

側鎖にパーフルオロブチル基とトリエチレン グリコール鎖を有するブロック共重合体の表 面特性

尾崎, 拓海 / OZAKI, Takumi

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学研究科編

(巻 / Volume)

65

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2024-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00030646>

側鎖にパーフルオロブチル基とトリエチレングリコール鎖を有するブロック共重合体の表面特性

SURFACE CHARACTERIZATION OF BLOCK COPOLYMER BEARING WITH PERFLUOROBUTYL GROUP AND TRIETHYLENE GLYCOL UNIT

尾崎拓海

Takumi OZAKI

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

A series of diblock copolymers bearing with perfluorobutyl group and triethylene glycol unit was synthesized by means of a sequential living anionic polymerization of corresponding methacrylic monomers. The hydro- and oleophobicity and the dynamic water/oil repellency of the resulting polymer films were studied by an X-ray photoelectron spectroscopy and the static and dynamic contact angle measurements of water and dodecane drops. It was found that the top of the polymer surface was completely covered with C₄F₉ segment to lead the oleophobic film surface in the dry state, while the environmental change rapidly occurred under wet conditions to cause the hydrophilic film surface due to hydrophilic triethylene glycol units.

Key Words : Perfluorobutyl group, Surface characterization, Triethylene glycol

1. 緒言

ポリメタクリル酸パーフルオロアルキル (PFMA) は、低表面自由エネルギー成分であるパーフルオロアルキル基がフィルム表面に濃縮することで非常に優れた表面特性を示すことがよく知られており、本研究室ではリビングアニオン重合法による PFMA 含有ブロック共重合体の精密合成と表面構造解析について報告してきた^{[1]-[3]}。従来、Poly[2-(perfluorooctyl)ethyl methacrylate] (PC₈F₁₇MA) を中心に研究が進められてきたが、POPs 条約の規制物質に指定されたことから、研究対象を Poly[2-(perfluorobutyl)ethyl methacrylate] (PC₄F₉MA) に移行し、PC₈F₁₇MA に匹敵する表面特性や新たな機能性を示すブロック共重合体の探索が続けられている。一連の研究において、特に親水性ポリマーとのブロック共重合体は、乾燥条件では PFMA、湿潤条件では親水性ポリマーが濃縮を繰り返すフィルム最表面の再構築が起こることが見出されており、研究対象として非常に興味深い。

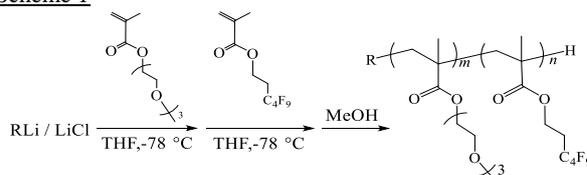
本研究では、撥水・撥油性の PC₄F₉MA に親水性ポリマーとして Poly(triethylene glycol methyl ether methacrylate) (ME3MA) を組み合わせたブロック共重合体を用い、撥水・撥油性に加え、油滴除去性に優れたポリマーフィルム表面の構築を試みるとともに、外部環境応答性について検討する。

2. 実験

(1) ブロック共重合

真空下、THF 中、-78 °C、LiCl 存在下、1,1-ジフェニルアルキルアニオンを開始剤とし、ME3MA と C₄F₉MA のリビングアニオン重合により目的のブロック共重合体 PME3MA-*b*-PC₄F₉MA を合成した。

Scheme 1



(2) 製膜・表面構造解析

ポリマー溶液をカバーガラス上にスピコートした後、以下に示す方法で表面処理を行った。なお、括弧内の表記は Table 2 の Condition に対応している。[as-cast] 40 °C で 1 h の真空乾燥。[anneal] 80 °C で 1 h の熱処理。[soaking] as-cast フィルムを精製水に室温で 100 s 浸漬した後、40 °C で 1 h 真空乾燥。

静的接触角は 1.8 μL の水または *n*-Dodecane を液滴とし、θ/2 法を用いた。動的接触角は 50 μL の水または 25 μL の *n*-Dodecane を液滴とし転落法を用いた。XPS 測定はモノクロ Al Kα 線を X 線とし、深さ方向分析を行った。

3. 結果と考察

(1) ブロック共重合体 **PME3MA-*b*-PC₄F₉MA** の合成

¹H NMR スペクトルにおいて、**C₄F₉MA** (5.61, 6.14 ppm)、**ME3MA** (5.57, 6.13 ppm) のビニル基に起因するシグナルが消失し、新たにポリマー主鎖のメチレン基のシグナル (1.65-1.90 ppm) および α -メチル基由来のシグナル (0.81-1.26 ppm) が観察されたことから、ビニル重合の進行を確認した。さらに、開始剤断片のフェニル基プロトン (7.13-7.19 ppm) を基準 (10H) とし、**ME3MA** のトリエチレングリコール鎖末端のメチル基 (3.39 ppm) と **C₄F₉MA** の C₄F₉基に隣接するメチレン基 (2.43 ppm) の積分強度から重合度及び分子量を求めた。

Table 1. Characterization of polymers

Code	$M_n \times 10^{-3}$ ^{a)} (ME3MA-C ₄ F ₉ MA)	Degree of polymerization ^{a)} (ME3MA-C ₄ F ₉ MA)	M_w / M_n ^{b)}	F wt%
block_12wt_13k	13.0 (9.76-3.23)	51.7 (42.0-9.72)	1.12	12.3
block_12wt_37k	36.6 (28.2-8.36)	147.2 (122-25.2)	1.09	11.7
block_28wt_28k	27.8 (12.7-15.1)	100.2 (54.6-45.6)	1.09	28.0

a) Determined by ¹H NMR. b) Determined by SEC.

(2) ポリマーフィルムの表面構造解析

as-cast および anneal フィルムにおいて、*n*-Dodecane の静的接触角は **PC₄F₉MA** 同等の高い値であった。XPS より求めた F atomic% (TOA = 10°) が計算値 (Bulk) より大きいことから、C₄F₉基がフィルム最表面に濃縮し、優れた撥油性表面が形成されていることが示された。また、その値は as-cast フィルムより anneal フィルムの方が大きく、加熱により最表面で C₄F₉基の再配列が起きていることが示唆される。フッ素含有率 28 wt% のポリマーにおいても、これらの値が変わらず飽和していることから、すでに 12 wt% でフィルム最表面は完全に **PC₄F₉MA** で覆われていると考えられる。

一方、水の静的接触角は、anneal フィルムにおいても速やかな経時変化が起これ、**PME3MA** 同等の値に収束した。フィルム最表面 5 nm 程度まではポリマーのガラス転

移温度 (T_g) が内部と比べて 100 °C 近く低いことが報告されており、親水性かつ低 T_g のトリエチレングリコール鎖が C₄F₉基と入れ替わるフィルム最表面の再構成が起きたと考えられる。非常に興味深いことに、**Block_28wt_28k** の as-cast と anneal フィルムでは、このような水の静的接触角の経時変化が全く起きていない。おそらく、フッ素含有率が高いためフィルム最表面に加え、5 nm より深い部分にも **PC₄F₉MA** ドメインが形成され、水とトリエチレングリコール鎖が接することなく再構成が起これなかったと推定される。

次に、多くのフィルムにおいて水が吸着したため、動的接触角は測定できなかった。これは、フィルム最表面の再構成により親水性表面が形成されたためである。なお、**PC₄F₉MA** ドメインが形成された **block_28wt_28k** では、C₄F₉基がフィルム表面にほぼ垂直に配向したピンニング効果により高い水の転落角を示した。同様に、*n*-Dodecane の動的接触角についても、多くのフィルムにおいて **PC₄F₉MA** と同等かそれより高い値を示し、予想外に油滴除去性が低下していた。**block_28wt_28k** の as-cast フィルムのみ、ホモポリマーより転落角が低下し、油滴除去性が向上した。静的接触角の結果を考慮すると、他ポリマーに比べて C₄F₉基の表面配向が乱れ、ピンニングが起これなかったことが推定される。

4. 結言

側鎖に C₄F₉基とトリエチレングリコール鎖を有するブロック共重合体を合成し、ポリマーフィルム表面においてトリエチレングリコール鎖が C₄F₉基の配向に与える影響について知見を得た。

参考文献

- 1) 杉山賢次, "水と機能性ポリマーに関する材料設計, 最新応用", 第 8 章 4 節, 技術情報協会 (2021).
- 2) 丹波美月 2020 年度 法政大学修士論文
- 3) 中村久美 2019 年度 法政大学修士論文

Table 2. Surface characterization of polymer films

Polymer	Condition	Contact angle [°]		Sliding angle [°]		XPS atomic%			
		Water	<i>n</i> -Dodecane	Water	<i>n</i> -Dodecane	TOA [°] ^{a)}	C	O	F
block_12wt_13k	as-cast	43.9→19.9	64.4	N / D ^{c)}	62.7	10	37.8	12.0	50.2
	anneal	41.5→15.1	68.2	N / D	39.9	10	14.6	16.0	69.4
	soaking	26.4→5.5	57.8	N / D	24.2	10	42.4	16.5	41.1
						Bulk ^{b)}	63.8	26.2	10.0
block_12wt_36k	as-cast	42.3→12.6	63.3	N / D	55.6	10	28.6	14.5	56.9
	anneal	42.7→13.8	62.5	N / D	55.5	10	18.4	14.6	66.7
	soaking	35.2→11.2	54.4	N / D	23.1	10	45.7	15.9	38.5
						Bulk	64.2	26.6	9.1
block_28wt_28k	as-cast	106.2→17.5	62.7	N / D	15.4	10	26.3	8.3	65.5
	anneal	107.5	61.8	61.8	39.1	10	17.9	9.9	72.3
	soaking	106.5	63.5	57.0	26.1	10	28.6	10.0	61.3
						Bulk	57.4	19.6	23.0
PC₄F₉MA	as-cast	108.5	61.9	31.1	25.9	10	43.5	6.8	49.7
						Bulk	47.6	9.5	42.9
PME3MA	as-cast	27.1→12.8	N / D	N / D	N / D	-	-	-	-

a) TOA (Take-off angle) = 10° (1.7 nm depth). b) Calculated value from chemical structure. c) Not detected.