

### 含フッ素オリゴマーフィルムの超臨界二酸化炭素による膨潤挙動

平松, 聡 / HIRAMATSU, Satoshi

---

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

57

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2016-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00013666>

# 含フッ素オリゴマーフィルムの 超臨界二酸化炭素による膨潤挙動

THE SWELLING BEHAVIOR OF FLUORINE-CONTAINING OLIGOMER FILMS  
UNDER WITH SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE CONDITIONS

平松聡

Satoshi HIRAMATSU

指導教員 杉山賢次

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

End-functionalized oligo( $\alpha$ -methylstyrene)s with a definite number of perfluoroalkyl (Rf) groups (1-4) were successfully synthesized by a living anionic oligomerization and the quantitative end-functionalization reactions. Surface characterization of the resulting oligomer films were investigated by using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and contact angle measurement. Swelling behavior of **Rf<sub>3</sub>** and **Rf<sub>4</sub>** films were observed under supercritical carbon dioxide (scCO<sub>2</sub>) conditions, suggesting that scCO<sub>2</sub> immerses into Rf domain formed by micro-phase separation. Interestingly, collapsed nano porous structures were observed by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM).

**Key Words** : scCO<sub>2</sub> process, perfluorooctyl group, swelling ratio, oligomer, surface characterization.

## 1. 緒言

フッ素系ポリマーは、優れた耐候性や耐薬品性と引き換えに汎用有機溶媒に難溶である。しかしながら、超臨界二酸化炭素 (scCO<sub>2</sub>) に対しては親和性のあることが見出され、近年研究が進んでいる。本研究室では、スチレンとメタクリル酸 2-(パーフルオロオクチル)エチルから構成されるブロック共重合体を用い、scCO<sub>2</sub> 中での相転移挙動について検討してきた。実際、scCO<sub>2</sub> 処理によって scCO<sub>2</sub> がフッ素ドメインに侵入し、ドメインが膨潤することを見出した。さらに、圧力を変化させることによってシリンダー (円筒) からラメラへの秩序-秩序相転移を示すことも明らかとなっている。

しかし、今までに調査されたポリマーは分子量が大きく、パラメータが複雑であったため相転移の原因の究明には至っていない。そこで本研究では、パラメータを簡潔にするため分子量の低いオリゴマーを用いた。主鎖に  $T_g$  の低い分子を用いると室温でガラス状態ではなくゴム状態になってしまう恐れがあるため、主鎖には比較的  $T_g$  が高く、分子量の制御がしやすい  $\alpha$ -メチルスチレンを選択した。合成したオリゴマーを製膜し、scCO<sub>2</sub> 処理前後における膜厚を測定することで含フッ素オリゴマーフィルムの膨潤挙動について検討する。

## 2. 実験

### (1) オリゴマー合成

リビングアニオン重合法を用いてオリゴ( $\alpha$ -メチルスチレン)リチウムを調製し、官能基を有する DPE 誘導体と反応させることで末端官能基化オリゴマーを合成した。この末端官能基の定量的な変換反応により末端に C<sub>8</sub>F<sub>17</sub> (Rf) 基の数が厳密に規制されたオリゴマーを合成した。以下、オリゴマーは導入された Rf 基の数に合わせ **Rf<sub>1</sub>**、**Rf<sub>2</sub>**、**Rf<sub>3</sub>**、**Rf<sub>4</sub>**、**(Rf<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** と表記する。

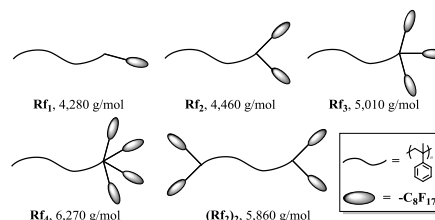


Fig.1 Chemical structure of Rf-terminated oligomers

### (2) 製膜

オリゴマーの 6 wt% THF 溶液を調製し、スピコート法 (2500 rpm, 20 s) を用いてカバーガラス上に製膜し、一晚風乾後、高真空下 80 °C で 1 時間 Anneal 処理した。

**Rf<sub>1</sub>** のみトルエン溶液から、**Rf<sub>2</sub>**、**Rf<sub>3</sub>**、**Rf<sub>4</sub>**、**(Rf<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** はトリフルオロメチルベンゼン溶液から Si 基板上にスピコート法 (3000 rpm, 20 s) を用いて製膜した。

### (3) scCO<sub>2</sub> 処理

製膜した試料を耐圧セルに入れ、一定圧力、60 °C において 2 h 静置し、scCO<sub>2</sub> 処理を行った。系を等圧的に -10 °C まで急冷し、0.5 MPa min<sup>-1</sup> で減圧した。

## 3. 結果・考察

### (1) 接触角, XPS 測定

水, ドデカンを用いて接触角測定を行った。また, XPS 測定によりフィルム表面の化学組成を測定した (Table 1)。

**Table 1** Surface characterization

oligomer	-C <sub>3</sub> F <sub>17</sub> wt%	F wt%	Condition	Contact angle [deg.]		TOA <sup>a)</sup>	XPS atomic%		
				water	<i>n</i> -Dodecane		C	O	F
Rf <sub>1</sub>	9	7	Annealed	105.1	27.5	15°	67.4	5.1	27.5
			bulk	-	-	90°	84.9	2.2	12.9
Rf <sub>2</sub>	17	13	Annealed	105.2	36.3	15°	64.6	2.8	32.6
			bulk	-	-	90°	82.8	0.8	16.4
Rf <sub>3</sub>	25	19	Annealed	108.1	41.7	15°	58.8	4.0	37.2
			bulk	-	-	90°	79.5	2.2	18.2
Rf <sub>4</sub>	27	21	Annealed	108.8	49.1	15°	53.5	1.2	45.3
			bulk	-	-	90°	75.3	1.2	23.5
(Rf <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	29	22	Annealed	105.7	43.2	15°	60.4	1.4	38.2
			bulk	-	-	90°	77.5	0.9	21.6
homo	-	-	Annealed	95.3	N/D	-	-	-	17.2

a) Take-off angle. 15° and 90° correspond to 2.6 and 10 nm respectively.

いずれの含フッ素オリゴマーも撥水, 撥油性を示しており, また XPS 測定からフィルム表面近傍のフッ素原子の割合が増加したことがわかる。Rf 基の数が多くなるに従って撥水, 撥油性が向上し, フィルム最表面により多くのフッ素が濃縮していることが示された。

### (2) scCO<sub>2</sub> 処理前後の膜厚変化

分光エリプソメトリーによる膜厚変化及び膨潤率の結果を Table 2 に示す。Rf 基の数が少ない Rf<sub>1</sub>, Rf<sub>2</sub> では膜厚の有意な変化は見られなかった。3 つの Rf 基を有する Rf<sub>3</sub> では, 21 nm 膜厚が増加し 13% 膨潤したものの, 圧力によらず膨潤率が一定となった。一方の末端に 4 つの Rf 基を有する Rf<sub>4</sub> では, 20 MPa の圧力で 17 nm, 30 MPa の圧力で 25 nm 膜厚が増加した。処理圧力が増加するに従い膜厚も上昇したため, 膨潤率が圧力に依存することが示された。両末端に Rf 基を計 4 つ有する (Rf<sub>2</sub>)<sub>2</sub> では, 20 MPa で 9 nm, 30 MPa で 18 nm 膜厚が増加し, 圧力依存性が示された。しかし, 同程度のフッ素分率を有する Rf<sub>4</sub> ではそれぞれ 11, 16% 膨潤したが, (Rf<sub>2</sub>)<sub>2</sub> では 6, 12%

**Table 2** The change of thickness before and after the scCO<sub>2</sub> process [nm] and swelling ratio

oligomer	scCO <sub>2</sub> 処理前		scCO <sub>2</sub> 処理後	
	as-cast		20 MPa	30 MPa
Rf <sub>1</sub>	182		182	179
Rf <sub>2</sub>	72		73	73
Rf <sub>3</sub>	158		179 (13%)	179 (13%)
Rf <sub>4</sub>	158		175 (11%)	183 (16%)
(Rf <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	150		159 (6%)	168 (12%)

と膨潤率が低いことがわかる。以上から Rf 基の導入数が多いほど膨潤しやすく, 構造が維持されると考えられる。また, 一方の末端に Rf 基がまとまった構造を有するオリゴマーは Rf 基が濃縮し, 相分離しやすくなるため膨潤率が上昇したと考えられる。

### (3) scCO<sub>2</sub> 処理前後の接触角, XPS 変化

最も膨潤率の高い 30 MPa で処理をした Rf<sub>4</sub> のフィルムについて水, ドデカンによる接触角測定を行った。また, XPS 測定によりフィルム表面の化学組成を測定した (Table 3)。

**Table 3** Surface characterization of Rf<sub>4</sub> film before and after the scCO<sub>2</sub> processing

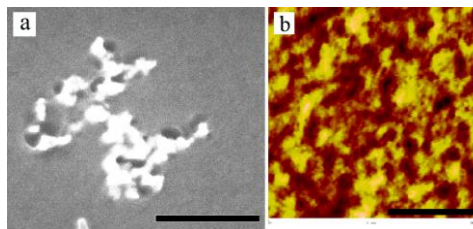
oligomer	-C <sub>3</sub> F <sub>17</sub> wt%	F wt%	Condition	Contact angle [deg.]		TOA <sup>a)</sup>	XPS atomic%				
				water	<i>n</i> -Dodecane		C	O	F		
Rf <sub>4</sub>	27	21	as-cast	106.7	39.3	10°	58.6	1.7	39.6		
						20°	67.7	1.5	30.8		
						45°	76.8	1.2	22.0		
						90°	79.0	0.5	20.4		
						10°	47.3	2.7	50.0		
						20°	54.4	2.6	43.0		
			30 MPa	111.6	49.4	45°	64.6	2.4	33.0		
						90°	66.5	2.4	31.1		
						bulk	-	-	83.8	0.9	15.3
						bulk	-	-	-	-	-

a) Take-off angle. 10° and 20°, 45°, 90° correspond to 1.7 and 3.4, 7.1, 10 nm respectively.

scCO<sub>2</sub> 処理をすることによって撥水, 撥油性が向上し, XPS 測定から最表面のフッ素原子の割合が上昇していた。scCO<sub>2</sub> と親和性がある Rf 基がフィルム表面に濃縮することで界面の自由エネルギーが大きく低下したためフィルムの内部だけでなく最表面も再構築されたことが示された。

### (4) SEM, AFM による表面観察

scCO<sub>2</sub> 処理をした Rf<sub>4</sub> のフィルムについて, Reactive Ion Etcher (RIE) を用いて最表面を 20 nm エッチングし, SEM 及び AFM により表面観察を行った (Fig. 2)。一部に空孔が見られたが, ほとんどの表面は平滑であることがわかる。過去に研究されたポリマーでは同様の条件において空孔が消失することはなかったが, 分子量の小さいオリゴマーを用いていることからエッチングの際に形成されていた構造が消失したと考えられる。



**Fig. 2** (a) SEM image and (b) AFM image of Rf<sub>4</sub> film processed with scCO<sub>2</sub> at 30 MPa. The bars indicate 200 nm.

## 4. 結言

Rf 基の数が厳密に制御されたオリゴマーの合成に成功した。scCO<sub>2</sub> 処理前後の膜厚の測定により, Rf 基の導入数が増加するほどより膨潤することが示された。