する溶解性が変化を解析し、フッ素含有率と溶解性の関係について調べる。

② フィルム表面の **Rf** 基濃縮挙動及び環境変化に応じた表面構造変化

これまで、親水性もしくは水溶性ポリマーを有するブロック共重合体の外部環境変化に伴ったフィルム表面構造再構築について多くの報告がある^(13-15, 23-24)。一方、含フッ素ポリマーは低い表面自由エネルギーを有するため、優先的にフィルム表面に濃縮することが知られている。ところが、水溶性セグメントと含フッ素セグメントを有するブロック共重合体の合成・フィルム表面評価は意外なことに研究例が少ない。フィルム表面構造について、表面自由エネルギーが極めて小さい **Rf** 基が表面に濃縮し、高い撥油性を示すことは容易に予想できる。しかし、表面ガラス転移温度はバルクのガラス転移温度より低いことが知られているため⁽²⁰⁻²²⁾、水滴を滴下もしくは水に浸漬させると **Rf** 基が維持されるのか、相転移が起こり水溶性セグメントが表面に濃縮するかは我々が知る限り研究報告がなされていない。親水性ポリマーと **Rf** 基を用いたポリマーの外部環境変化

による表面構造変化について報告されている⁽²³⁻²⁴⁾が、本研究では親水性ポリマーよりも水に対して極めて親和力が高い水溶性ポリマーを用いているため、容易に表面が変化する可能性がある。そこで、水・*n*-ドデカンを用いた接触角測定、及び X 線光電子分光法 (XPS) を用いて表面 Rf 基濃縮挙動の解析を行い、セグメント間の大きな極性の違いがフィルム表面構造に与える影響を詳しく調べる。

③ ミクロ相分離構造の解析

ミクロ相分離構造については古くから研究が行われており、最近ではミクロ相分離構造を利用した新規高機能性材料の開発が行われている⁽¹⁷⁻¹⁹⁾。しかし、本研究で用いるブロック共重合体のようなセグメント間に大きな極性の違いがあり、さらにガラス転移温度が低い ($T_g = -32$ °C) ポリマーのミクロ相分離構造を観察した例は少ない。本研究で新たな構造もしくは挙動の発見が出来れば、更なる高機能性材料開発の足掛かりになると期待している。

以上に挙げた 3 点に注目し、本研究を通じてセグメント間の大きな極性が溶解性、表面構造およびミクロ相分離構造に与える影響を明らかにする。

第二章 実験

2.1. 試薬の調製および精製方法

特に記述がない試薬や溶媒は市販品をそのまま使用した。

- tetrahydrofuran (THF)

市販品を窒素雰囲気下、粒状 Na 存在下で数時間還流後、さらに LiAlH_4 存在下より蒸留し、シュレンク容器に保存した。重合溶媒として用いる場合はナトリウムナフタレン存在下より、高真空下で **Trap-to-Trap** 法により蒸留した。

- heptane

濃硫酸を加えて一晩攪拌し、デカンテーションによって有機層を分取し水で洗浄した後、五酸化ニリンを加えて一晩攪拌した。デカンテーションによって有機層を分取し、ジフェニルヘキシルリチウム存在下で橙色を呈することを確認した後、窒素雰囲気下で蒸留した。さらに高真空下、ジフェニルヘキシルリチウム存在下から **Trap-to-Trap** 法により蒸留し、*sec*-BuLi の希釈に用いた。

- *sec*-BuLi

市販品を高真空下、ヘプタンを用いて希釈した。希釈した *sec*-BuLi の濃度はスチレンのリビングアニオン重合を行い、得られたポリスチレンの分子量と用いた試薬の物質質量より算出した。

- lithium chloride (LiCl)

市販品を高真空下、オイルバスで 90 °C に加熱しながら 48 時間乾燥させた。その後、高真空下で THF を用いて 0.3 M に希釈した。

- 1,1-diphenylethylene (DPE)

窒素雰囲気下、DPE に対して約 3 mol% の *n*-BuLi を加え 1 時間攪拌し、ジフェニルヘキシルリチウム由来の赤色を呈したことを確認した。その後、高真空下で蒸留 (120 °C/0.7 kPa) し、THF を用いて希釈して用いた。

- 2-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate (MEEMA)

市販品を、ヘキサンを展開溶媒として用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで重合禁止剤を除いた後、酢酸エチルを展開溶媒として用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製後、CaH₂ 存在下で減圧蒸留 (55-57 °C/0.7 kPa) を 2 回行った。その後、高真空下で THF を用いて希釈した。

- 2-(perfluorooctyl)ethyl methacrylate (FMA)

市販品を CaH₂ 存在下で減圧蒸留 (52-54 °C/0.7 kPa) を 2 回行った。その後、高真空下で THF を用いて希釈した。

2.2. 測定

- Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

JEOL LA400 (400 MHz、JEOL)を用いて測定した。記載のない限り測定は CDCl_3 中、25 °Cで行った。基準の化学シフトは $\text{CHCl}_3 / \text{CDCl}_3$ (^1H : 7.24 ppm、 ^{13}C : 77.0 ppm)とした。

- Infrared Spectroscopy (IR)

HORIBA FT-IR 720 を用いた。試料は KBr 板上に製膜、もしくは塗布することで作成した。測定は積算回数を 10 回とし、バックグラウンドは未処理の KBr 板を用いた。

- Gel Permeation Chromatography (GPC)

TOSOH HLC-8120 GPC を用いた。溶離液は THF とし、送液速度は 1.0 mL / min とした。分布カラムには TOSOH TSKgel GMH_{HR}-H を 2 本と TSKgelG2000H_{HR} を直列配管で用い、測定温度は 30 °Cとした。標準 polystyrene (TOSOH)を用いてキャブレーションカーブを作成し、相対分子量 ($M_{n\text{GPC}}$)と分子量分布(M_w / M_n)を求めた。

- X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

PERKIN ELMER 5600 を用いた。X 線として AlK α 線、モノクロメーター、電圧 14 kV、出力 100 W、中和銃を用いてチャージアップを防止しながら測定した。最表面の元素組成を角度分析測定 (Angle = 90(10 nm), 45(7.1 nm), 20(3.4 nm), 15(2.6 nm))によって行った。

- Contact angle

協和界面科学FACE CA-Aを用いた。液滴は精製水および*n*-ドデカンを用いて、解析はFAMAS ver.2.0.7を使用し $\theta/2$ 法によって行った。

- Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-Vis)

日立 U-3010 を用いた。試料はポリマーの 0.2 wt% 水溶液とし、光学セルには幅 1 cm の PMMA セルを使用した。また、恒温角型セルホルダーを取り付け、昇温及び冷却(0.5 °C / min)しながら、 $\lambda = 500 \text{ nm}$ における透過率の変化を測定した。

- Scanning Electron Microscopy (SEM)

日立ハイテックハイテクノロジーズ S-4500 (加速電圧 15 kV)、JEOL JSM-5310 (加速電圧 20 kV) を用いた。試料はポリマーをシリコン基板上に製膜後、金を 4 分間蒸着させることで作成した。

- Atomic Force Microscopy (AFM)

セイコーインスツルメンツ S-3800 を用いた。試料は SEM の試料と同様に作成し、コンタクトモードで測定を行った。

- Transmission Electron Microscope (TEM)

JEOL JFM-2100F を用いた。加速電圧 200kV とし、CCD カメラを用いて画像を撮影した。試料はカーボンで補強した銅製のマイクログリッド上にポリマーの 0.5wt% THF 溶液を滴下し、自然乾燥させることで作成した。

2.3. リビングアニオン重合

リビングアニオン重合はすべて高真空下、真空バルブ付きガラス容器を用いて行った(Scheme. 2-1)。

高真空下、室温で THF、DPE および LiCl を反応容器内に入れ、温度を-78 °C に下げて 20 分攪拌した。その後、*sec*-BuLi を加え開始剤である **DPE** アニオン由来の赤色を呈したことを確認し、30 分攪拌した。そして、**MEEMA** を加えて 30 分攪拌し、次いで **FMA** を加えることでブロック共重合体を合成した。反応停止は少量のメタノールを用いた。そして、重合溶液を冷ヘキサンに注ぎポリマーを沈殿させた。精製は THF：メタノール = 2：1 のポリマー溶液を冷ヘキサンに注ぐ手順による再沈殿操作を 2 回行った。分子量分布は GPC を用いて測定した (Fig. 2-3-2、2-3-3)。分子量は ¹H-NMR (重クロロホルム、45 °C) 測定を行い、ポリマー鎖末端の芳香環のシグナル (6.96 – 7.35 ppm)、**MEEMA** の繰り返し単位の側鎖に起因するシグナル(4.10 – 4.00 ppm)、**FMA** の Rf 基側鎖に起因するシグナル(2.55 – 2.30 ppm)の積分強度比から算出した。なお、分子量の算出に使用した各シグナルは Fig. 2-3-1 内に記してある黒丸に帰属され、他のシグナルについては Fig. 2-3-2、2-3-3 内で帰属を行っている。また、FT-IR を用いて 1140 cm⁻¹ 付近の C–F 結合由来のピークを確認した (Fig. 2-3-4、2-3-5)。

Scheme 2-1

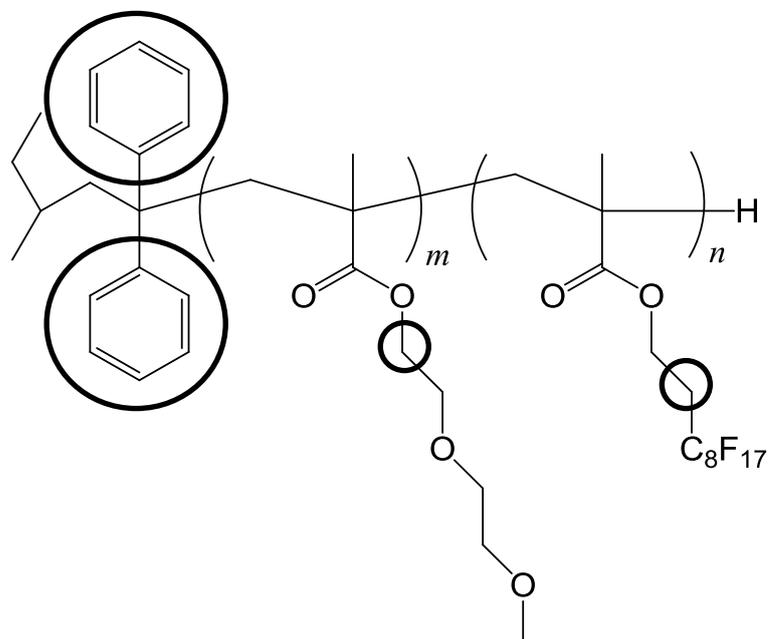
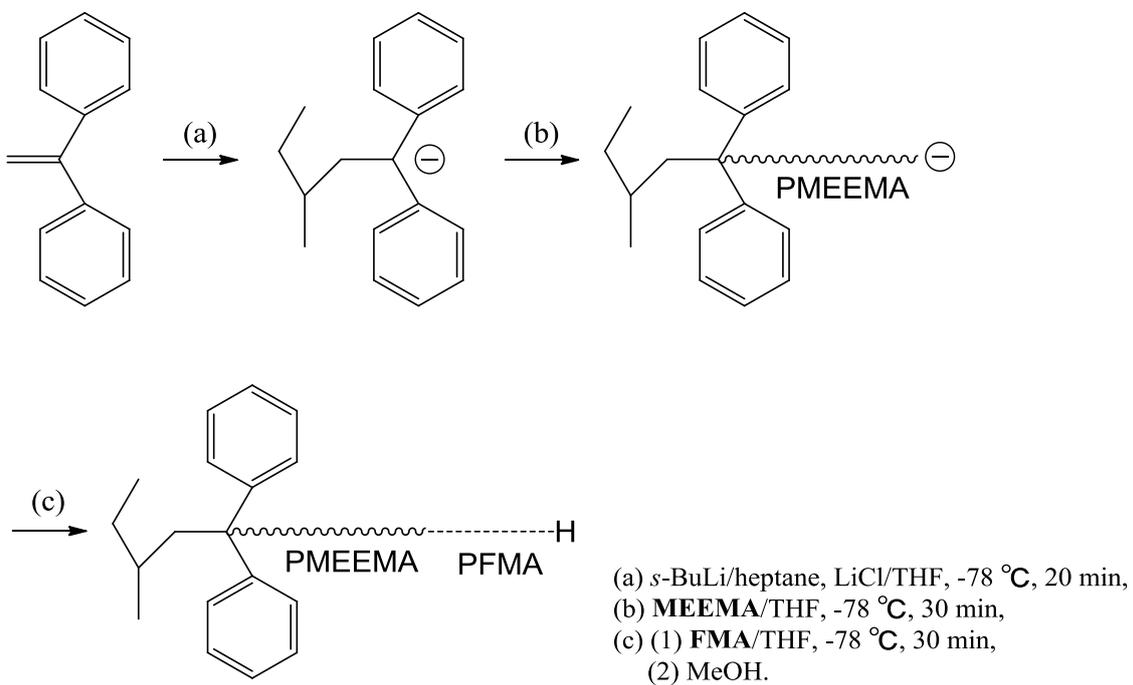


Fig. 2-3-1. Chemical structure of PMEEMA-*b*-PFMA.

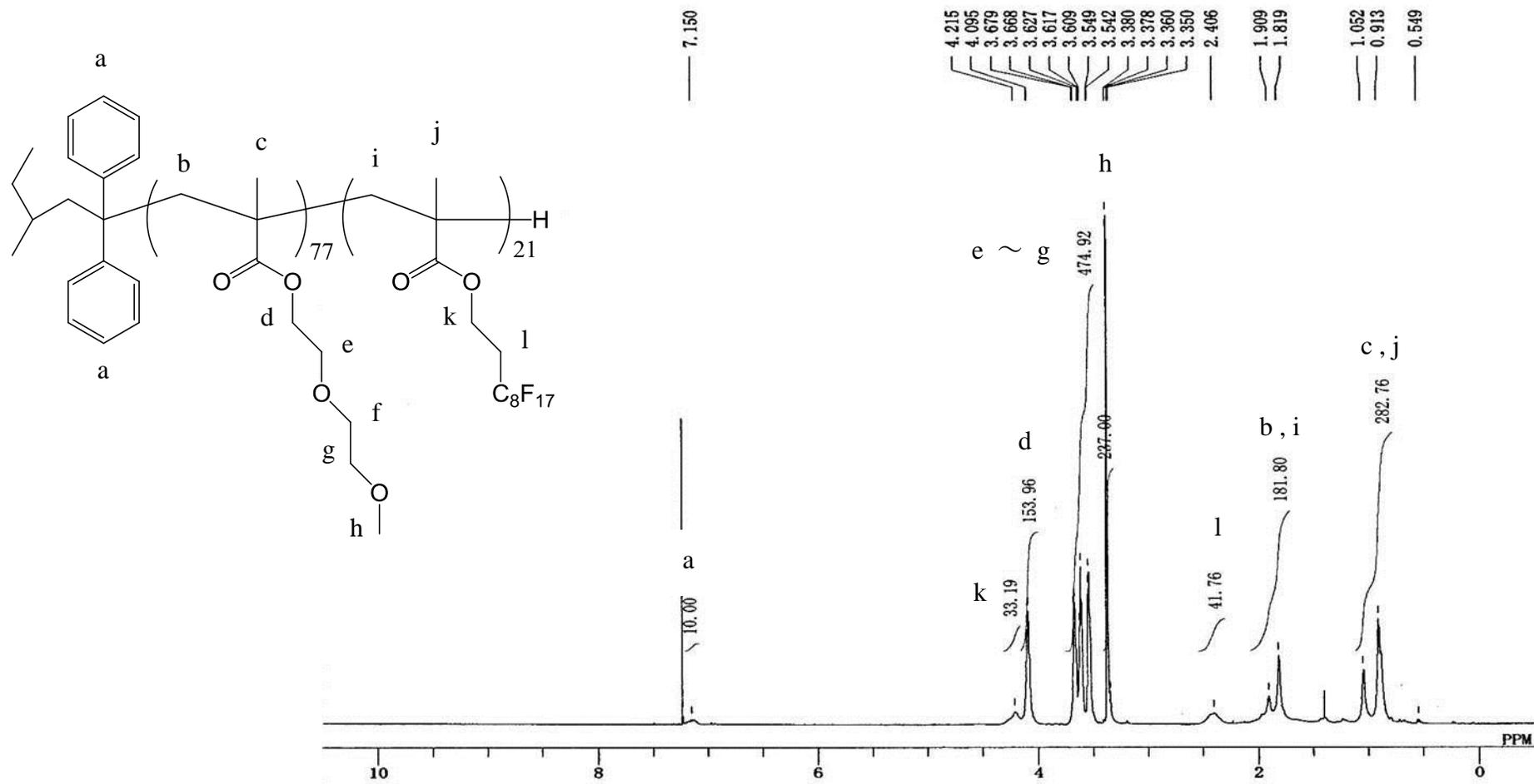


Fig. 2-3-3. ¹H-NMR spectrum of block-2 in CDCl₃ at 45 °C.

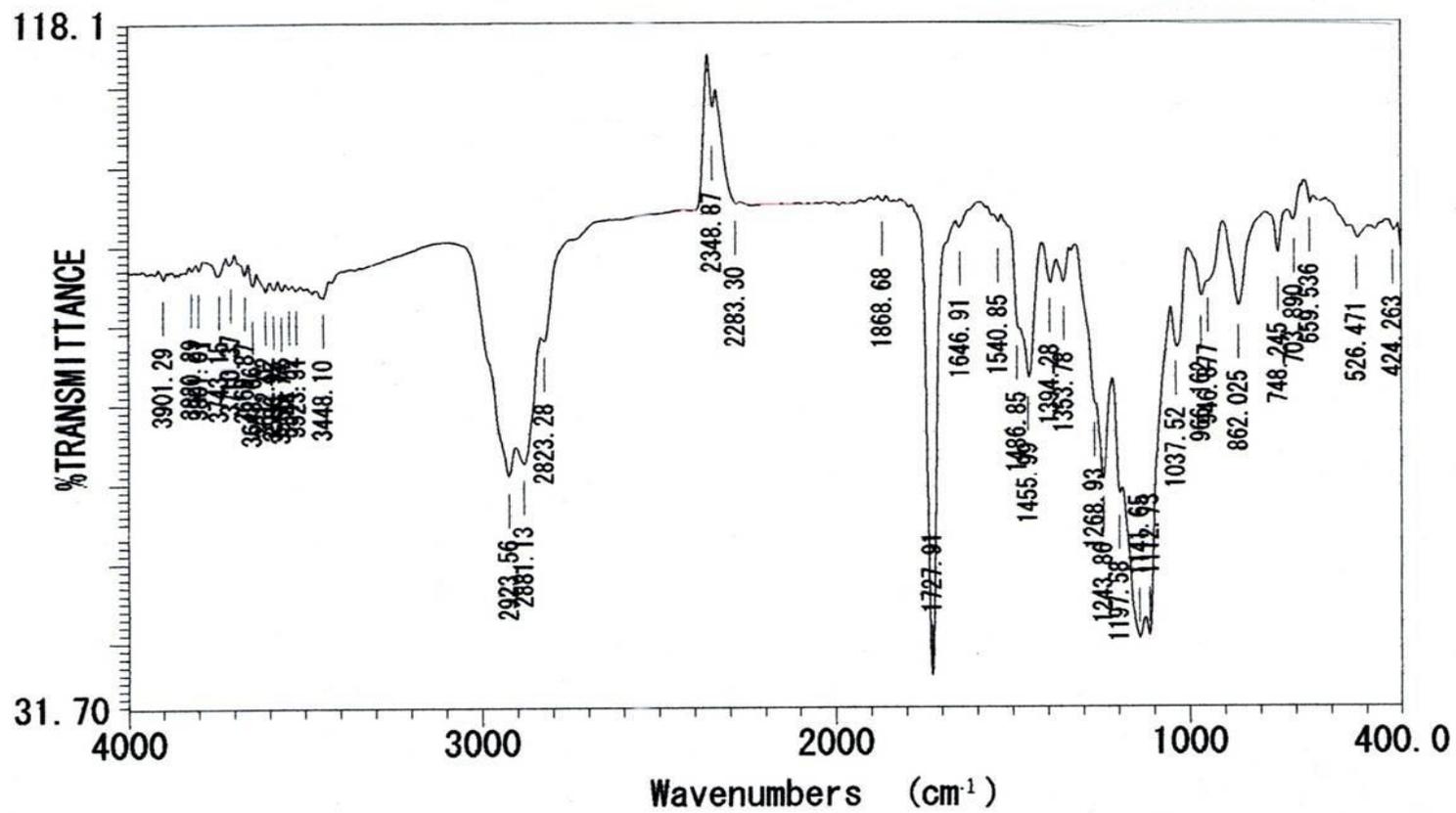


Fig. 2-3-4. IR spectrum of block-1.

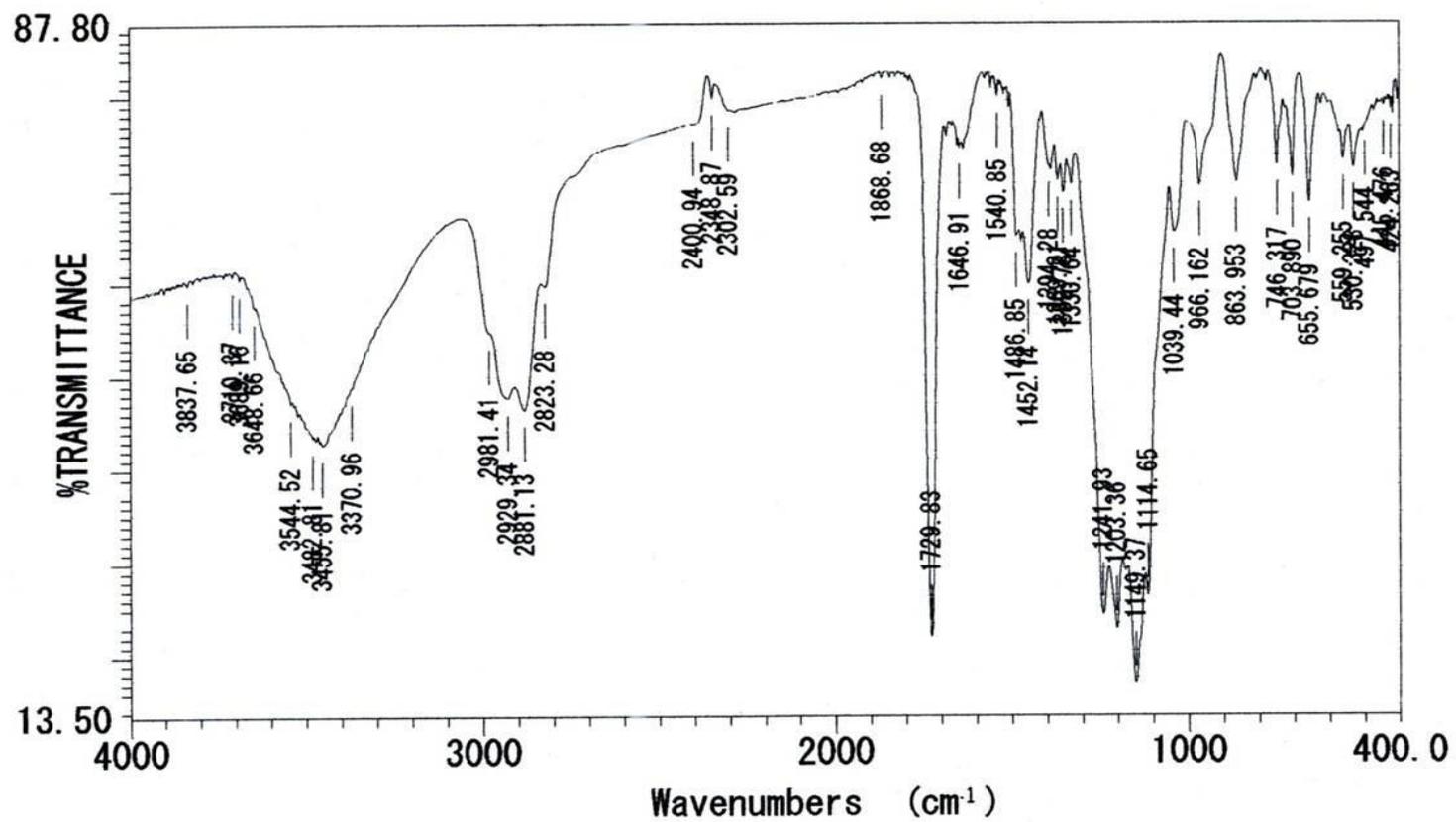


Fig. 3-2-5. IR spectrum of block-2.

2.4. 製膜

2.4.1. スピンコート法

スピナー(MIKASA, opticoat MS-A100)を用いて行った。ポリマーをバイアルに計りとり 3 wt%溶液とし、これをガラスもしくはシリコン基板上に滴下し、回転数 2500 rpm、20 秒間、減速時間を 10 秒に設定し製膜を行った。

2.4.2. 溶媒キャスト法

ポリマーをバイアルにとり 3 wt%溶液とし、シャーレにガラスもしくはシリコン基板を敷き、そこに溶液を流し込み自然乾燥させることで製膜した。

各製膜法で作成したフィルムは一晩風乾後、真空下、室温でアニーリング 1 時間を行い、ろ紙を敷いた容器に保存した。

第三章 結果と考察

3.1. はじめに

本章では **MEEMA** と **FMA** から構成されるブロック共重合体 (**PMEEMA-*b*-PFMA**) の精密合成と、溶液物性、薄膜の表面および内部構造解析の結果からセグメント間の大きな極性の違いが与える影響について検討を行う。

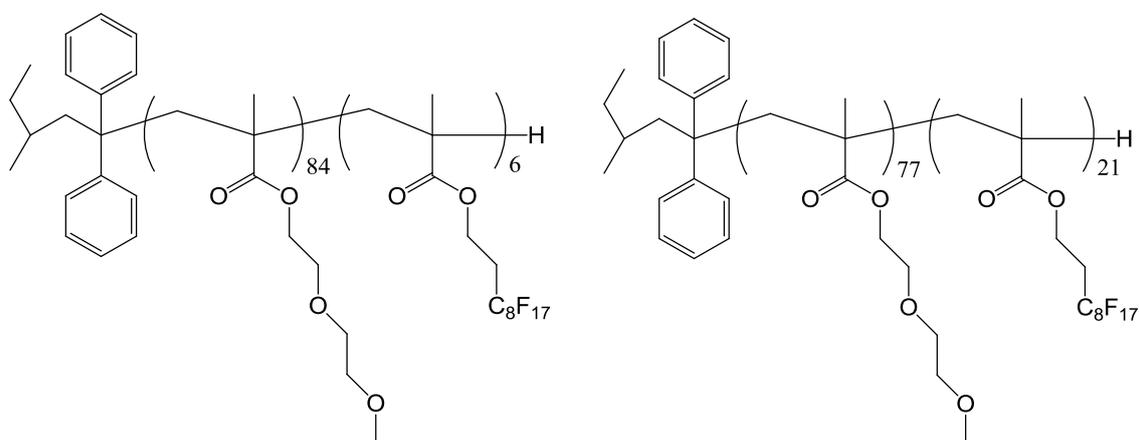


Fig. 3-1-1. Chemical structure of block-1 (left) and block-2 (right).

① リビングアニオン重合

ブロック共重合体の反応性、分子量や組成の設計について述べる。構造の確認は ¹H-NMR、GPC 及び FT-IR を用いて行った。

② ブロック共重合体の溶液物性

ブロック共重合体の溶解性を調べる。また、水溶液の紫外可視吸光測定 (UV-vis) より曇点を求め、**FMA** セグメントの Rf 基がポリマーの溶解性に及ぼ

す影響について検討した。Rf 基は末端に 1 分子導入するだけでポリマー全体の物性に大きな影響を与えることが明らかとなっており⁽¹¹⁾、ブロック共重合体とすることで含フッ素ポリマー特有の低溶解性が大きく現れることが予想される。

③ Rf 基の表面濃縮挙動及び外部環境変化応答性

セグメント比の異なるブロック共重合体を用い、そのフィルム表面における低表面自由エネルギー成分 (FMA) の濃縮挙動について検討する。過去に製膜法や製膜溶媒が Rf 基表面濃縮挙動に影響を与えることが報告された⁽²⁵⁻²⁶⁾。さらに、親水性もしくは水溶性セグメントを有したブロック共重合体は、湿度など環境変化によって表面構造が変化することが報告される^(6, 13-15, 23-24)など、現在もフィルム表面評価に関する研究は多く行われている。

そこで、本研究では製膜法・製膜溶媒による Rf 基濃縮挙動の影響及び環境変化に対する空気界面の構造変化について考察を行うことで、セグメント間の極性の違いが表面構造に与える影響を明らかにする。フィルムの製膜法には、遠心力を用いるスピコート法、溶媒を自然乾燥させる溶媒キャスト法の 2 種を用い、溶媒は THF、クロロホルム、トルエンの 3 種を用いた。Rf 基の表面濃縮挙動は、水・*n*-ドデカンを用いた接触角測定、及び XPS を用いて解析する。また、空気界面は SEM、AFM を用いて観察を行う。

④ ミクロ相分離構造解析

TEM を用いて、ブロック共重合体内部のミクロ相分離構造の確認を行う。

3.2. リビングアニオン重合

リビングアニオン重合法を用いて両親媒性ブロック共重合体である **PMEEM A-*b*-PFMA** を合成した。**PFMA** の低溶解性を考慮し、**MEEMA** を始めに重合しリビングポリマーを調製した後、**FMA** を添加することでブロック共重合を行った。重合中、ポリマーの沈殿は確認されず均一に反応が進行し、定量的にポリマーを得られた。生成ポリマーの GPC カーブを Fig. 3-2-1、3-2-2 に、¹H-NMR より求めた生成ポリマーの分子量、分子量分布を Table 3-2-1 に示す。

GPC カーブは二峰性を示し、鋭い主ピークと、主ピークよりも高分子量側の小さな副ピークが観察された (Fig. 3-2-2)。サンプル濃度を薄くした場合は副ピークの減少が見られたことから、副ピークの出現は低溶解性の **PFMA** セグメントをコアとするミセルがわずかに存在しているためであり、ポリマー鎖のカップリング等の副反応によるものではない。

また、生成したポリマーはどれも粘稠な物質であり、これはガラス転移温度の低い **MEEMA** ($T_g = -32$ °C) の影響である。

以上の結果から、リビングアニオン重合を用いて両親媒性ブロック共重合体である **PMEEMA-*b*-PFMA** の精密合成に成功した。

Table 3-2-1. Anionic block copolymerization of **MEEMA** with **FMA**

polymer	regents (mmol)					degree of polymerization (MEEMA-FMA)		$M_n \times 10^{-3}$ (MEEMA-FMA)			M_w / M_n	content rate of FMA (wt%) ^(a)
	MEEMA	FMA	<i>s</i> -BuLi	DPE	LiCl	(MEEMA-FMA)		$M_n \times 10^{-3}$				
						calcd	NMR	calcd	GPC	NMR		
block-1	12.95	1.12	0.17	0.16	0.48	88 (81-7)	93 (87-6)	19.1 (15.3-3.8)	16.4	19.6 (16.4-3.2)	1.15	16.3
block-2	11.30	2.95	0.20	0.14	0.48	101 (80-21)	98 (77-21)	26.4 (15.2-11.2)	11.5	25.7 (14.5-11.2)	1.17	43.5

(a) Determinaed by ¹H-NMR.

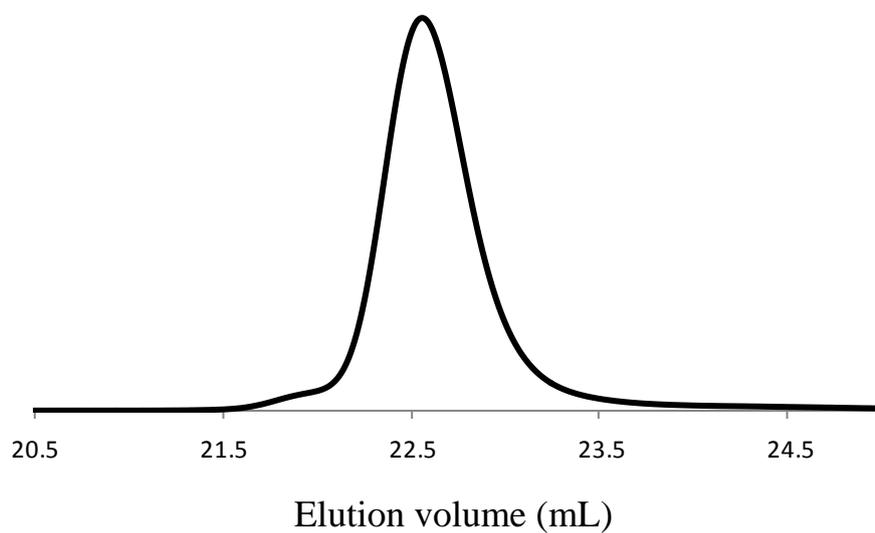


Fig. 3-2-1. GPC profile of block-1.

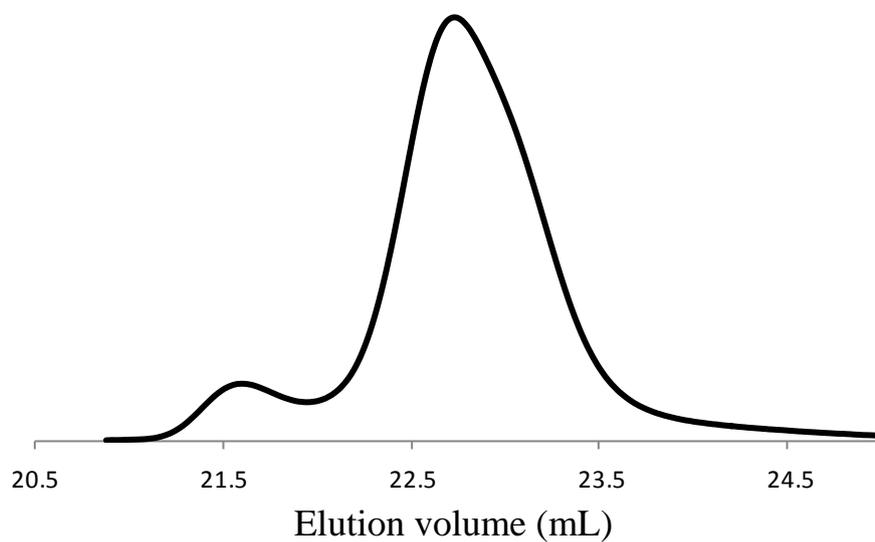


Fig. 3-2-2. GPC profile of block-2.

3.3. ブロック共重合体の溶液物性

3.3.1. ブロック共重合体の溶解性

ミクロスパチュラー杯のポリマーをバイアルに入れ、溶媒を約 1 mL 加え溶解性を確認した。しばらく手で攪拌し、ポリマーが全て溶解したら「可溶」とし○を、変化が見られない場合は「不溶」とし×と記した。

結果を Table 3-3-1 にまとめた。**MEEMA** ホモポリマー($M_n = 18000$ 、 $M_w / M_n = 1.08$) はベンゼン、クロロホルム、1,4-ジオキサン、THF、DMF、DMSO、エタノール、メタノール、そして室温の水に可溶、ヘキサンとジエチルエーテルには不溶であり水溶性ポリマーの特徴を表している。一方、Rf 基の割合が少ない block-1 ではベンゼン、クロロホルム、1,4-ジオキサン、THF、DMF、DMSO、エタノール、メタノール、そして冷水に可溶、ヘキサンとジエチルエーテルには不溶であり **MEEMA** ホモポリマーと類似の溶解性を示した。これに対し、Rf 基の割合が多い block-2 ではエタノール、冷水に不溶であり **PFMA** の影響が現れた。また、**MEEMA** ホモポリマーは溶媒を加えて攪拌すると 30 秒以内で可溶な溶媒に対して溶解したが、Rf 基の割合が多くなるにつれて溶解するまでの時間が長くなった。特に block-2 は DMSO に溶解するまで最大 3 分かかった。

Table 3-3-1. Solubility of **PMEEMA-*b*-PFMA**

solvent	MEEMA-homopolymer	block-1 (FMA = 16.3wt%)	block-2 (FMA = 43.5wt%)
Hexane	×	×	×
Benzene	○	○	○
Chloroform	○	○	○
Ether	×	×	×
1,4-dioxane	○	○	○
THF	○	○	○
DMF	○	○	○
DMSO	○	○	○
EtOH	○	○	×
MeOH	○	○	○
water	○	○	×

3.3.2. 曇点測定

block-1 は室温の水には溶解しなかったが冷水に容易に溶解したため、水溶液の温度依存性を調べた。一般に LCST を有する水溶性ポリマーは、ある温度を境にして低温側では水に溶解し、高温側では脱水和して相分離をおこし、水に不溶となる特異的な溶解挙動を示す。このポリマーが水に不溶となり、沈殿する温度を曇点と呼ぶ。

今回は UV-Vis を用い、0.5 °C/min で昇降温させ、 $\lambda = 500 \text{ nm}$ における透過率を計測した。そして透過率が 50% となった温度を曇点とした。また、比較のため、MEEMA ホモポリマーも同様の条件で測定を行った。Fig. 3-3-1 に降温過程の結果を示す。昇温・降温ともに、Rf 基を含む block-1 のほうが曇点が低下していることがわかる。これは、FMA がポリマーに与える大きな影響が現れた興味深い結果である。また、昇温・降温過程で曇点が異なっていることがわかる。これは、温度が上昇することで脱水和するより、温度が下降することで起こる水和反応が起こりにくいことが原因であると考えられる。

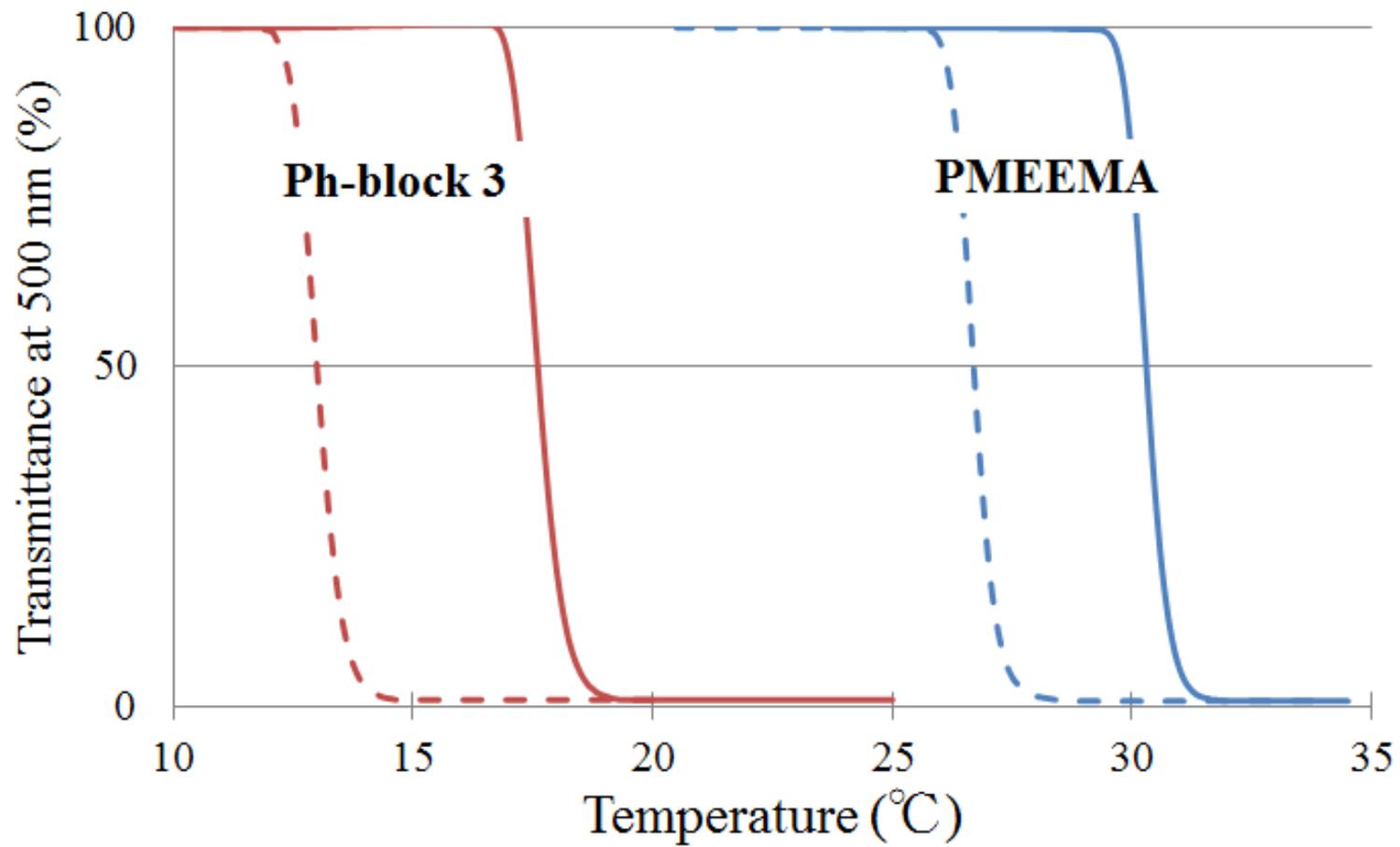


Fig. 3-3-1. Transmittance of block copolymer (red line) and **PMEEMA** (blue line) at 500 nm in cooling process (dash line) and heating process (solid line).

3.4. 表面の Rf 基濃縮挙動及び環境変化に応じた表面構造変化の解析

3.4.1. 製膜条件による Rf 基表面濃縮挙動の検討

合成した各ポリマーをスピコート法及び溶媒キャスト法を用いてガラス基板上に製膜した。製膜溶媒として、block-1 は THF、クロロホルム、トルエンを用いた。また、block-2 はトルエンに対する溶解性が低く、製膜すると溶解していない block-2 の小塊が目視で確認できたため表面評価には不適であると判断し、溶媒は THF とクロロホルムのみとした。

ドデカンを用いた接触角測定と XPS 測定の結果 Table 3-4-1、3-4-2 に示す。まず製膜法について検討を行った。いずれの溶媒を用いても、溶媒キャスト法で製膜したフィルムのほうがスピコート法で製膜したよりも $30.8^{\circ} \sim 6.4^{\circ}$ 高い接触角を示した。XPS 測定から求めた F 原子の存在率 (Atomic%) は溶媒キャスト法において最表面 2.5 nm で 52.2% \sim 43.1% を示し、42.9% \sim 33.2% のスピコート法より高いフッ素原子の表面濃縮を示している。これは接触角測定の結果を支持している。次に、製膜に使用した溶媒の影響について検討を行い、THF、クロロホルムはトルエンに比べて Rf 基の表面濃縮に効果的であることが示唆された。特に、block-1 の THF 溶液を溶媒キャスト法で製膜すると、最表面が FMA ホモポリマーの計算値 (F atomic% = 53.1) とほぼ同じ値 (F atomic% = 52.2) を示しており、フィルム表面が FMA ユニットで覆われていることが示唆された。ただし、スピコート法で製膜を行うと溶媒の影響が明確でなく、block-1 の THF およびトルエン溶液からスピコート法で製膜を行ったフィルムの最表面 2.5 nm の F 原子の割合に変化は見られなかった。

Rf 基含有率の異なる block-1 と 2 を比較したところ、製膜法や溶媒の影響は

block-1 のほうが block-2 より顕著であった。おそらく、block-2 は block-1 よりフッ素含有率が高く、THF、クロロホルムに対する溶解性が低下しているためであると予想し、ポリマー溶液の濃度を 1wt% に希釈して製膜したが結果に大きな変化は無かった。

製膜法と製膜溶媒が Rf 基表面濃縮挙動に与える影響について、西野らは **MMA-*b*-FMA** を用いて検討をしている⁽²⁵⁻²⁶⁾。**MMA-*b*-FMA** の構造を Fig. 3-4-1 に示す。

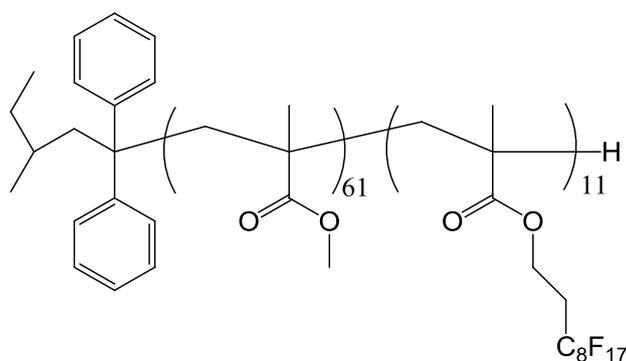


Fig. 3-4-1. Chemical structure of **PMMA-*b*-PFMA**.

このブロック共重合体は溶媒中で **PFMA** をコアとするミセル、及び流動力学半径が小さいユニマーを形成する。そして、空気-溶液界面にはユニマーが選択的に濃縮して低い表面自由エネルギーが発現する。しかし、スピスコートすることによって空気-溶液界面付近に多く存在していたユニマーが溶媒と共に遠心力で基盤外に除かれてしまうため、ガラス基板付近に存在していた表面自由エネルギーが比較的高いミセルが表面に濃縮することで **FMA** の表面濃縮が期待していたほど起こらない。この結果、フィルムの表面自由エネルギーは溶媒キャスト法で製膜したほうが高いと述べている。また、製膜溶媒の違いによってユニマー存在率に違いが現れ、フッ素の表面濃縮挙動に変化が生じたことも同時に報告されており、西野らが合成したポリマーではミセル解消にはクロ

ロホルムを用いることが最も有効であった。

今回合成したブロック共重合体においても溶液中で Fig. 3-4-2 に示した会合状態になっていることが考えられる。これにより、溶媒キャスト法のほうがスピニングコート法より高い F 基表面濃縮が起こった。また、フッ素導入率が低い block-1 ではミセルが解消されることで **FMA** が空気界面を覆い尽くすのに適した組成比であったのに対し、フッ素導入率が高い block-2 はミセルが効率的に解消されずクラスター化し、効率的に **FMA** を空気界面に配向させることができなかったと考えられる。

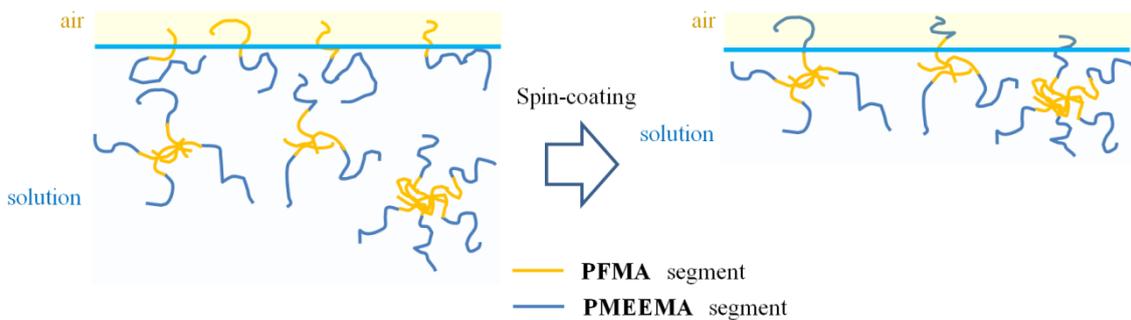


Fig. 3-4-2. Schematic illustrations of **PMEEMA-*b*-PFMA** at film surface.

Table 3-4-1. Surface characterization of block-1 films

solvent	method	TOA ^(a) deg	Atomic, %			Contact angle (deg) dodecane
			C	O	F	
THF	spin	15	50.6	16.2	33.2	52.4
		20	50.1	15.6	34.3	
		45	52.2	17.4	30.4	
		90	56.6	18.2	25.2	
	cast	15	39.7	8.1	52.2	83.2
		20	41.9	9.4	48.7	
		45	42.5	10.0	47.5	
		90	42.6	9.8	47.6	
chloroform	spin	15	48.5	14.5	37.0	63.4
		20	51.8	15.1	33.1	
		45	52.1	16.2	32.5	
		90	52.1	16.9	31.1	
	cast	15	41.8	9.8	48.3	87.2
		20	42.8	10.7	46.5	
		45	41.3	10.4	48.3	
		90	46.6	11.7	41.7	
toluene	spin	15	51.6	14.5	33.9	59.0
		20	53.0	16.3	30.7	
		45	53.6	17.0	29.4	
		90	53.3	18.0	28.7	
	cast	15	45.3	11.6	43.1	78.8
		20	46.7	13.0	40.4	
		45	46.2	13.5	40.3	
		90	46.1	14.1	39.8	
bulk	-	-	65.7	26.7	7.6	-
PFMA	-	-	40.6	6.3	53.1	-
PMEEMA	spin	-	87.1	12.9	-	17.6

(a) TOA = Take off angle, 15° = 2.5 nm, 20° = 3.4 nm, 45° = 5.0 nm, 90° = 10 nm.

Table 3-4-2. Surface characterization of block-2 films

solvent	film form	TOA ^(a) deg ^(b)	Atomic, %			Contact angle (deg) dodecane
			C	O	F	
THF	spin	15	46.9	11.5	41.6	73.3
		20	46.2	11.2	42.6	
		45	46.9	12.3	40.8	
		90	49.0	12.8	38.4	
	cast	15	44.5	10.6	45.0	83.5
		20	43.3	10.0	46.9	
		45	42.4	10.8	46.8	
		90	43.0	11.7	45.4	
chloroform	spin	15	45.6	11.5	42.9	68.7
		20	44.4	11.8	43.8	
		45	45.7	12.5	41.8	
		90	48.2	13.6	38.3	
	cast	15	45.1	11.0	43.7	75.1
		20	43.8	10.9	45.4	
		45	44.7	10.8	44.5	
		90	46.6	11.3	42.2	
bulk	-	-	58.9	20.4	20.9	-
PFMA	-	-	40.6	6.3	53.1	-
PMEEMA	spin	-	87.1	12.9	-	17.6

(a) TOA = Take off angle. (b) 15° = 2.5 nm, 20° = 3.4 nm, 45° = 5.0 nm, 90° = 10 nm.

3.4.2. 水による表面の動的変化

前節の結果から、フィルム表面は Rf 基が効率よく濃縮していることが示された。一方、水の接触角は経時変化に伴う減少が確認され、製膜溶媒による影響が確認された。そこで、THF、クロロホルムを溶媒として用いて製膜した各ポリマーフィルムを用いて経時変化に対する水滴の動的変化挙動を調べた。結果を Fig. 3-4-3 ~ 3-4-6 にまとめた。

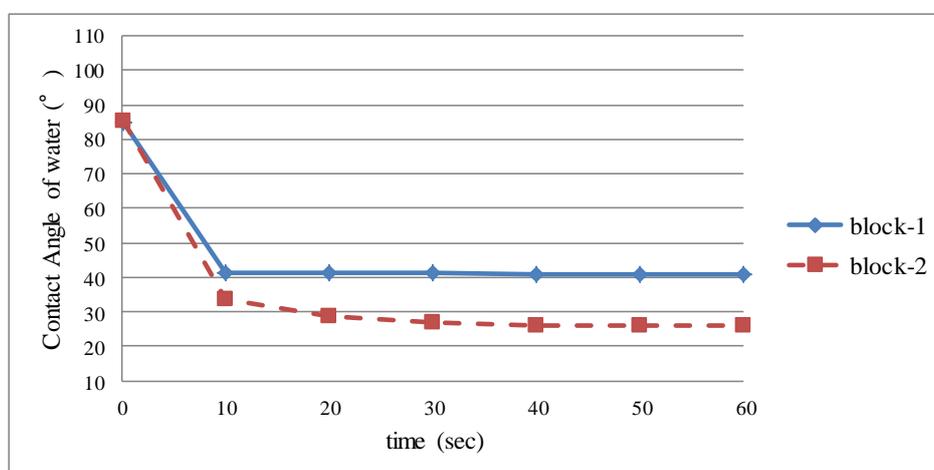


Fig. 3-4-3. Contact angle of water using the solution-casted film from THF.

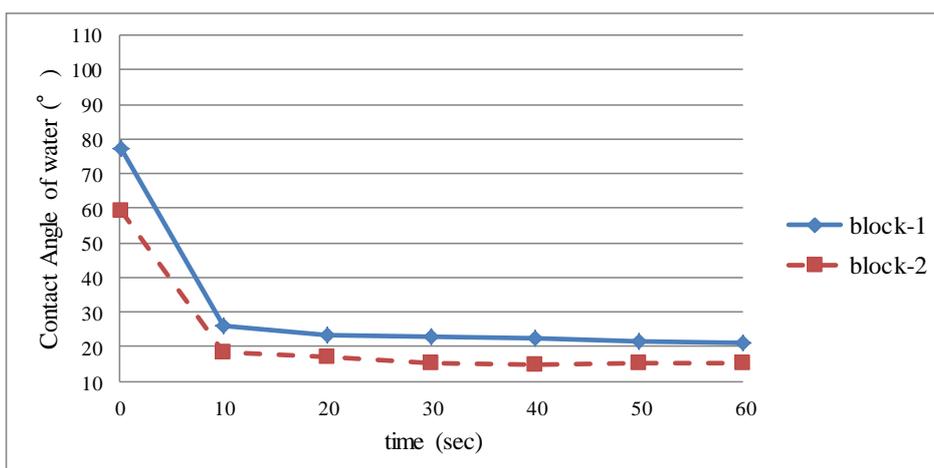


Fig. 3-4-4. Contact angle of water using the spin-coated film from THF.

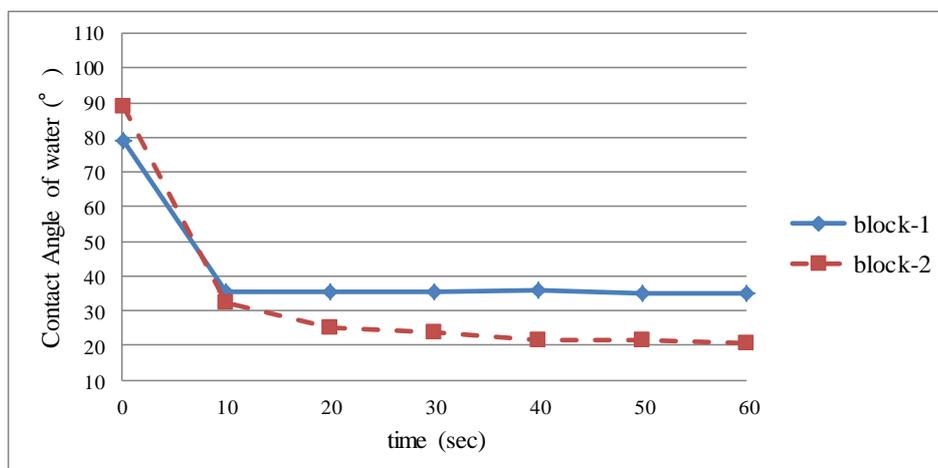


Fig. 3-4-5. Contact angle of water using the solution-casted film from chloroform.

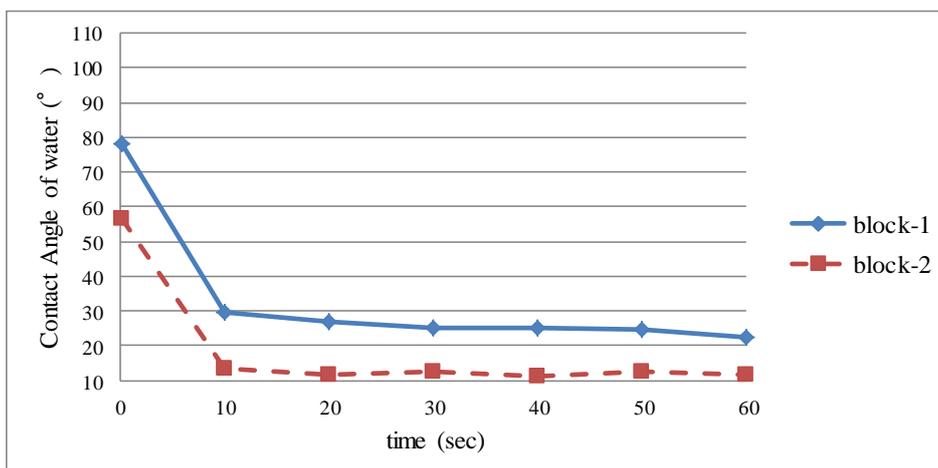


Fig. 3-4-6. Contact angle of water using the spin-coated film from chloroform.

いずれのサンプルにおいても、液滴を落とした直後は高い接触角を示していたが、すぐに値は減少した。溶媒キャスト法で製膜を行った場合、水の液滴の形状は block-1 では 10 秒、block-2 では 40 秒で安定した。また、スピコート法で製膜を行った場合は両サンプル共に 10 秒で液滴の形状が安定した。また、安定後の値は block-1 のほうが大きいことが示され、空気界面における表面構造の違いが示唆された。

このような接触角の動的変化は表面が **FMA** 鎖から **MEEMA** 鎖に再構築され

たものと考え、フィルムを水に 1 秒浸漬後、室温で一晩風乾し、さらに高真空下室温で 2 時間乾燥したフィルムを用いて、ドデカンの接触角および最表面に存在する原子の割合の変化を調べた。各ポリマーの接触角減少挙動は溶媒の影響を受けていなかった為、製膜溶媒は THF のみとした。ドデカンの接触角および XPS 測定の結果を Table 3-4-4、3-4-5、水の接触角の動的変化を Fig. 3-4-7、3-4-8 に示す。

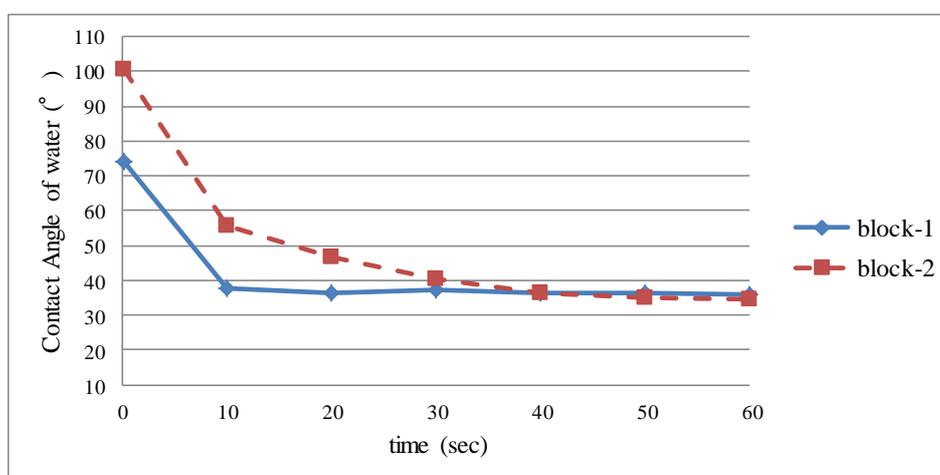


Fig. 3-4-7. Contact angle of water used solvent-casted film from THF after soaked in water.

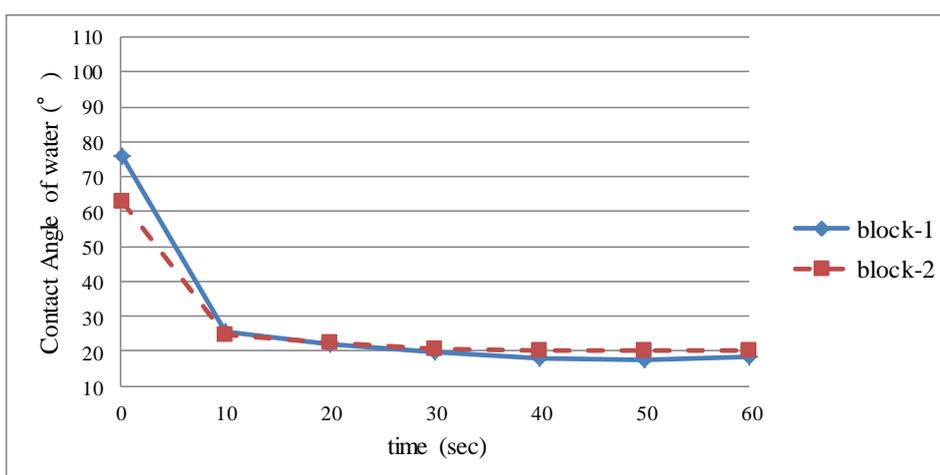


Fig. 3-4-8. Contact angle of water used spin-coated film from THF after soaked in water.

水に浸漬することで **block-1** は予想通り、ドデカンの接触角がスピコート法で製膜を行ったフィルムでは 52.4° から 42.9° に、溶媒キャスト法で製膜を行ったフィルムでは 83.2° から 42.0° に減少した。また、最表面に存在する F 原子の割合もスピコート法で製膜を行ったフィルムでは 33.2%から 22.8%に、溶媒キャスト法で製膜を行ったフィルムでは 52.2%から 22.8%に減少した。この結果から、室温の水に触れただけで素早い構造変化が起こり、その状態が長時間保持されていることが示された。また、**block-2** はドデカンの接触角はスピコート法で製膜を行ったフィルムでは 73.3° から 64.6° に、溶媒キャスト法で製膜を行ったフィルムでは 83.5° から 70.7° に減少した。さらに、最表面に存在する F 原子の割合は、スピコート法で製膜を行ったフィルムでは 41.6° から 40.7° に、溶媒キャスト法で製膜を行ったフィルムでは 45.0° から 35.5° に減少した。しかし、その減少の幅は **block-1** よりも小さく、構造変化があまり起きていないと考えられる。溶媒キャスト法で製膜した **block-2** は水の接触角が安定するまで 40 秒かかっていたことから、浸漬時間が足りなかったと考え、水または温水に 40 秒間浸漬させたがフィルムがガラス基板から剥離してしまい、表面評価を行うことができなかった。フッ素含有率が多いポリマーは低粘着性となってしまう、ガラス基板から剥がれやすくなっていることが原因である。

また、**block-1** は水に浸漬させると、予想通り水の接触角は浸漬前より減少した。しかし、興味深いことに **block-2** は水に浸漬させることで水の接触角が浸漬前より増加し、特に溶媒キャスト法で製膜を行ったフィルムは水に浸漬前より 10° 程度増加した。これは水によって **block-2** フィルムの空気界面構造が大きく変化したことに起因すると考えられる。次節で SEM を用いたフィルムの空気界面構造の観察を行ったので、そちらで詳しく言及を行う。

以上の結果から、今回用いた各ポリマーは水によって最表面の Rf 基濃縮挙動

が変化したことが示された。表面構造変化について、杉山らは **Rf** 基と親水性ユニットを有するジブロック共重合体と、**Rf** 基と親水性ユニット、親油性ユニットを有する **ABC** トリブロック共重合体を合成し、外部環境変化に対する表面構造の動的変化を報告している。いずれのブロック共重合体の場合も、乾燥条件では予想通り **Rf** 基が表面に濃縮していたが、ジブロック共重合体は室温の水に、トリブロック共重合体は温水に 30 分浸漬させると水溶性ユニットが最表面に濃縮し、表面の構造が変化したことを見出した⁽²³⁻²⁴⁾。これに比べて本研究で合成したポリマーは、この杉山らの報告より表面構造変化が容易かつ短時間で起こることが明らかとなった。また、石曾根らが報告した表面構造変化と挙動が類似していることから、表面付近の **FMA** と **MEEMA** がラメラ状の相のような配列していることが示唆された⁽¹³⁻¹⁵⁾。さらに、興味深いことに **block-2** は水に浸漬させることで水の接触角が上がったことから、**Rf** 基濃縮挙動だけでなく、空気界面の構造の変化が示唆された。

Table 3-4-3. Surface reconstruction with environmental change of block-1 films form THF

Method	Condition	TOA ^(a) deg	Atomic, %			Contact angle (deg) dodecane
			C	O	F	
spin	Annealed at r.t. for 4 h under vacuum.	15	50.6	16.2	33.2	52.4
		20	50.1	15.6	34.3	
		45	52.2	17.4	30.4	
		90	56.6	18.2	25.2	
	Dropped in water at r.t. for a moment, then air dried.	15	58.3	18.8	22.8	41.9
		20	57.5	18.9	23.7	
		45	57.5	19.6	22.9	
		90	58.8	20.6	20.6	
cast	Annealed at r.t. for 4 h under vacuum.	15	39.7	8.1	52.2	83.2
		20	41.9	9.4	48.7	
		45	42.5	10.0	47.5	
		90	42.6	9.8	47.6	
	Dropped in water at r.t. for a moment, then air dried.	15	59.8	17.5	22.8	42.0
		20	61.8	17.6	22.5	
		45	60.6	18.5	21.0	
		90	62.9	18.9	18.3	
bulk	-	-	65.7	26.7	7.6	-

(a) TOA = Take off angle, 15° = 2.5 nm, 20° = 3.4 nm, 45° = 5.0 nm, 90° = 10 nm.

Table 3-4-4. Surface reconstruction with environmental change of block-2 films from THF

Method	Condition	TOA ^(a) deg	Atomic, %			Contact angle (deg) dodecane
			C	O	F	
spin	Annealed at r.t. for 4 h under vacuum.	15	46.9	11.5	41.6	73.3
		20	46.2	11.2	42.6	
		45	46.9	12.3	40.8	
		90	49.0	12.8	38.4	
	Dropped in water at r.t. for a moment, then air dried.	15	48.2	11.2	40.7	64.6
		20	46.7	12.0	41.4	
		45	47.2	12.1	40.7	
		90	48.2	13.2	38.7	
cast	Annealed at r.t. for 4 h under vacuum.	15	44.5	10.6	45.0	83.5
		20	43.3	10.0	46.9	
		45	42.4	10.8	46.8	
		90	43.0	11.7	45.4	
	Dropped in water at r.t. for a moment, then air dried.	15	53.0	11.6	35.5	70.7
		20	51.8	11.9	36.4	
		45	56.1	12.0	31.9	
		90	59.6	12.1	28.4	
bulk	-	-	58.9	20.4	20.9	-

(a) TOA = Take off angle, 15° = 2.5 nm, 20° = 3.4 nm, 45° = 5.0 nm, 90° = 10 nm.

3.4.3. 表面構造の観察

水に浸漬処理を行うと、block-2 のフィルムは予想に反して水の接触角が上昇した。これにより、水に触れることによってフィルム表面に存在するフッ素原子の割合が低下しただけでなく、表面のフィルム-空気界面の構造が大きく変化した可能性が示唆された。そこで SEM を用いてフィルム-空気界面構造の観察を行った。結果を Fig. 3-4-10 ~ 3-4-21 に示した。なお、水に浸漬処理を行ったサンプルは water と記した。

フッ素含有率が低い block-1 の表面はヒビが入っていたが、あまり変わった構造は見られなかった。また、製膜法による表面構造の差が見られず、水処理を行った場合でも構造に変化は見られなかった (Fig. 3-4-10 ~ 13)。一方、フッ素含有率が高い block-2 では製膜法によって表面の様子が大きく異なっていることが明らかとなった。溶媒キャスト法で製膜を行うと、至る所に直径 2 μm 程度の深い穴が開いており (Fig. 3-4-14)、水処理を行うと浅く小さな窪みが出現した (Fig. 3-4-15)。一方、スピコート法で製膜すると直径 2 μm 程度の浅い穴が多く見つかった (Fig. 3-4-16)。また、スピコート法で製膜を行うと、ほとんどの穴には白い固体が見られたが、XPS 測定では無機物のピークが見られなかったことから塩では無いことは断言できるが、詳しいことはまだ明らかとなっていない。さらに、スピコート法で製膜したフィルムに水処理を行うと無数の小さな窪みが出現し、溶媒キャスト法で製膜した場合と同じ挙動を示した (Fig. 3-4-17)。これら block-2 の表面挙動は製膜する際のポリマー溶液濃度に依存するかを調べるため、溶液濃度を 1 wt% に下げたサンプルについても同様の操作を行ったが、表面構造は変化しなかった (Fig. 3-4-18 ~ 21)。なお、濃度を 1 wt% としたサンプルの SEM 画像は 1 wt% と記した。

block-2 固有の表面に現れた穴の深さや粗さについて AFM を用いて解析を行った。サンプルは溶液濃度を 1 wt% としたものをを用いており、Fig. 3-4-22 ~ 3-4-25 に測定結果を示す。溶媒キャスト法で製膜を行ったフィルムの表面には、直径が約 0.12 μm 、深さ 300 nm 以上の空孔が確認された。また、水処理後のフィルム表面には直径が約 0.10 μm 、深さ約 94 nm の窪みが多数見られた。この窪みは、スピコート法で製膜したフィルム表面のほうが多く見られ、スピコート法のほうが環境変化に対して表面構造変化が敏感に起こることが示唆された。

このように表面に現れた穴や窪みについて、Hsu らはスチレン-フルオレンのスターポリマーを合成し、その腕の数によって穴の開き方に違いがあることを示した⁽²⁷⁾。その仕組みは、ポリマー溶液-空気界面に空気中の水分が付着し、溶液が蒸発するにしたがってスターポリマーが水分を覆っていく。そして、溶媒と水が完全に蒸発すると表面に穴が開くと示されている (fig. 3-4-9)。

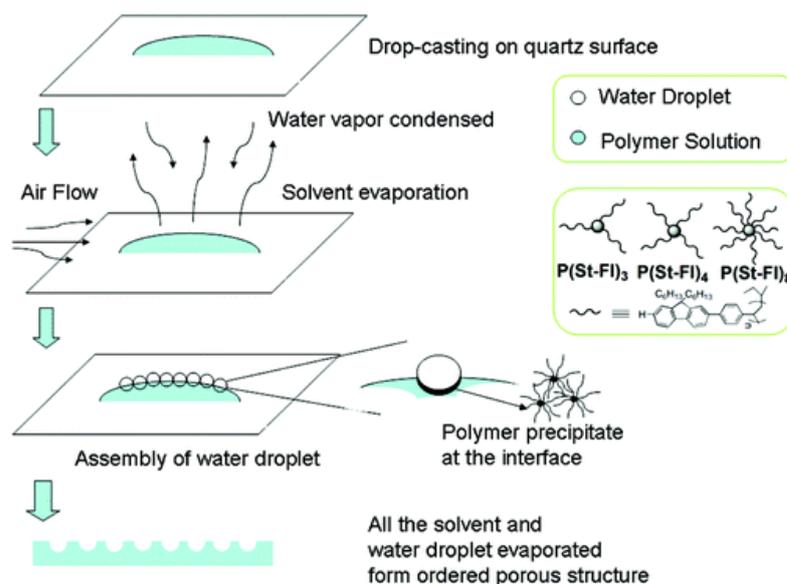


Fig. 3-4-9. Proposed mechanism on formation of the ordered microporous film from the prepared star-shaped polymers.

このような知見から、**block-2** ではフッ素が集まったミセルが多数存在し、スターポリマーのような挙動を示しているのではないかと考察している。さらに製膜後に水処理した際に窪みが増えた原因として、本研究で扱っているブロック共重合体は水への親和力が極めて大きな **MEEMA** ユニットを有し、 T_g が室温以下であることで表面の運動性が高いことが挙げられるが、現時点では確証が得られていない。

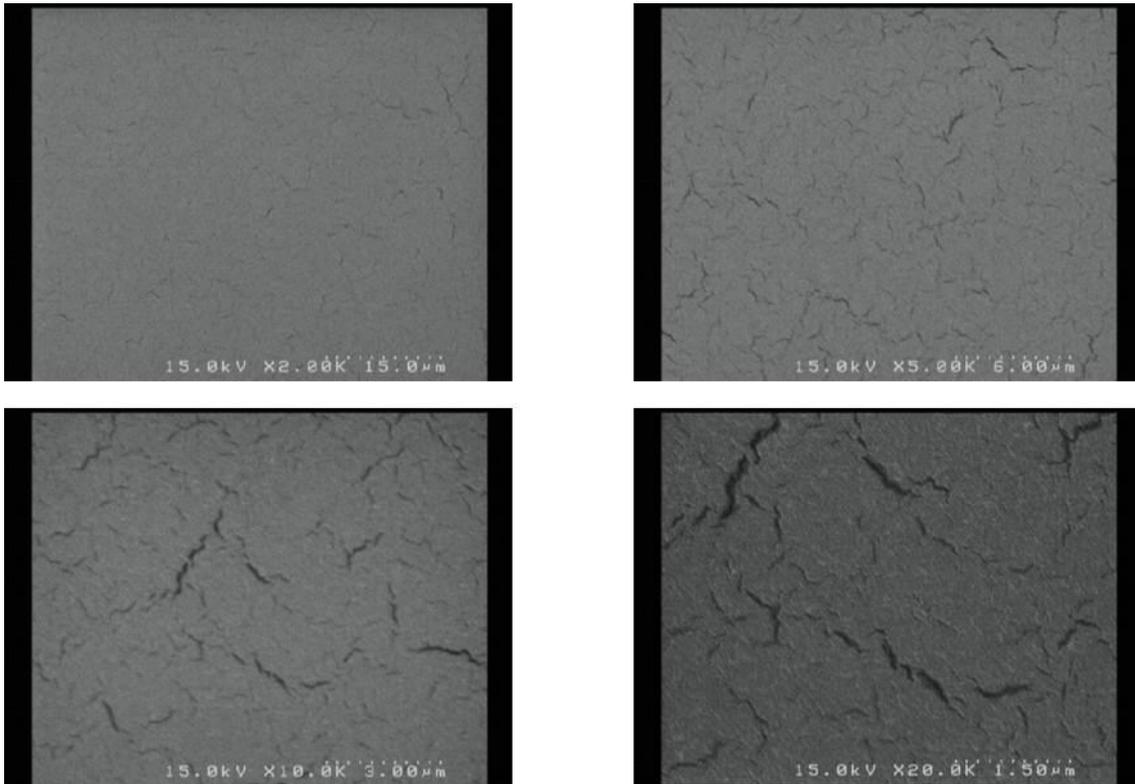


Fig. 3-4-10. SEM images of block-1 solvent-cast film.

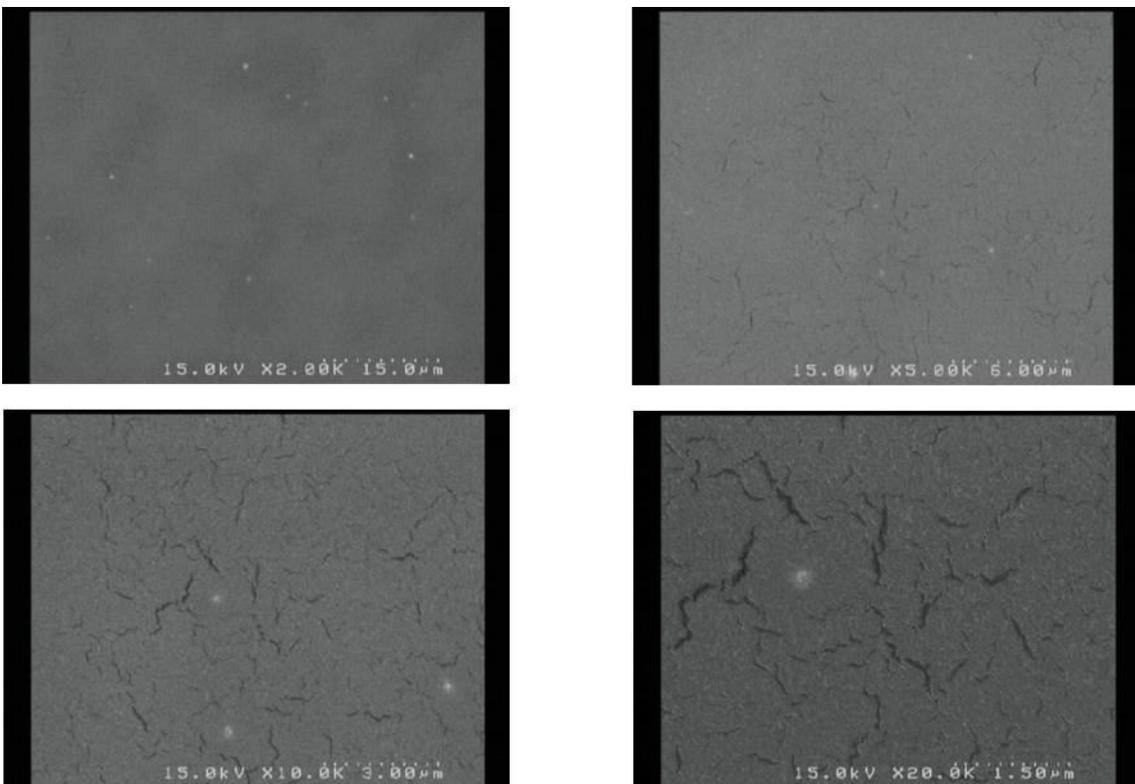


Fig. 3-4-11. SEM images of block-1 solvent-cast film. (water)

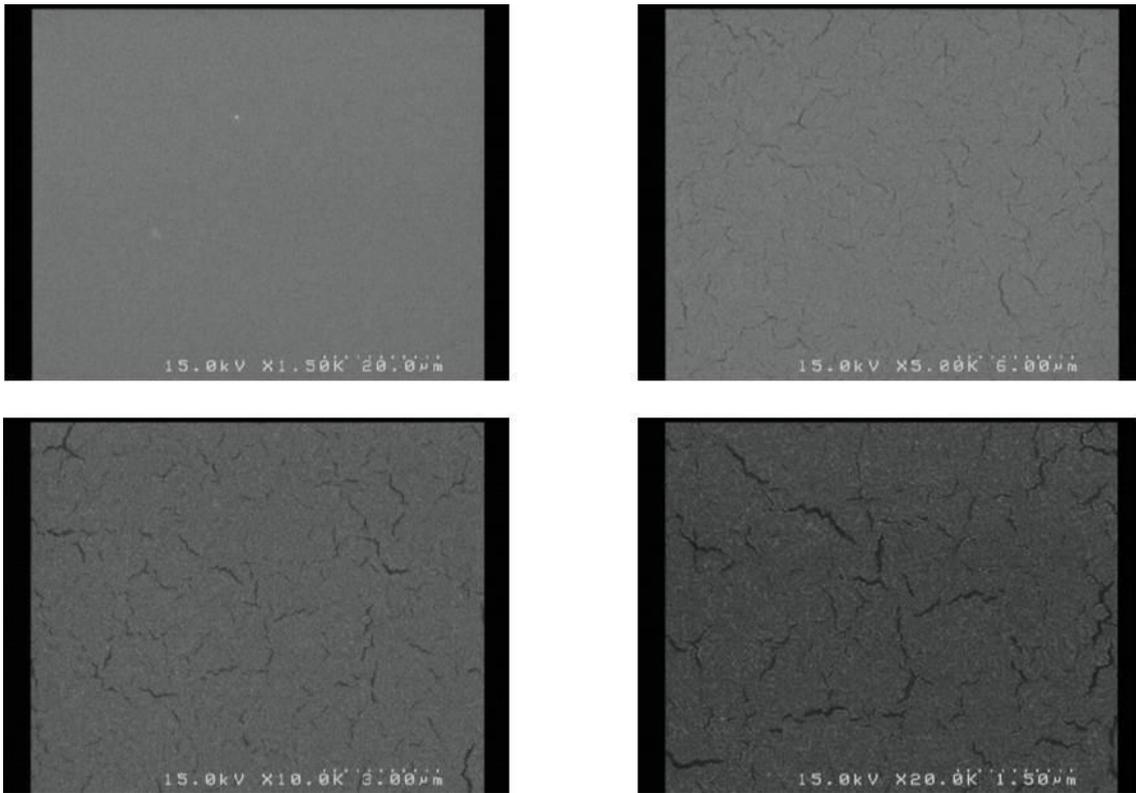


Fig. 3-4-12. SEM images of block-1 spin-coating film.

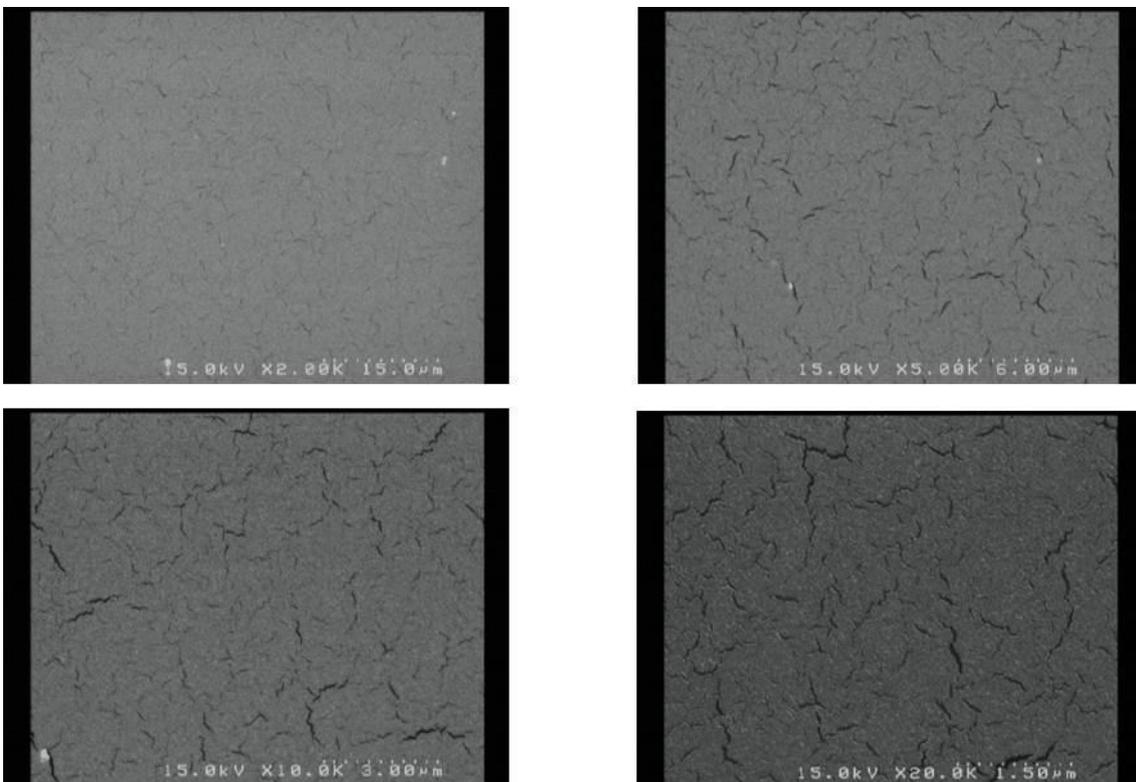


Fig. 3-4-13. SEM images of block-1 spin-coating film. (water)

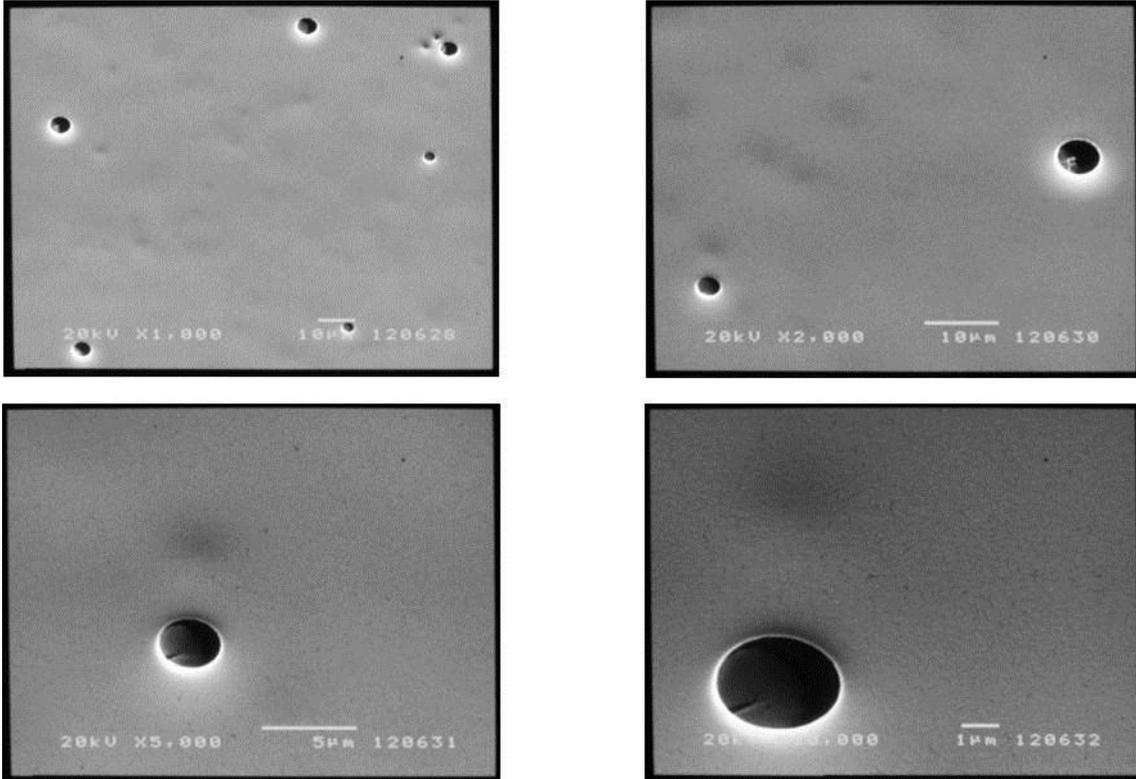


Fig. 3-4-14. SEM images of block-2 solvent-cast film.

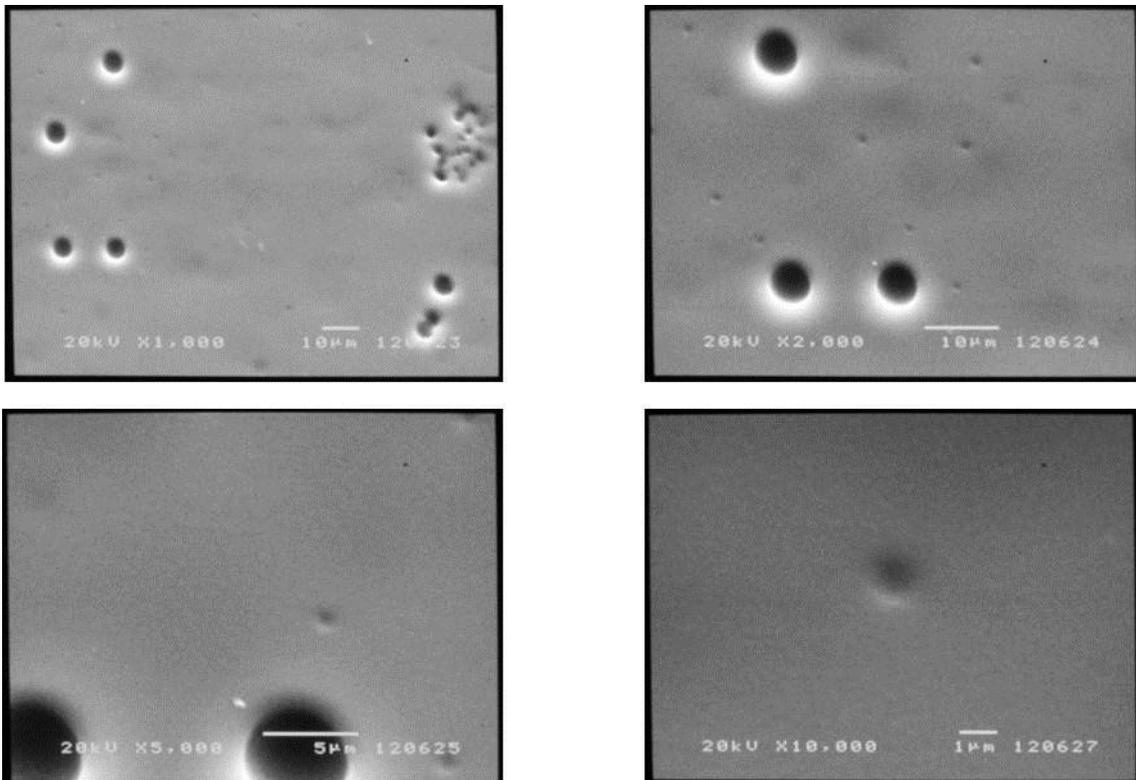


Fig. 3-4-15. SEM images of block-2 solvent-cast film. (water)

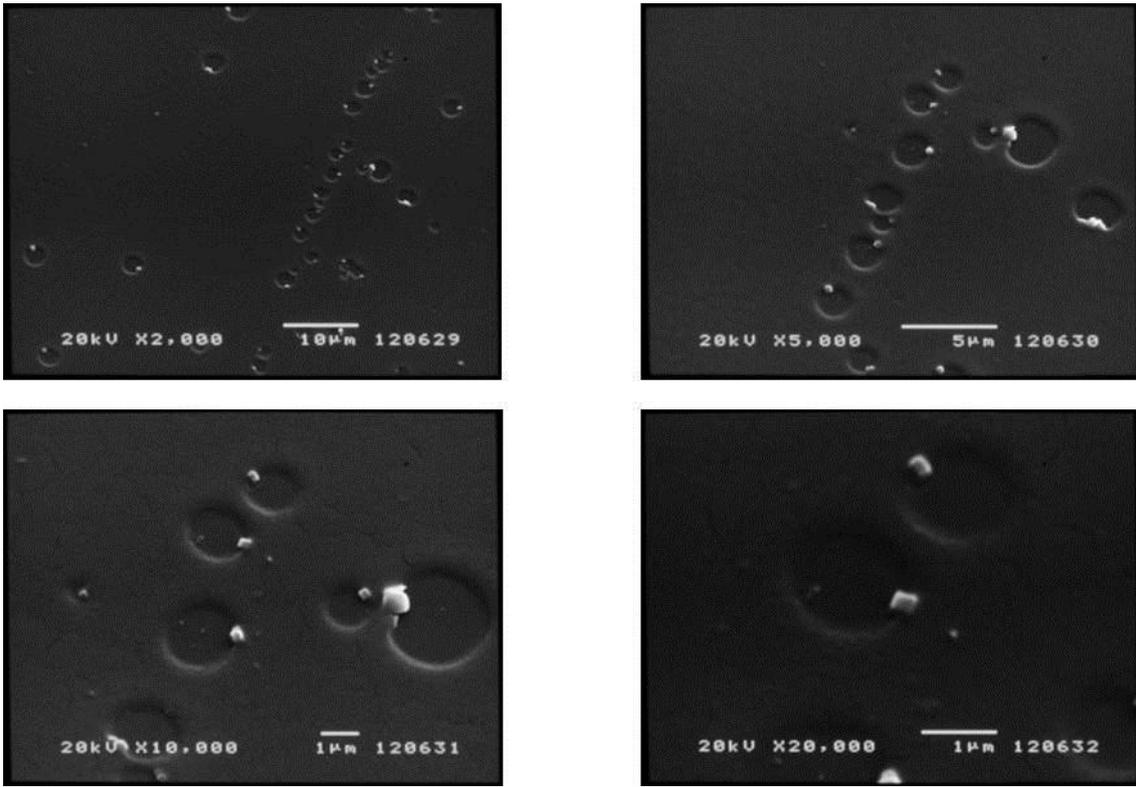


Fig. 3-4-16. SEM images of block-2 spin-coating film.

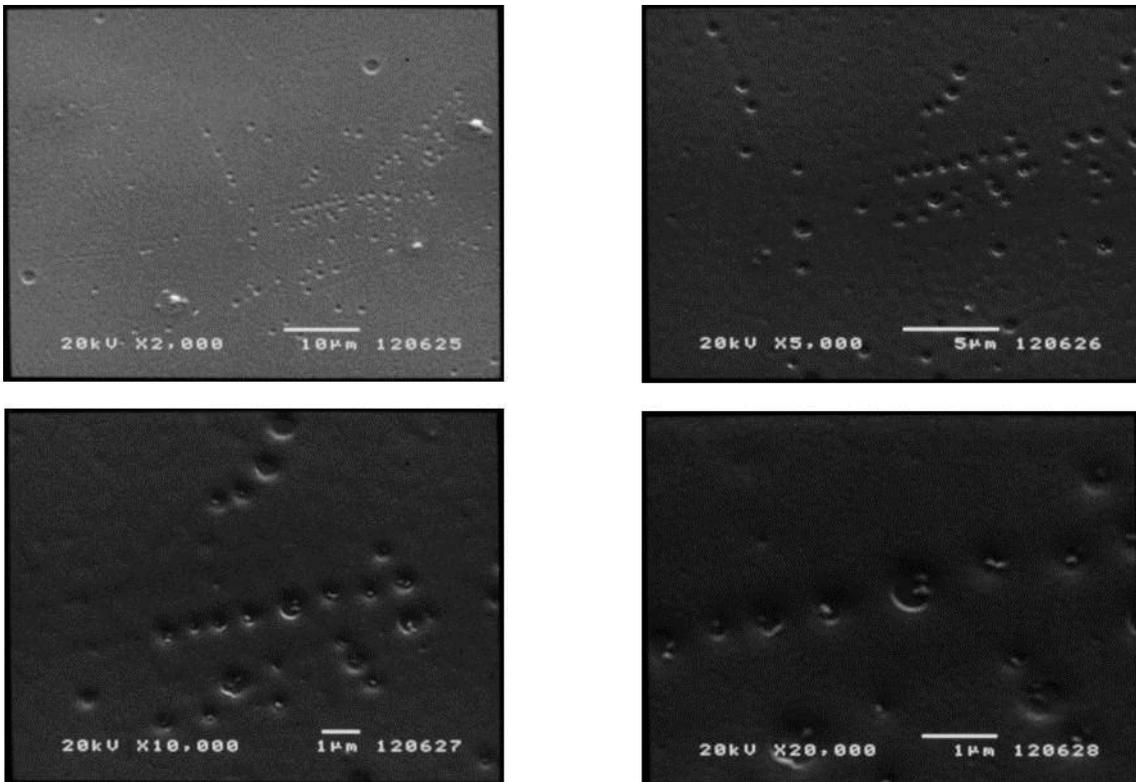


Fig. 3-4-17. SEM images of block-2 spin-coating film. (water)

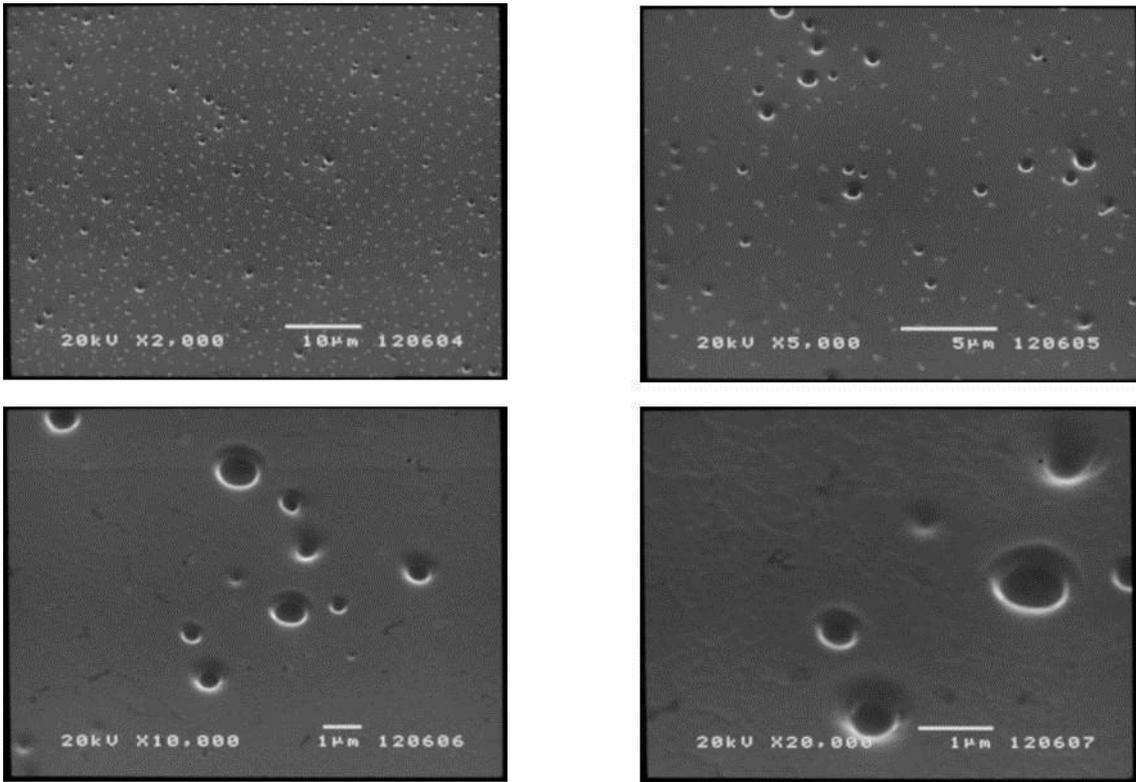


Fig. 3-4-18. SEM images of block-2 solvent-cast film. (1 wt%)

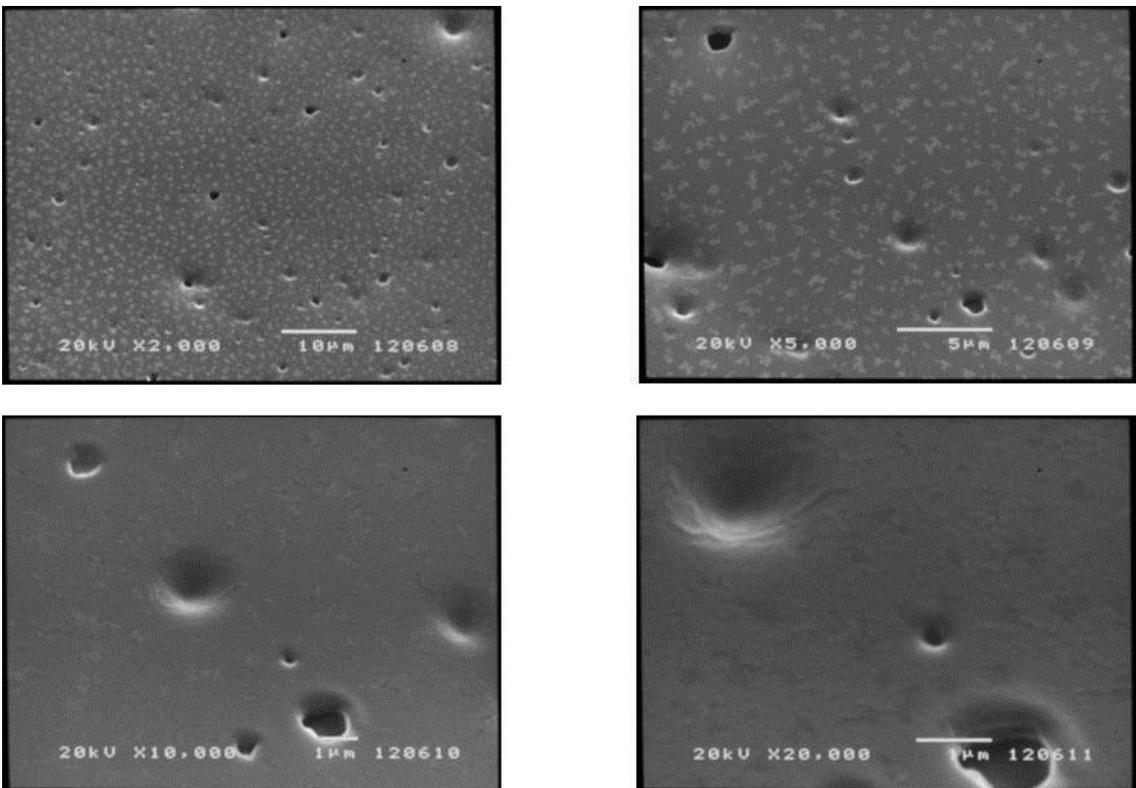


Fig. 3-4-19. SEM images of block-2 solvent-cast film. (1 wt%, water)

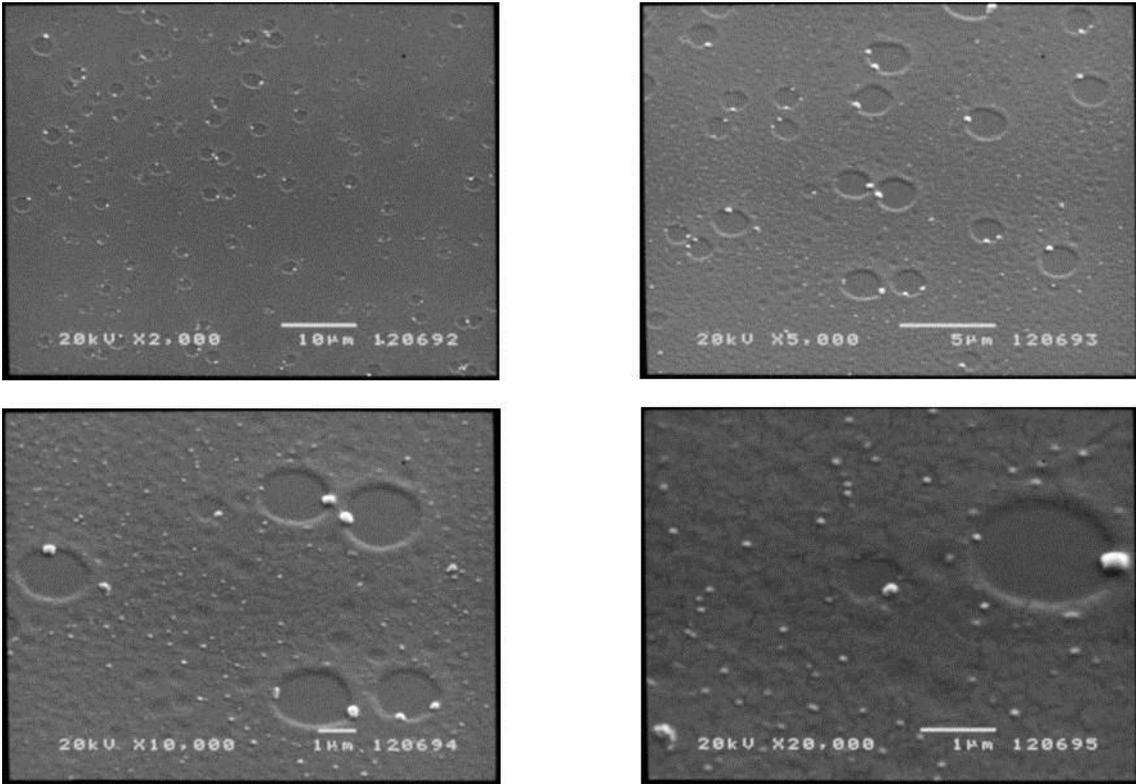


Fig. 3-4-20. SEM images of block-2 spin-coating film. (1 wt%)

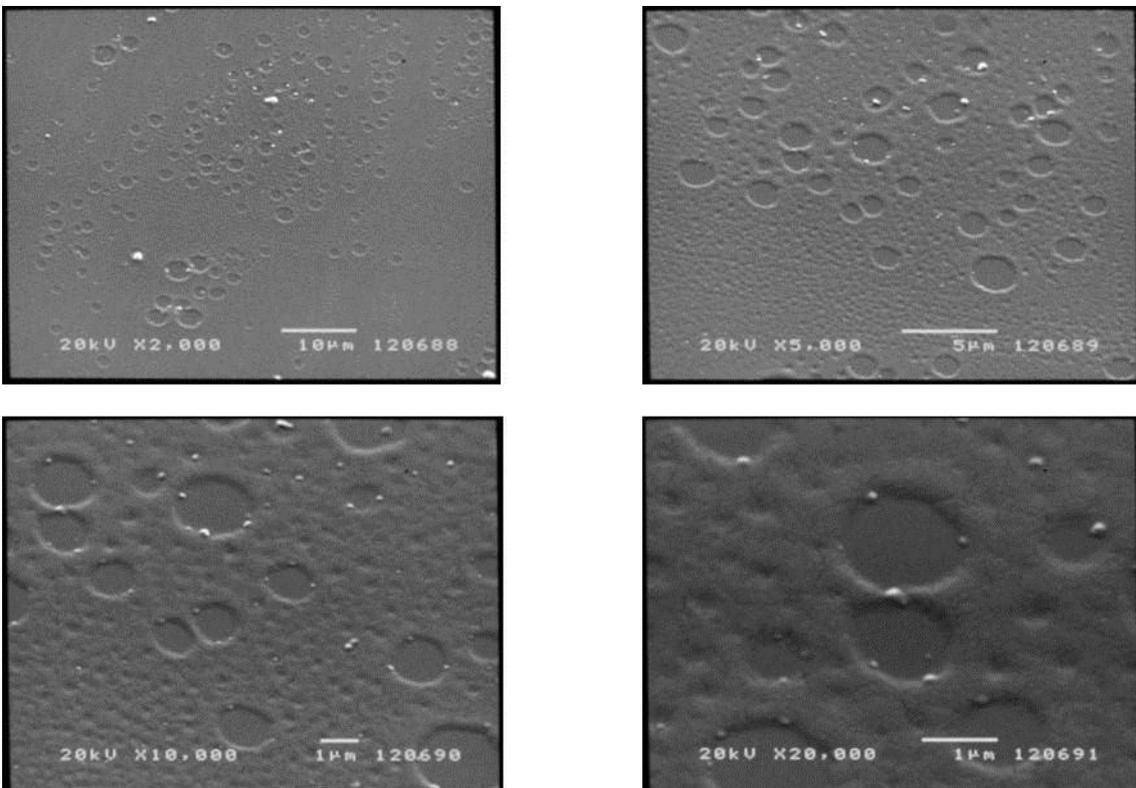


Fig. 3-4-21. SEM images of block-2 spin-coating film. (1 wt%, water)

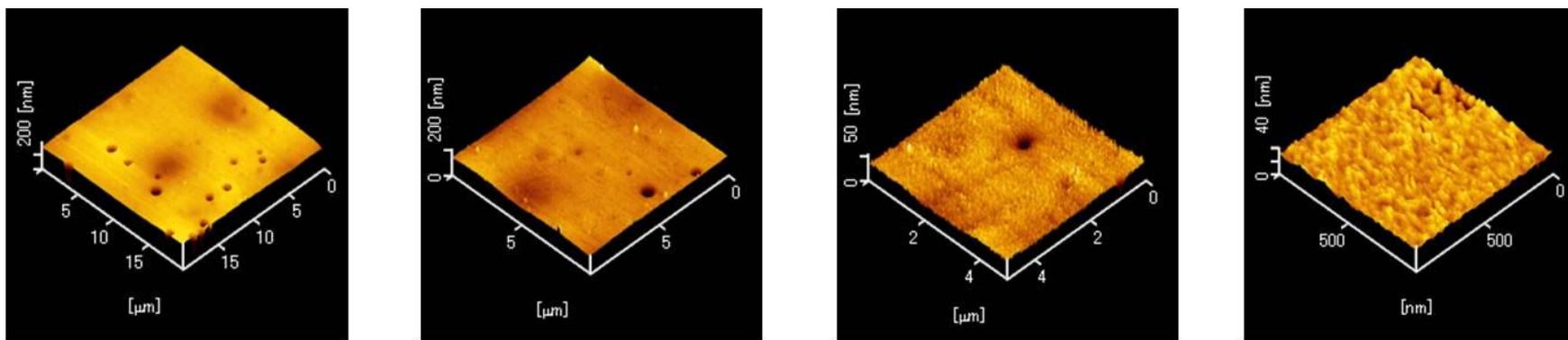


Fig. 3-4-22. AFM images of block-2 solvent-cast film. (1 wt%)

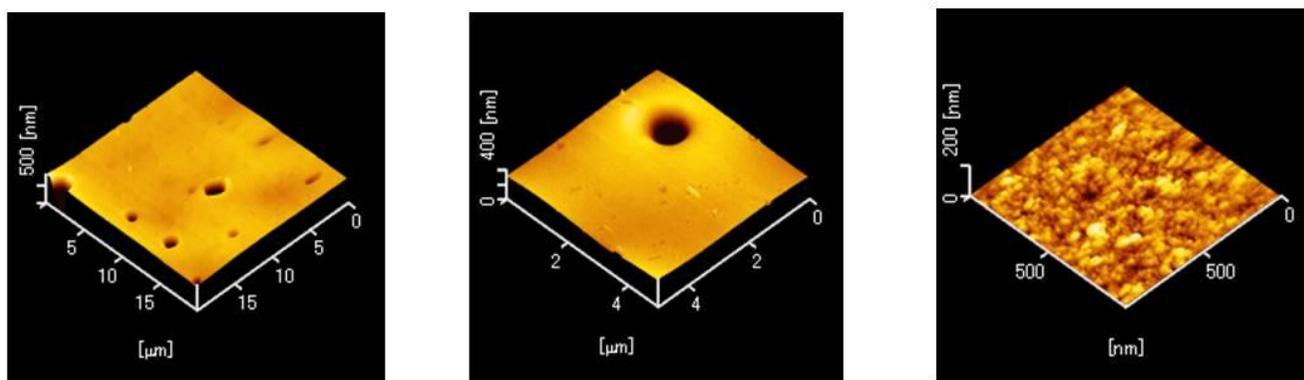


Fig. 3-4-23. AFM images of block-2 solvent-cast film. (1 wt%, water)

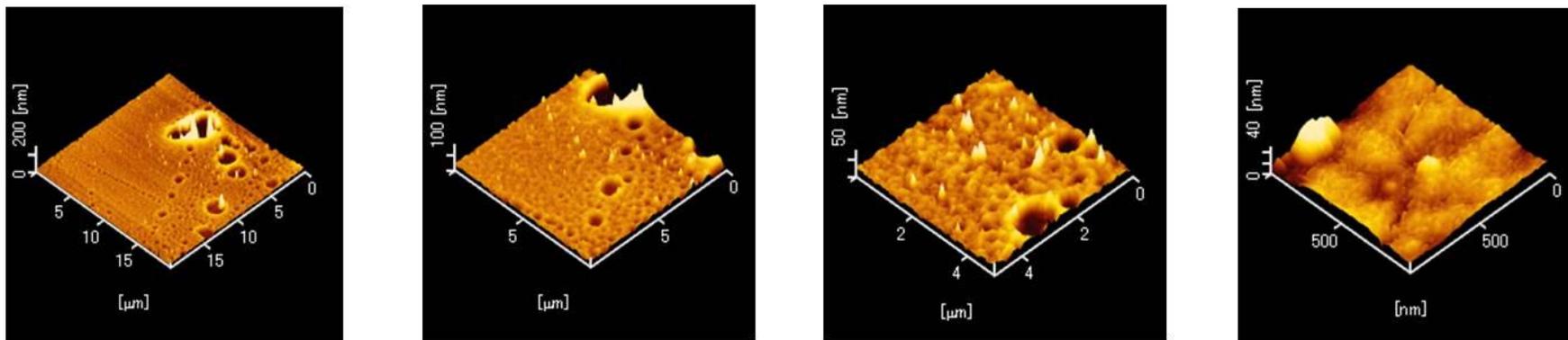


Fig. 3-4-24. AFM images of block-2 spin-coating film. (1 wt%)

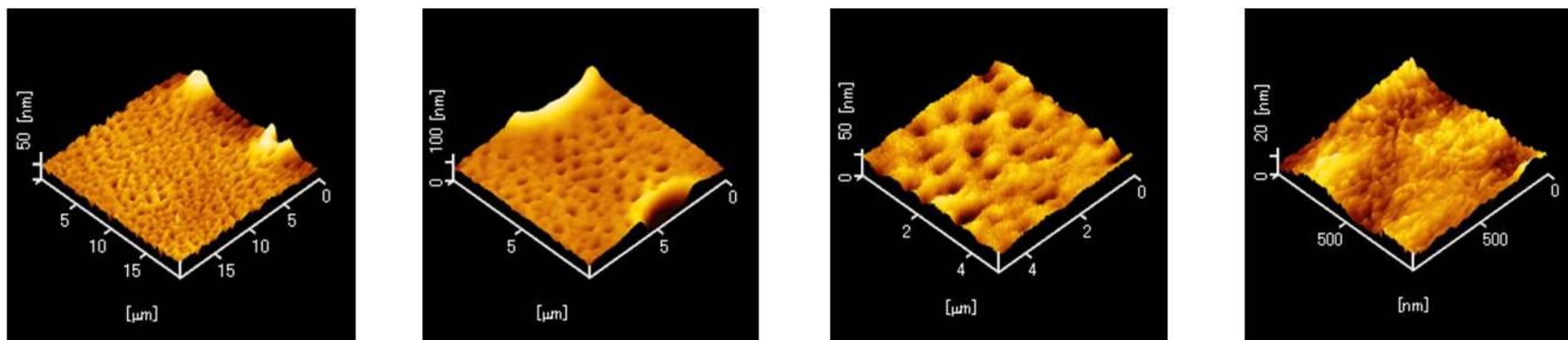


Fig. 3-4-25. AFM images of block-2 spin-coating film. (1 wt%, water)

3.5. ミクロ相分離構造の観察

異種のポリマー鎖が共有結合で結ばれたブロック共重合体は、ポリマー分子レベルで相分離が起こることが知られている。この相分離は nm レベルであるため巨視的には観察できずミクロ相分離とよばれ、非晶性ジブロック共重合体の場合、両セグメントの体積分率によって 7 種類の相転移を起こすことが知られている⁽²⁻⁵⁾。ミクロ相分離はフォトレジスト分野において注目を集めており、その解析は非常に重要である。そこで、今回はフッ素含有率が大きく異なる block-1 と block-2 のミクロ相分離構造の解析を行った。

当初、シリコン基板上に製膜を行い、フィルム同士を貼り合わせ、イオンスライサーを用いて試料を薄くすることで断面構造の解析を試みたが、この方法ではミクロ相分離構造を確認することが困難であった。そこで、銅製のマイクログリット上にポリマーの 1 wt% THF 溶液を滴下することで製膜を行い、ミクロ相分離構造の観察を行った。結果を Fig. 3-5-1, 3-5-2 に示した。

フッ素含有率が大きく異なるポリマーを用いているのにも関わらず、どちらのポリマーにおいてもシリンダー状のミクロ相分離構造を確認した。この結果から、今回合成したポリマーはフッ素含有率に関わらずシリンダー状構造を形成し易いことが示唆された。**PMEEMA-*b*-PFMA** の詳しいミクロ相分離構造解析については今後行う予定である。

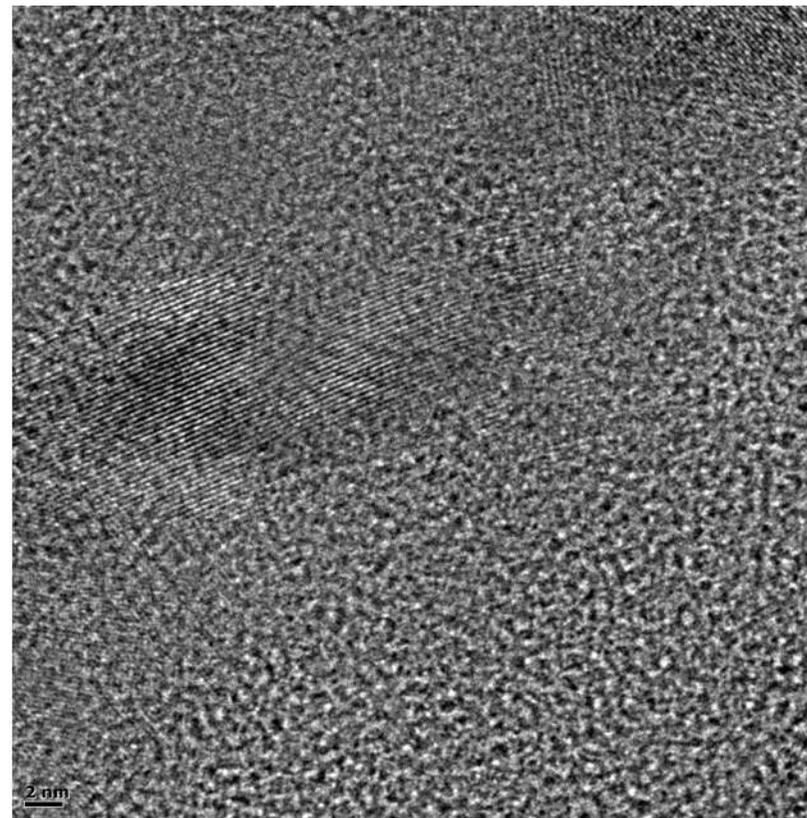
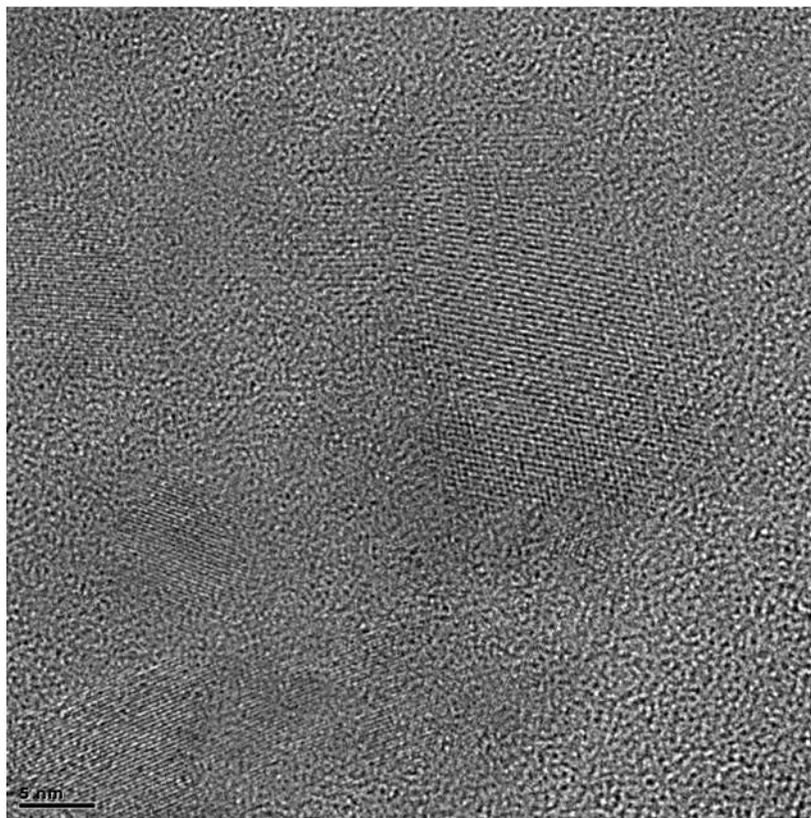


Fig. 3-5-1. TEM images of block-1 film.

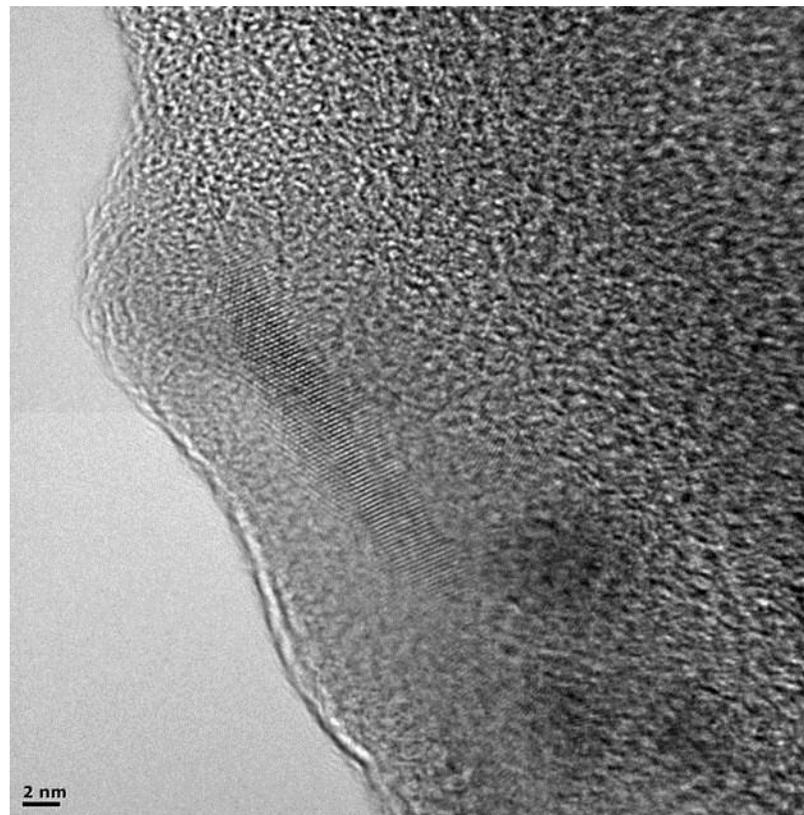
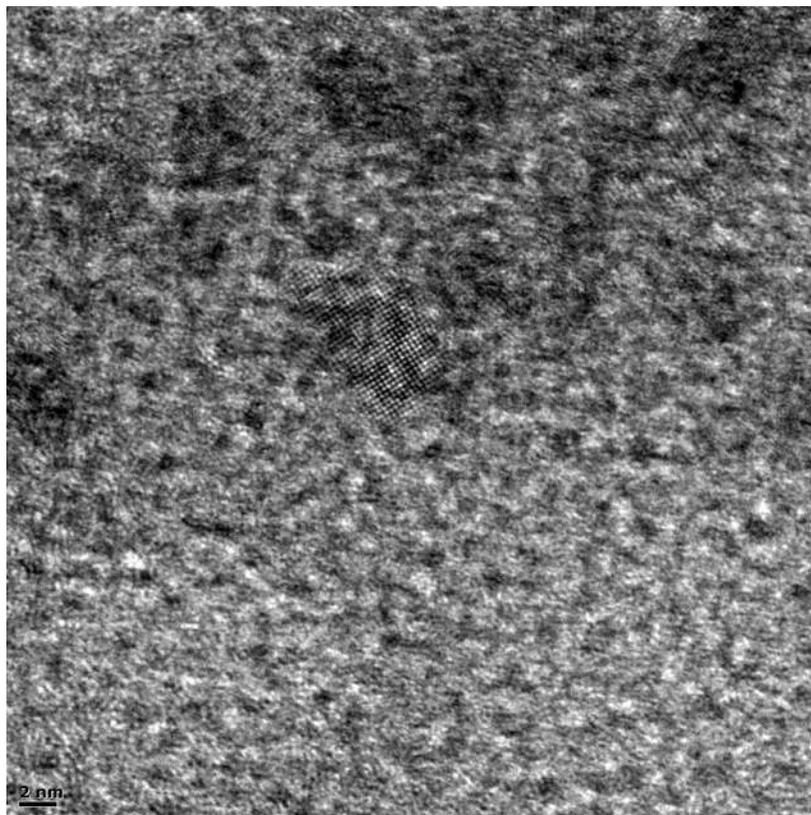


Fig. 3-5-2. TEM images of block-2 film.

第四章 結言

リビングアニオン重合を用い、水溶性ポリマーであるポリ(メタクリル酸 2-(2-メトキシエトキシ)エチル) (**MEEMA**) と撥水・撥油性ポリマーであるメタクリル酸 2-(パーフルオロオクチル)エチル (**FMA**) から構成されるブロック共重合体 (**PMEEMA-*b*-PFMA**) の精密合成に成功した (Fig. 4-1)。合成したポリマーは粘稠な物質であり、ガラス転移温度の低い **MEEMA** ($T_g = -32\text{ }^\circ\text{C}$) の影響が強く表れた。

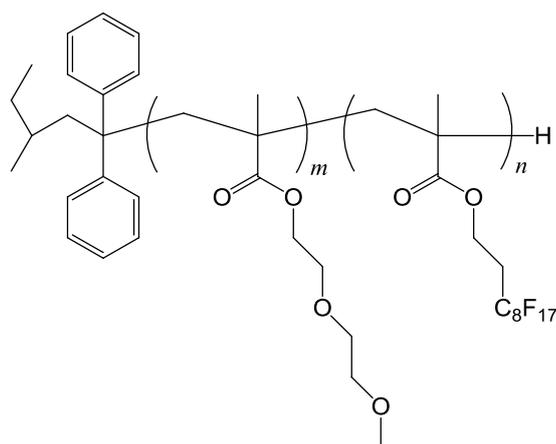


Fig. 4-1. Chemical structure of the **PMEEMA-*b*-PFMA**.

ポリマーの溶解性について検討したところ、**FMA** セグメント導入率の影響を強く受けた。フッ素含有率の高い block-2 (**FMA** = 43.5wt%) は **MEEMA** ホモポリマーでは溶解したエタノールと水に溶解しなかった。一方、フッ素含有率の低い block-1 (**FMA** = 16.3wt%) はエタノールと水に溶解し、水に対して LCST を示した。その曇点は **MEEMA** ホモポリマーと比べると $15\text{ }^\circ\text{C}$ 低下したが、温度

変化に対する水への溶解性変化は **MEEMA** ホモポリマーと同様、非常に敏感であった。

フィルム表面構造解析について検討したところ、フッ素含有率に関わらずフィルム表面の **FMA** 濃縮挙動は製膜法及び製膜溶媒による影響を受けることが示された。本研究で用いたポリマーでは溶媒キャスト法を用いることで **FMA** 鎖の高い表面濃縮による優れた撥油性表面を形成することが明らかとなった。特に、**block-1** の **THF** 溶液を溶媒キャスト法で製膜することで、最も高い **FMA** 鎖の表面濃縮が起こったことが示された。

水の接触角測定中、液滴の経時変化に伴う形状変化が観察されたことから、フィルム表面構造の素早い変化が示された。これは、杉山らが合成した **Rf** 基を有するブロック共重合体より素早い構造変化であり、**MEEMA** と **FMA** の大きな極性の違いが表面構造に大きな影響を与えることを示している。

block-1、**block-2** のフィルムを水に浸漬させることで表面最構築について検討したところ、両フィルム共に **FMA** 鎖の高い表面濃縮は解消され、それに伴いドデカンの接触角も減少した。水の接触角測定の結果、**block-1** は水に浸漬前より接触角の値が小さくなっていた。一方、**block-2** は、水に浸漬させることで最表面の **FMA** 濃縮が減少したにも関わらず、水の接触角が浸漬前より 10° 増加した。そこで、**SEM** を用いて **block-2** の空気界面構造の観察を行うと、溶媒キャスト法で製膜を行ったフィルムの表面には、直径が約 $0.12 \mu\text{m}$ 、深さ 300 nm 以上の空孔が確認された。また、水処理後のフィルム表面には直径が約 $0.10 \mu\text{m}$ 、深さ約 94 nm の窪みが多数見られた。このような表面の特異的な構造は星形高分子の表面に多く見られることから、**block-2** のミセルが星形高分子に類似の形状をとっていることが示唆された。今後、水に浸漬させることで新たに表れた空孔や窪みと、水の接触角増加の関係性に検討を行うことで **PMEEMA-*b*-PFMA**

の表面構造について更なる理解が得られると考えている。

加えて、マイクロ相分離構造観察を行い、フッ素含有率に関わらずシリンダー状の構造を確認することができた。

参考文献

- (1) G. E. Molau, *Block Polymers*, Plenum Press, New York (1970)
- (2) D. A. Orr, P. E. Harper, S. M. Gruner, C. C. Honeker, G. Kim, E. L. Thomas, and L. J. Fetters, *Macromolecules*, **27**, 4063 (1994)
- (3) D. A. Orr, P. E. Harper, S. M. Gruner, C. C. Honeker, G. Kim, E. L. Thomas, and L. J. Fetters, *Macromolecules*, **28**, 2570 (1995)
- (4) H. Jinnai, Y. Nishikawa, R. J. Spontak, S. D. Smith, D. A. Agard, and T. Hashimoto, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 518 (2000)
- (5) H. Jinnai, T. Kajihara, H. Watashiba, Y. Nishikawa, and R. J. Spontak, *Phys. Rev. E*, **64**, 010803 (2001)
- (6) H. Mori, A. Hirao, S. Nakahama, and K. Senshu, *Macromolecules*, **27**, 4093 (1994)
- (7) C. Nojiri, K. Senshu, and T. Okano, *Artificial Organs*, **19**, 32 (1995)
- (8) S. Han, M. Hagiwara, and T. Ishizone, *Macromolecules*, **36**, 8312 (2003)
- (9) J. F. Lutz and A. Hoth, *Macromolecules*, **39**, 893 (2006)
- (10) F. D. Jochum, L. Z. Borg, P. J. Roth, and P. Theato, *Macromolecules*, **42**, 7854 (2009)
- (11) P. J. Roth, F. D. Jochum, F. R. Forst, R. Zentel, and P. Theato, *Macromolecules*, **43**, 4638, (2010)
- (12) R. Paris, I. Q. Garrido, O. Garcia, and M. Liras, *Macromolecules*, **44**, 80, (2011)
- (13) H. Yokoyama, T. Miyamae, S. Han, T. Ishizone, K. Tanaka, A. Takahara, and N. Torikai, *Macromolecules*, **38**, 5180 (2005)
- (14) T. Ishizone, S. Han, M. Hagiwara, and H. Yokoyama, *Macromolecules*, **39**, 962, (2006)
- (15) R. Zhang, A. Seki, T. Ishizone, and H. Yokoyama, *Langmuir*, **24**, 5527 (2008)

- (16) H. Yokoyama, K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, K. Sugiyama, and A. Hirao, *Macromolecules*, **37**, 939 (2004)
- (17) H. Yokoyama, K. Sugiyama, *Langmuir*, **20**, 10001 (2004)
- (18) H. Yokoyama, K. Sugiyama, *Macromolecules*, **38**, 10516 (2005)
- (19) L. Li, T. Nemoto, K. Sugiyama, and H. Yokoyama, *Macromolecules*, **39**, 4746, (2006)
- (20) T. Kajiyama, K. Tanaka, and A. Takahara, *Macromolecules*, **30**, 280 (1997)
- (21) N. Satomi, K. Tanaka, and T. Kajiyama, *Macromolecules*, **34**, 8761 (2001)
- (22) D. Kawaguchi, K. Tanaka, and T. Kajiyama, *Macromolecules*, **36**, 1235 (2003)
- (23) K. Sugiyama, A. Hirao, and S. Nakahama, *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 3149 (1996)
- (24) Y. Tanaka, H. Hasegawa, T. Hashimoto, A. Ribbe, K. Sugiyama, A. Hirao, and S. Nakahama, *Polym. J.*, **31**, 989 (1999)
- (25) T. Nishino, Y. Urushihara, M. Meguro, K. Nakamae, *J. Colloid Interface Sci.*, **283**, 533 (2005)
- (26) Y. Urushihara, T. Nishino, *Langmuir*, **21**, 2614 (2005)
- (27) J. C. Hsu, K. Sugiyama, Y. C. Chiu, A. Hirao, and W. C. Chen, *Macromolecules*, **43**, 7151 (2010)