# 法政大学学術機関リポジトリ HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-11-09

# ナノポーラス構造を有するポリマーへの機能 性分子封止

# 森住, 智子 / MORIZUMI, Tomoko

(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

# ナノポーラス構造を有するポリマーへの

# 機能性分子封止

# DEPOSITION OF FUNCTIONALIZED MOLECULES ONTO THE NANOPOROUS STRUCTURE OF POLYMER FILM

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 杉山研究室

# 10R2122

モリズミ トモコ

森住 智子

11 ミクロ相公離と選択的なドマイン除土にトスナノポーラフ構準体の形式	0
1.1. ミクロ相力離と選び的なドアイン隊去によるアノホーノス構造体の形成	3
1.2. ナノポーラス構造体をテンプレートとしたナノサイズ機能分子の創製	7
1.3. ナノポーラス構造体への機能性分子の封止	. 10
1.4. 本研究の目的	. 12
第二章 実験	. 15
2.1. 試薬及び溶媒の精製	. 15
2.2. 測定・機器	. 17
2.3. リビングアニオン重合による <b>PS-<i>b</i>-PFMA</b> 合成	. 19
2.4. ナノポーラス構造構築	. 20
2.4.1. 製膜	. 20
2.4.2. scCO <sub>2</sub> 処理	. 20
2.4.3. アニール処理	. 20
2.5. <b>Fl-Rf</b> 2の合成	. 21
2.5.1. 1-Bromo-4-(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -heptadecafluorodecoxy)butane の合成	. 21
2.5.2. <b>Fl-Rf</b> 2の合成	. 23
2.6. 封止実験	. 30
2.6.1. Fluorene 封止実験	. 30
2.6.2. アニール処理ポリマーフィルムへの <b>Fl-Rf</b> 2 封止実験	. 30
2.6.3. <b>Fl-Rf₂</b> 溶液滴下による封止実験	. 30
2.6.4. 時間・濃度変化による <b>Fl-Rf₂</b> 封止実験	. 31
2.6.5. 超音波による <b>Fl-Rf</b> 2封止実験	. 31
2.6.6. フィルム表面エッチングによる <b>Fl-Rf₂</b> 封止実験	. 31
2.6.7. 製膜時 <b>Fl-Rf₂</b> 封止実験	. 31
第三章 結果と考察	. 33
3.1. はじめに	. 33
3.2. <b>PS</b> - <i>b</i> - <b>PFMA</b> の合成	. 34

3.3. フ	ィルム基板の検討	39
3.3.1.	ガラス基板	39
3.3.2.	Si 基板	39
3.3.3.	KBr 基板	39
3.4. ナ	ノポーラス構造を有するフィルムの表面	40
3.4.1.	XPS 測定	40
3.4.2.	接触角測定	41
3.4.3.	膜厚測定	42
3.5. ナ	ノポーラス構造を有するフィルムの内部構造	44
3.5.1.	Si 基板でのエッチング時間による空孔の形状比較	44
3.5.2.	Si 基板での scCO2 圧力条件による空孔の形状比較	47
3.5.3.	Si 基板での観察角度の比較	48
3.5.4.	KBr 基板でのエッチング時間による空孔の形状比較	49
3.5.5.	KBr 基板での scCO <sub>2</sub> 圧力条件による空孔の形状比較	51
3.5.6.	Si 基板での加熱、加圧の順序による空孔の形状比較	52
3.6. <b>Fl-</b>	<b>Rf</b> 2合成	54
3.7. 封	止実験	57
3.7.1.	Fluorene 封止実験	57
3.7.2.	アニール処理ポリマーフィルムへの <b>Fl-Rf</b> 2封止実験	58
3.7.3.	<b>Fl-Rf</b> 2溶液滴下による封止実験	58
3.7.4.	時間・濃度変化による <b>Fl-Rf</b> 2 封止実験	59
3.7.5.	超音波による <b>Fl-Rf₂</b> 封止実験	62
3.7.6.	フィルム表面エッチングによる <b>Fl-Rf₂</b> 封止実験	62
3.7.7.	製膜時 <b>Fl-Rf</b> 2封止実験	64
第四章 結	言	66
参考文献		67

# 第一章 緒言

1.1. ミクロ相分離と選択的なドメイン除去によるナノポーラス構造体の形成

ブロック共重合体のミクロ相分離挙動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<sup>1)</sup>。Polystyrene-*block*-Polyisoprene に代 表される、互いに非相溶な非晶性セグメントからなる AB 型ブロック共重合体に おいて両セグメントの体積分率に依存し、スフェア、シリンダー、ラメラとい った3種類の相分離構造形態が発現する(Fig.1.1)。



Fig. 1.1. Microphase-separated structure.

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間の僅かな領域に共連続構造(OBDG, Ordered Bicontinuous Double Gyroid, ジャイロイド構造)が存在することが明らかにされた<sup>2~5)</sup>。重要な点は、これらの構造体がナノスケールの周期的な形態を持っていることである。ここで、相分離形態を保ったままマイナードメインを選択的に

除去することができれば、ナノサイズの球やシリンダー型の空孔が周期的に存 在するナノポーラス構造が形成されることが考えられる。実際いくつかの研究 グループによって興味深い構造体の形成が報告されている<sup>6-10)</sup>。しかしながら、 これらの手法はマイナードメインの除去にオゾン分解(Fig.1.2)やアルカリ分解 (Fig.1.3)といった化学反応を用いていることから、相分離形態を保持したまま定 量的にドメインの除去を行うためには細心の注意を払う必要がある点に加え、 用いるポリマーの種類が限定される本質的な問題点を抱えている。



Fig. 1.2. Formation of nanoporous formulation using ozone decomposition.



Fig. 1.3. Formation of nanoporous formulation using base.

これに対し、杉山、横山らによって含フッ素ブロック共重合体を用いた超臨 界二酸化炭素(Supercritical carbon dioxide, scCO<sub>2</sub>)中でのナノポーラス構造の形成 が開発された<sup>11~15)</sup> (Fig.1.4)。まず Polystyrene-*block*-Poly(2-(perfluorooctyl)ethyl methacrylate) (**PS**-*b*-**PFMA**)を合成することにより、含フッ素ポリマーセグメント が PFMA、非フッ素ポリマーセグメントが PS となるようなミクロ相分離を形成 する。これを scCO<sub>2</sub> 中で PFMA の *T*<sub>g</sub>以上に加熱すると、scCO<sub>2</sub>が親和性の高い PFMA ドメインに溶解することで、PFMA ドメインの膨張が起こる。次いで、 系を *T*<sub>g</sub>以下に冷却して両ドメインを固定した後、圧力を低下させ CO<sub>2</sub>を除去す ると、球状の PFMA ドメインは膨張した状態で維持され、そのドメイン中に空 孔が残ることになる。このようにして作製された PFMA で取り囲まれた空孔は、 元のミクロ相分離構造で形成された球状ドメインの均一で周期的な分布を維持 していること、一方で scCO<sub>2</sub> 処理の際の圧力の高さに応じた均一のナノサイズ を有している。



Fig. 1.4. Formulation of nanosized closed cells.

このように含フッ素ブロック共重合体を用いた scCO<sub>2</sub> 中でのナノポーラス構造の形成は、分解物が全く生じないマイナードメインの物理的な膨潤のみに基

づいているため、定量性や均一性の点で有利な環境負荷の少ないクリーンな手 法である。なおかつ、化学的に安定な条件下でのプロセッシングであるため、 ポリマーの種類を選ばない点で優れている。本研究では、定量性・均一性をも つナノポーラス構造体が形成できるという利点に着目した。 1.2. ナノポーラス構造体をテンプレートとしたナノサイズ機能分子の創製

一方、ミクロ相分離によるナノポーラス構造体を利用した研究はすでに大き く展開され、それらをテンプレートとした新しいナノ物質の創製に発展してい る。2004年にHillmyerらはPolystyrene-block-Polylactide (PS-b-PLA)を合成するこ とにより PSマトリックス、PLAシリンダーとなるミクロ相分離構造を形成し、 PLA 主鎖のエステル基を加水分解により切断除去することで、ナノポーラステ ンプレートを形成した事を報告している(Fig.1.5)<sup>16)</sup>。また、PS セグメントを水 素添加反応することでPolycyclohexylethylene (PCHE)へと変化させたナノポーラ ステンプレートも形成させている。このようにして得られたナノポーラス構造 をテンプレートとして、シリンダー状の空孔内にPyrrole を入れてその重合を行 うと、Polypyrrole (PPY)が得られる。最後に PCHE ドメインを有機溶媒で溶解除 去することで、シリンダー径に対応した導電性 PPY ナノワイヤーが得られる。 同様に PS-b-PLA からなるシリンダー内部で Cd<sup>2+</sup>と Na<sub>2</sub>S を反応させることで、 無機半導体の CdS ナノ粒子の生成にも成功している。以上の研究は、ミクロ相 分離構造を反映したナノサイズのミクロドメインの単離に加え、それをテンプ レートとした新しいナノ物質創製の経路を招いた。



Fig.1.5. Pathway to nanostructured materials.

また、ナノポーラス構造内に処理を行うことで、特定の分子を内部に沈着さ せる研究も行われている(Fig.1.6)<sup>17)</sup>。静電相互作用や DNA ハイブリダイゼーシ ョン<sup>17)</sup>による表面ナノポーラス構造への金ナノ粒子の沈着は 2004 年に Baker らによって報告されている。Polystyrene-*block*-Poly(methyl methacrylate) (PS-*b*-PMMA)とシリコン基板の間の表面相互作用をコントロールすることによ り基板に対し垂直に PMMA シリンダーを形成させる。それを氷酢酸中で超音波 振動を与えることにより PMMA を分解除去し、ナノシリンダーテンプレートを 調製する。その後 Diethylenetriamine(DETA)によりナノシリンダーテンプレート 底面を正に帯電させると、負に帯電している DNA 修飾された金ナノ粒子が静電 相互作用により、ナノシリンダー中に保持される。また、ナノシリンダーテン プレート底面にオリゴヌクレオチドプローブを修飾し、相補的 DNA<sup>17)</sup>を加える ことで、DNA 金ナノ粒子が沈着する。これは DNA ハイブリダイゼーションの 効果による。この研究は特定の分子を認識するバイオセンサーなどに応用期待 されている。



**Fig. 1.6.** DNA-Au nanosphere deposition based on electrostatic interaction and specific DNA hybridization.

1.3. ナノポーラス構造体への機能性分子の封止

このようにナノポーラス構造体はテンプレートや沈着させる場としてなど 様々な用途が発案されている。そこで、本研究ではナノポーラス構造体を活か すことで新たなるナノ機能性材料を創製することを考えた。

例えば、機能性材料の代表例である有機発光ダイオードや液晶は集合体を形成することで機能団として働くのであり、その本質はナノスケールでの分子配向に他ならない。しかしながら、大部分は外的要因によって分子配向が乱されているため、本来の性能を十分発揮できていない。言い換えれば、ナノスケールで分子を効率よく配列させることができれば、効率よく性能を発揮することが容易に推定される。そこで、独自の新しいコンセプトとして、ナノポーラス構造体に機能性分子を取り込み、封止するための「場」としてとらえることを提案する(Fig.1.7)。前述の含フッ素ブロック共重合体から発現するナノポーラス構造は形状、サイズが3次元で均一に制御されており、機能性分子を内包・封止する「場」として相応しい。即ち機能性分子がナノサイズのスペースに取り込まれ、マトリックス相の薄い隔壁によって互いに独立し、それらが積層してモノリスが形成されているため、機能性分子の特徴を効率よく取り出すことが可能となるだろう。



Fig.1.7. Inclusion of functionalized molecule to nanoporous formulation.

また、ナノポーラス構造体へ封止する機能性分子として、青色発光材料への 応用が期待されるフルオレン誘導体を選択する<sup>18)</sup>。選択の理由として、まずナ ノポーラス構造に封止された時の機能発現のし易さを挙げる。フルオレンは芳 香環を持っているため、スタッキングによるフルオレン同士の相互作用により 分子配向制御ができ、結晶化することで機能の発現が予想される。また、ナノ ポーラス構造にフルオレンが封止され、機能が発現された際に紫外光照射によ り青色に発光することが期待されることも挙げられる。フルオレンはポリマー とすることでπ-πスタッキングが促進され、フルオレン平面間の間隔が減少す ると共にレッドシフトし、青色の発光を示す<sup>19)</sup>。一方、フルオレンのモノマー では青色発光に至っていない。しかし、ナノポーラス構造というナノレベルで 形状、サイズが 3 次元で均一に制御された場にフルオレンを封止することでフ ルオレンのモノマーが均一にスタッキングし、青色発光を期待することができ る。よって前述の含フッ素ブロック共重合体に scCO<sub>2</sub>を用いることで形成する ナノポーラス構造体へフルオレン誘導体を封止することを目的とした。

# 1.4. 本研究の目的

本研究においての新たな視点として、ナノポーラス構造体の利用法が挙げら れる。1.2.で前述のナノポーラス構造体をテンプレートとしてナノサイズの機能 性分子を創り出すためではなく、機能性分子を封じることでナノポーラス構造 体を含む全体で高機能性を有するフィルムになるというのが魅力である。そし て、多種多様なポリマーや機能性分子への適用が可能であること、そして機能 を最大限に発揮した新しい材料の創製への展開が大きな特色である。

本研究は以下の通り、大きく2つのパートに分かれて研究を行う。

- (A)含フッ素ブロック共重合体を用いた scCO<sub>2</sub> 中でのナノポーラス構造発現
   (1)アニオンリビング重合法による含フッ素ブロック共重合体の精密合成
   (2) scCO<sub>2</sub> 中でのナノポーラス構造の構築
- (B)ナノポーラス構造を利用した高機能性フィルムの開発
  - (1)含フッ素機能性分子の合成
  - (2)ナノポーラス中へ機能性分子を封止する手法の確立

まず(A)においてナノポーラス構造体を形成させる。(A)の(1)では、アニオン リビング重合法を用い、含フッ素ブロック共重合体 PS-*b*-PFMA の精密合成を行 う。ポリマーフィルムを作製時に PFMA ドメインが球、PS ドメインがマトリッ クスのミクロ相分離構造を形成させることを考え、ブロック共重合体の PS と PFMA の分子量はそれぞれ 20000 と 5000 に設定する。THF 中、-78°C、*sec*-BuLi を開始剤として Styrene、次いで 1,1-Diphenylethylene (DPE), LiCl, FMA を加える ことで、分子量と組成が厳密に制御された分子量分布の狭い AB 型ブロック共重 合体 (**PS-***b*-**PFMA**)を合成する(**Scheme 1.1**)。



(a) THF, *sec*-BuLi, -78°C, 10 min,
(b) DPE, LiCl,
(c) (1) FMA, -78°C, 10 min; (2) MeOH.

# Scheme 1.1. Synthesis of PS-b-PFMA.

(A)の(2)では、scCO<sub>2</sub>処理を行うことで、ナノポーラス構造体が形成する。このナノポーラス構造とフィルム表面の物性は膜厚測定、SEM (Scanning Electron Microscope)、XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)、接触角測定により確認を行う。

(B)では、機能性分子をナノポーラス中に拡散させる手法の確立を試みる。

(B)の(1)では、機能性分子の合成を行う。機能性分子として、前述の通り青色 発光材料への応用が期待されるフルオレン誘導体を用いる。また、1.2.で記述し たナノポーラス構造へ DNA 金ナノ粒子を沈着された研究などにより、ナノポー

が重要であることが挙げられる。本研究で 用いる PS-b-PFMA からなるナノポーラス 構造体は空孔内部がフッ素となっている ため、封止するフルオレン誘導体にフッ素 を導入した分子(**Fig.1.8**)を合成し、フッ素同 **Fig.1.8.** Fluorene derivative. 士の親和性による封止を目指す。

ラス構造と封止する物質の間の相互作用



(B)の(2)では、フルオレン誘導体を含む溶液中にフィルムを浸漬する方法を試 みる。ここでは、溶液濃度・浸漬時間の変更、超音波照射、含フッ素ポリマー フィルム表面のエッチングを行うことで最適な条件を求める。この方法が困難 な場合は、フルオレン誘導体を共存させて超臨界二酸化炭素条件下でのナノポ ーラス構造の構築と機能性分子の導入を試みる。

# 第二章 実験

### 2.1. 試薬及び溶媒の精製

特に記述のない試薬・溶媒は市販品をそのまま使用した。

## ・乾燥 THF

市販品を LiAlH<sub>4</sub>存在下で蒸留した後、窒素雰囲気下ナトリウムとナフタレン と共に真空コック付き丸玉フラスコに入れ、調製した。ナトリウムナフタレン 存在下から Trap-to-Trap 法により蒸留し、Styrene, 2-(perfluorooctyl)ethyl methacrylate (FMA), 1,1-diphenylethylene (DPE) 及び LiCl の希釈に用いた。

### • Heptane

市販品に濃硫酸を加え一晩撹拌した後、デカンテーションし、 $P_2O_5$ を加え終 夜撹拌した。デカンテーションにより  $P_2O_5$ を取り除き、*n*-BuLi 2-3 mmol と DPE 数滴を加え、窒素雰囲気下で還流、橙色を呈することを確認した後、蒸留した。 さらに高真空下、DPE 存在下から Trap-to-Trap 法により蒸留し、*sec*-BuLi の希 釈に用いた。

## • Di-*n*-butylmagnesium (Bu<sub>2</sub>Mg)

市販品(1.0 mol/L sol. Heptane, Aldrich)を高真空下、THFを用いて希釈した。

#### • sec-BuLi

市販品(1.0 mol/L sol. Hexane / Cyclohexane, Aldrich)を高真空下、Heptaneを用いて希釈した。濃度の決定は以下の通りである。*sec*-BuLiを開始剤とし、THF中、-78 °Cで Styrene のリビングアニオン重合を行った。GPC より求めたPolystyrene の絶対分子量  $M_n$ から物質量をもとに正確な濃度を求めた。

#### • Styrene

市販品を5 wt% NaOH aq.で3回、精製水で1回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。無水硫酸マグネシウムを濾別した後、CaH<sub>2</sub>存在下から Trap-to-Trap 法により蒸留した。次いで、高真空下でBu<sub>2</sub>Mg(5-7 mol%)存在下から S蒸留し、THFを用いて希釈した。

### • FMA

CaH<sub>2</sub>存在下から減圧蒸留 (50 °C / 0.7 kPa) を 2 回行い、THF で希釈した。

• DPE

窒素雰囲気下、DPE に対し約 3 mol%の *n*-BuLi を加え 1 h 撹拌した後、減圧蒸留 (120 ℃ / 0.7 kPa) し、THF で希釈した。

#### • LiCl

高真空下、80 ℃で2 days 加熱乾燥させた後、THF で希釈した。

### 2.2. 測定・機器

#### • NMR (Nuclear Magnetic Resonance)

JEOL LA400 (400 MHz, JEOL)を用いて測定した。記載のない限り、測定 は重クロロホルム中、25 ℃で行った。基準の化学シフトは CHCl<sub>3</sub> / CDCl<sub>3</sub> (<sup>1</sup>H: 7.24 ppm, <sup>13</sup>C: 77.0 ppm) とした。

• IR (Infrared Spectroscopy)

HORIBA FT-IR 720 を用い、KBr 基板上に液体試料をスピンキャスト法により製膜し、測定した。

# • GPC (Gel Permeation Chromatography)

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。分析カラムには TOSOH TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H を 2 本と TSKgel G2000H<sub>HR</sub> を直列配管で用い、測定温度は 30 °Cとした。標準 Polystyrene (TOSOH) を用いてキャリブレーションカーブを作成し、相対分子量 ( $M_{n GPC}$ ) と分子量分布 ( $M_{w}/M_{n}$ ) を求めた。

• XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)

PERKIN ELMER 5600 を用いた。X 線として AlKa 線、モノクロメーター、電 E 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 = 15 (2.6 nm), 20 (3.4 nm), 45 (7.1 nm), 90 (10 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。

• SEM (Scanning Electron Microscope)

HITACHI S-4500 を用いた。

・Ellipsometer (Polarization Modulated Spectroscopic Ellipsometer) JASCO の Ellipsometer M-150 を用いた。

・scCO<sub>2</sub>処理装置

Intelligent Pump: JASCO PU-2086 Plus を用いた。

Back Pressure Regulator: JASCO SCF-Bpq を用いた。

CIRCULATION TYPE HANDY COORER: THOMAS TRL108E を用いた。

LOW TEMP. CIRCULATION: AS ONE LTC-450 を用いた。

WATER BATH THEMO MAX: AS ONE TM-2 を用いた。

# 2.3. リビングアニオン重合による **PS-b-PFMA** 合成

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。

開始剤として s-BuLi / Heptane (0.05 M, 0.10 mmol)を用い、-78 ℃で Styrene / THF (1.1 M, 2.3 mmol)をよく撹拌しながら少量加え、約 23 量体を形成させた。 その後添加剤として LiCl / THF (0.19 M, 0.40 mmol)加え、残りの Styrene / THF (1.1 M, 16.9 mmol)を加え、10 min 撹拌した。合成したリビングポリスチリルリ チウムを DPE / THF (1.31 M, 0.26 mmol)と反応させた後、FMA / THF (0.18 M, 0.94 mmol)を加え 10 min 撹拌した。得られた重合溶液を大過剰の MeOH に注ぎ沈殿 操作によりポリマーを得た。生成ポリマーは MeOH を用いた再沈殿し、良溶媒 として Cyclohexane、貧溶媒として Hexane を用いた分別沈殿後、Benzene 溶液か ら凍結乾燥を行い精製した。第 3 章に詳細を記した。

# 2.4. ナノポーラス構造構築

#### 2.4.1. 製膜

#### **PS-b-PFMA** フィルムの作製

**PS-***b***-PFMA**の4wt%溶液(重量比 Toluene: 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol = 8:2)をろ過後、Si 基板、KBr 板またはガラス基板上にスピンキャスト法を用い、3000 rpm, 10 sec で製膜した。

#### Fl-Rf2を含む PS-b-PFMA フィルムの作製

**PS-***b***-PFMA**の4wt%溶液(重量比 Toluene: 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol = 8:2) に 0.10 mM となるよう **Fl-Rf**<sub>2</sub>を加え溶解させた。これをろ過後、KBr 板 上にスピンキャスト法を用い、3000 rpm, 10 sec で製膜した。

#### 2.4.2. scCO<sub>2</sub>処理

製膜した試料をオートクレーブに入れ、CO<sub>2</sub>を充填した。圧力を 10 MPa, 15 MPa または 20 MPa に設定し、60 °Cで 1 h 静置することで、PFMA ドメインを 膨潤させた。次いで、系全体を-10 °Cに冷却することで PS ドメインを凍結さ せた状態を保ちながら、0.5 MPa / min で減圧し、CO<sub>2</sub>を脱気した。ナノポーラ ス構造は SEM により確認した。

#### 2.4.3. アニール処理

製膜したサンプルを真空下、60 ℃で1h加熱した。

## 2.5. Fl-Rf<sub>2</sub>の合成

2.5.1. 1-Bromo-4-(1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecoxy)butane の合成

500 mL ナス型フラスコに 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-heptadecafluoro-1-decanol 9.24 g (20.0 mmol)を秤とり 50 wt% NaOH *aq.*を 80 mL 加え溶解させた。これに Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub> 1.36 g (4.00 mmol), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 80 mL, 1,4-Dibromobutane 11.0 g (51.0 mmol) を加え、40<sup>o</sup>C で 48 時間加熱還流撹拌した。系は白い懸濁液になった後泡立ち、反応完結前に は透明な溶液となった。希塩酸で反応を止め、中性条件下 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> で 3 回抽出後、 精製水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過、溶媒を減圧留去した。 Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub> を取り除くため再び Hexane で 3 回抽出を行い、硫酸マグネシウムを 用いた乾燥、ろ過、減圧濃縮を行い、1,4-Dibromobutan をおおよそ取り除くため ポンプアップを行った。その後カラムクロマトグラフィーで精製した。カラム クロマトグラフィーの展開溶媒はまず Hexane で 1,4-Dibromobutan を除去した後 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶媒に置換した。(TLC / sol. Hexane,  $R_f$  value : 0.65, sol. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $R_f$  value : 0.95)

無色液状物質である 1-Bromo-4-(1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecoxy)butane を 収量 7.53 g、収率 63% で得た。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub> : ppm) :  $\delta$  3.69 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, b), 3.46 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H, c), 3.42 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, f), 2.45-2.29 (m, 2H, a), 1.96-1.87 (m, 2H, e), 1.75-1.67 (m, 2H, d).

21



Fig.2.5.1.a. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of 1-Bromo-4-(1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro

-decoxy)butane.



Fig.2.5.1.b. IR chart of 1-Bromo-4-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-heptadecafluoro -decoxy)butane.

#### 2.5.2. Fl-Rf<sub>2</sub>の合成



M. W. : 1202.64

20 mL 二 ロフラスコに Fluorene 0.166 g (1.00 mmol), 50 wt% NaOH aq. 2.25mL, Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub> 0.0396 g (0.100 mmol), Toluene 2.25 mL, 1-bromo-4-(1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodecoxy)butane 2.64 g (4.40 mmol) を加え、50℃で 13 時間 30 分加熱還流 撹拌した。希塩酸で反応を止め、中性条件下、酢酸エチルで3回抽出後、精製 水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過、溶媒を減圧留去し、ポンプア ップを行った。その後カラムクロマトグラフィーで精製した。カラムクロマト グラフィーの展開溶媒はまず Hexane で Fluorene を除去した後 Hexane : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>= 2:1 溶媒に置換した。再度 Hexane: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>=1:1 溶媒でカラムクロマトグラフ ィーによる精製を行った。(TLC / sol. Hexane :  $CH_2Cl_2 = 2:1$ ,  $R_f$  value : 0.45, sol. Hexane :  $CH_2Cl_2 = 1 : 1, R_f$  value : 0.49)

無色液状物質である を収量 0.192 g、収率 16%で得た。

**Fl-Rf**<sub>2</sub>: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub> : ppm) : δ 7.69-7.64 (m, 2H, g), 7.34-7.25 (m, 6H, g), 3.52 (d, J = 7.0 Hz, 4H, b), 3.17 (d, J = 6.8 Hz, 4H, c), 2.32-2.17 (m, 4H, a), 2.01-1.93 (m, 4H, f), 1.36-1.26 (quint, J = 7.3 Hz, 4H, d), 0.70-0.60 (m, 4H, e).<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub> : ppm) : δ 150.1, 141.1, 127.1, 126.9, 122.8, 119.7, 70.9, 62.3, 54.9, 40.0, 31.4, 29.7, 20.3.

<sup>1</sup>H-NMR : **Fig.2.5.2.a, b, c.** <sup>13</sup>C-NMR : **Fig.2.5.2.d, e.** IR : **Fig.2.5.2.f.** 



**Fig.2.5.2.b.** 2D-NMR ( $^{1}$ H- $^{1}$ H COSY) spectrum of **Fl-Rf**<sub>2</sub>.



**Fig.2.5.2.d.** <sup>13</sup>C-NMR (bcmK+) spectrum of **Fl-Rf**<sub>2</sub>.



Fig.2.5.2.f. IR chart of Fl-Rf<sub>2</sub>.

**Rf-Rf**: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub> : ppm) :  $\delta$  3.67 (t, *J* = 7.0 Hz, 4H, b), 3.47-3.42 (m, 4H, c), 2.43-2.27 (m, 4H, a), 1.65-1.58 (m, 4H, d).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub> : ppm) : δ71.0, 62.5, 31.6, 26.2.

EIMS m/z 982 (4).

<sup>1</sup>H-NMR : **Fig.2.5.2.g, h.** <sup>13</sup>C-NMR : **Fig.2.5.2.i, j.** MS : **Fig.2.5.2.k, l.** 



**Fig.2.5.2.g.** <sup>1</sup>H-NMR spectrum of **Rf-Rf**.



**Fig.2.5.2.h.** 2D-NMR ( $^{1}$ H- $^{1}$ H COSY) spectrum of **Rf-Rf**.



**Fig.2.5.2.i.**  $^{13}$ C-NMR (bcmK+) spectrum of **Rf-Rf**.







#### 2.6. 封止実験

KBr 板に製膜し、アニール処理(60 °C, 1 h),及び 15 MPa または 20 MPa で scCO<sub>2</sub> 処理を行った **PS-b-PFMA** ポリマーフィルム(KBr 板)を、**Fl-Rf**<sub>2</sub> または Fluorene の Hexane 溶液に所定時間浸漬させ、取り出した後 Hexane で洗浄し、一 晩風乾した。浸漬前後で IR 測定を行い、差スペクトルを出すことにより、**Fl-Rf**<sub>2</sub> または Fluorene の封止量を確認した。

#### 2.6.1. Fluorene 封止実験

アニール処理、及び 15 MPa または 20 MPa で scCO<sub>2</sub>処理を行った PS-*b*-PFMA ポリマーフィルム(KBr 板)を Fluorene の Hexane 溶液 (9.6 mM)に 3 h 浸漬させ、 取り出した後 Hexane で洗浄し、一晩風乾した。IR 測定により、Fluorene の封止 量を確認した。

#### 2.6.2. アニール処理ポリマーフィルムへの Fl-Rf2 封止実験

アニール処理を行った **PS**-*b*-**PFMA** ポリマーフィルム(KBr 板)を **FI-Rf**<sub>2</sub> の Hexane 溶液 (9.6 mM)に 3 h 浸漬させ、取り出した後 Hexane で洗浄し、一晩風 乾した。IR 測定により、**FI-Rf**<sub>2</sub>の封止量を確認した。

#### 2.6.3. Fl-Rf<sub>2</sub>溶液滴下による封止実験

15 MPa または 20 MPa で scCO<sub>2</sub>処理を行った **PS**-*b*-**PFMA** ポリマーフィルム (KBr 板)へ **Fl-Rf**<sub>2</sub>の Hexane 溶液 (9.6 mM)を滴下し、一晩風乾した。その後ポリ マー表面を Hexane で洗浄し、一晩風乾した。IR 測定により、**Fl-Rf**<sub>2</sub>の封止量を 確認した。 2.6.4. 時間・濃度変化による Fl-Rf<sub>2</sub> 封止実験

15 MPa または 20 MPa で scCO<sub>2</sub>処理を行った **PS**-*b*-**PFMA** ポリマーフィルム (KBr 板)を **Fl-Rf**<sub>2</sub>の Hexane 溶液 (9.6 mM)に 3, 24, 48 h 浸漬させた。また、溶液 濃度を 9.6, 19.3, 28.9 mM とし、**Fl-Rf**<sub>2</sub>の Hexane 溶液に 24 h 浸漬させた。それぞ れを取り出した後 Hexane で洗浄し、一晩風乾した。IR 測定により、**Fl-Rf**<sub>2</sub>の封 止量を確認した。

2.6.5. 超音波による Fl-Rf<sub>2</sub> 封止実験

15 MPa または 20 MPa で scCO<sub>2</sub>処理を行った **PS**-*b*-**PFMA** ポリマーフィルム (KBr 板)を **Fl-Rf**<sub>2</sub>の Hexane 溶液 (9.6 mM)に浸漬し、超音波照射(5 min)、静置(25 min)を 6 サイクル計 3 h 行った。 取り出した後 Hexane で洗浄し、一晩風乾した。 IR 測定により、**Fl-Rf**<sub>2</sub>の封止量を確認した。

2.6.6. フィルム表面エッチングによる Fl-Rf<sub>2</sub> 封止実験

Ar イオンにより 15 MPa または 20 MPa で scCO<sub>2</sub>処理を行った PS-*b*-PFMA ポ リマーフィルム(KBr 板)表面をエッチングし、ナノポーラス構造を露出させた状 態で封止実験を行った。Fl-Rf<sub>2</sub>の Hexane 溶液 (9.6 mM)に 3, 24, 48 h 浸漬した。 取り出した後 Hexane で洗浄し、一晩風乾した。IR 測定により、Fl-Rf<sub>2</sub>の封止量 を確認した。

2.6.7. 製膜時 Fl-Rf<sub>2</sub> 封止実験

ポリマーの製膜を行う際に **PS-***b***-PFMA** ポリマー溶液に **Fl-Rf**<sub>2</sub>を混合させ、製 膜したポリマーフィルムに 15 MPa または 20 MPa で scCO<sub>2</sub>処理を行うことでナ ノポーラス構造形成と同時に **Fl-Rf**<sub>2</sub> の封止をする方法を行った。製膜法の詳細 は 2.4.1 に記述した。15 MPa または 20 MPa で scCO<sub>2</sub> 処理を行った **Fl-Rf**<sub>2</sub> が含ま れた **PS-***b***-PFMA** ポリマーフィルム(KBr 板)を Hexane で洗浄し、一晩風乾した。 IR 測定により、**Fl-Rf**<sub>2</sub>の封止量を確認した。

# 第三章 結果と考察

# 3.1. はじめに

本研究ではナノポーラス構造体への機能性分子封止を目的とする。アニオン リビング重合法を用い PS-b-PFMA を合成した。その際に試薬添加順序を検討し た。ポリマー溶液を Si 基板、あるいは KBr 板上にスピンキャスト法を用いて製 膜し、scCO<sub>2</sub>処理を行うことでナノポーラス構造を形成した。XPS 測定、接触角 測定、膜厚測定によりポリマー表面の PFMA 濃縮の確認、SEM 観察により scCO<sub>2</sub> 条件の最適化、基板の影響について検討した。

フルオレン誘導体 (Fl-Rf<sub>2</sub>)をナノポーラス構造フィルムへ維持させる封止実 験を試みた。IR 測定を行い、その差スペクトルを出すことにより Fl-Rf<sub>2</sub>の封止 量を確認することで、封止の評価方法を確立した。

# 3.2. **PS-b-PFMA**の合成

開始剤として sec-BuLi / Heptane (0.05 M, 0.10 mmol)を用い、-78 ℃で Styrene / THF (1.1 M, 2.3 mmol)をよく撹拌しながら加えオリゴメリゼーションを行うこ とで、Styrene のリビングポリマーを調製した。系の色は Styrene を加えるとすぐ に橙色を呈したことから、速やかに開始反応が進行したことを確かめた。その 後メタクリル酸エステル類のリビング重合において、成長末端を安定化させる ことが知られている LiCl / THF (0.19 M, 0.40 mmol)を添加した後、規定量の Styrene / THF (1.1 M, 16.9 mmol)を加え 10 min 撹拌し、重合反応を行った。LiCl は精製の際、不純物を取り除きにくく、重合系に加える際にリビングポリマー の失活が起こると副生する PS と目的のブロックコポリマーである PS-b-PFMA との分別が困難になる。そこで本実験では PS のリビングオリゴマーに LiCl を 加えることで、万が一失活が起きた場合でも副生成物を容易に取り除けるよう に手順を工夫した。よって Styrene を二回に分けて系内に加えることとした。一 回目の Styrene の量は数量体分で十分である。

生成したリビングポリスチリルリチウムに DPE / THF (1.31 M, 0.26 mmol)を加 えて成長末端カルバニオンの反応性を低下させた後、FMA / THF (0.18 M, 0.94 mmol)を加え 10 min 撹拌し、ブロック共重合を行った。DPE を滴下後、反応系 は濃赤色を呈し、さらに FMA を加えると直ちに消色し、反応が速やかに進行し たことを示した。少量の MeOH で反応を停止した後、この重合溶液 (27.4 mL) を大過剰の MeOH (250 mL)に注ぎ、ポリマーを沈殿させた。次いでポリマーを 少量の THF に溶解させ、MeOH への再沈殿操作、ろ過を行うことにより白色固 体のポリマー2.50 g (100%)を得た。

34

r.t. -78°C	sec-BuLi / Heptane (0.05 M) 2.0 mL (0	0.10 mmol)
Stirred 10 min	Styrene / THF (1.10 M) c.a. 2 mL	(2.2 mmol)
Stiried To min	LiC1 / THF (0.192 M) 2.40 mL (0	).40 mmol)
	Styrene / THF (1.10 M) c.a. 15.5 mL (1	7.0 mmol)
	DPE / THF (0.10 M) 0.20 mL (0	.26 mmol)
Stirred 10 min	<b>FMA</b> 0.31 mL (0	).94 mmol)
	THF 5 mL	

Quenched by MeOH

Fig. 3.2.1. Flowchart of polymerization.

GPC 測定 (サンプル濃度 10 mg / 2 mL)において 3 つのピークが観察された (Fig.3.2.2.(a))。目的物に対応する主ピーク ( $M_n = 21000, M_w / M_n = 1.24$ )、LiCl を加えた際に失活したオリゴマーに相当する分子量領域 ( $M_n = 2000$ )のブロード なピーク、主ピークの高分子量側のピーク ( $M_n = 251000, M_w / M_n = 1.02$ )である。 主ピークの高分子量側のピークは PFMA セグメントの溶解性が低く会合体が形 成されたためであり、サンプル濃度 (4mg / 2mL)を低くし、超音波照射を 10 min 行い、再度 GPC 測定を行ったところ、このピーク ( $M_n = 329000, M_w / M_n = 1.02$ ) 面積が減少したことからこのピークは会合体であると考えられる(Fig.3.2.2.(b))。

 $M_n = 2000$ の PS オリゴマーを除くため、分別沈殿による精製を行った。 PS-b-PFMA の Cyclohexane 飽和溶液に室温で Hexane を徐々に加えていった。濁 りがみえたら Hexane の滴下をやめ、氷浴中に 1 h 静置すると白色固体が析出し た。ビーカーに残ったポリマーのろ過後、Benzene 溶液からの凍結乾燥を行い、 白色固体であるポリマー1.45 g (75%)を得た。

分別沈殿による精製後、サンプル濃度を3mg/2mLとし、超音波照射を10min 行い、再度 GPC 測定を行った (Fig.3.2.3)。PS-b-PFMA のピーク (*M*n = 33700、 *M*w/*M*n = 1.24)、と会合体のピーク (*M*n = 325000、*M*w/*M*n = 1.03)が観察され、 低分子量成分のピークが消失していたことより精製に成功した。



Fig.3.2.2. GPC curves of PS-*b*-PFMA before purification.

Concentration of sample was (a) 10 mg / 2 mL (b) 4mg / 2mL.



**Elution** Time

Fig.3.2.3. GPC curves of PS-*b*-PFMA after purification.

<sup>1</sup>H-NMR 測定を行った。測定時、ポリマー鎖の分子運動性を上げるため、昇温 (45℃) した。<sup>1</sup>H-NMR スペクトルを **Fig.3.2.4** に示す。また、<sup>1</sup>H-NMR スペクト ルより算出した分子量、**PS・PFMA** の各分子量及び重合度、**PFMA・**フッ素 (**F**) の各質量パーセント濃度、それぞれの計算値を **Table 3.2.1** に示す。

**PS-b-PFMA**の分子量は 23200 (**PS**: 17800, **PFMA**: 5440)であった。**PFMA**は 23 wt%、Fは14wt%であった。計算値と比較的近い値であることから、定量的 にリビングアニオン重合が進行した。



Fig.3.2.4. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of PS-*b*-PFMA.

Run	PS		PFMA PS-b-J		PFMA	PFMA	F	
	DP <sup>b)</sup>	$M_{\rm n}$	DP	$M_{\rm n}$	$M_{\rm n}$	$M_{\rm w}/M_{\rm n}$	wt%	wt%
TM-1	171	17,800	10.5	5,440	23,200	1.24	23	14
	(192) <sup>c)</sup>	(20,000)	(9.4)	(5,000)	(25,000)		(25)	(15)

Table 3.2.1. Synthesis of PS-b-PFMA<sup>a)</sup>

a) Yield of polymer was quantitative. b) DP = Degree of Polymerization. c) () = calc.

**PS-***b***-PFMA**の溶解性は **Table 3.2.2** に示す。**PS**と比べ、**PS**-*b***-PFMA**の溶解性 はわずかに良い。Diethyl ether 及び Acetone に対し、**PS**は不溶だが、**PS**-*b***-PFMA** は溶解する。**PS**-*b***-PFMA**, **PS**共に Hexane, アルコール類には不溶である。

	PS-b-PFMA	PS	_
Hexane	Ι	Ι	•
Benzene	S	S	
Toluene	S	S	
Dichloro methane	S	S	
Chloroform	S	S	
Diethyl ether	S	Ι	
THF	S	S	
Ethyl acetate	S	S	
Acetone	S	Ι	
DMF	S	-	
DMSO	Ι	_	
EtOH	Ι	Ι	
MeOH	Ι	Ι	
Water	Ι	Ι	

Table 3.2.2. Solubilities of PS-b-PFMA

# 3.3. フィルム基板の検討

本研究ではナノポーラス構造を有するフィルムへのフルオレン誘導体の封止 実験において、導入率の決定に FT-IR 測定を用いる。まず始めに、FT-IR 測定に 影響のない基板の検討を行った。また、scCO<sub>2</sub>処理の際にフィルムを封入するオ ートクレーブが直径 1 cm のため、各基板を一辺 1 cm にカットした。

3.3.1. ガラス基板

**PS-***b***-PFMA** の 4wt%溶液 (重量比 Toluene : 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol = 8 : 2)を 3000 rpm, 10 sec で 10 mm×12 mm にカットしたガラス基板にスピンキャスト法を用い、製膜した。その後 15 MPa, 60°C, 1 h で scCO<sub>2</sub>処理を行い、FT-IR 測定を行った。しかし、予想通りガラス基板に IR 透過性がないため測定できなかった。

3.3.2. Si 基板

10 mm×12 mm にカットした Si 基板に上記と同様に製膜し、scCO<sub>2</sub>処理を行い、 FT-IR 測定を行った。その結果、Si 基板に透過性がないため、測定できなかった。

XPS 測定、接触角測定、膜厚測定及び SEM 観察では測定可能である。

3.3.3. KBr 基板

200 mg の KBr を用いて作成した KBr 基板へ上記と同様に製膜し、scCO<sub>2</sub>処理 を行い、FT-IR 測定を行った。その結果、PS-*b*-PFMA のピークを確認すること ができた。よって封止実験では KBr 基板を採用する。

# 3.4. ナノポーラス構造を有するフィルムの表面

本節では、As-cast,及び scCO<sub>2</sub>処理を行った **PS-***b***-PFMA** ポリマーフィルムを 用い、XPS 測定、接触角測定、膜厚測定、SEM 観察を行い、scCO<sub>2</sub>圧力条件、 基板、表面構造の同定、性質について検討する。

## 3.4.1. XPS 測定

As-cast, 及び 15 MPa または 20 MPa で scCO<sub>2</sub>処理を行った PS-*b*-PFMA ポリマ ーフィルム (Si 基板)の XPS 測定の結果を Table 3.4.1 に示す。scCO<sub>2</sub>処理を行う ことで、フィルム表面 10 nm (TOA = 90°)におけるフッ素原子の存在比 (F Atomic%)は As-cast フィルムの 17.2%から、46.7% (15 MPa), 47.4% (20 MPa)まで 著しく増加し、scCO<sub>2</sub> と親和性の高い PFMA セグメントが表面に濃縮すること が示された。

フィルム表面 7.1, 3.4, 2.6 nm (TOA = 45°, 20°, 15°)の厚さ方向解析を行ったと ころ、10 nm の場合とほぼ同じ値を示したことから、PFMA 層が約 10 nm 程度 の厚みをもち、フィルム表面を均一に覆っていることがわかった。

Condition	TOA <sup>a)</sup>		Atomic%	
Condition	deg	С	0	F
	15	79.6	2.1	18.3
As cast	20	81.0	1.5	17.6
AS-Cast	45	81.0	1.8	17.2
	90	81.3	1.5	17.2
	15	49.6	3.9	46.6
15 MDa	20	49.0	3.6	47.3
15 WII a	45	48.7	3.5	47.8
	90	49.2	4.0	46.7
	15	50.0	3.3	46.7
20 MPa	20	48.4	3.3	48.3
20 IVII a	45	48.1	4.0	47.9
	90	48.8	3.8	47.4
-	Bulk	89.0	0.6	10.4

Table 3.4.1. XPS atomic surface composition of PS-b-PFMA film

a) TOA = Take-off angle.

#### 3.4.2. 接触角測定

液滴の滴下量を 2.6 μL とし、水、*n*-Dodecane を用い、As-cast フィルム、及び 15 MPa, また 20 MPa で scCO<sub>2</sub>処理を行った PS-*b*-PFMA ポリマーフィルム(Si 基 板, KBr 板)の接触角測定を行った。結果を Table 3.4.2 に示した。

Si 基板上のポリマーフィルムの水、*n*-Dodecane 共に接触角の値は As-cast フィ ルムが最も低い値 (101.2°, 41.3°)を示し、scCO<sub>2</sub>処理を行ったフィルムはいずれ も非常に大きい値となった。このことから撥水・撥油表面が形成されたことが わかる。特に、20 MPa で scCO<sub>2</sub>処理を行ったフィルムが最も大きい値 (122.1°, 73.0°)となった。以前の研究結果<sup>20)</sup>を踏まえ、この条件で scCO<sub>2</sub>処理を行った場 合、**Rf** 鎖の密なパッキングが誘導されたためであると考えている。 KBr 板上のポリマーフィルムの水の接触角は液滴が滴下直後に潰れてしまっ た。その理由として KBr 基板はフィルム製膜後における表面の均一性が保たれ ていないことが予想される。さらに KBr は水に可溶であるため、水の接触角が 正確に測定できなかったと考えられる。*n*-Dodecane の接触角は Si 基板と KBr 板 の間に明確な値の差は見られなかった。この場合も、As-cast が最も低い値とな り、高圧力で scCO<sub>2</sub>処理を行うほど大きな値となった。これは前述の XPS 測定 の結果を支持している。

よって **PS-b-PFMA** フィルムは scCO<sub>2</sub>処理によって **PFMA** セグメントが表面 に濃縮し、撥水・撥油性を示すことが明らかとなった。

Substrate	Condition	Water (°)	Dodecane (°)
	As-cast	101.2	41.3
Si	15 MPa	120.9	71.7
	20 MPa	122.1	73.0
	As-cast	-	38.4
KBr	15 MPa	-	67.5
	20 MPa	-	73.4

Table 3.4.2. Contact angle of PS-b-PFMA film

#### 3.4.3. 膜厚測定

Ellipsometer により As-cast, 及び 15 MPa または 20 MPa で scCO<sub>2</sub>処理を行った PS-b-PFMA ポリマーフィルム (Si 基板)の膜厚測定結果を Table 3.4.3 に示す。

Table 3.4.3. Film thickness of PS-b-PFMA film

Condision	/ nm
As cast	213.70
15 MPa	221.27
20 MPa	233.61

As-cast が最も膜厚が薄くなり、高い圧力で scCO<sub>2</sub>処理を行うほど膜厚が厚く なっていることがわかる。これは後述の SEM 観察からも支持されている通り、 高い圧力で scCO<sub>2</sub>処理を行った方が PFMA ドメインがより膨潤し、空孔の大き さが大きくなり、膜厚が増加した。

## 3.5. ナノポーラス構造を有するフィルムの内部構造

ポリマーフィルムの表面に濃縮している PFMA ドメインを除くために、scCO<sub>2</sub> 処理後の Si 基板及び KBr 板上のポリマーフィルム表面を XPS の Ar イオンエッ チングを利用してエッチングした。その後 SEM によるナノポーラス構造の観察 を行った。エッチング条件は次の通りである。イオン加速電圧:2kV、Ar 圧力: 10 mPa、エッチング速度: 0.8 nm/min (SiO<sub>2</sub> 換算)

3.5.1. Si 基板でのエッチング時間による空孔の形状比較

20 MPa で scCO<sub>2</sub>処理を行ったポリマーフィルムをそれぞれ 10、20、30 min エ ッチングを行い、各サンプルの内部構造を比較検討した。結果を **Fig.3.5.1.a** に示 す。また、比較対象として、Reaction Ion Etcher (RIE)でポリマーフィルムをエッ チング (エッチング速度: ~1 nm / s)し、SEM による観察を行った画像を **Fig.3.5.1.b** に示す<sup>11)</sup>。

エッチング時間を 20 min (16 nm)とした場合、最も明確にナノポーラス構造を 確認することができた。10 min (8 nm)エッチングしたサンプルは 20 から最大 50 nm 程の空孔が疎らに見られた。また、薄く空孔のようなものが見えるため、さ らにエッチングを行うとナノポーラス構造が明瞭に観察されると考えている。 20 min エッチングしたサンプルは空孔数が最も多く、15 から 30 nm 程の空孔が 多く見られた。30 min (24 nm)エッチングしたサンプルは 20 min に比べ空孔数が 減少し、空孔のサイズも 15 から 50 nm と疎らであった。

RIE でエッチングを行った SEM 画像は 15 s (15 nm)エッチングしたサンプルが 最も明確にナノポーラス構造を確認することができる。エッチングを行った厚 さを換算すると、Ar イオンエッチングまたは RIE 共に約 16 nm ポリマーフィル ムをエッチングすることでナノポーラス構造を明確に確認することができると 示された。また、RIE で 13 s (13 nm)エッチングしたサンプルは空孔が疎らに見 えており、Ar イオンエッチングで 10 min (8 nm)エッチングしたサンプルと類似 な結果となった。また、RIE で 20 s (20 nm)エッチングしたサンプルは空孔直径 が最も大きいものとなった。



**Fig.3.5.1.a.** SEM images of **PS**-*b*-**PFMA** film on Si substrate processed with  $scCO_2$  at 20 MPa. and subsequently etched with an XPS for (a) 10, (b) 20, and (c) 30 s.



**Figure.3.5.1.b.** Topographic images of **PS**-*b*-**PFMA** thin films processed with  $scCO_2$  at 15 MPa and subsequently etched with an RIE for (a) 0, (b) 10, (c) 13, (d) 15, (e) 20, and (f) 40 s. The bars indicate 200 nm.

3.5.2. Si 基板での scCO<sub>2</sub> 圧力条件による空孔の形状比較

均一かつ高い空孔密度を有するナノポーラス構造形成のため、scCO<sub>2</sub>処理時の 圧力を 15 または 20MPa で行った。ポリマーフィルムをそれぞれ 20 min (16 nm) エッチングし、各サンプルの内部構造を SEM により比較検討した。結果を Fig.3.5.2.a に示す。また、比較対象として、8, 10, 15, 20 MPa で scCO<sub>2</sub>処理を行 ったポリマーフィルムを RIE でエッチングし、SEM による観察を行った画像を Fig.3.5.2.b に示す<sup>11)</sup>。

scCO<sub>2</sub>処理の圧力を 15 MPa で行った場合、空孔の形状は球体に近く、サイズ は均一であった。一方 20 MPa の場合、PFMA ドメインの膨張に対し、PS ドメ インの体積分率が不足していたため形状維持できずに空孔が不均一な形状にな った。

RIE でエッチングしたポリマーサンプルは圧力を上昇させるほど、空孔のサ イズが増加し、その為空孔の数密度が低下する結果となった。一方、サイズの 分布は圧力上昇と共に広くなり、前述の scCO<sub>2</sub>処理の圧力を 20 MPa で行った際 と同様の結果となった。

(a)



**Fig.3.5.2.a.** SEM images of nanoporous structures in **PS**-*b*-**PFMA** thin films after the scCO<sub>2</sub> process at saturation pressure of (a) 15, and (b) 20 MPa.



**Fig.3.5.2.b.** SEM images of nanoporous structures in **PS**-*b*-**PFMA** thin films after the  $scCO_2$  process at saturation pressure of 8 (a), 10 (b), 15 (c), and 20 MPa (d). The bars indicate 200 nm.

# 3.5.3. Si 基板での観察角度の比較

20MPa で scCO<sub>2</sub>処理を行い、ポリマーフィルムを 20 min (16 nm)エッチングし、 SEM 観察の角度を 0°, 15°, 30°, 45°として、各サンプルの内部構造を比較検討し た。結果を Fig.3.5.3 に示す。

観察角度を45°とした場合、最も空孔に陰影がついたため明確に確認することができた。



**Fig.3.5.3.** SEM images of nanoporous structures in **PS**-*b*-**PFMA** thin films after the scCO<sub>2</sub> process at 20 MPa.Angle of observation was (a)  $0^{\circ}$ , (b)  $15^{\circ}$ , (c)  $30^{\circ}$ , (d)  $45^{\circ}$ .

3.5.4. KBr 基板でのエッチング時間による空孔の形状比較

15 MPa で scCO<sub>2</sub>処理を行ったポリマーフィルムをそれぞれ 0, 1, 5, 10, 20, 30 min エッチングを行い、各サンプルの内部構造を比較検討した。結果を Fig.3.5.4 に示す。

Si 基板において、ナノポーラス構造を確認できる最適エッチング時間は20 min (16 nm)であったが、KBr 板においては 10 min (8 nm)であった。0 min は PFMA 層で覆われているため、空孔は見られない。1 min 及び 5 min においては線状の 空孔が見られた。Si 基板では見られなかった挙動であり、KBr 基板の表面が均 ーに保たれていないためと考えられる。10 min では球状の空孔が多数見られた。 また、空孔密度は Si 基板に比べ、低下した。さらに 20, 30 min とエッチングを 行うと空孔は線状になっていった。



**Fig.3.5.4.** SEM images of **PS**-*b*-**PFMA** film on KBr substrate processed with scCO2 at 20 MPa. and subsequently etched with an XPS for (a) 0, (b) 1, (c) 5, (d) 10, (e) 20, and (f) 30 s.

3.5.5. KBr 基板での scCO<sub>2</sub> 圧力条件による空孔の形状比較

均一かつ高い空孔密度を有するナノポーラス構造を形成のため、scCO<sub>2</sub>処理時 の圧力を 10, 15, 20MPa と変化させて行った。ポリマーフィルムをそれぞれ 10 min (8 nm)条件でエッチングし、内部構造を SEM により比較検討した。結果を Fig.3.5.5 に示す。

Si 基板の場合、15 MPa で scCO<sub>2</sub>処理を行うことでナノポーラス構造体が構築 される最適条件であった。一方 KBr 基板の場合、20 MPa が最適であった。10 MPa では空孔が線状であり、15 MPa では球状の空孔が見られたが、線状の空孔も疎 らであった。20 MPa では15 MPa よりさらに空孔密度が増加し、球状の空孔が 増加した。KBr 基板は表面に起伏があるため、ミクロ相分離構築の際に影響を 受け、空孔のサイズや形状が不均一となってしまったと推定している。





scCO<sub>2</sub> process at saturation pressure of (a) 10, (b) 15, and (c) 20 MPa.

3.5.6. Si 基板での加熱、加圧の順序による空孔の形状比較

均一かつ高い空孔密度を有するナノポーラス構造を形成するため、scCO<sub>2</sub>処理 時における加圧と、加熱の順序について検討した。まず 60 ℃に加熱した後、圧 力を 15, 20MPa に設定したポリマーフィルムを用意した。それぞれ 10 min (8 nm), 20 min (16 nm), 30 min (24 nm)の条件でエッチングし、内部構造を SEM により比 較検討した。結果を Fig.3.5.6 に示す。

15,20 MPa 共に 10 min エッチングを行ったポリマーフィルムは 10 nm 程の空 孔が見られた。しかし空孔のサイズ、形に均一性は見られなかった。20 min エ ッチングしたポリマーフィルムの空孔サイズは約 50 nm から 150 nm と著しくば らつきが見られた。形状は球状は見られなかった。30 min エッチングしたポリ マーフィルムはナノポーラス構造を有していなかった。



**Fig.3.5.6.** SEM images of **PS**-*b*-**PFMA** film on KBr substrate processed with  $scCO_2$  at 15 MPa. and subsequently etched with an XPS for (a) 10, (b) 20, (c) 30 s at 15 MPa and subsequently etched for (d) 10, (e) 20, (f) 30 s at 20 MPa.

# 3.6. Fl-Rf<sub>2</sub>合成

**Fl-Rf**<sub>2</sub>の合成経路を以下に示す。また、Entry 1, 2, 3の試薬量、反応条件、 <sup>1</sup>H-NMRより算出した生成物の物質量を以下に示す。

### Scheme 3.6. Synthesis of Fl-Rf<sub>2</sub>



Molecular Weight: 166.22

Molecular Weight: 1202.64

_						
•	Entry	Fluorene	Br-Rf	Bu <sub>4</sub> NHSO <sub>4</sub>	NaOH <i>aq</i> .(50 wt%)	Toluene
		mmol	mmol	mmol	mL	mL
	1	1.00	2.20	0.10	2.25	2.25
	2	1.00	2.20	0.10	2.25	2.25
	3	1.00	4.40	0.10	2.25	2.25

 Table 3.6.a.
 Amount of reagents

Entry Atmosphere		re Temperature / Time		
1	Open air	60 °C / 21 h		
2	Nitrogen	40 $^\circ\!\mathrm{C}$ / 6 h, 50 $^\circ\!\mathrm{C}$ / 2.5 h		
3	Nitrogen	50 °C / 13 h 30 min		

目的物 **Fl-Rf**<sub>2</sub>は entry 2 で 0.36 mmol (36%)、 entry 3 で 0.16 mmol (16%)単離 に成功した。また、entry 1, 2, 3 におけるシリカゲルカラムクロマトグラフィー 精製後の<sup>1</sup>H-NMR スペクトルにより各生成物の物質量を算出した(**Table 3.6.c**)。

Entry	Fl-Rf <sub>2</sub>	Fl-Rf	Fluorene	Fluorenone	Br-Rf	Rf-Rf
1	Trace	Trace	-	137%*	19%	31%
				1.37 mmol	0.381 mmol	0.618 mmol
2	47%	17%	8%	-	31%	-
2	0.471 mmol	0.173 mmol	0.0832 mmol		0.686 mmol	
2	61%	-	-	22%	28%	13%
3	0.615 mmol			0.220 mmol	1.22 mmol	0.590 mmol
						* 溶媒含む

Table 3.6.c. Amount of products

#### Entry 1

原料の Fluorene が空気中で酸化された Fluorenone が生成した。そのため、以下、窒素雰囲気下、反応温度を下げて反応を行うことにした。

#### Entry2

反応を 40 °C, 6 h で行ったが、反応の進行が確認されなかったため、温度を 50 °Cに上昇させ、2.5 h 加熱撹拌し、反応を完結させた。Dichloromethane : Hexane = 1 : 1 溶媒によるシリカゲルカラムクロマトグラフィーを 2 回行うことにより **Fl-Rf**<sub>2</sub> を 0.36 mmol (36 %)単離した。**Fl-Rf**<sub>2</sub> は <sup>1</sup>H-NMR, 13C-NMR, IR により帰属 した。また、原料 Fluorene や一置換体 **Fl-Rf** が副生したため、収率向上に向け、 Entry 3 では **Br-Rf** を増加し、反応時間を延長することとした。

#### Entry3

50 ℃, 13.5 h で加熱撹拌し、反応を完結させた。Dichloromethane : Hexane = 1 : 2 溶媒によるシリカゲルカラムクロマトグラフィーを 2 回行うことにより Fl-Rf<sub>2</sub> を 0.16 mmol (16 %)単離した。Fl-Rf<sub>2</sub> は反応直後に <sup>1</sup>H-NMR スペクトルから算出

した結果 61% 粗生成したことが確認された。しかし精製を2回行った後に収率 が 16%になってしまったのは **Fl-Rf**<sub>2</sub>と副生成物 **Rf-Rf**の *R*<sub>f</sub>値が同値であり、シ リカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製が困難だったためである。**Fl-Rf**<sub>2</sub> 合成において **Rf-Rf**の生成を抑えることが重要である。



 $C_8F_{17}$  O  $C_8F_{17}$ Rf-Rf

Molecular Weight: 982.33

Fig.3.6.a. Structure of Fl-Rf.

Fig.3.6.b. Structure of Rf-Rf.

## 3.7. 封止実験

KBr 板に製膜し、アニール処理 (60 °C, 1 h), 及び 15 MPa または 20 MPa で scCO<sub>2</sub> 処理を行った PS-*b*-PFMA ポリマーフィルム (KBr 板)を、Fl-Rf<sub>2</sub> または Fluorene の Hexane 溶液に所定時間浸漬させた後、一晩風乾した。浸漬前後で IR 測定を行い、差スペクトルを出すことにより、Fl-Rf<sub>2</sub> または Fluorene の封止量を 確認した。Fl-Rf<sub>2</sub>及び PS-*b*-PFMA の IR チャートを Fig.3.7 に示す。



Fig.3.7. IR chart of Fl-Rf<sub>2</sub> and PS-*b*-PFMA.

#### 3.7.1. Fluorene 封止実験

予想通り、アニール処理を行ったサンプルはナノポーラス構造が形成されて いないため、Fluoreneの封止は見られなかった (Fig.3.7.1.)。15MPa または 20 MPa で scCO<sub>2</sub> 処理を行ったサンプルはナノポーラス構造が形成されているが、 Fluorene に選択性がないため封止されなかったと考えられる。



Fig.3.7.1. IR chart of deposition of fluorene.

3.7.2. アニール処理ポリマーフィルムへの Fl-Rf2 封止実験

予想通り、アニール処理を行ったサンプルはナノポーラス構造が形成されて いないため、**Fl-Rf**<sub>2</sub>の封止は見られなかった (**Fig.3.7.2.1**.)。



Fig.3.7.2. IR chart of deposition of Fl-Rf<sub>2</sub> onto polymer film processed anneal.

## 3.7.3. Fl-Rf<sub>2</sub>溶液滴下による封止実験

ポリマー表面上の Fl-Rf2 が Hexane で洗浄されるかを確かめた。ポリマー表面

に **Fl-Rf**<sub>2</sub>の Hexane 溶液 (9.63 mM)を滴下し、風乾後、ポリマー表面を Hexane で洗浄した。**Fl-Rf**<sub>2</sub>の吸収は見られず、ポリマー表面の **Fl-Rf**<sub>2</sub>は Hexane で洗浄 されることが示された (**Fig.3.7.3.**)。



**Fig.3.7.3.** IR chart of deposition of **Fl-Rf**<sub>2</sub> onto nanoporous film processed scCO<sub>2</sub> using drop treatment.

3.7.4. 時間・濃度変化による Fl-Rf<sub>2</sub> 封止実験

scCO<sub>2</sub>処理を行い、ナノポーラス構造が形成されたサンプルでの浸漬時間及び 浸漬溶液濃度変化による封止実験を行った。15MPa または 20 MPa で scCO<sub>2</sub>処理 を行ったサンプルを 3, 24, 48 h Fl-Rf<sub>2</sub>の Hexane 溶液 (9.6 mM)に浸漬させた。ま た、溶液濃度を 9.6, 19.3, 28.9 mM とし、Fl-Rf<sub>2</sub>の Hexane 溶液に 24 h 浸漬させ た。しかし Fl-Rf<sub>2</sub> は封止されなかった (Fig.3.7.4.a, Fig.3.7.4.b, Fig.3.7.4.c, Fig.3.7.4.d)。ナノポーラス構造の空孔内壁がフッ素であるためにフッ素同士の親 和性を期待したが、封止されなかった。フィルム表面の運動性をあげる必要が あると考えた。



Fig.3.7.4.a. IR chart of deposition of  $Fl-Rf_2$  onto nanoporous film processed scCO<sub>2</sub> at

1 7	1 ID	•	· •	• .•
15	MPa	using	fime	variation
	1.11 0	abing	unit	, an i attorn



Fig.3.7.4.b. IR chart of deposition of  $Fl-Rf_2$  onto nanoporous film processed scCO<sub>2</sub> at

15 MPa using time variation.



Fig.3.7.4.c. IR chart of deposition of Fl-Rf2 onto nanoporous film processed scCO2 at





Fig.3.7.4.d. IR chart of deposition of  $Fl-Rf_2$  onto nanoporous film processed scCO<sub>2</sub> at

20 MPa using concentration variation.

3.7.5. 超音波による Fl-Rf<sub>2</sub> 封止実験

外部から振動を与えることで、フッ素同士の親和性によりナノポーラス構造 の空孔内に **Fl-Rf**<sub>2</sub> が封止されることを期待し、超音波を利用した。15MPa また は 20 MPa で scCO<sub>2</sub>処理を行ったサンプルを **Fl-Rf**<sub>2</sub>の Hexane 溶液 (9.6 mM)に 3 h 浸漬させた。その際、5 min 超音波をかけ、25 min 静置を 6 サイクル繰り返した。 しかし **Fl-Rf**<sub>2</sub>の封止は見られなかった (**Fig.3.7.5**)。ポリマーフィルムの表面を覆 っている **PFMA** の影響が大きいため、ナノポーラス構造内部に **Fl-Rf**<sub>2</sub> が封止さ れなかったと考えた。



Fig.3.7.5. IR chart of deposition of Fl-Rf<sub>2</sub> onto nanoporous film processed scCO<sub>2</sub>

using sonication.

3.7.6. フィルム表面エッチングによる Fl-Rf2 封止実験

アルゴンイオンによりフィルムの表面をエッチングし、ナノポーラス構造を 露出させた状態で封止実験を行った。Fl-Rf<sub>2</sub>の Hexane 溶液 (9.6 mM)に 3, 24, 48 h 浸漬した。しかし、ナノポーラス内部への Fl-Rf<sub>2</sub>封止はされなかった(Fig.3.7.6.a, Fig.3.7.6.b)。これは Fl-Rf<sub>2</sub>が空孔に保持される程、ナノポーラス構造内部と Fl-Rf<sub>2</sub> のフッ素部分同士の親和力が強くなかったと考えられる。



Fig.3.7.6.a. IR chart of deposition of  $Fl-Rf_2$  onto nanoporous film processed scCO<sub>2</sub> at 15 MPa after etching.



Fig.3.7.6.b. IR chart of deposition of  $Fl-Rf_2$  onto nanoporous film processed scCO<sub>2</sub> at

15 MPa after etching.

#### 3.7.7. 製膜時 **Fl-Rf**<sub>2</sub> 封止実験

FI-Rf<sub>2</sub>溶液への浸漬では封止は困難と考えたため、ポリマーの製膜を行う際に ポリマー溶液に FI-Rf<sub>2</sub>を混合させ、ポリマーフィルムとさせたサンプルに scCO<sub>2</sub> 処理を行うことでナノポーラス構造形成と同時に FI-Rf<sub>2</sub>の封止をさせる方法を 試みた。製膜時のフィルム化について IR 測定より 1117~1242 cm<sup>-1</sup> 及び 2868~2937 cm<sup>-1</sup>の吸収から FI-Rf<sub>2</sub>が封入されていることがわかる。このフィルムを 15 MPa または 20 MPa, 60 ℃で scCO<sub>2</sub>処理したところ、IR 測定から FI-Rf<sub>2</sub>の吸収を確認 することはできなかった (Fig.3.7.7.a, Fig.3.7.7.b)。これは scCO<sub>2</sub>処理が 60℃、15 MPa 及び 20 MPa という高温高圧で行われるため、FI-Rf<sub>2</sub>がポリマーフィルムか ら放出されてしまったためである。そこで scCO<sub>2</sub> 処理後のポリマーフィルム表 面の SEM 観察を行ったところ、ナノポーラス構造は形成されていなかった (Fig.3.7.7.c)。製膜時にポリマー溶液に対し、FI-Rf<sub>2</sub>を 0.1 mM の濃度で混入する とミクロ相分離構造が形成されないためと推定している。今後、scCO<sub>2</sub>処理条件 の最適化を試みる、あるいはナノポーラス構造への機能性分子封止にはフッ素 同士の親和力よりさらに強固な分子間相互作用の導入が必要であると考えてい る。



Fig.3.7.7.a. IR chart of polymer film using spin-cast with Fl-Rf<sub>2</sub> and processed scCO<sub>2</sub> at

15 MPa.



Fig.3.7.7.b. IR chart of polymer film using spin-cast with Fl-Rf<sub>2</sub> and processed scCO<sub>2</sub>

at 20 MPa.



**Fig.3.7.7.c.** SEM images of polymer film using spin-cast with  $Fl-Rf_2$  and processed scCO<sub>2</sub> at (a) 15, and (b) 20 MPa.

# 第四章 結言

本研究では含フッ素ブロック共重合体 **PS-b-PFMA** を用いた scCO<sub>2</sub> 中でのナノ ポーラス構造体形成、及びナノポーラス構造体への機能性分子 **Fl-Rf**<sub>2</sub> 封止を目 的としている。

リビングアニオン重合を用い、一次構造の明確な PS-b-PFMA の合成に成功し た。得られたブロックコポリマーを製膜し、scCO2処理を行い、表面及び内部構 造について検討した。XPS 測定の結果よりフィルム表面に PFMA が濃縮し、撥 水撥油性表面が形成されていることが示された。イオンエッチングにより表面 の PFMA 層を除去した後、SEM 観察を行った。Si 基板では 15 MPa で scCO2処 理を行った時に、最も明確にナノポーラス構造の形成を確認した。KBr 板では 20 MPa で scCO2処理を行うと、最も明確にナノポーラス構造が形成されていた。 しかしその形状は Si 基板よりも乱れており、KBr 板表面の起伏の影響を受けた ことが考えられる。

次に、機能性分子 Fl-Rf<sub>2</sub> を合成し、上記で製作したナノポーラス中への封止 を試みた。KBr 板を利用し、封止実験前後の IR 測定を行い、差スペクトルを測 定した。様々な条件下でナノポーラス構造への Fl-Rf<sub>2</sub> の封止を試みたが、ナノ ポーラス構造内壁のフッ素部分と Fl-Rf<sub>2</sub> のフッ素部分同士の親和力では封止さ れないことが示された。封止するには、さらに強固な分子間相互作用を導入す ることによる条件検討が必要と考えている。



Fig.4.a. Structure of PS-*b*-PFMA.



Fig.4.b. Structure of Fl-Rf<sub>2</sub>.

# 参考文献

- 1) G. E. Molau, *Block Polymers*, **1970**, Plenum Press, New York.
- 2) D. A. Hajduk, P. E. Harper, S. M. Gruner, C. C. Honeker, G. Kim, E. L. Thomas, L.
- J.Fetters, *Macromolecules*, **1994**, 27, 4063.
- D. A. Hajduk, P. E. Harper, S. M. Gruner, C. C. Honeker, G. Kim, E. L. Thomas, L. J.Fetters, *Macromolecules*, **1995**, 28, 2570.
- 4) H. Jinnai, Y. Nishikawa, R. J. Spontak, S. D. Smith, D. A. Agard, T. Hashimoto, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 84, 518.
- 5) H. Jinnai, T. Kajihara, H. Watashiba, Y. Nishikawa, R. J. Spontak, *Phys. Rev. E*, 2001, 64, 010803.
- 6) J.S. Lee, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromolecules*, 1989, 22, 2602.
- 7) J.-S. Lee, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromolecules*, 1988, 21, 274.
- A.S. Zalusky, R. Olayo-Valles, J. H. Wolf, M. A. Hillmyer, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 12761-12773.
- A. S. Zalusky, R. Olayo-Valles, C. J. Taylor, M. A. Hillmyer, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 1519.
- 10) J. H. Wolf, M. A. Hillmyer, *Langmuir*, **2002**, 19, 6553.
- 11) L. Li, T. Nemoto, K. Sugiyama, H. Yokoyama, *Macromolecules*, **2006**, 39, 4746-4755.
- 12) H. Yokoyama, K. Sugiyama, Macromolecules, 2005, 38, 10516-10522.
- 13) L. Li, H. Yokoyama, T. Nemoto, K. Sugiyama, Adv. Mater. 2004, 16, 1226-1229.
- 14) H. Yokoyama, L. Li, T. Nemoto, K. Sugiyama, Adv. Mater. 2004, 16, 1542-1546.
- 15) K. Sugiyama, T. Nemoto, G. Koide, A. Hirao, Macromol. Symp. 2002, 181,

135-153.

16) B. J. S. Johnson, J. H. Wolf, A. S. Zalusky, M. A. Hillmyr, *Chem. Mater.* 2004, 16, 2909-2917.

17) K. Bandyopadhyay, E. Tan, L. Ho, S. Bundick, S. M. Baker, A. Niemz, *Langmuir*, 2006, 22, 4978-4984.

- 18) F. J. M. Hoeben, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *Chem. Rev.* 2005, 105, 1491-1546.
- 19) T. Nakano, T. Yade, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 15474-15484.
- 20) H. Yokoyama, K. Sugiyama, Langmuir, 2004, 20, 10001-10006.