

親水性及び疎水性側鎖を有する多成分系
高分子の界面化学的特性とそれらの
機能性高分子への応用

高橋 紳矢

目 次

第 1 章 序 論	1
1.1 本研究の背景とその動向	1
1.1.1 多成分系高分子	1
1.1.2 多成分系高分子の表面	3
(i) 表面特性 (Surface Properties)	3
(ii) 動的表面特性 (Surface Dynamics)	6
1.1.3 多成分系高分子の機能性材料への応用	10
1.2 本研究の意義と目的	15
1.3 本論文の構成	17
参考文献	18
第 2 章 実 験	22
2.1 材 料	22
2.2 試料の合成	25
2.2.1 ラジカル熱重合 (溶液重合)	25
2.2.2 リビングラジカル光重合	25
2.2.3 乳化重合	29
2.2.4 キャラクターゼーション	33
2.3 動的接触角 (DCA)	33
2.4 湿潤張力緩和 (ATR)	37
2.5 X線光電子分光 (XPS)	40
参考文献	43
第 3 章 親・疎水性側鎖を有する多成分系高分子の界面化学的特性	44
3.1 MMA/MPEGMA 系共重合体	44
3.1.1 緒 論	44
3.1.2 実 験	45
3.1.3 D C A 測定結果	45
3.1.4 X P S 測定結果	47
3.1.5 接触角のヒステリシス	52

3.1.6 第2サイクル前進接触角の増大	53
3.1.7 結 言	57
3.2 ビニルアルキレート系重合体	58
3.2.1 緒 論	58
3.2.2 実 験	59
3.2.3 D C A 測定結果	60
3.2.4 A T R 測定結果	64
3.2.5 X P S 測定結果とアルキル鎖長依存性	64
3.2.6 動的表面特性 (Surface Dynamics)	67
3.2.7 結 言	73
3.3 MMA/PFOM 及び MMA/PFOSAM 系共重合体	74
3.3.1 緒 論	74
3.3.2 実 験	75
3.3.3 X P S による表面状態の解析	76
3.3.4 D C A による表面分子運動性の解析	78
3.3.5 結 言	81
参考文献	83
第 4 章 両親媒性多成分系高分子の界面化学的特性	84
4.1 緒 言	84
4.2 MMA/MPEGMA/PDMSMA 系三元重合体	85
4.2.1 実 験	85
4.2.2 D C A 測定結果	85
4.2.3 A T R 測定結果	90
4.2.4 X P S 測定結果	91
4.2.5 接触角のヒステリシスと D C A の組成依存性	93
4.2.6 D C A の浸漬速度依存性	95
4.2.7 A T R による表面分子運動性の評価	96
4.2.8 結 言	97
4.3 MMA/MPEGMA/PFOM 系三元重合体	99
4.3.1 実 験	99
4.3.2 X P S による表面組成の解析	99

4.3.3 D C Aによる表面分子運動性の評価	102
4.3.4 D C Aの浸漬速度依存性とA T R	106
4.3.5 結 言	109
4.4 MMA/MPEGMA/MPPGMA 系三元重合体	111
4.4.1 実 験	111
4.4.2 X P S測定結果	112
4.4.3 D C A及びA T R測定結果	113
4.4.4 動的表面特性 (Surface Dynamics)	118
4.4.5 結 言	125
参考文献	127
第 5 章 機能性高分子材料への応用	128
5.1 緒 言	128
5.2 環境調和型接着剤	129
5.2.1 緒 論	129
5.2.2 実 験	130
5.2.3 重合体エマルションの物性	132
5.2.4 重合体エマルションの接着強さ	136
5.2.5 B A, V A cによる接着強さの改善効果	138
5.2.6 結 言	139
5.3 高分子界面活性剤	141
5.3.1 緒 論	141
5.3.2 実 験	142
5.3.3 合成高分子乳化剤の一般特性	149
5.3.4 合成高分子乳化剤の界面化学的特性	152
(i) 水溶性と乳化安定性	152
(ii) 界面張力と表面張力	155
(iii) 曇点 (cp) とH L B	159
5.3.5 重合体エマルションの物性	161
(i) 粘度, 不揮発分及び性状	161
(ii) 表面モルフォロジー	162
(iii) 粒径と粒径分布	163

(iv) 接着剤としての力学特性	165
5.3.6 製膜した高分子乳化剤表面の動的表面特性 (Surface Dynamics)	168
(i) D C A	168
(ii) A T R	173
(iii) X P S	175
5.3.7 結 言	178
5.4 抗血栓性粘着剤	180
5.4.1 緒 論	180
5.4.2 実 験	181
5.4.3 動的表面特性 (Surface Dynamics)	183
5.4.4 粘着特性及び動的粘弾性	188
5.4.5 血小板粘着及び全血浸漬試験結果	192
5.4.6 結 言	195
参考文献	196
第 6 章 結 論	198
謝 辞	204

第 1 章 序 論

1.1 本研究の背景とその動向

1.1.1 多成分系高分子

高分子を二種類以上含有した多成分系高分子(Multicomponent Polymeric System, 高分子多成分系)は、いわゆるポリマーアロイ(Polymer Alloy)と同義の概念に入る高分子物質である。この定義による各種高分子材料の分類を、Fig.1-1¹⁾に示す。異種高分子同士の末端もしくは一方の幹部分が共有結合したブロック共重合体やグラフト共重合体もポリマーアロイである。同じ共重合体でも、ランダム共重合体や交互共重合体は多成分ではあっても、それらが分子レベルで混合しているため、単独重合体(Homopolymer, ホモポリマー)と同族に見なされる。一方、異種高分子同士が共有結合を経ないで混合したポリマーブレンド(Polymer Blend)は、すべてポリマーアロイに属する。これに反して、Utracki²⁾は非相溶のポリマーブレンドを何らかの方法で、相容化したものをポリマーアロイと定義している。Utrackiの定義によると、ポリマーアロイはポリマーブレンドの特殊例となる。いずれにしても、二種類以上の成分高分子が分子状に混合して、均一な物質となったものを多成分系高分子とは呼ばない。

上述したポリマーアロイの概念では、多成分の高分子がそれぞれ有する特性を混合体となった状態でも、発現できることが分類上の重要な観点である。これは相溶性(Miscibility, 混和性)と相容性(Compatibility)を区別することからも明らかである。前者は互いに分子状に混合することを示しており、また後者は互いに相容れあって混合することを意味する。すなわち、相溶性のある異種高分子を混合しても、各々のもつ特性が平均化されるのに対し、非相溶のもの同士を相容化した場合には、それらの特性が独立して発揮される可能性を有するからである。

Polymer-based Material

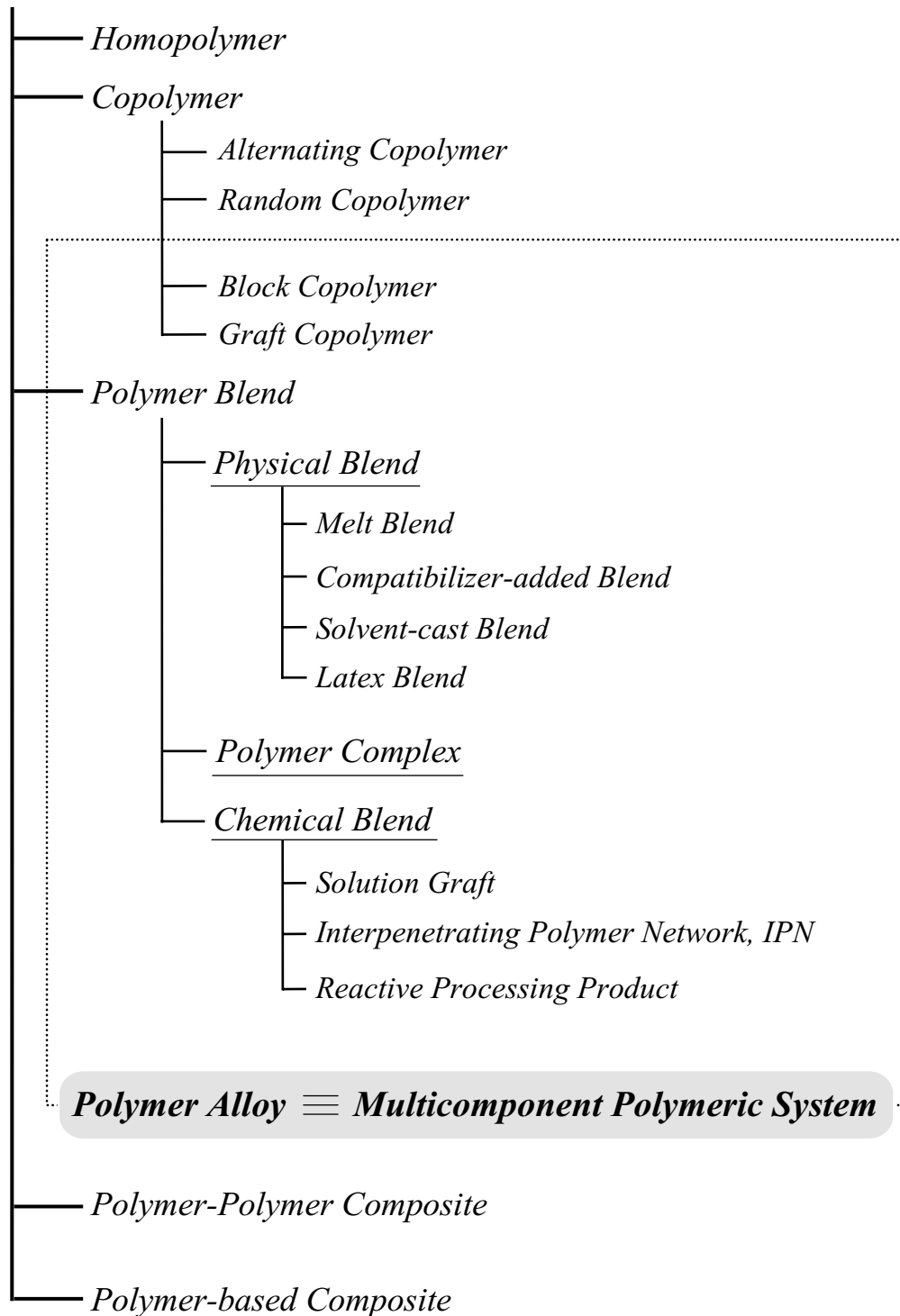


Fig.1-1 Classification for materials based on polymer.

1.1.2 多成分系高分子の表面

(i) 表面特性(Surface Properties)

非相溶である異種高分子の混合物には必ず界面が生ずる．とくに，それらを相容化した場合には微小な島を有する海・島構造，いわゆるマイクロ相分離構造を形成する．ブロック共重合体やグラフト共重合体もマイクロ相分離構造となるのが一般的である．また，高分子は気体になれないので，同様に表面も生ずる．したがって，多成分系高分子の特性の多くは，マイクロ相分離構造に起因して発現することが予測される．耐衝撃性ポリスチレン³⁾ (HIPS)やエポキシ樹脂の強靱化⁴⁾ に関する研究などは，その顕著な例であろう．一方，これらの表面特性に関する研究は，その手段として主に表面張力測定や界面張力測定を用いて行われてきている．以下に，それらの動向を述べる．

Wu⁵⁾ や 糸村ら⁶⁾ は，種々の高分子融体間の界面張力とその温度依存性を議論している．その結果，これらの界面張力実測値は，Helfand－田上⁷⁾，野瀬ら⁸⁾ によってなされた理論計算を，ほぼ再現したことを報告している．さらに，糸村らはこの報告で，ポリアルキレングリコールの構造中にある表面張力の小さいメチレン連鎖部分が，表面に選択的に吸着することを見出している．ここで，表面への選択的吸着は，多成分中の一成分の表面濃度がバルクより高くなる現象を示しており，表面への濃縮⁹⁾，偏析，環境応答性¹⁰⁾ 等と同義の表現である．糸村らは，これを「セグメントの選択的吸着」と呼んでいる．こうしたセグメントの選択的吸着は高分子融体の表面張力に対する組成依存性¹¹⁾ や側鎖長依存性¹²⁾ から，より明らかとなっている．前者では，表面張力の大きいエチレンオキシド(EO)と表面張力の小さいプロピレンオキシド(PO)のランダム，ブロック共重合体表面への PO の選択的吸着が示されている．このとき，EO と PO の連鎖が独立したブロック共重合体で，より顕著な PO の表面吸着挙動が確認されている．これはセグメントの選択的吸着現象が前項で定義した多成分系高分子に，より明確となって現れることを示唆した研究例である．後者では，アルキル側鎖長(炭素数)の異なるポリビニルアルキレート(PVAL)の表面張力が鎖長により特徴的な変化を示したことを報告している．この挙動が，表面張力の極性力成分(γ^p)と分散力

成分(γ^d)の異なる鎖長依存性によるものであることを解明している．ここで扱った PVAI のような重合体は単一成分ではあるが、側鎖が長いため主鎖と側鎖間の相互作用が弱く多成分のように振る舞うので、概念的に一種のグラフト共重合体(くし形重合体, Comb-like Polymer)と見なせる．よって本論文では、この種の重合体も多成分系高分子の範疇に加えることにした．

一方、セグメントの選択的吸着は表面だけでなく、高分子/高分子界面や高分子溶液/水界面にも生ずる．^{1 3)} 紘村らは、ポリアクリル酸 n-ブチル(PnBA 系)とアクリル酸(AA)、ポリアクリル酸 2-エチルヘキシル(PEHA 系)と AA の共重合体二種を合成し、それらのポリエチレン(PE)とポリエチレングリコール(PEG)に対する界面張力と AA 含量との関係を検討している．何れの場合にも、PE に対する界面張力は AA 含量の増加とともにわずかに増大する一方で、PEG に対する界面張力は大きく低下している．この報告では、界面張力低下挙動の相違が両重合体の非極性 PE と有極性 PEG に対する吸着挙動の違いによって生じたことを明らかにしている．すなわち、非極性 PE との界面には、非極性の n-ブチル側鎖やエチルヘキシル側鎖が界面自由エネルギーを最少とするように吸着するため、この程度の AA 含量では大きく変化しないのに対し、有極性 PEG との界面には、極めて極性の強い AA が選択的に吸着するので AA 含量に対して強い依存性を示し、界面張力が大きく低下したものである．さらに、前述した EO と PO のブロック共重合体の PE とポリ酢酸ビニル(PVAc)に対する界面張力と EO モル分率との関係も検討されている^{1 4)}．この報告の中でも、非極性 PE とブロック重合体との界面には、低表面張力成分である PO ブロックが選択的に吸着し、より高い表面張力をもつ EO ブロックはバルクに留まることが示されている．逆に、極性成分の PVAc の場合は、EO ブロックが優先的に吸着したことが示されているが、PO ブロックの長さによって、その界面張力が大きく異なったことも明らかにされている．このとき、PO ブロックの長さ(連鎖長)が大きいほど、大きな界面張力を示している．モル分率が同じであれば、PO 連鎖長が長くなると EO 連鎖長も長くなるので PVAc に対する吸着には有利となって、その界面張力はさらに低下することが予期される．しか

し、ここでは逆の結果を示した。この界面張力の相違は、共重合体の末端ヒドロキシル基による効果と考えられている。これに関して、PEG の表面張力は分子量にほとんど依存しないが、その両末端をメトキシ化したもの(PEG-DM)の表面張力(γ_L)は分子量の増加とともに増大することが糸村，畑¹⁵⁾により解析されている。ここで、分子量を無限大に外挿すると、PEG の表面張力と等しくなる。これは表面張力の小さい末端メトキシ基の表面(空気/PEG-DM)への選択的吸着を示すもので、末端メトキシ基の分子量に対する分率(末端基濃度)が大きい場合に顕著となる挙動と考えられている。したがって、これを上述した PVAc のような極性のある高分子との界面に置き換えれば、極性の強い末端ヒドロキシル基が界面張力の変化に影響を及ぼすことを理解できる。この場合、分子量が増加(PO 連鎖長が長くなる)すれば末端基濃度は低下するので、界面張力は増大することになる。このように、表面自由エネルギーの異なる末端基もまた、分子量によっては界面、表面における選択的吸着挙動に大きく寄与することが分かる。

次に、液/液界面への高分子の選択的吸着挙動について述べる。畑ら¹⁶⁾は、エチレン-PVAc 共重合体、ポリアクリル酸エステル、ポリペプチド等の溶液の水に対する界面張力を測定し、これらの高分子/水界面に対する吸着挙動を議論している。松本，中前ら¹⁷⁾は、 α -Fe₂O₃ 粒子と高分子との相互作用を検討するため、Fe₂O₃ の水和した表面を水と見なして高分子との界面張力を測定し、その吸着挙動を解析している。糸村ら¹⁸⁾は、種々の側鎖長を有する PVAI を溶解度パラメータ(SP, Solubility Parameter)の異なる三種の溶媒に溶解し、それらの溶液/水間の界面張力を測定している。その結果、これらの界面張力と PVAI 側鎖長との関係は、溶媒により大きく異なることが報告されている。この相違は、PVAI と溶媒の SP 差や PVAI の極性成分(表面張力 γ に対するその極性力成分 γ^p の比)に依存することが明らかとなっている。これら一連の研究からも分かるように、高分子溶液/水界面にも特定セグメントの吸着が明確に生ずることが検証されている。とくに、一方の媒体が表面張力の大きい水であることが重要な点である。

(ii) 動的表面特性(Surface Dynamics)

古典的な界面化学は，平衡状態にある固体表面が硬くて不動のものと仮定している．こうした仮定は，真に剛直な固体には部分的に成り立つが，高分子には一般的に通用しない．高分子は単分散でない限り，異なる分子量の多様な分子種を含有した混合物であるので，接した環境に対して真の平衡に達することが困難なためである^{1 9)}．これは当然，多成分系高分子にも言えることである．したがって，通常の表(界)面張力測定を通じた多成分系高分子表(界)面の研究では，一定範囲の緩和時間をもつ本質的に非平衡にある構造の特性を解析していることになる．Table 1-1 に，Stamm^{2 0)}により分類された表(界)面張力以外の高分子自由表面に対する研究手段を示す．これらの研究手段から得られる情報は，主に表面化学組成や表面形状である．先に述べた表(界)面張力測定では，表面組成に関する定量的情報を得ることができないので，高分子表

Table 1-1 Techniques to analysis for polymer free-surface.

<i>Technique (Abbr.)</i>	<i>Detection</i>	<i>Sampling- Depth</i>	<i>Depth- Profiling</i>	<i>Chemical Information</i>	<i>Resolution of Cross Direction</i>	<i>Available Informations</i>
1. ATR-IR	I R	μm level	Available	Quantitative	—	Vibration Spectrum
2. I M	Light	0.6 nm	—	—	μm level	Roughness & Uniformity
3. EELS	Electron	~ 1nm	—	—	—	Vibration Spectrum
4. D-SIMS	Ion	1nm	—	Semi- Quantitative	1 μm	Surface Compositions
5. X P S	Photo- Electron	≤5nm	Available	Quantitative	10 μm	Surface Compositions
6. S E M	Electron	>10nm	—	Quantitative	5 nm	Morphology & Compositions
7. XRA/XSA	X-ray	0.2 nm	Available	Quantitative	0.1 nm	Roughness & Compo. Profile
8. S T M	Electron	0.1 nm	—	Possible	0.1 nm	Surface Topology
9. A F M	Variable Probe	0.1 nm	—	Possible	0.5 nm	Surface Topology

1. Attenuated Total Reflectance-Infrared Ray 2. Interference Microscopy 3. Electron Energy Loss Spectroscopy

4. Dynamic-Secondary Ion Mass Spectroscopy 5. X-ray Photoelectron Spectroscopy 6. Scanning Electron Microscopy

7. X-ray Reflection (Scattering) Analysis 8. Scanning Tunnel Microscopy 9. Atomic Force Microscopy

面に対する研究は実質的に表に示した他の分析手段を併用して進めることになる。また、高分子/高分子界面層の厚さは、相溶(容)性に係わる重要な情報の一つであるが、解析手段として、X 線小角散乱法、透過型電子顕微鏡(TEM)、エリブソメトリー^{2 1)}、X 線反射法^{2 2)}、Rutheford 後方散乱法^{2 3)}、原子核反応等^{2 3)}がある。

(i)で述べたように、多成分系高分子の界面には接触した媒体との界面自由エネルギーを最少とする成分・セグメントが選択的に吸着・配向する。こうした界面自由エネルギーを駆動力とした緩和現象は、熱力学的な自発的運動性を伴うので、表(界)面における自己組織化現象とも言える。何れにしても、多成分系高分子の「セグメントの選択的吸着」現象は、文頭で述べた非平衡にある構造が平衡状態の構造に向かう運動性を示す。したがって、これには長短はあるものの、必ず一定の時間を要するので、動的な解析の必要性が生ずる。上述した種々の分析・研究手段は、一般に動的測定には適さないので、別な方法を用いることになる。

Andrade ら^{2 4)}は、表面張力測定法の一つである Wilhelmy 平板法を用いて、試料表面と水との間の湿潤張力を測定し、これから動的接触角(Dynamic Contact Angle, DCA)を求めて高分子表面におけるセグメントの運動性、配向性を検討している。この場合の動的接触角は、試料表面が水に浸漬される前進過程と水から空気中に引き上げられる後退過程から得られる前進接触角(θ_A)と後退接触角(θ_R)およびその差(Hysteresis, $\Delta\theta$)を意味する。 θ_A 、 θ_R および $\Delta\theta$ は、従来から液滴法等で研究されており、表面のダイナミクスについての指摘がなされてきたが、表面のキャラクタリゼーションの進歩と相まってその必要性が高まっている。Johnson と Dettre^{2 5)}は、測定液体を水とした θ_A には低表面自由エネルギー成分、 θ_R には高表面自由エネルギー成分がそれぞれ支配的に寄与することを指摘している。接触角のヒステリシスが生ずる原因には、表面汚染(Contamination)、表面の凹凸(Roughness)、表面の不均質性(Heterogeneity)、表面セグメントの再配向や運動(Reorientation & Mobility)、膨潤・浸透(Swelling & Penetration)および変形(Deformation)が考えられる^{2 4)}。この中で、表面の凹凸に関しては Wenzel により関係式^{2 6)}が示されているが、Wu^{2 7)}は、 $\Delta\theta$ に対する凹凸の寄与が大きくて

も 10deg 以下であるのに対し、不均質性による場合は 110deg にも達することがあると述べている。この不均質性とセグメントの再配向、運動性が、多成分系高分子の動的表面特性にとって重要かつ有効な要因である。

Smith, Andrade ら^{2 8)} は、Wilhelmy 法を用いた動的接触角測定により、ポリメタクリル酸イソブチルの水中におけるエステル基の再配向性を論じている。ここで、水中浸漬時間が長くなると、 θ_A はほとんど変化しないのに対し、 θ_R は大きく減少して $\Delta\theta$ が増加している。上述したように、 θ_R には支配的に高表面自由エネルギー成分が寄与する。したがって、この θ_R の変化から浸漬時間の増加に伴ってエステル基が再配向していく動的情報が得られている。これはセグメントの選択的吸着挙動における時間依存性の検証例である。Van Damme ら^{2 9)} は、炭素数 1~18 の n-アルキルメタクリレート合成して、これらの高分子/水界面におけるセグメント運動性を Wilhelmy 法 DCA によって検討している。 $\Delta\theta$ がアルキル鎖長とともに増大したことから、接触媒体の相違によって表面構造の再構成が生じたことが明らかとなっている。この場合、空気中では表面自由エネルギーの低いアルキルセグメントが直立した状態となるが、水中ではその界面自由エネルギーを減少させるため、屈曲したコンフォメーションに移行しなければならない。鎖長が長くなれば、より大きな運動性を生ずるので、大きな $\Delta\theta$ を示すことになる。さらに、こうした界面自由エネルギーに基づく表面での二次構造の再構成は、高分子電解質を含む共重合体^{3 0)} や極低表面エネルギーを有するフッ素系高分子^{3 1)} でも確認されている。最近の検討例では、Kano ら^{3 2)} がポリブチルアクリレート/ポリビニリデンフルオライド-co-ヘキサフルオロアセトンブレンドに対して、Cho ら^{3 3)} がポリイミドシロキサンに対して、DCA 解析を利用して表面のダイナミクスを論じている。また、Shi^{3 4)} は、プラズマ処理した高分子表面に発生する分子種の減衰(退化)速度定数を接触角のヒステリシスに関連付けた興味深い報告を行っている。

DCA に関連した研究手段として、同じ Wilhelmy 法を利用した湿潤張力の緩和測定がある。湿潤張力は、Young 式における $\gamma_L \cos\theta$ にあたり、濡れ力(Wetting Force)を試

料の周囲長で除したものである．この方法の原理については 2 章で詳細に述べることにする．Wilhelmy 法は原理的に、この湿潤張力を測定するものなのでこれを利用して、その時間依存性を検討できる．すなわち、湿潤張力緩和を測定することで、試料表面が異なる環境媒体に接してから始まるセグメント運動の緩和挙動に対するリアルタイム観察が可能となる．しかしながら、この方法を高分子表面に用いた例は極めて少数である．同様な考え方に基づいて検討したものでは、ソルダリングにおける電子部品の濡れ性評価に濡れ力-時間曲線を用いて検討した例^{3 5)}や銅に対する水銀の濡れ性評価に湿潤張力を用いた例^{3 6)}など、金属材料を対象にした研究が比較的多い．対象が高分子表面で、この方法を用いてセグメント運動性を検討しているものは Takahara ら^{3 7)}のセグメント化ポリウレタンに対する例、Schroeder^{3 8)}の数種のラテックスゴムに対する例程度である．

一方、動的表面特性に対する動的接触角や湿潤張力緩和以外の研究手段として、Freeze-Etch X 線光電子分光(XPS)、走査型プローブ顕微鏡(SPM、原子間力顕微鏡(AFM)を含む)等が用いられている．高原ら^{3 9)}は、通常の XPS 装置を改良し、セグメント化ポリウレタンを水和した状態の表面に対する XPS 解析を行っている．一般の XPS では、高真空下における表面組成を分析していることになるが、この Freeze-Etch XPS は、大気下で水和した表面構造を凍結したまま分析することができる．この分析から、水和したセグメント化ポリウレタン表面には、より表面自由エネルギーの高いソフトセグメント(ポリエチレンオキシド)が選択的に吸着していることが明らかとなっている．DCA 測定による定性的情報を、定量的に組成解析した研究例として興味深い．Kajiya ら^{4 0)}は、単分散ポリスチレンの極表面における分子運動性を検討するため、プローブ検出を側面力(Lateral Force)と粘弾性(Viscoelasticity)とした SPM を用いて、その表面のガラス転移温度(Tg)を測定している．この報告によると、バルクの Tg が 100℃ にもなるポリスチレンでさえ、極表面では Tg が室温付近にまで低下していることが確認されている．この結果は、高分子表面での分子運動性が相当に活発であることを実証している．

1.1.3 多成分系高分子の機能性材料への応用

前項までは主に、多成分系高分子の基礎的知見に関する研究背景と動向について述べた。本節では、現状までに得られた基礎的知見を応用した工業的開発分野(各種材料)に寄与する研究例について述べる。これらの応用研究の鍵となるのは、「セグメントの選択的吸着」挙動である。

非相溶性高分子同士を相容化してポリマーブレンドの諸特性を向上させるためには、Fig.1-1 に示した方法の中で相容化剤を用いる方法が一般的である。相容化剤は界面活性剤であるので、用いる高分子/高分子界面に吸着して、その界面張力を低下させる(界面活性作用)。^{4 1)} 糸村らは、耐衝撃性エポキシ樹脂の開発のために、耐熱性の高いシリコーンゴムを相容化させる最適な相容化剤(ポリエーテル変性シリコーン)を、それらの界面張力の結果から見出している。さらに、その相容化剤を用いたシリコーン変性エポキシ樹脂の衝撃破壊エネルギーとはく離強さはともに向上して、それが高い靱性(Toughness)を有することを実証している。この理由は、エポキシ樹脂中に数マイクロンオーダーのシリコーンゴム粒子が分散し、それが破壊エネルギーを吸収、散逸するからである⁴⁾。こうしたマイクロ相分離構造の形成は、エポキシ樹脂/シリコーンゴム界面に相容化剤構造中のジメチルシロキサンセグメントが選択的に吸着して、その界面張力を大きく低下させることが原因となっている。

エポキシ樹脂を防汚性、耐水性コーティング剤として用いるための改質剤にも、「セグメントの選択的吸着」原理が応用できる^{4 2)~4 4)}。エポキシ樹脂の官能基であるグリシジル基をもつグリシジルメタクリレート(GMA)とメチルメタクリレート(MMA)に対して、ポリジメチルシロキサン(PDMS)をもつシリコーンメタクリレート(SMA、または PDMSMA)あるいはパーフルオロアルキル(PFA)基をもつパーフルオロアルキルメタクリレート(FMA)を加えた二種類の三元ブロック共重合体を、エポキシ樹脂にブレンドした結果、XPS 解析によりそのブレンド表面に、表面自由エネルギーの低い PDMS 基あるいは PFA 基の表面濃縮が認められている。しかも、フッ素系ブロック共重合体では、表面に存在するフッ素がエポキシ樹脂と親和性の高い GMA 組成に依存

して変化するという興味ある結果も得られている．これらの改質剤は，エポキシ樹脂表面に疎水基を吸着・配向させて，十分な防汚性，耐水性を発揮することが明らかとなっている．さらに，これらの撥油性を検討するために，標準液体を水とジメチルフタレート(DMP)とした DCA 測定が行われている． θ_A は，改質剤未添加のものより大幅に増加しており，これらには撥水性だけでなく，撥油性も付与されたことが確認されている．一方，水に対する θ_R の変化から，それらの表面構造が PDMS 基や PFA 基の鎖長や極性基であるエステル基に依存して異なっていたことが示されている．

一般に，金属のような有極性表面に粘着剤を塗布すると，粘着剤の極性成分が時間経過とともに接着層界面に移行して粘着力が増大する現象が起きる．そこで，Oshibe ら^{4 5)} は，アクリル酸粘着剤のはく離強さ(粘着力)の経時変化を制御するために，この粘着剤に MMA/SMA 共重合体と SMA モノマーの混合物を添加して，はく離強さの変化を検討している．上記の混合物を，3wt%添加した系のはく離強さには，経時変化が無くなり，ほぼ一定となったことが検証されている．さらに，はく離強さは，XPS 測定による Si_{2p} の C_{1s} に対する元素比($\text{Si}_{2p} / \text{C}_{1s}$)の増加とともに減少したことが示され，両者に相関性があることが明らかとなっている．この事は粘着力の制御を， $\text{Si}_{2p} / \text{C}_{1s}$ 値で判断できることを意味している．

乳化重合等で用いられる乳化剤もまた，多成分系高分子の応用例の一つである．一般に普及している低分子乳化剤は，乳化能や乳化重合における安定性等については優れているが，製品となった後の諸特性に問題点が多い．大きな問題は，造膜時の機械的特性や耐水性の低下である．通常の o/w 型(oil in water type)エマルション用乳化剤は水溶性であり，しかも，それが重合体粒子表面に吸着するからである．ところで，有機溶媒中の溶液重合で合成されていたビニルエステルやアクリル酸エステルを，水中で合成しようとする試みは非常に古くからあり，1920 年代から行われていたようであるが，実用化したのは 1945 年の Kline^{4 6)} が最初である．これ以降，水系高分子は様々な改良がなされてきたが，現在では環境負荷低減(環境調和型)材料の一つとして新たに注目されている．したがって，現在までに溶液重合で合成されてきた多成分系高分

子を，水系に転換する試み自体が一つの工業的応用例であると，筆者は考えている．この場合，当然ながら乳化重合による重合体が，同じ組成，構造の溶液重合による重合体より性能的に劣っている意味はない．そのため，改良した様々なタイプ(高分子乳化剤や反応性乳化剤)の乳化剤や重合手法(無乳化剤重合)が考案されている．通常，高分子乳化剤(Polymeric Emulsifier(Surfactant), Polysoap とも言う)は，分子量が少なくとも数千以上の界面活性を有する物質のことを指す．界面活性を，乳化能を示す性質と広義の解釈をすれば，保護コロイドであるポリビニルアルコール(PVA)も高分子乳化剤の仲間である．これらの表面張力低下能は必ずしも大きいとは限らず，PVA のように僅か数 mN/m の低下であっても優れた乳化能を示すものもある^{4 7)}．また，低分子乳化剤は水中で数十個もの分子が集合してミセルを形成するが，高分子乳化剤は分子一個でミセルとしての機能をもつことが明らかとなっている^{4 7)}．ポリビニルピロリドン^{4 8)}は，ビールに発生する濁りの原因となるタンニンを選択的に沈澱させると言われている^{4 8)}．こうした凝集作用も高分子乳化剤の特徴の一つである．

近年では，高分子単量体(Macromonomer, マクロモノマー)を反応性乳化剤(Reactive Emulsifier)として用いた乳化重合も行われている．この場合，マクロモノマーを成分として重合すれば無乳化剤重合(ソープフリー重合)とも言える^{4 9)}．Gibanel ら^{5 0)}は，ポリスチレン-*b*-ポリエチレンオキシドマクロモノマーを反応性乳化剤として用いたスチレンの乳化重合を行い，重合性等に対する PEO ブロック鎖長依存性を検討している．Sela ら^{5 1)}は，ポリシロキサン-*g*-ポリエチレンオキシド共重合体数種に対する乳化剤としての界面活性とエマルジョン特性を検討している．これらの高分子乳化剤が o/w 型エマルジョンに対して，効果的な乳化安定性を示したことを報告している．この高分子乳化剤は，親水-疎水型のくし形構造をもった重合体である．この種のくし形高分子は，マクロモノマーを出発物質として容易なラジカル重合で合成されるために，比較的工業化，実用化しやすい利点がある．その他のくし形高分子に分類される高分子乳化剤として，オクタデシルメタクリレート-*co*-アクリル酸-*g*-ポリエチレンオキシド共重合体^{5 2)}，オリゴサッカライドとアルカノイル側鎖をもったポリビニルア

ミン⁵³⁾等がある。上記したブロック共重合体やグラフト(くし形)共重合体以外にも、ホモポリマー、ランダムコポリマー、交互コポリマータイプの高分子乳化剤があり、それぞれ特徴をもっている⁵⁴⁾。

生体適合性材料も「セグメントの選択的吸着」挙動が有効かつ不可欠な材料分野である。その中でも、抗血栓性材料は、血管が高分子/水、高分子/高分子界面を動的に形成する場として非常に興味ある挙動を示すことから、多くの材料研究者の研究対象となっている。さらに、血液は他の生体内物質と同様、生体以外の物質を排除する異物認識機能を備えていることが、これらの研究をより複雑なものにしている。ところで、抗血栓性材料は、抗血栓性のある物質を生体物質表面に導入した材料と完全人工材料に分類される⁵⁵⁾。ここでは、高分子材料への応用が多い完全人工材料についての主な研究例を述べる。完全人工材料もマイクロ相分離型と生体類似物質導入型に大別されており、それぞれ精力的な研究が行われている。

マイクロ相分離型材料は、文字どおり表面の不均質性を利用して血栓形成を防ぐもので、代表的なものにポリエーテルウレタンユリア(PEUU)がある^{56~58)}。これはハードセグメント(ポリウレタン)とソフトセグメント(ポリテトラメチレングリコール)によりマイクロ相分離構造を形成させ、それぞれ異なる血漿タンパク質がこれに吸着して血小板粘着を抑制するものである。また親水性成分、疎水性成分によりマイクロ相分離構造を形成させる材料もある。岡野ら^{59~61)}は、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)とポリスチレンをブロック重合した材料が血栓形成を防ぐことを報告している。Okamoto ら⁶²⁾は、親水性成分をメトキシポリエチレングリコールメタクリレート(MPEGMA)、疎水性成分をポリジメチルシロキサンメタクリレート(PDMSMA または SMA)とした MMA とのくし形三元重合体に血液適合性が発現することを報告している。この三元重合体の DCA 測定から、良好な抗血栓性には親水性 MPEGMA と疎水性 PDMSMA、両成分の最適な組成、側鎖長バランスが存在することを明らかにしている。さらに、彼らは、骨格をエチルアクリレート(EA)、疎水性成分をメトキシポリプロピレングリコールメタクリレート(MPPGMA)とした EA/MPEGMA/MPPGMA くし

形三元重合体にも血液適合性があることを報告している^{6 3)}。これは骨格をポリマー Tg の低い EA としたことから抗血栓性粘着剤への応用を示唆するものである。以上のミクロ相分離型材料は、血液という液相環境に対する「セグメントの選択的吸着」を利用したものと言える。次に、生体類似物質導入型材料では、血液の異物認識機能に対して、より適応性を高めた生体物質と似た物質を成分として導入することにより抗血栓性を発現させる。Ishihara ら^{6 4), 6 5)} は、2-メタクリロイロキシエチルホスホリルコリン(MPC)とブチルメタクリレート(BMA)または n-ドデシルメタクリレート(DMA)の共重合体(MPC ポリマー)とポリサルホン(PSf)の溶媒製膜型ポリマーブレンドがタンパク質吸着を抑制して抗血栓性を発現したことを報告している。DCA, XPS 測定から、そのポリマーブレンド表面には PSf が選択的に吸着し、また高分子/水界面には MPC ポリマーが同様に吸着したことを明らかにしている。したがって、血液環境では、この MPC ポリマーが生体類似物質として血液/ポリマーブレンド界面に存在することで、血液との相互作用を軽減しているものと考えられる。

1.2 本研究の意義と目的

多成分系高分子を設計する場合、それに対して単一成分または単相では得られない機能や特性を期待する。とくに、表(界)面機能性の発現を目的とした場合には、バルク特性との相違を考慮しなければならない。その意味では、ポリマーアロイに分類されないホモポリマーやランダム共重合体であっても、セグメント単位の特性に相違があれば、前節で述べた「セグメントの選択的吸着」現象が生ずる可能性がある。これが端的に現れるのは、くし形高分子の表(界)面である。側鎖セグメントに主鎖との相互作用が十分に減少する程度の鎖長があり、かつ両者の表面自由エネルギーが異なっていれば、接触する媒体に応じた表(界)面機能性の発現を期待できる。一方、その要求される機能性はどの材料分野にあっても、単純な機能性しかもたない高分子では対応できなくなっている。無論、生分解性高分子等の新しい概念に基づく材料が開発されてきてはいるが、万能の高分子など存在しないことは確かである。したがって、将来もポリマーアロイの分野は、発展し続けることが予想される。

上記のことを背景に、始めに筆者は、親・疎水性側鎖を有する数種の重合体を合成した。これらの重合体は、すべてくし形重合体であり、合成方法も容易なラジカル重合を基本とした。材料の高機能化を望む場合、より制御された精密合成が要求されることが多いが、これは経済的、技術的に実用性に乏しい。この意味でも、容易な合成方法により機能性高分子が合成できれば十分に意義深いことと考えた。次に、合成した重合体に対して、動的接触角測定と湿潤張力緩和測定を行い動的な表面情報を得るとともに、光電子分光分析によって表面組成情報を得ることで、機能性発現に関する基礎的知見を検討した。前節でも述べたように、これらの解析手段は、「セグメントの選択的吸着」現象や分子・セグメントの運動性に対する有効な検討方法である。とくに、くし形高分子に関する湿潤張力緩和測定は、研究例が極めて少ないので、その検討データを得ることは意義のあることと考えた。このように、表面機能性を発現することが期待される種々の重合体を合成して、これらの基礎的知見を蓄積することを第一の目的とした。

上記のくし形高分子に対して、1.1.3 で述べた工業的応用例を参考に、得られた基礎的知見を考慮して、次の三つの機能性材料への応用を試みた。最初の検討は、乳化重合法によるエマルジョン系接着剤合成への応用である。従来、筆者が合成していたくし形高分子は、すべて有機溶媒中での溶液重合によるもので、その使用形態も有機溶媒溶解型である。これらの重合体はたとえ高機能であっても、昨今の材料の環境負荷低減情勢を考えると好ましい工業材料とは言えない。また、エマルジョン系材料は、前述したように環境調和型材料の一つである。したがって、ここでは、くし形高分子を乳化重合法で合成できる諸条件を見出し、接着剤として実用的な力学物性を得ることを目的とした。これに伴って、溶液重合で合成したくし形重合体の任意組成を改めて乳化重合により合成して、そのエマルジョン特性を評価した後、JIS 規格に従って接着剤としての力学物性測定を行った。次の検討は、高分子界面活性剤(乳化剤)への応用である。上記のくし形高分子は、親水性セグメントと疎水性セグメントを有する。このくし形高分子は、セグメント配列が基本的にランダムではあるが、前述した過去の研究例から十分な界面活性を示すことが予想できる。さらに、この高分子界面活性剤は、上記の乳化重合により合成されるエマルジョン重合体と同一の構造を有する。したがって、合成した高分子界面活性剤を使用して乳化重合を行うことは、一般的な低分子界面活性剤の問題点を低減させるだけでなく、エマルジョン重合体との高い親和性が生ずることを期待できる。ここでは、このような新しい視点に立った高分子界面活性剤の開発を目的とした。これに伴って、合成した高分子界面活性剤に対する水溶性と乳化安定性試験や表面張力、界面張力測定等の界面化学的検討および実際にこれらを乳化剤として用いた乳化重合を行って低分子乳化剤を用いた場合との比較検討を行った。さらに、ブロック配列をもつ同様な高分子界面活性剤を合成し、その水溶液についてランダム配列との界面化学的な比較を行った。最後の検討は、抗血栓性粘着剤への応用である。岡本、糸村ら^{6,3)}の報告によると、重合体骨格をポリマーTgの低いアルキルアクリレートに変更することで、合成したくし形高分子が良好な血液適合性を有する粘着性材料となる可能性を期待できる。ここでは、くし形高分子の骨

格をエチルアクリレートにした両親媒性三元または四元重合体を合成し、それらの粘着特性と抗血栓性に関する知見を得ることを目的とした。これに伴って、粘着剤としての力学物性測定、動的粘弾性測定および抗血栓性材料としての血液適合性試験を行った。

以上の工業的応用を第二の目的とした。

1.3 本論文の構成

本論文は次のように構成されている。

第 2 章では、本研究全般にわたる実験方法について述べる。

第 3 章および**第 4 章**では、多成分系高分子の表面に関する基礎的知見を論ずる。

第 3 章は、親水性側鎖を有する共重合体、疎水性 n -アルキル側鎖を有する重合体および疎水性側鎖を有する共重合体の表面特性について議論する。**第 4 章**は、親水性側鎖と疎水性側鎖を併せもつ両親媒性三元重合体、三種の表面特性について議論する。これらの表面特性の解析では、とくに接する環境媒体に対応した「セグメントの選択的吸着挙動」に関する動的特性(Surface Dynamics)を明らかにする。

第 5 章では、**第 3 章**および**第 4 章**で得られた多成分系高分子の表面に関する基礎的知見に基づいて、これらの機能性高分子材料への応用を試みる。

機能性材料への応用は、環境調和型接着剤、高分子界面活性剤および抗血栓性粘着剤を検討し、それぞれ工業材料としての機能性を検証する。

第 6 章では、本研究で得られた成果を総括する。

参考文献

- 1) ポリマーアロイ 基礎と応用 第二版, 高分子学会編, p.2, 東京化学同人 (1993)
- 2) “Polymer Alloys and Blends”, L.A. Utracki, Carl Hanser (1989)
- 3) R.R.Durst, R.M.Griffith, A.J.Urbanc, W.J.van Essen, ACS Adv. Chem. Ser., 154, 239 (1976)
- 4) “Fractography Failure Mechanism of Polymer and Composites”, R.A.Pearson, A.F.Yee, p.291, Elsevier Applied Science (1989)
- 5) S.Wu, J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., C10, 1 (1974)
- 6) 糸村知之, 近土隆, 畑敏雄, 高分子論文集, 36, 815 (1979)
- 7) E.Helfand, Y.Tagami, J. Chem. Phys., 56, 3592 (1972)
- 8) T.Nose, Polym. J., 8, 96 (1975)
- 9) 高原淳, 高分子, 39, 692 (1990): 高原淳, 表面, 3, 400 (1992)
- 10) 手塚育志, 表面, 28, 821 (1990)
- 11) 糸村知之, 鈴木克巳, 宇治文雄, 近土隆, 畑敏雄, 高分子論文集, 35, 799 (1978)
- 12) 糸村知之, 宇治文雄, 近土隆, 畑敏雄, 高分子論文集, 36, 337 (1979)
- 13) 糸村知之, 稲垣元司, 畑敏雄, 高分子論文集, 44, 131 (1987)
- 14) 糸村知之, 山口晴治, 畑敏雄, 高分子論文集, 44, 657 (1987)
- 15) 糸村知之, 畑敏雄, 高分子論文集, 33, 192 (1976): T.Hata, T.Kasemura, ”Adhesion and Adsorption of Polymers”, Part A, p.15 Lieng-Huang- Lee, Ed., Plenum Press, New York (1980): 畑敏雄, 高分子, 17, 594 (1968) ; 32, 649 (1983)
- 16) T.Hata, T.Kasemura, ”Adhesion and Adsorption of Polymers”, Part A, p.15 Lieng-Huang- Lee, Ed., Plenum Press, New York (1980): 戸崎英男, 浦木仁, 畑敏雄, 第 13 回接着研究発表会講演要旨集, p. 45 (1975)
- 17) 松本恒隆, 中前勝彦, 野中敬三, 高分子論文集, 31, 7 (1974): 松本恒隆, 中前勝彦, 野中敬三, 上原徹, 高分子論文集, 31, 508 (1974) 等
- 18) 糸村知之, 畑敏雄, 高分子論文集, 46, 125 (1989)

- 19) “Dielectric Spectroscopy of Polymers”, P.Hedvig, John Wiley and Sons, New York (1977): “Polymer Science and Engineering”, D.J.Williams, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1971)
- 20) M.Stamm, Adv. Polym. Sci., 100, 357 (1992)
- 21) T.Inoue, S.Yukioka, Polym. Comm., 32, 17 (1991)
- 22) H.D.Abruna, G.M.Bommarite, D.Acevedo, Science, 250, 69 (1990)
- 23) J.Klein, Science, 250, 640 (1990)
- 24) J.D.Andrade, L.M.Smith, D.E.Gregonis, “Surface and Interfacial Aspect of Biomedical Polymers”, Vol.1, Surface Chemistry and Physics, J.D.Andrade, Ed. Plenum Press, New York (1985)
- 25) R.E.Johnson, Jr., R.H.Dettre, J. Phys. Chem., 68, 1744 (1964): R.E.Johnson, Jr., R.H. Dettre, J. Phys. Chem., 69, 1507 (1965)
- 26) R.N.Wenzel, J. Phys. Chem., 53, 1466 (1949)
- 27) “Polymer Interface and Adhesion”, S.Wu, p.25, Marcel Decker, Inc. New York and Basel (1982)
- 28) L.Smith, C. Doyle, D.E.Gregonis, J.D.Andrade, J. Appl. Polym. Sci., 26, 1269 (1982)
- 29) H.S.Van, Damme, A.H.Hogt, J.Feijen, J. Colloid Interface Sci., 114, 167 (1986)
- 30) W.Y.Chen, J.D.Andrade, J. Colloid Interface Sci., 110, 468 (1986)
- 31) Y.katano, H.Tomono, T.Nakajima, Macromolecules, 27, 2342 (1994)
- 32) Y.Kano, S.Akiyama, T.Kasemura, S.Takahashi, Polymer Networks and Blends, 6(4), 153 (1996)
- 33) C.K.Cho, J.H.Kang, et al, J. Adhesion Sci. and Technol., 14 (1), 107 (2000)
- 34) L.Shi, Eur. Polym. J., 36 (5), 987 (2000)
- 35) K.G.Schmitt-Thomas, R.Becker, H.M.Zahel, Metal (Berlin), 38 (11), 1069 (1984):
T.Takemoto, I.Okamoto, S.Fujiuchi, M.Sawatari, Keikinzoku Yosetsu, 27 (11), 56 (1989)
- 36) H.Hideo, H.Yamaura, T.Shinohara, K.Yamamoto, Y.Osawa, Nippon Kinzoku Gakkaishi,

- 52 (4), 428 (1988)
- 37) A.Takahara, N.J.Jo, T.Kajiyama, J. Biomater. Sci., Polym. Ed., 1(1), 17 (1989)
- 38) L.W.Schroeder, J. Adhesion Sci. and Technol., 6(6), 733 (1992)
- 39) 高原淳, 是久金造, 高橋弘造, 梶山千里, 高分子論文集, 49 (4), 275 (1992)
- 40) T.Kajiyama, K.Tanaka, N.Satomi, A.Takahara, Sci. & Technol. Adv. Mater., 1(1), 31, (2000)
- 41) 糸村知之, 川本和雄, 鹿島美彰, 日本接着協会誌, 25, 180 (1989): J. Adhesion, 33, 19 (1990)
- 42) T.Kasemura, Y.Oshibe, C.Komatsu, H.Nishihara, S.Takahashi, H.Ohmura, T.Yamamoto, J. Adhesion, 47, 17 (1994)
- 43) T.Kasemura, Y.Oshibe, H.Uozumi, K.Kawai, Y.Yamada, Y.Ohmura, T.Yamamoto, J. Appl. Polymer Sci., 47, 2207 (1993)
- 44) T.Kasemura, S.Takahashi, K.Nishihara, C.Komatu, Polymer, 34, 3416 (1993)
- 45) Y.Oshibe, Y.Ohmura, T.Yamamoto, T.Kasemura, J. Adhesion, 47, 3 (1994)
- 46) G.M.Kline, Modern Plastics, Oct. 152A (1945)
- 47) 小田良平, 工化, 62, 1265 (1959): 山下雄也, 油化学, 9, 337 (1960): 榑崎英男, 油化学, 11, 93 (1962) 等
- 48) 杉原瑞穂, 科学と工業, 37, 204 (1963)
- 49) I.Capek, Adv. Polym. Sci., 145, 1 (1999)
- 50) S.Gibanel, V.Heroguez, J.Forcada, J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 40 (16), 2819 (2002)
- 51) Y.Sela, S.Magdassi, N.Garti, Colloid Polym. Sci., 272 (6), 684 (1994)
- 52) L.J.M.Gasper, G.Baskar, A.B.Mandal, Chem. Phys. Letters, 348, 395 (2001)
- 53) Y.Qiu, N.B.Holland, et al, ACS Symp. Ser., 736, 180 (1999)
- 54) 長井勝利, 日本接着学会誌, 33 (6), 233 (1997)
- 55) 野一色泰晴, 人工臓器, 10 (3), 758 (1981)

- 56) 今井庸二, 渡辺昭彦, 増原英一, 人工臓器, 9 (6), 919 (1980)
- 57) L.D.Joyce, W.C.Devries, W.L.Hastigs, Trans. ASAIO, 29, 81 (1983)
- 58) 高松俊昭, 田中康男, 雀部博之, 吉良一明, 生体材料, 6 (2), 57 (1988)
- 59) 岡野光夫, 西山聖二, 篠原功, 赤池敏宏, 桜井靖久, 片岡一則, 鶴田禎二, 人工臓器, 8 (1), 292 (1979)
- 60) T.Okano, S.Nishiyama, I.Shinohara, T.Akaike, Y.Sakurai, K.Kataoka, T.Tsuruta, J. Bio-med. Mater. Res., 15, 393 (1981)
- 61) 阿部一彦, 鈴木憲, 岡野光夫, 桜井靖久, 菅原基晃, 堀江俊伸, 人工臓器, 22 (2), 380 (1993)
- 62) H.Okamoto, H.Osawa, S.Nakashima, S.Takahashi, T.Kasemura, Y.Nozaawa, J. Biomaterial Sci., Polymer Edn., 9, 943 (1998)
- 63) H.Okamoto, Y.Kano, S.Nakashima, T.Kotaka, S.Takahashi, T.Kasemura, Y.Nozaawa, J. Adhesion, 71, 263 (1999)
- 64) K.Ishihara, K.Fukumoto, Y.Iwasaki, N.Nakabayashi, Biomaterials, 20 (17), 1545 (1999)
- 65) K.Ishihara, K.Fukumoto, Y.Iwasaki, N.Nakabayashi, Biomaterials, 20 (17), 1553 (1999)

第 2 章 実 験

2.1 材 料

本論文で議論した重合体を構成している高分子量単量体(マクロモノマー)の構造を Table 2-1 に示す. Methoxypolyethyleneglycol methacrylate (MPEGMA, 新中村化学工業(株)もしくは Aldrich Co.)は, メトキシ基でエンドキャップされたポリエチレングリコール(PEG)の側鎖を有するメタクリル酸誘導体(メタクリレート)で, 親水性成分として用いた. PEG の繰り返し単位数(n)は公称値で, 2, 4, 9 および 23 である {MPEGMA(n)とする}. Polydimethylsiloxane methacrylate (PDMSMA, 信越シリコーン(株)もしくはチッソ(株))は, 側鎖にポリジメチルシロキサン(PDMS)を有するメタクリレートで, 疎水性成分として用いた. PDMSMA の分子量(MW)は公称値で, 1000, 2000, 3000 および 5000 である {PDMSMA(MW)とする}. Perfluorooctyl ethyl methacrylate (PFOM, 大日本インキ化学工業(株))は, 側鎖にパーフルオロオクチル(PFO)エチル基を有するメタクリレートで, 疎水性成分として用いた. Perfluorooctyl N-methylsulfonamide ethyl methacrylate (PFOSAM, 大日本インキ化学工業(株))は, 側鎖にパーフルオロオクチル N-メチルスルホンアミド(PFOSA)エチル基を有するメタクリレートで, 両親媒性成分として用いた. Methoxypolypropyleneglycol methacrylate (MPPGMA, 新中村化学工業(株))は, メトキシ基でエンドキャップされたポリプロピレングリコール(PPG)の側鎖を有するメタクリレートで, 疎水性成分として用いた. PPG の繰り返し単位数(n)は公称値で, 2, 10 および 20 である {MPPGMA(n)とする}. なお, MPPGMA(20)については, 新中村化学工業(株)から提供されたもの以外に, メタンスルホン酸を酸触媒として, メタクリル酸を片末端メトキシ PPG(日本乳化剤(株))でエステル化して合成したものも使用した. Table 2-2 に, MPEGMA(23), PDMSMA(1000, 2000, 3000, 5000)および MPPGMA(20)の分子量, 側鎖繰り返し単位数および側鎖繰り返し単位の表面張力^{1, 2)}を示す.

Table 2-1 Chemical structure of macromonomers for polymerization.

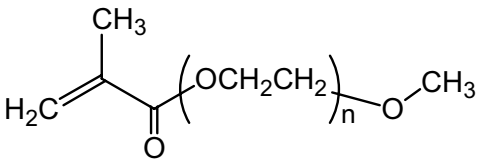
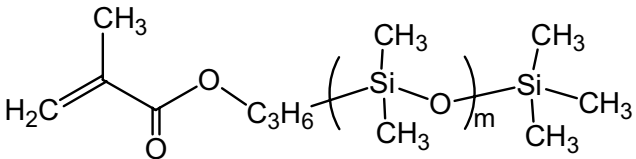
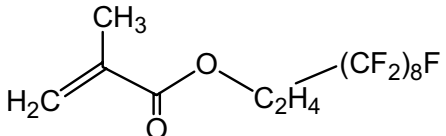
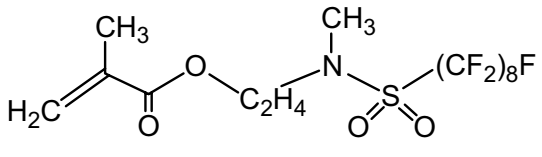
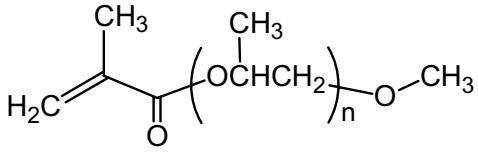
monomer	structure
Methoxy(polyethyleneglycol) methacrylate (MPEGMA)	
Polydimethylsiloxane methacrylate (PDMSMA)	
Perfluorooctylethyl methacrylate [PFOM]	
Perfluorooctyl N-methylsulfonyl amideethyl methacrylate [PFOSAM]	
Methoxy(polypropyleneglycol) methacrylate (MPPGMA)	

Table 2-2 Characteristics of macromonomers MPEGMA (23), PDMSMA (1000~5000) and MPPGMA (20).

<i>Monomer</i>	<i>M_n (x10⁻²)</i>	<i>M_w/M_n^{*1}</i>	<i>Number of Repeating Units</i>	<i>Surface Tension at 25 °C (mN/m)</i>
MPEGMA(23)	10.4 ^{*1}	1.08	21.4	43
PDMSMA(1000)	6.80 ^{*1}	1.17	7.35	22
PDMSMA(2000)	20.1 ^{*2}	—	24.1	22
PDMSMA(3000)	24.2 ^{*1}	1.24	30.6	22
PDMSMA(5000)	47.0 ^{*1}	1.09	61.0	22
MPPGMA(20)	9.24 ^{*2}	—	14.2	31

^{*1} Determined by GPC ^{*2} Determined by ¹H-NMR

(Polyvinyl alkylate)s (PVALs)合成用の単量体(モノマー)は、炭素数が3~18までの9種類のアルキル基をもつビニルエステル(東京化成工業㈱もしくはナカライテスク㈱)を用いた。炭素数がC=2のポリ酢酸ビニル(PVAc)のみ、市販重合体のゴーセニールNZ-2(日本合成化学工業㈱)を用いた。その他のモノマーとして、Methyl methacrylate (MMA, キシダ化学㈱)もしくは東京化成工業㈱), Ethyl acrylate (EA, キシダ化学㈱), Butyl acrylate (BA, キシダ化学㈱), Vinyl acetate (VAc, キシダ化学㈱)および Acrylic acid (AA, キシダ化学㈱)を用いた。

これらの単量体は適宜、骨格あるいは改質用共単量体(コモノマー)として使用した。重合の際、合成したMPPGMA以外のマクロモノマーは、それ以上の精製を行わずにそのまま用いた。合成したMPPGMAについては、粗MPPGMAから不純物を除くために洗浄、分液した後、残溶媒を留去したものを使用した。低分子量のモノマーは、一般のビニルモノマーの精製法に従って、蒸留もしくはアルカリ洗浄ー蒸留したものを用了。

2.2 試料の合成

2.2.1 ラジカル熱重合(溶液重合)

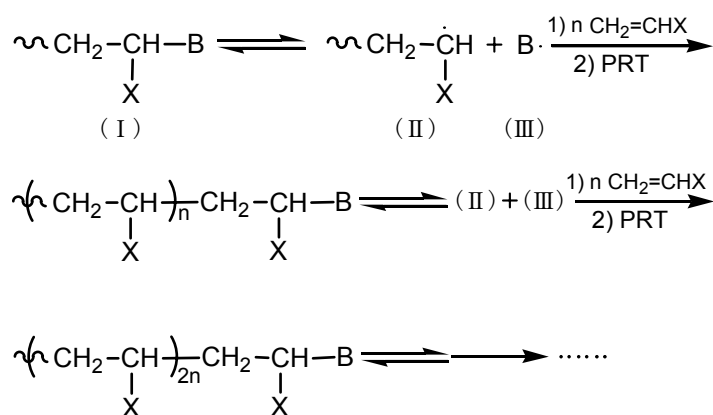
溶液重合である単独重合と共重合は、攪拌機、温度計、窒素ガス導入管および還流冷却器を備えた四つ口セパラブルフラスコ(重合用器)の中で以下のように行った。所定量のモノマーを、Methylethylketone (MEK)と p-Xylene の混合溶媒(等容量混合)または MEK に溶解した後、さらに開始剤である t-Butyl peroxy 2-ethylhexanoate (パーブチル O, 日本油脂㈱)または 2,2'-Azobisisobutyronitrile (AIBN, 和光純薬工業㈱)の 0.5～2.0wt%(対モノマー, 重量)量を添加して重合原系とした。次に、これを上の重合容器に入れ、シリコンオイルバス中に浸漬させ、窒素雰囲気中で重合を開始した。重合温度と重合時間は、構成モノマー種によって適宜、変化させたが、それぞれ $70 \pm 2^\circ\text{C}$ または $75 \pm 2^\circ\text{C}$, 6～20 時間であった。その後、重合温度を $+10^\circ\text{C}$ 程度、上昇させ約 1 時間、そのまま重合を継続して反応終了とした。

重合生成物は、モノマーやコモノマーの種類により、Methanol, Hexane および Diethylether, 三種類のいずれか一つの溶媒中に注ぎ入れて再沈澱精製を行った。また、適当な貧溶媒のない組成の重合生成物は、そのまま重合用溶媒を留去して用いるか、以下の方法で精製した。重合生成物の溶媒を留去した後、それを水と相溶する溶媒に再溶解した。これを大量の水に注ぎ入れて再沈澱を行った。これらの精製を経た重合生成物は、真空中で 24～72 時間程度、乾燥した。乾燥温度は、室温または $40 \sim 90^\circ\text{C}$ とした。以上の過程で得られた重合生成物を最終重合体として、次章以降の検討用試料とした。

2.2.2 リビングラジカル光重合

従来、リビングポリマーとは Szwarc³⁾ の発見したナフタレンナトリウムによるスチレン重合体のような、リビングアニオン重合から合成されたポリマーのことを示していたが、最近ではラジカル重合でもリビングポリマーの合成が可能となっている。リビングポリマーは、言うまでもなく重合活性を保持したポリマーのことであり、重合論

的には活性ラジカルを担持した中間体の寿命が無限大に長いことを意味する。ラジカルの寿命が長いことは、ラジカル重合の連鎖反応とは概念的に矛盾する。一般的なリビング重合がもつ理想的な特徴は、次の四つに集約される⁴⁾。① 生成ポリマーの収率と分子量は、重合率とともに増大する。② 生成ポリマーの分子量は、消費したモノマーと開始剤の濃度比で決定される。③ 生成ポリマーの分子量分布は、単分散となる ($M_w/M_n \approx 1$)。④ この重合系に第二モノマーを加えると、さらにリビング重合が進行してブロックポリマーが得られる。こうした特徴を通常の 2.2.1 のような溶液重合と比較すると、相容れないことは明らかである。すなわち、通常のラジカル重合(溶液重合)は、停止反応、連鎖移動反応等が生ずることと生長反応が連鎖反応であることから、①～③に対し確実に反する。したがって、ラジカルを生長末端種としてリビング重合が進行するには、その活性ラジカルの寿命を少しでも長寿命化させる必要があるが、現時点では乳化重合のような不均一系で特殊な条件の下でないとそれが達成できないとされている⁵⁾。そこで、均一系の重合でリビングラジカル重合を進行させるには、上記と異なった発想の導入が必要である。それは活性ラジカルを一時的な共有結合物にした後に再度、熱や光によってその生成物が解離して再活性化する概念である。大津ら⁶⁾は、こうした機能をもつ開始剤を Iniferter (initiator-transfer agent-terminator, イニファータ)と呼んだ。イニファータを介して進行するリビングラジカル重合系は、以下のように記述される(Scheme 2-1)。

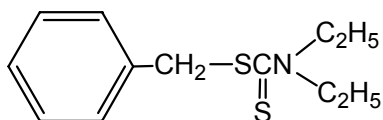


Scheme 2-1

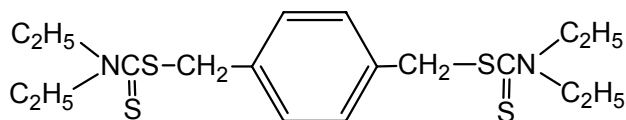
ここで、(I) の C-B 結合は、イニフータ機能をもつ結合で、解離して (II) と (III) が生成する。(II) は生長ラジカル、(III) は安定ラジカルであり、(III) は一時ラジカル停止(PRT)のみに関与する。C-B 結合は、上記の共有結合生成物に相当し、生長ラジカルの休眠種(Dormant)と呼ばれる。また、これは末端にイニフータが付加した高分子イニフータとなるので、この反応が進行すればブロック重合体が合成できる。Dormant の再活性化には、光または熱による励起が必要となるが、一般的には副反応等の少ない光イニフータが使用されることが多い。

本論文で検討した一部の重合体は、上述した光イニフータを用いたリビングラジカル重合法により合成した。Scheme 2-2 に、使用した光イニフータである Benzyl N,N-diethyldithiocarbamate (BDC) と p-Xylylene bis(N,N-diethyldithiocarbamate) (XDC) の構造を示す⁶⁾。ブロック重合の際、BDC は A-B 型、XDC は A-B-A 型のブロック重合体を生成する。これらの光イニフータは、BDC で Benzyl chloride, XDC で p-Xylylene dichloride と N,N-diethyldithiocarbamate sodium salt との脱塩素反応により合成した。詳

Benzyl N,N-diethyldithiocarbamate
(BDC)



p-Xylylene bis(N,N-diethyldithiocarbamate)
(XDC)



Scheme 2-2

細な重合方法は、以下の通りである。通常のランダム重合体合成の場合、所定量のモノマーを溶媒である Benzene もしくは p-Xylene に対して、溶質濃度が 20～50vol% となるように溶解した。ただし、モノマーやコモノマーの溶解性の問題から MEK, Chloroform 等を適宜用いた。これらの溶媒は、光活性を有するので本来、光重合に好適ではない。これに BDC または XDC をモノマー総量に対して、0.05～1.0wt% 添加し

て重合原系とした．次に，これを容量 100 ないし 200ml の耐圧ガラスボトルに入れ，ブチルゴムシールを中蓋に三穴付き王冠で密閉した．その後，ガスボンベに直結したニードルを三穴の一つに刺し込んで，アルゴンガス(Ar)を通気した後に，2～5kgf/cm²の圧力で封止した．このガラスボトルに対して，約 10cm の距離から紫外線(UV)を照射して光重合を開始した．光源は，超高圧水銀ランプ(SHL-100UVQ-2，東芝(株))で，照射時間はモノマー種により 2～72 時間の範囲で適宜，変化させた．重合の様子を，Fig.2-1 に示す．光重合により得られた重合生成物も 2.2.1 で述べた方法と同様に精製して検討用試料とした．

一方，光イニフィータを用いたリビングラジカル重合が十分な重合能力とブロック共重合能力を有するか否かを試すために，予備実験として以下のような MMA の単独重合と MMA を第二モノマーとした鎖延長反応(ブロック重合)を行った．モノマーに対して 0.7wt%の BDC を開始剤とした，UV10 時間照射後の PMMA の分子量は粘度平均(Mv)で，31,800±1,500 であった．次に，その BDC-PMMA を高分子イニフィータ

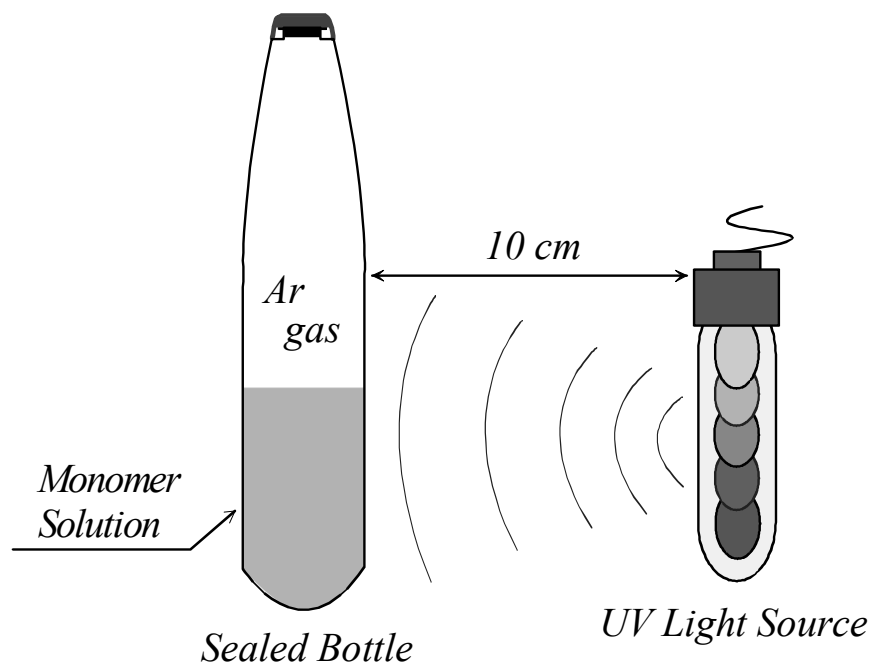


Fig.2-1 Reactor for living radical photo-polymerization.

として、新たに四倍量の MMA を混合して再び、10 時間光重合を行った。その結果、 M_v は、 $79,600 \pm 3,600$ と増大した。なお、 M_v は、Huggins plot の濃度 0 への外挿によって得られた極限粘度から算出した。以上のように、本論文で適用したリビングラジカル光重合は、十分な重合性とブロック重合開始能力を有することが実証された。

2.2.3 乳化重合

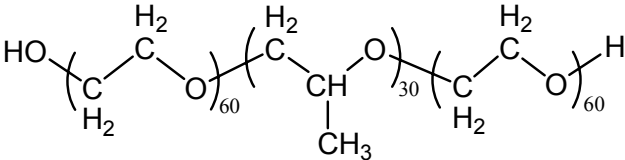
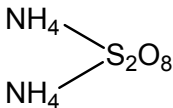
乳化重合は、水を媒体とした水系乳化重合と非水系乳化重合に分類される。一般的には水系が主となるので、水または媒体に不溶であるモノマーを水中で乳化分散させ、媒体の水に可溶な開始剤で重合させて $1\mu\text{m}$ 以下の粒子からなるエマルション(乳濁液)を生成させる。例えば、Styrene または Butadiene のような水に不溶の疎水性モノマーを水中に乳化分散させるには、親水性の高いイオン性または非イオン性界面活性剤(乳化剤)が用いられる。この場合、水は連続相になり、またモノマー滴(油滴)は分散相となる。こうした水中油滴型(O/W 型)エマルションにおける乳化重合は、以下のような機構で進行することが一般に知られている。水中に溶解した乳化剤は、臨界ミセル濃度(c.m.c)を境に疎水性相互作用により集合し、親水基を外側に向けた分子集合体(ミセル)を形成して安定化する。ナノメートルレベルの大きさを有する乳化剤ミセルの中は、疎水性領域となっているので、そこに水中に分散したモノマー滴からモノマー分子が拡散によって可溶化(Solubilization)する。さらに、水溶性開始剤によって水相に発生したラジカルがモノマーの可溶化したミセル内に進入して重合を開始する。ラジカル生長反応は、モノマー滴からさらに拡散してきたモノマー分子がミセル内に供給されることで為され、重合体粒子を形成していく。モノマー滴からのモノマー分子の供給が止まれば、重合停止となる。このような重合機構は、均一系の溶液重合とは大きく異なっており、重合反応の発生する場が水相中のすべてのミセルとなるために重合速度が極めて大きい。したがって、重合度もそれに比例して大きくなるのが普通である。また、水が重合熱を分散するので、温度調節が容易であることも利点の一つである。しかしながら、高い重合速度は、逆に反応制御を困難にするので副反応が生じやすい。

さらに、界面活性剤や重合度調整用の連鎖移動剤等の重合に関与しない物質を添加するため、それらが不純物となる。それゆえ、重合したエマルションを粉末状に取り出す際には、塩析、濾過、水洗、乾燥のような手間のかかる作業が必要となる(後述)。

乳化重合における重合方法は、予めモノマーを乳化剤で乳化させたモノマープレエマルションを水相に滴下させる滴下式重合法、最初にそのモノマープレエマルションを容器内に仕込んで重合させるバッチ式重合法に大別される。特殊な方法として、以下のようなものがある。乳化剤を用いない無乳化剤重合では、不揮発分(固形分)は少ないが、単分散性に優れた純度の高い重合体粒子が得られる⁷⁾。予め調製された種粒子(シード)の存在下で、新たなミセルが形成されないように行うシード重合では、別な組成、機能をもった複合エマルション粒子が得られ、その応用性の高さから工業的にも注目されている⁸⁾。

5.2 で扱った重合体と 5.3 で扱った重合体の一部は、乳化重合によって合成した。乳化重合で添加した試薬類を、Table 2-3 に示す。重合方法は、すべて上記の滴下式重合法で、四つ口セパラブルフラスコを重合容器として以下の手順で行った。それぞれアニオン、ノニオン乳化剤である Newcol-707SF と Pruronic-F68 の混合水溶液(1wt%ずつ、計 2wt%/モノマー総量)に対し、モノマーを低極性のものから順にホモジナイザー(ULTRA Turrax T25)にて攪拌乳化させ、モノマープレエマルションを調製した。この時、重合体の凝集力を増大させるためのコモノマーである Acrylic acid(AA)、重合度調節用の連鎖移動剤(1-Dodecanethiol)および開始剤水溶液 3~5ml(Ammonium Peroxodisulfate, APS)をモノマー総量に対して、それぞれ 3wt%, 1~2wt%, 0.5wt%添加した。次に、予め $80 \pm 3^{\circ}\text{C}$ に加熱しておいた水中(全使用水量のほぼ 1/2)に、モノマープレエマルションを 2~3 時間、一定速度で送液ポンプを用いて滴下した。滴下終了後、2~5 時間上記と同じ重合条件で熟成させ重合終了とした。ここまでに用いた水は、すべて脱イオン水で、全水量を基本的にモノマー総量の約 1.3 倍(重量)とした。Fig.2-2 および Table 2-4 に、それぞれ用いた滴下式乳化重合装置、乳化重合の基本条件を示す。重合生成物は、アンモニア水で中和した(pH7~8)後、200 メッシュスクリーンを用い

Table 2-3 Chemical structure of reagents for emulsion polymerization.

Reagent	Structure
Polyoxyethylene polycyclic phenyl ether sulfuric ester NH ₄ salt <i>as Anionic Emulsifier</i> <i>(Newcol-707SF)</i>	$\phi-O-(CH_2CH_2O)_m-SO_3-NH_4$ $\phi : \text{Polycyclic Phenyl Group}$
Ethyleneoxide/propyleneoxide/ ethyleneoxide block copolymer <i>as Nonionic Emulsifier</i> <i>(Pruronic F-68)</i>	
1-Dodecanethiol <i>as Chain transter agent</i>	$H_3C-(CH_2)_{11}-SH$
Ammonium Peroxodisulfate <i>as Initiator</i>	

て濾過を行い、これを最終重合生成物とした。なお、重合生成物のうち、高粘度で流動性の極めて乏しいものは、上記の処理を経ないで最終重合生成物とした。以後、最終重合生成物を重合体エマルションと表記する。

5.3 において、乳化剤機能を有する MMA/MPEGMA/MPPGMA 三元重合体を合成し、その機能と特性を検討する際、この三元重合体を乳化剤として用いた乳化重合を実際に行った。乳化剤量をモノマー総量に対して 2～3wt%とした以外は、すべて上記と同じ方法で行った。

重合体エマルションは、上述したように、乳化剤等の不純物を含有するために測定

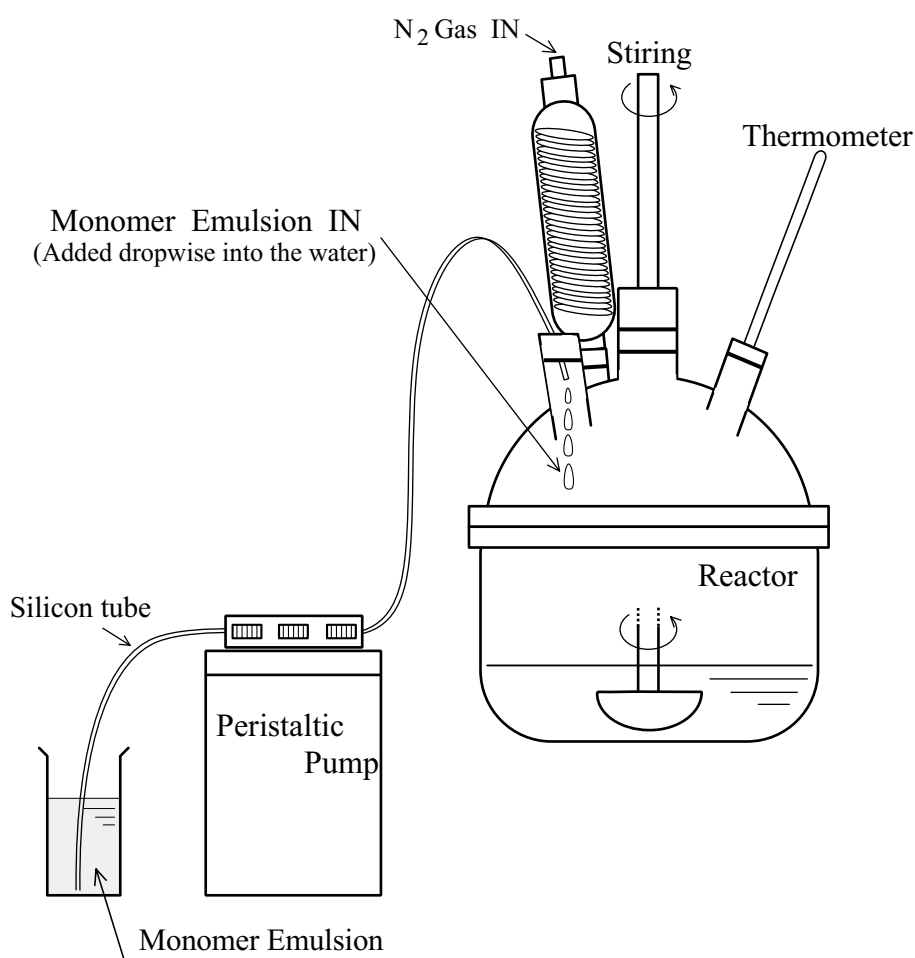


Fig.2-2 Reactor for emulsion polymerization via dropping method.

Table 2-4 Conditions for emulsion polymerization.

Acrylic Acid (AA)	3 wt% / Mo.*
1-Dodecane thiol Chain Transfer Agent (CTA)	2 wt% / Mo.
Ammonium peroxodisulfate Initiator	0.5 wt% / Mo.
De-ionized Water	Mo. x 1.3
Temp. & R.T.	80 °C & 5 hrs (Dropping 3 hrs , Aging 2 hrs)

* Mo. : Monomer Gloss Weight [g]

をエマルション形態で行うもの以外は、それらを行う前に精製する必要がある。以下の塩析操作を行った。重合体エマルションに飽和食塩水を加えて、1～5 日程度、放置して塩析した。塩析で析出したポリマーは、蒸留水を加えて攪拌しながら濾過する作業を数回繰り返して洗浄を行った。その後、それを 1 週間程度、真空乾燥させたものを測定用試料とした。さらに、詳細な精製は、以下のように行った。上記の乾燥物に対し、Benzene または Tetrahydrofuran(THF)を加え、攪拌させながら溶解し、2～3 日放置した。この溶液を遠心分離操作により沈澱相(不純物)と液相に分離させ、液相に対し Hexane で再沈殿を試み、沈殿が生じたならば、それを真空乾燥させたものを測定用試料とした。

2.2.4 キャラクタリゼーション

2.2.1～2.2.3 で合成した重合体のキャラクタリゼーションは、NMR と GPC を測定することで行った。使用した NMR 測定装置は、Varian 400, 500 (Varian Co.)あるいは JEOL GX-270 (日本電子(株))で、重合体の種類に応じて Chloroform- d_1 ($CDCl_3$, TMS 内部標準または TMS 無し, Aldrich Co.), Benzene- d_6 (C_6D_6 , TMS 内部標準, Aldrich Co.)あるいは Dimethylsulfoxide- d_6 (CD_3SOCD_3 , TMS 内部標準, Aldrich Co.)等を溶媒に、 1H -または ^{13}C -スペクトルを測定した。NMR では、主に重合体の同定や共重合体組成の決定を行った。GPC は、主に TOSOH HLC-8020 (東ソー(株))を用い、RI(示差屈折)検出により測定を行った。溶離溶媒は、Chloroform または THF で、Polystyrene 換算の相対分子量を求めた。GPC では、数平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)および多分散度(M_w/M_n)の決定を行った。

2.3 動的接触角(DCA)

共重合体やポリマーブレンドのような多成分系高分子の機能性を評価する際、その表面特性を解析することは重要な評価項目の一つである。代表的な表面特性の測定項目である接触角は、分子数層程度の極表面の変化にも敏感な優れた解析手段である。

しかし、この場合の接触角は、一般に静的な接触角となり表面組成の時間依存性に対して特別に有効な解析手段とはならない。一方、多成分系高分子の表面は、この時間依存性が顕著である。何故ならば、置かれた環境に応じて界面自由エネルギーを最少とする成分が表面に対して、動的に吸着・配向するためである。ゆえに、このような表面には、従来とは異なる動的表面特性(Surface Dynamics)解析の必要性が生ずる。

本論文で扱った重合体の表面解析は、上述した Surface Dynamics を議論するための手段である動的接触角(Dynamic Contact Angle, DCA)測定と次節に述べる湿潤張力緩和(Adhesion Tension Relaxation, ATR)測定を用いて行った。高分子表面に対する動的解析に、これらを用いて検討した例は序論で述べたとおり数多く報告されている。以下に、DCA の測定原理を述べる。Fig.2-3 に、表面張力の測定法の一つである Wilhelmy 法⁹⁾を応用した DCA 測定の様子を示す。

測定には、力学試験等によく用いられる汎用の引張り試験装置を使用する。ただし、ロードセルの最大荷重は、10g 程度のものを用いる。ロードセルから吊り下げられたクリップに試料板($w \times t \times h$)を取り付ける{Fig.2-3 a)}と、ロードセルに懸かる荷重、 F は(2-1)式で示される。

$$F = Mg \quad (2-1)$$

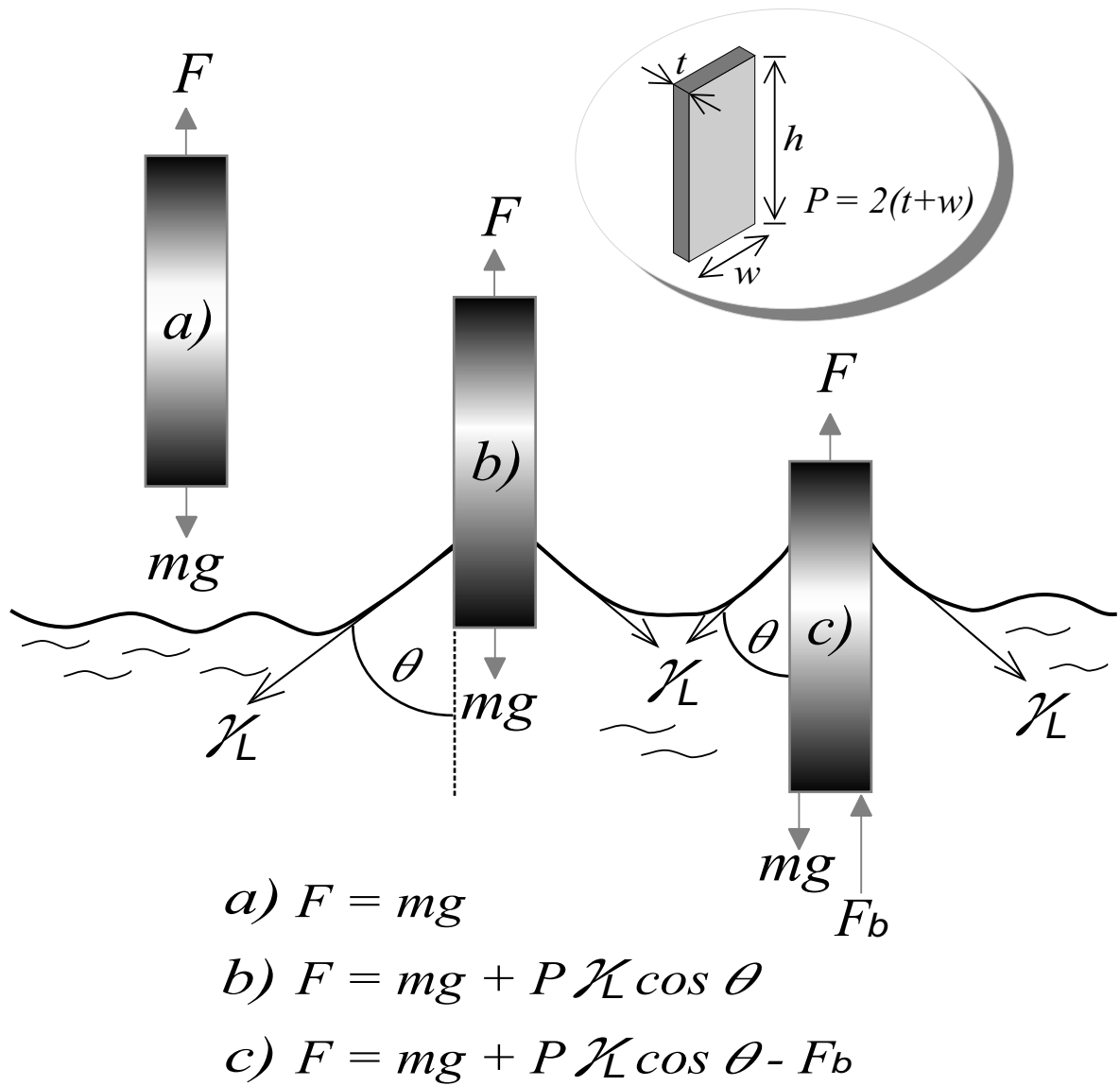
ここで、 M は試料板の重量、 g は重力加速度である。次に、下から表面張力が既知の液体の入った容器を一定速度で上昇させると、液面が試料板の下部に接触した瞬間{Fig.2-3 b)}の F は(2-2)式となる。

$$F = Mg + P\gamma_L \cos \theta \quad (2-2)$$

ここで、 P は試料板の周囲長{ $P = 2(t + w)$ }、 γ_L は液体の表面張力、 θ は液体の試料板表面に対する接触角である。さらに、容器を上昇させると、試料板の一部は液中に沈み浮力、 F_b が生じ{Fig.2-3 c)}、 F は(2-3)式となる。

$$F = Mg + P\gamma_L \cos \theta - F_b \quad (2-3)$$

一方、試料板を取り付けた状態{Fig.2-3 b)}でロードセルの零点調整を行っておけば



F : Total load

m : Weight of plate

g : The acceleration
of gravity

P : Perimeter of plate

\mathcal{K} : Surface tension of liquid

θ : Contact angle

F_b : Buoyancy

Fig.2-3 Schematic representation of dynamic contact angle via Wilhelmy method.

(2-2)式は、(2-2')式となる．

$$F = P\gamma_L \cos \theta \quad (2-2')$$

ここで、試料板の下端がちょうど水に接触する瞬間の荷重を測定するならば、Fb も無視できるので、F/P 値と液体の表面張力から次の(2-4)式を用いて接触角を求めることができる．

$$\cos \theta = F / P\gamma_L \quad (2-4)$$

また、この過程における Young-Dupre の式は、

$$F/P = \gamma_L \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{SL} \quad (2-5)$$

と書ける．ここで、F/P 値、すなわち $\gamma_L \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{SL}$ を湿潤張力(Adhesion Tension)と呼ぶ．

この測定の際、試料板が液体に浸漬される過程で得られる接触角は、前進接触角(Advancing Contact Angle, θ_A)、試料板が空気中に引き上げられる過程で得られる接触角は、後退接触角(Receding Contact Angle, θ_R)と呼ばれている．Sessile drop 法等における接触角(静的接触角)は、 θ_A に相当する．一般に、 θ_A と θ_R は等しくはならず、ヒステリシス($\Delta\theta$)を生ずる．Fig.2-4 に、DCA における荷重－変位曲線の模式図を示す．試料板が浸漬して、前進過程(Advancing Process)から後退過程(Receding Process)を経て終了する一本の荷重－変位曲線が描かれる．基本的に θ_A と θ_R は、それぞれ前進過程と後退過程の直線部分を、接触点(試料板下部が液体に接触した点)の垂線上に外挿したFA, FR から算出する．最大荷重(2g)の約1%を感知したところを、接触の実測点とした．また、この荷重－変位曲線の形から、測定時間内における表面分子、セグメントの配向性に関する知見を得ることもできる．この DCA 測定結果による Surface Dynamics の議論は、上記の θ_A , θ_R あるいは $\Delta\theta$ を用いて行った．

実際に使用した DCA 測定装置は、Orientec ㈱社の DCA20 で、測定標準液体には水を用いた．これは蒸留水を Millipore MilliQ-Jr で脱イオン・逆浸透膜ろ過した直後の水

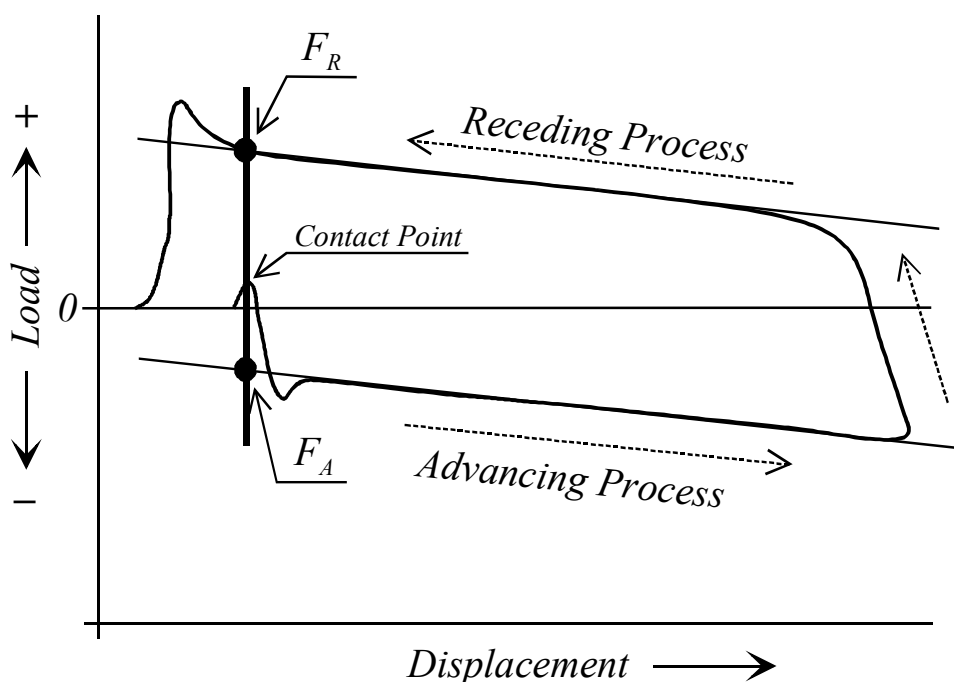


Fig.2-4 Hysteresis curve in advancing and receding process of DCA measurement.

である．浸漬速度は速度依存性測定時を除いて毎分 20mm 一定で，温度は 20～25℃で測定した．DCA 測定用の試料板には，寸法が $w=20\text{mm}$ ， $t=0.3$ または 0.5mm ， $l=50\text{mm}$ のアルミ板を使用した．このアルミ板を，それぞれの重合体溶液(溶質濃度：3～10wt%)に浸漬して引き上げた後，十分に真空乾燥(室温～40℃)したものを測定用試料板とした．これらの製膜溶媒は，重合体の性質に応じて，MEK，Benzene，Acetone および Trichlorotrifluoroethane(TCTFE，含フッ素系重合体溶解用)を適宜，使い分けた．

2.4 湿潤張力緩和(ATR)

上述した Wilhelmy 法は，原理的に湿潤張力から DCA を測定するものであるため，測定様式を変えることで，その緩和現象も観察できる．この場合の緩和現象は，材料表面の分子，セグメントが置かれた環境に対応した熱力学的な平衡状態に移行する運動性を示す．この湿潤張力緩和(ATR)測定から，材料表面における分子，セグメント

の様々な吸着・配向運動性に関する知見が得られる．実際の ATR 測定は、2-3 と同じ試料板、測定装置(DCA20)を使用した．測定温度、測定標準液体についても 2-3 と同様である．以下に、測定原理と測定方法を同時に述べる．また、Fig.2-5 に、測定の様子を模式図で示す．

試料板の下端を水面に接する位置に取り付けた後、装置の最大速度、100mm/min で水中に 20mm 浸漬し、その状態のまま 5～180 分間(実験により浸漬時間は異なる)、湿潤張力{前進湿潤張力、 $F_A(t)$ }の変化を測定した．測定後、すぐに 100mm/min の速度で 10mm 引き上げ、上と同じ時間だけ、その湿潤張力{後退湿潤張力、 $F_R(t)$ }の変化を測定した．これらの過程における荷重 $F_A(t)$ 、 $F_R(t)$ について、それぞれ(2-6)、(2-7)式が得られる．

$$\begin{aligned} F_A(t) &= P\gamma_L \cos \theta_A - F_b \\ &= P(\gamma_{S,A}(t) - \gamma_{SL,A}(t)) - F_b \end{aligned} \quad (2-6)$$

$$\begin{aligned} F_R(t) &= P\gamma_L \cos \theta_R - F_b \\ &= P(\gamma_{S,R}(t) - \gamma_{SL,R}(t)) - F_b \end{aligned} \quad (2-7)$$

ここで、 $\gamma_S(t)$ と $\gamma_{SL}(t)$ は、それぞれ試料板の表面張力と水に接触した試料板の界面張力を時間(t)の関数として示す．添え字 A と R は、それぞれ前進過程と後退過程を示す．

さて、前進過程において水中に沈められた部分では水との界面自由エネルギーが最少となるように親水性セグメントが水/重合体界面に再配向するため、 $\gamma_{SL,A}(t)$ が時間とともに減少する．このとき、空気に接している試料板の $\gamma_{S,A}$ は、時間依存性がないので(2-6)式は次の(2-8)式となる．

$$\begin{aligned} F_A(t) &= P\gamma_L \cos \theta_A - F_b \\ &= P(\gamma_{S,A} - \gamma_{SL,A}(t)) - F_b \end{aligned} \quad (2-8)$$

よって、(2-8)式より $F_A(t)$ は時間とともに増加する．

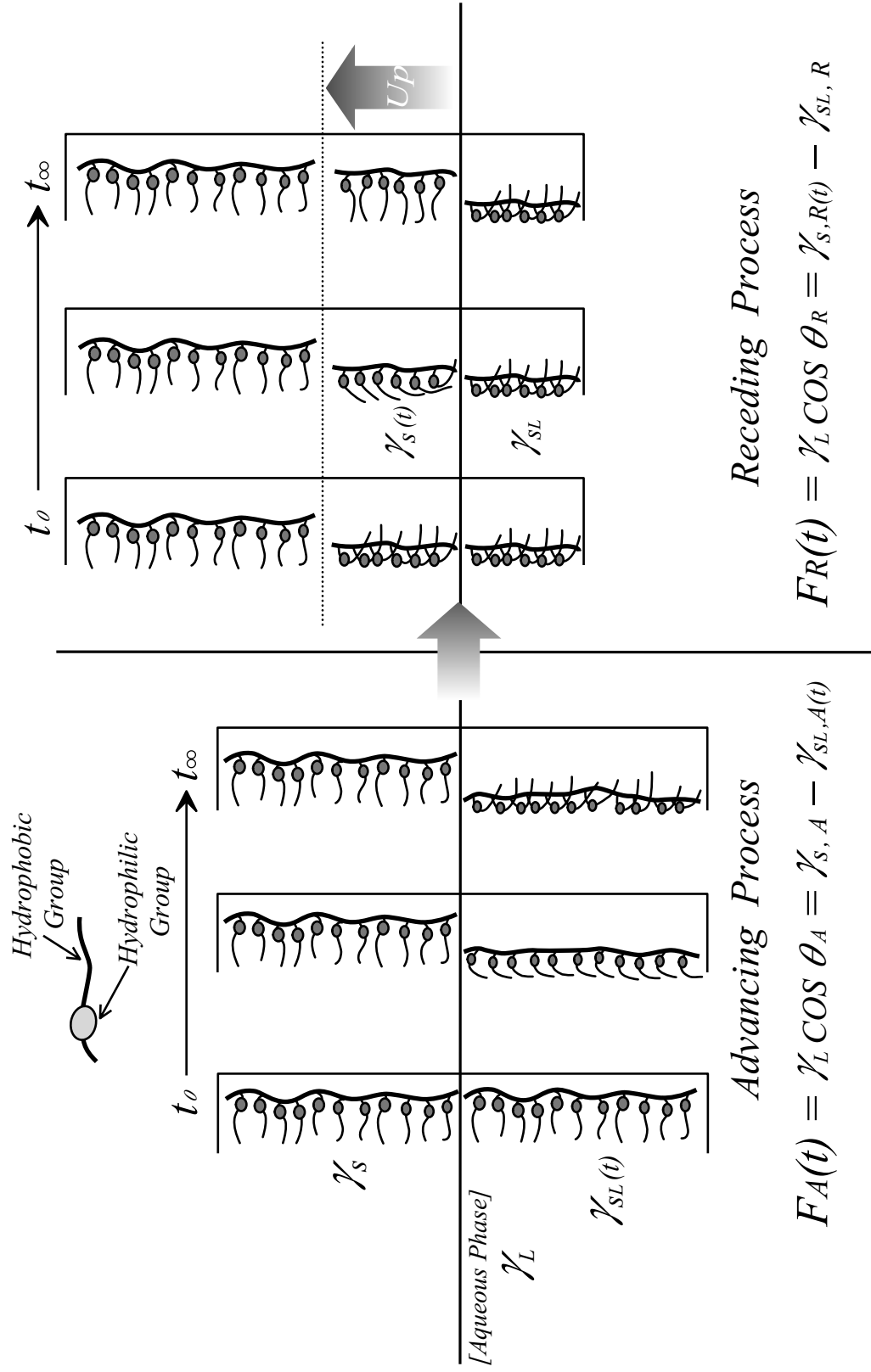


Fig.2-5 Schematic representation of surface molecular mobility responsible for adhesion tension relaxation.

一方、後退過程において空気中に引き上げられた表面は、初期には水和による高い $\gamma_{S, R}$ を示すが、その後に表面自由エネルギーの小さい疎水性セグメントが再配向するため、結果として $\gamma_{S, R}(t)$ は時間とともに減少する。このとき、引き上げられた部分の $\gamma_{SL, R}$ は変化しないので、(2-7)式は次の(2-9)式となる。

$$\begin{aligned} F_R(t) &= P\gamma_L \cos \theta_R - Fb \\ &= P(\gamma_{S, R}(t) - \gamma_{SL, R}) - Fb \end{aligned} \quad (2-9)$$

よって、(2-9)式より $F_R(t)$ は時間とともに減少する。

以上のように、 $F_A(t)$ と $F_R(t)$ の時間経過に対する変化を、それぞれ記録して測定試料の湿潤張力緩和データとした。

2.5 X 線光電子分光(XPS)

材料表面の DCA と ATR は上述したように、その Surface Dynamics に関する知見が得られる。これらの知見は、表面分子、セグメントの運動性の大きさや配向性(方向性)の情報を与えるが、そこから定量的な情報を引き出すことができない。すなわち、表面分子運動性の相違をもたらす、成分組成に関する情報を得ることができない。そこで、本論文で扱った重合体に対して、X 線光電子分光(XPS)分析を行った。この測定を加えることにより、定性的知見に対する定量的検証が可能となる。しかし、一般に XPS は静的な測定系に属するので、動的な測定系である DCA や ATR との相関を検証する際には、十分に注意する必要がある。XPS の測定原理に関する詳細は省略するが、本論文で扱った重合体に対し、試料角度変化法による Depth Profiling を行っているので、以下にそれについて述べる。

XPS の検出深さは、光電子の平均自由行程(λ)によって決定される。いま、試料表面に対して光電子が $\phi = 90$ 度で入射すると、その検出深さは 3λ 程度である。一般に、重合体のような有機物表面で、 3λ は約 10nm である。したがって、XPS から得られる情報は、最表面からその検出深さまでの平均化されたものである。ゆえに、検出深さま

での深さ方向に関する情報を得たい場合は、Depth Profiling を行う。通常、Depth Profiling はアルゴンガスによって表面をスパッタエッチングした新鮮面に対して、順に測定する方法が採られる。しかし、この方法には多くの欠点がある。とくに、酸素やフッ素を含有する高分子では、元素ごとにスパッタ率が異なるので各層の測定組成と本来の組成との間に、差異が生ずる可能性がある。他の方法として試料角度変化法がある。これは Fig.2-6 に示すように、試料表面と検出器の成す角度を変えて Depth Profiling を得る方法である。図から明らかなように、その角度 ϕ を90度より小さくすることで、上記の 3λ が $\sin\phi$ 分だけ短くなる。このときの検出深さ(l)は、(2-10)式

$$l = 3\lambda \sin \phi \quad (2-10)$$

となる。

実際には、試料を取り付けるステージ面が水平面に対して、それぞれ 60, 45, 30, 15 度の試料ステージを用いて分析を行う。

XPS 測定装置は、Shimadzu(株)製 ESCA850 を用いた。軟 X 線源は、CuK α 線を使用し

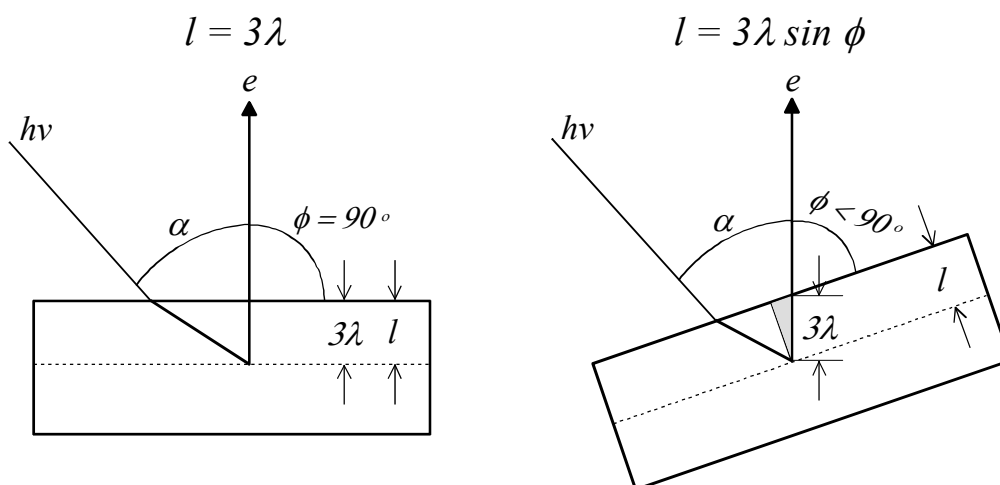


Fig.2-6 Variations of sampling-depth correspond to angle.

た．測定条件である X 線電圧，電流およびチャンバー圧は，それぞれ 8kV，30mA， $10^{-6} \sim 10^{-7}$ Pa とした．また，試料によっては上述した試料角度変化法による Depth Profiling(90, 60, 45, 30, 15 度，すべての試料ステージを用いる)とその簡易法による測定を行った．簡易法とは， $\phi = 90, 15$ 度，二つのみの試料ステージによる比較測定のことである．測定用試料は，寸法 $w=5\text{mm}$ ， $d=0.3\text{mm}$ ， $l=5\text{mm}$ のアルミ片を，重合体溶液に浸漬して作製した．溶液濃度と用いた溶媒は，2.3 の DCA 測定の場合と同一である．その後，取り出した試料片は，十分に乾燥(24～72 時間)して測定に供した．

参考文献

- 1) D.K.Owens, J. Applied Polym. Sci., 13, 1741 (1969)
- 2) 戸村知之, 畑敏雄, 高分子論文集, 33, 192 (1976)
- 3) M.Szwarc, Nature, 178, 1168 (1956)
- 4) 化学総説 18 精密重合, p.3, 日本化学会編, 学会出版センター (1993)
- 5) J.P.Bianchi, F.P.Price, B.H.Jimm, J. Polym. Sci., 25, 27 (1957): D.Mikulasova, V.Chrastova, P.Citovicky, Eur. Polym. J., 10, 551 (1974) 等
- 6) T.Otsu, M.Yoshida, Makromol. Chem., Rapid Commun., 3, 127 (1982): T.Otsu, M.Yoshida, T.Tazaki, Makromol. Chem., Rapid Commun., 3, 133 (1982): T.Otsu, A.Kuriyama, Polym. Bull., 11, 135 (1984)
- 7) A.Campes, B.T.Tieke, Colloid Polym. Sci., 275, 1136 (1997)
- 8) 大久保政芳, 高分子, 36, 650 (1987): M.Okubo, Y.Murakami, Y.Tsukuda, Chem. Express, 8, 253 (1993) 等
- 9) J.D.Andrade, L.M.Smith, D.E.Gregonis, "Surface and Interfacial Aspect of Biomedical Polymers", Vol.1, Surface Chemistry and Physics, J.D.Andrade, Ed. Plenum Press, New York (1985)

第3章 親・疎水性側鎖を有する高分子の界面化学的特性

3.1 MMA/MPEGMA系共重合体

3.1.1 緒 論

序論でも述べたように、共重合体のような多成分系高分子が異なる媒体に接触すると、その媒体との界面自由エネルギーを最少とする成分が高分子表面に選択的に吸着・配向することが知られている。糸村ら^{1~4)}は、この挙動を主として界面張力の測定によって検討してきた。

置かれる環境の変化に応答して生ずる高分子表面の分子の運動性が、Wilhelmy法を応用した動的接触角(DCA)測定によって評価できることは前章ですでに述べた。糸村ら^{5~7)}もシリコーンやパーフルオロアルキル基を有する高分子改質剤をエポキシ樹脂にブレンドすると、これらの低表面エネルギー成分が、樹脂表面に吸着・配向して撥水・撥油性が付与されることを、DCAによって明らかにしている。

このような挙動は、比較的自由的な運動性をもつ側鎖やグラフト鎖に顕著に現れることが予期される。本節では、表面自由エネルギーの極めて低いメトキシ基でエンドキャップされたポリエーテル側鎖をもつメタクリル酸エステル共重合体表面での分子の運動性を論ずる。Terayaら⁸⁾ 高原ら⁹⁾は、既に我々が用いたものと同じメトキシポリエチレングリコールメタクリレート(MPEGMA)をスチレンとブロック共重合させた試料のDCAを測定し、興味ある結果を報告している。筆者は、このMPEGMAとメチルメタクリレート(MMA)の共重合体についてDCAを測定したところ、第2サイクルの前進接触角が第1サイクルのそれより大きくなるというDCA測定ではあまり観測されない特異的な挙動を示したので、その詳細について述べる。

3.1.2 実験

使用したMMA/MPEGMA系共重合体試料は、2.2.1のラジカル熱重合(溶液重合)により合成した。重合は溶媒をMEKとp-Xyleneの混合溶媒(等容量混合)、開始剤をt-Butyl peroxy 2-ethylhexanoateとして窒素雰囲気中、 $75 \pm 2^\circ\text{C}$ で8時間行った。これらの試料の表面特性は、2.3のDCA及び2.5のXPSによって測定、検討した。また、DCAでは浸漬速度(DV)依存性、XPSでは光電子脱出角変化法による分析深さ分布を測定して共重合体表面のセグメント運動性を評価した。重合体試料はMEK溶液から所定のアルミ板に製膜した後、これらの測定に供した。なお、実験によってはDimethyl acetoamide (DMAc), Methoxy ethanol, Carbon tetrachloride(CCl_4), Benzene各溶液から製膜した試料も用いた。

3.1.3 DCA測定結果

ポリエーテル側鎖長(n)が、1～23である5種のMPEGMA(n)とMMAとの共重合体のDCA測定結果を、Fig.3-1に示す。前進接触角(θ_A)は、PEG側鎖長(n)の増加とともに減少した。これは、 n の増加とともに試料の親水性が増大したためである。次に、後退接触角(θ_R)は $n=4$ で最小となり、その後は増加の傾向を示した。また、 θ_R は θ_A を大きく下まわり、大きな接触角のヒステリシス($\Delta\theta$)を示した。これは水中において、試料表面と水との間の界面張力を最少にするように親水性グリコール側鎖が再配向して湿潤張力を増加させたことによるものである。

Terayaら、高原ら^{8, 9)}によると、MPEGMAとスチレン(St)のジブロック共重合体について θ_A , θ_R は、ともにPEG鎖長(n)の増加に伴い減少し、大きな接触角のヒステリシスを示すのに対し、ランダム共重合体の θ_A は、 n に依存しないことを報告している。このランダム共重合体の θ_A における挙動は、MMA/MPEGMA系のランダム共重合体に関する筆者の結果と異なる。MPEGMA/St系ランダム共重合体では、Stのバルキークな疎水性フェニル基が、PEGセグメントの運動を阻害するために表面構造の再構成は困難となるが、極性エステル基をもつMMAセグメントを構成成分とした場合は、PEG

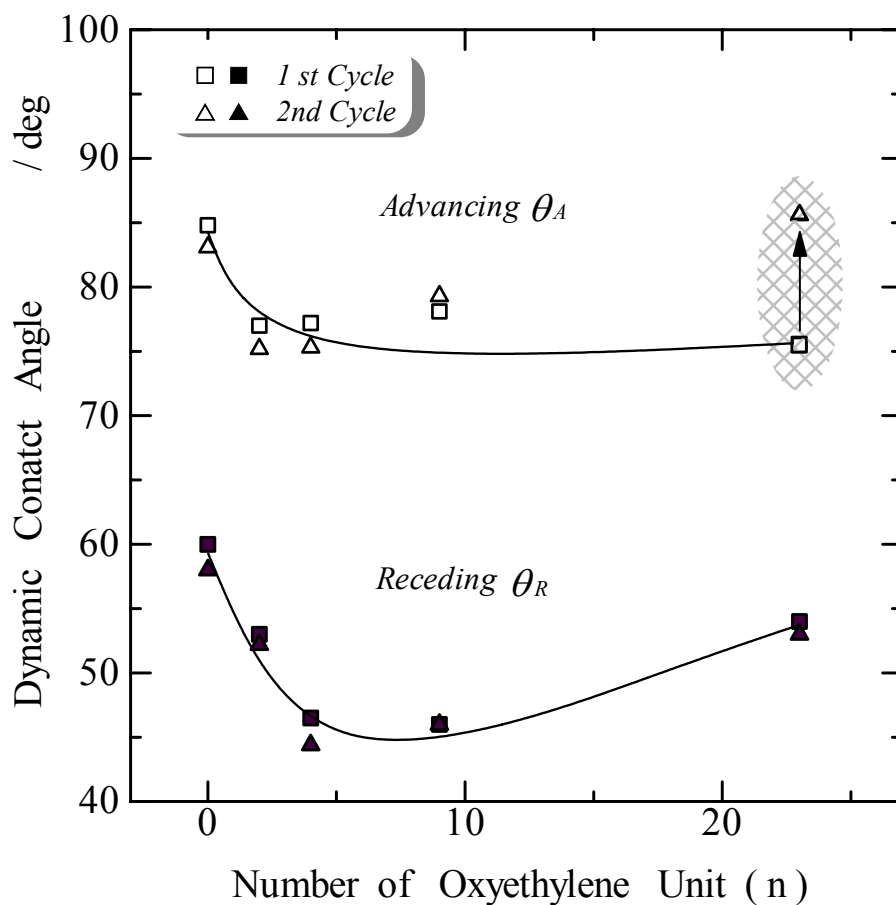


Fig.3-1 Dynamic contact angles of 1st and 2nd cycles as a function of the number of OE units in side chain for MMA/MPEGMA(n) (70/30wt%) copolymers.

セグメントの再配向を抑制しないことを示唆している。

さて、DCA測定の際、連続して数回の測定を繰り返し行った。図には、その第1サイクル(θ_{A1} , θ_{R1})と第2サイクル(θ_{A2} , θ_{R2})の値を示してある。 $n=23$ の θ_A を除いて、いずれの場合も第1サイクルと第2サイクル値は、ほぼ同一であった。一般に、DCA測定において θ_{A2} は θ_{A1} とほぼ同じか、または小さくなるのが普通である。ここで、 $n=23$ の θ_{A2} は、 θ_{A1} より10deg程度、大きな値を示した。さらに、第3サイクル以後におい

でも増大した θ_A は、その値を維持した。Terayaら^{8, 9)}の行ったSt/MPEGMA系ジブロック共重合体のDCAについては、このような現象は報告されていない。これは特異的なことなので、この現象の機構を明らかにすることを本節の課題とする。

Fig.3-2に、MMA/MPEGMA(23)共重合体のDCAに対する組成依存性を示す。MPEGMA含量が30～70wt%の範囲で θ_{A2} は、 θ_{A1} より大きくなった。一方で、 θ_R については第1サイクルの値のみを示すが、いずれについても $\theta_{R1} = \theta_{R2}$ であった。

ここで、このような多成分系高分子を溶媒製膜する際には、用いる溶媒と高分子の各成分との親和性の相違が、表面における組成に大きな影響を及ぼすことが知られている¹⁰⁾ので、溶解度パラメータ(SP, δ)の異なる5種の溶媒でキャストしたMMA/MPEGMA(23)共重合体のDCAと δ の関係をFig.3-3に示す。ここでも、興味ある挙動が確認された。すなわち、 θ_{A2} の増大が観察されたのはメチルエチルケトン(MEK)でキャストした表面だけで、他の溶媒でキャストしたものは、ほぼ $\theta_{A2} = \theta_{A1}$ となった。しかしながら、MEKよりSPの小さい溶媒でキャストした表面の θ_A は比較的高い(MEKの θ_{A2} にほぼ同じ)値を示したのに対し、MEKよりSPの大きな溶媒でキャストしたそれでは、比較的低い(MEKの θ_{A1} にほぼ同じ)値を示した。

Fig.3-4に、MMA/MPEGMA(23)共重合体のDCAに対する浸漬速度(DV)依存性を示す。 θ_{A1} 、 θ_{A2} は、両方ともDVとともに上昇するが、低速度では θ_{A1} と θ_{A2} はほぼ等しく、 $DV \geq 5\text{mm/min}$ の領域で、 θ_{A2} の増大が観測された。また、 θ_R はDVに依存せず、ほぼ一定値を維持した。

3.1.4 XPS測定結果

Fig.3-5に、MEKでキャストしたMPEGMAホモポリマー表面のXPS測定結果を示す。図には、 O_{1s} の C_{1s} に対する元素比(O_{1s}/C_{1s})と脂肪族炭素(Aliphatic C)のエーテル炭素(Ether C)に対する元素比を光電子脱出角の正弦($\sin\phi$)に対してプロットした。XPSで分析可能な表面層内において、深さの増加に伴う酸素量の増大と脂肪族炭素量の減少は明確であった。これは相対的に表面自由エネルギーの低い主鎖中のMMAセ

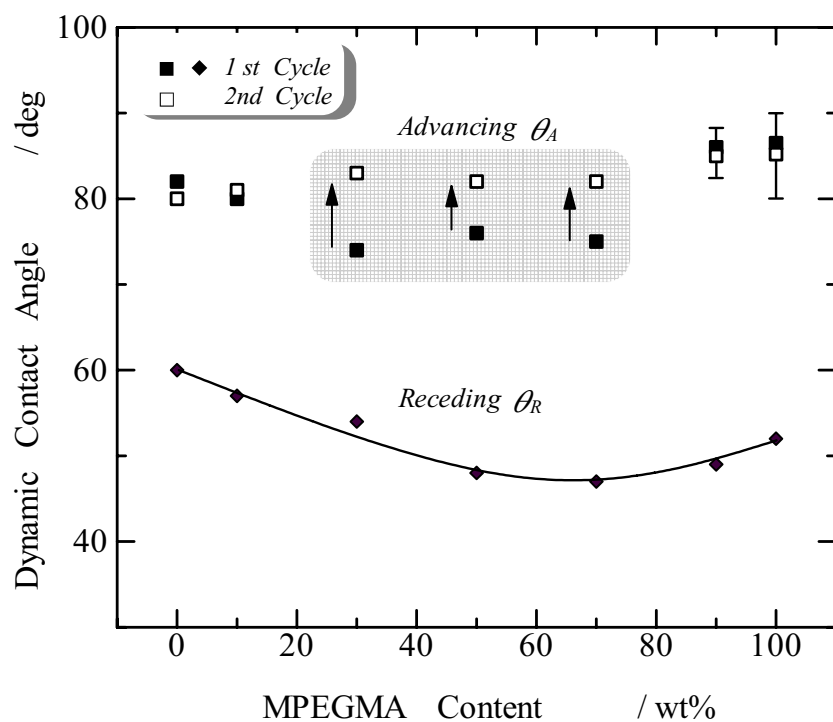


Fig.3-2 Composition dependence of dynamic contact angles for MMA/MPEGMA(23) copolymers.

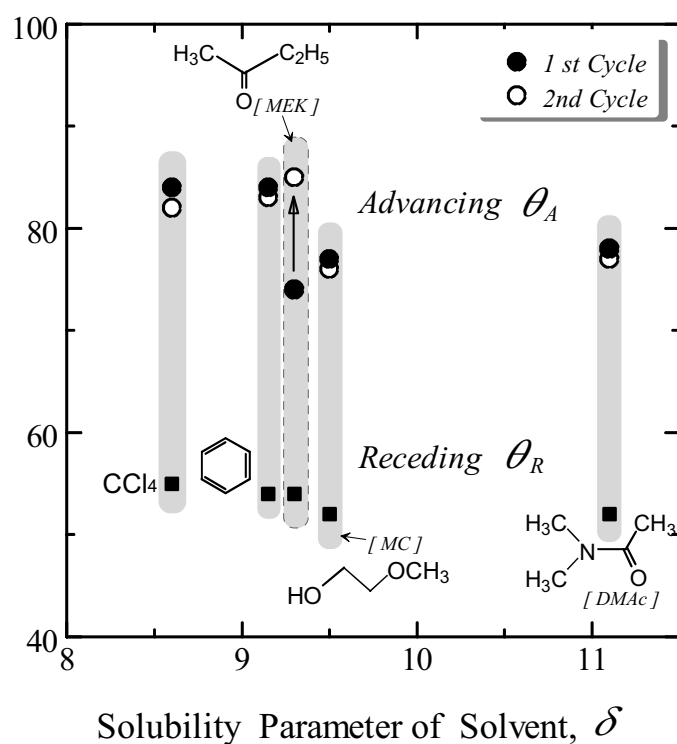


Fig.3-3 Dynamic contact angles for MMA/MPEGMA (23) (70 / 30wt%) copolymers casted from various solvents.

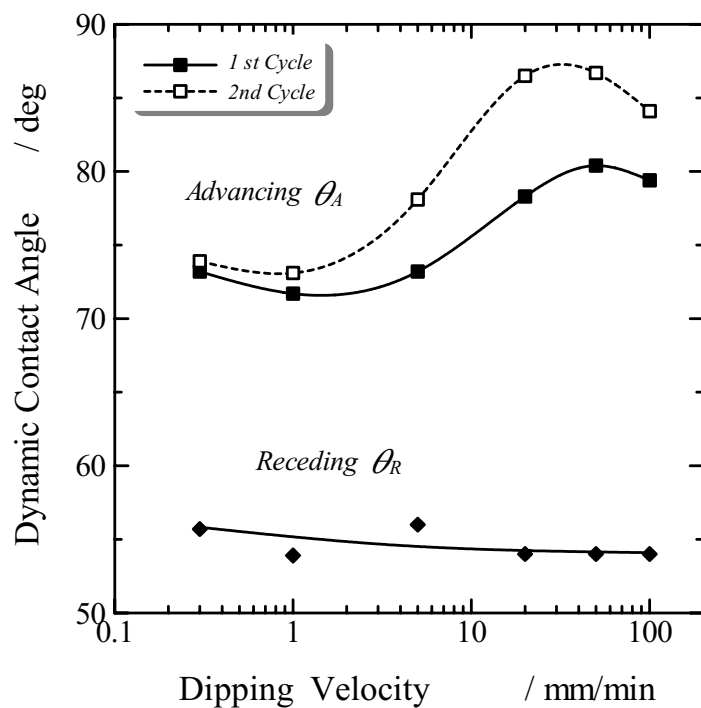


Fig.3-4 Dynamic contact angles of MMA/MPEGMA (23) (70/30 wt%) copolymer plotted against dipping velocity.

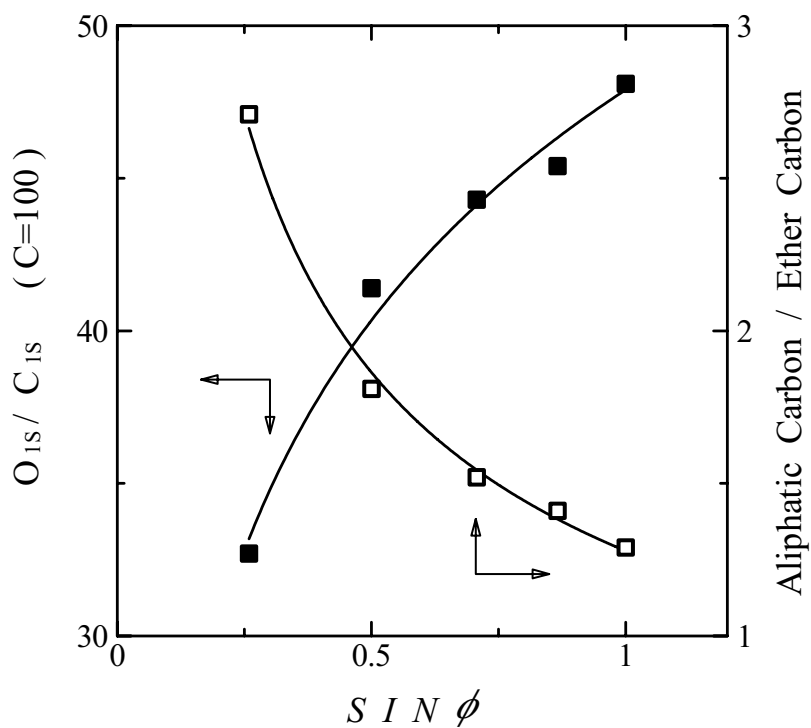


Fig.3-5 Depth profiles of atomic ratio of O_{1s} to C_{1s} (C=100) and aliphatic carbon to ether carbon For MPEGMA homopolymer via XPS.

グメントが最表面層に配向する一方で、その直下にポリエーテル側鎖が配置される表面構造を形成することを示唆するものである。

次に、MEKでキャストしたMMA/MPEGMA(23)共重合体表面のXPSについて、水に浸漬する前後で測定した結果をFig.3-6に示す。図には、エーテル炭素の酸化した全炭素(Ether C及びEster C)に対する比を $\sin\phi$ に対してプロットした。水に浸漬後の表面では、エーテル炭素量が、脱出角90度の場合を除いて増加しており、さらにその増加規模は、表面近傍となるに従って大きくなる傾向がみられた。このことから、水に浸漬された共重合体表面では親水性のポリエーテル側鎖が、より表面に偏析(濃縮)しており、同時に真空中においてもその状態が固定化されたことが分かる。

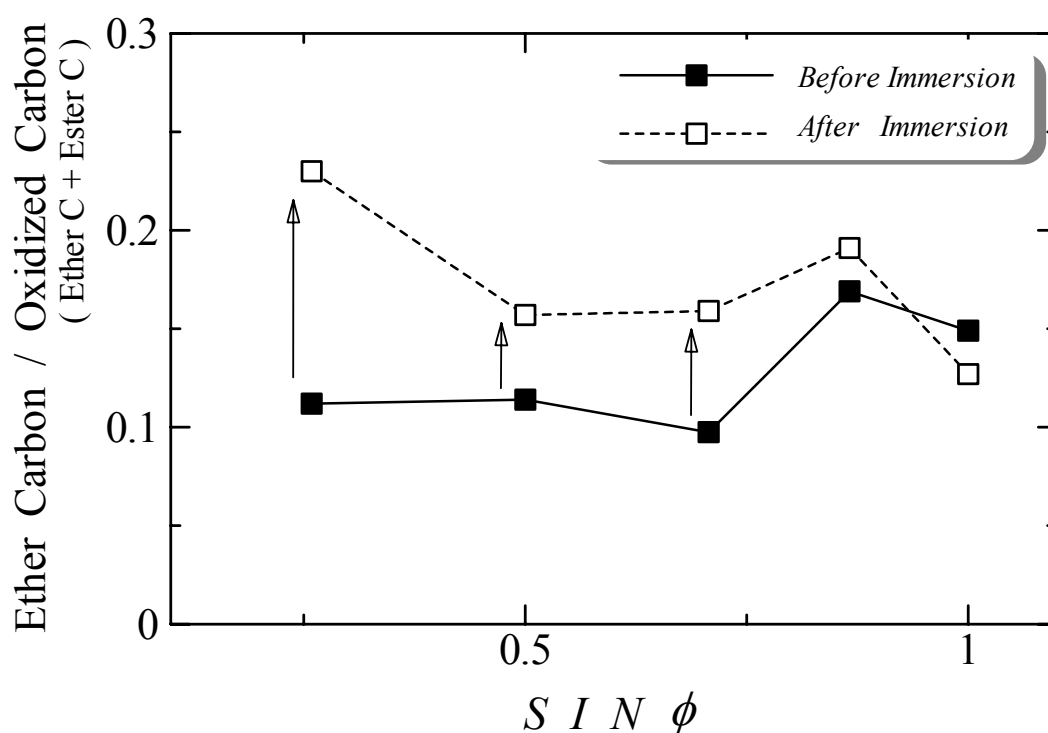


Fig.3-6 Depth profiles of atomic ratio of PEG-ether carbon to oxidized carbons for MMA/MPEGMA(23) (70/30 wt%) copolymer before and after immersion into water via XPS.

Fig.3-7に、MEKとジメチルアセトアミド(DMAc)、2種類の溶媒でキャストしたMMA/MPEGMA(23)共重合体表面について、 $\sin\phi$ に対してプロットした O_{1s}/C_{1s} とエーテル炭素のエステル炭素に対する元素比(Ether C/Ester C)を示す。 O_{1s}/C_{1s} に溶媒による相違は観察されなかった。しかし、Ether C/Ester Cについては、DMAcキャスト表面で分析深さが浅くなるほどエーテル炭素量が増加するのに対して、MEKキャスト表面ではわずかながら減少の傾向を示した。溶媒と成分側鎖のSPから推論すると、DMAc($\delta=11.1$)は、MEK ($\delta=9.3$)よりPEG側鎖($\delta \geq 10.0$)に対する溶解性が良い。ゆえに、DMAcで製膜した場合には溶媒が蒸発するのに伴って、DMAcとより親和性の高いPEG側鎖が引き上げられて表面に濃縮されたと考えられる。

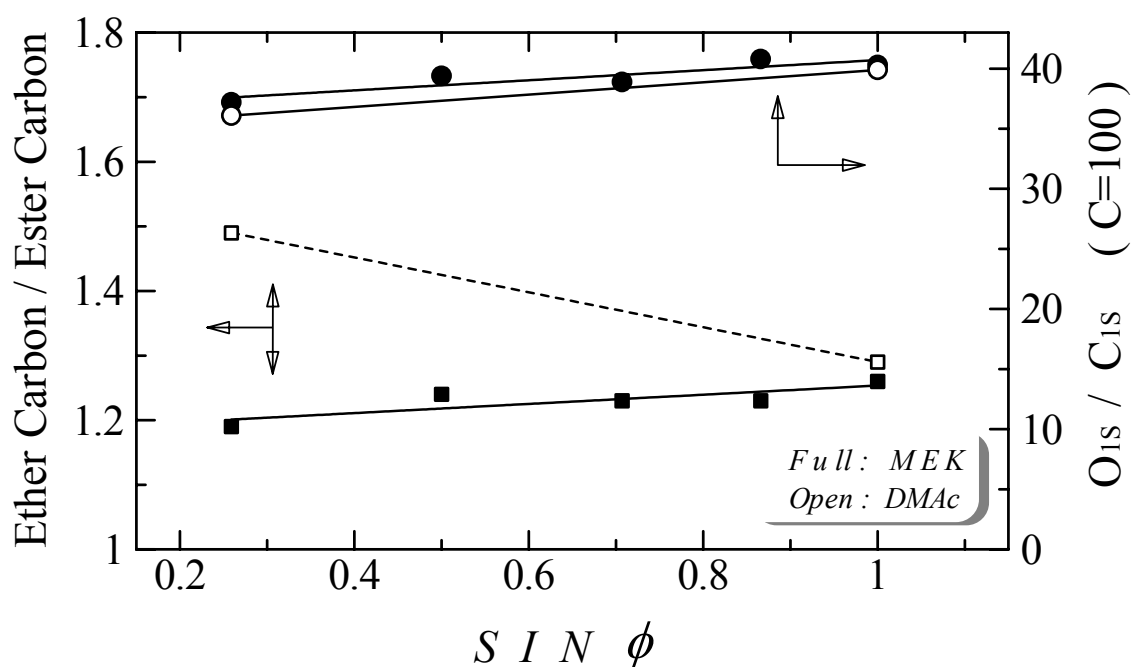


Fig.3-7 Depth profiles of atomic ratio of ether carbon to ester carbon and O_{1s} to C_{1s} for MMA/MPEGMA(23) (70 / 30 wt%) copolymers casted from two solvents via XPS.

3.1.5 接触角のヒステリシス

Fig.3-8に、MMA/MPEGMA(23)共重合体に関する接触角のヒステリシス($\Delta\theta = \theta_A - \theta_R$)とPEG側鎖長(n)の関係を示す。第1サイクルの $\Delta\theta_1$ は、 n の増加とともに上昇し、 $n=9$ で最大となった後、減少した。しかしながら、 $\Delta\theta_1$ の変化は小さく、最大10deg程度であった。また、 $n=23$ については、PMMAの $\Delta\theta$ に近い値を示した。一方、第2サイクルの $\Delta\theta_2$ は、 n が9までは $\Delta\theta_1$ とほぼ同一であるが、 $n=23$ で約46degまで増加し、第1サイクルのそれより明確に大きくなった。

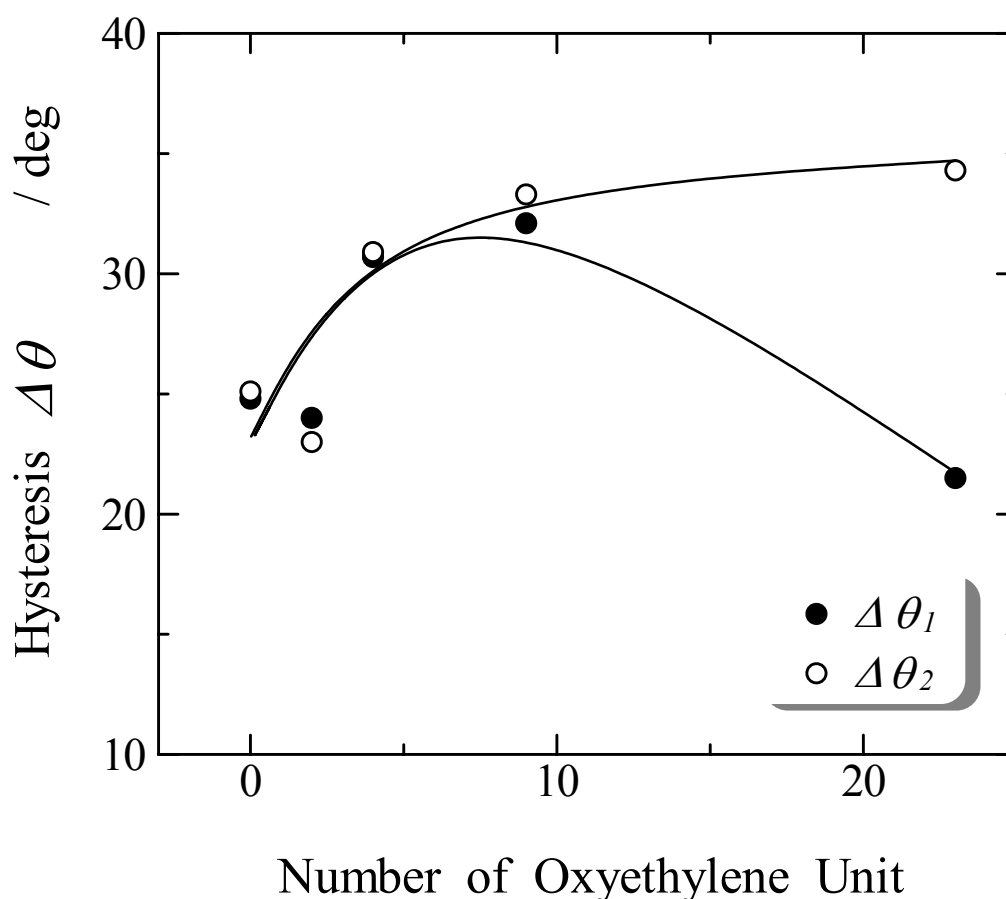


Fig.3-8 Relationship between contact angle hysteresis and the number of OE unit in side chain for MMA/MPEGMA(23) (70-30 wt%) copolymers.

ここで、高分子表面で接触角にヒステリシスを生じさせる要因には、1.1.2で述べたように表面の汚染、表面の凹凸、表面構造の不均質性、表面セグメントの再配向や運動性、膨潤、浸透、変形等があるが、本研究の場合は明らかに親水性PEGセグメントの再配向によるものである。すなわち、水中では試料と水との間の界面張力を最少にするようにポリエーテル側鎖が再配向して高分子/水界面の γ_{sl} を減少させ、かつ後退過程では試料表面の水中から引き上げられた部分の γ_s が、前進過程に比べて増大するという二つの要因が相まって湿潤張力を増加させたことによるものである。 $n=23$ の $\Delta\theta_2$ が特に大きくなったのは、 θ_{A_2} の増大によるものであるが、この系では、空气中→水中→空气中という環境の変化に対応して表面層構造に顕著な変化が生じることを示唆している。

3.1.6 第2サイクル前進接触角の増大

一般に、溶媒製膜により形成された多成分系高分子表面の組成に対して影響を及ぼす要因には、各成分に関して表面自由エネルギーの高一低関係及びそれらと溶媒との親和性の大一小関係の二つが考えられる。すなわち、表面自由エネルギーの最も低い成分が、表面に吸着・配向することと溶媒との相溶性の良好な成分が、溶媒の蒸発に伴って表面に引き上げられることの二点を指し示している。MPEGMA(23)/MMA共重合体の中で最も表面自由エネルギーの低い成分は、エーテル側鎖の末端基(メトキシ基)である。糸村らは、ポリエチレングリコールジメチルエーテル(PEG-DM)の表面張力に対する分子量依存性からポリエーテルの末端メトキシ基が11~13mN/m程度の極めて低い表面張力をもつことを報告している¹¹⁾。また、SPの大小関係から、MEKとの相溶性が最も良好な成分は、主鎖骨格のMMA鎖であると考えられる。よって、MEKを用いて溶媒製膜した表面には、MMA鎖、末端メトキシ基及びメトキシ基に伴って引き上げられるエーテル鎖が共存しているものと考えられるが、相対的にMMA鎖の存在比率が高いことは、XPSの結果(Fig.3-5, 3-6, 3-7)からも明らかである。Fig.3-3において、四塩化炭素、ベンゼンなどの $\delta < 9.3$ の溶媒で製膜した表面の θ_A が

比較的大きな値(ほぼPMMAの θ_A に等しい)をもつのは、表面張力が低く、かつ溶媒との親和性の良い疎水性成分(MMA鎖や末端メトキシ基)が表面に吸着・配向するためである。また、メチルセロソルブ(MC), DMAcなどの $\delta > 9.3$ の溶媒で製膜した表面の θ_A が比較的低い値をもつのは、表面張力は高いが、溶媒との親和性の良好なポリエーテル側鎖が溶媒の蒸発に伴って表面に吸着・配向するためである。

さて、MEKの δ (9.3)はこの境界領域にあり、かつMMAの δ とほぼ等しいのでこの溶媒で製膜した表面では、疎水性成分と親水性成分が混在しているものと考えられる。これらのことを考慮して推測したMEK製膜試料の表面構造モデルを、Fig.3-9(a)に示す。このような表面構造をもつ共重合体を水に浸漬すると、界面自由エネルギーを最少にするように、親水性のポリエーテル側鎖が界面に吸着・配向する(Fig.3-9(b))。これを再び空気中に引き上げると、ポリエーテル側鎖は水環境で水和して動きやすい状態にあるので、表面には表面張力の極めて低い末端メトキシ基が選択的に吸着・配向してFig.3-9(c)の構造を形成する。ここで、ポリエーテル側鎖はメトキシ基の表面への吸着力によって引き揃えられているので、水の蒸発にともなって微結晶を生成する(Fig.3-9(d)) {これについては、後で再度議論する}。水に浸漬した後では、表面層におけるポリエーテルの濃度が増加するというXPSの結果(Fig.3-6)は、この構造モデルを支持している。第2サイクルの θ_{A2} は、この表面状態で測定されるが、第1サイクルの θ_{A1} の測定時(Fig.3-9(a))より低い表面張力をもつので、 $\theta_{A2} > \theta_{A1}$ となったものである。次に、 θ_{A2} の増大が、浸漬速度(DV)の早いところ($DV \geq 5 \text{ mm/min}$)で観測されたが、低速度領域では、ほぼ $\theta_{A2} = \theta_{A1}$ となった(Fig.3-4)。これは表面セグメントの運動速度がDVに追従できるかどうかを示している。すなわち、第2サイクルの前進過程は表面に末端メトキシ基が吸着・配向した状態(Fig.3-9(c))から始まると考えられるので、低速度の浸漬では、水中に沈んだ部分でポリエーテル側鎖が水との界面に再配向して界面自由エネルギー(γ_{SL})を低下させることができるが、高速度の浸漬では、その時間的猶予がないために高い γ_{SL} を維持することになる。

次に、第1サイクルを経た試料を取り出し、所定の温度で30分間熱処理した後、再

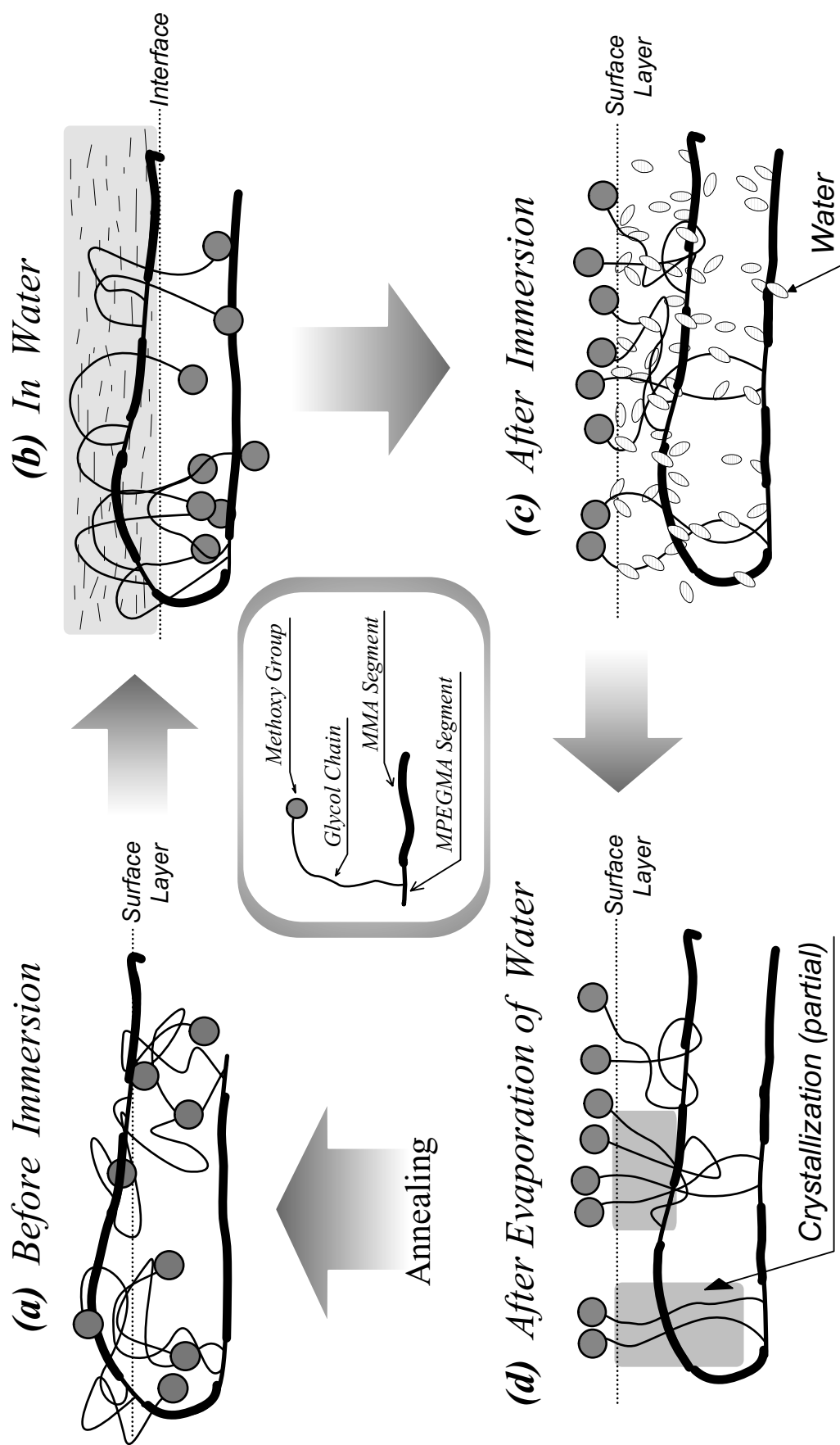


Fig.3-9 Structural models of surface in response to environment for MMA/MPEGMA(23) copolymer.

度DCA測定を行った．その結果を，Fig.3-10に示す．図中，点線の左側が，初回測定
の θ_{A1} から θ_{A2} への変化，右側は熱処理後の同変化を示す．室温で放置した場合には，
 θ_{A1} は放置前の θ_{A2} の値を維持したが，40℃以上の熱処理を加えたものは， θ_{A1} の値
が再び低下し，浸漬前の値に復帰後， θ_{A2} が再度増加するという可逆性を伴った環境
応答性を示した．このように一度，疎水性になった表面が熱処理を行うことで親水性
表面を復元し，再浸漬によって疎水性表面を繰り返し構成したことが明らかになった．
MPEGMA(23)ホモポリマーのDSC(示差走査型熱量計)測定を行ったところ，43℃付近
に，PEGの結晶融解によるものと思われるピークが観測された．この事実は，溶媒製
膜した試料を水で処理することによりPEG側鎖が末端メトキシ基の表面への吸着力に
より引き揃えられ，乾燥に伴い微結晶を生成することを支持している．40℃以上の温
度による熱処理で，この微結晶が融解し，最も初期の構造(Fig.3-9(a))を復元するの
で，処理後の θ_{A1} が処理前の値を再現したものと推察する．

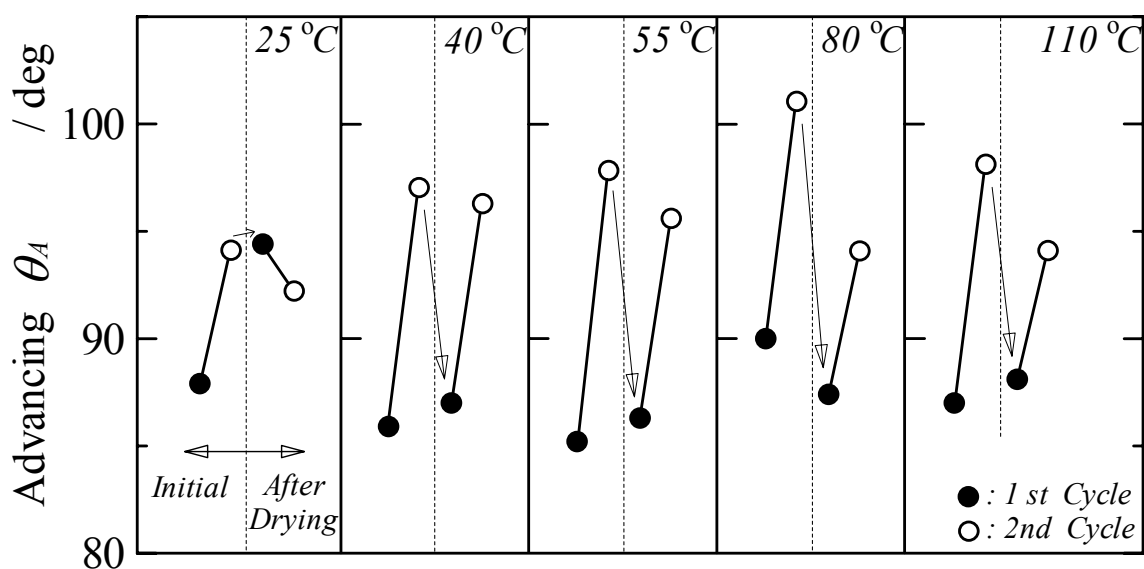


Fig.3-10 Reversible variations of advancing contact angle in response to annealing temperature for MMA/MPEGMA(23) (70/30 wt%) copolymer.

3.1.7 結 言

本節は、MPEGMAとMMAの共重合体の環境変化に伴う表面セグメント(分子)の運動性について動的接触角を用いて論じた。

1) 試料をMEKで製膜すると、DCA測定の前2サイクルの前進接触角 (θ_{A2}) が第1サイクルのそれより大きくなるという現象が見出された。

2) 溶媒製膜されたこの共重合体の表面組成に対して、溶媒と各成分との親和性に起因する溶媒効果が観察された。ここでは、MEKの溶解度パラメータ(δ)を境界として、それより低い δ をもつ溶媒では、 θ_A は比較的高い値を示し、高い δ をもつ溶媒では、比較的低い値を示した。さらに、XPSの結果から、この挙動は溶媒との親和性の高いセグメントの表面濃縮による相違であることが分かった。

3) MEKで溶媒製膜を行った共重合体表面は、MMA鎖、側鎖末端メトキシ基、及びポリエーテル側鎖が共存しているが、空気中ではMMA鎖の存在比率が相対的に高くなった。この共重合体を水に浸すと、界面自由エネルギーを最少とするように、親水性のポリエーテル側鎖が界面に吸着・配向するが、これを再び引き上げると、表面には表面張力の低い末端メトキシ基が選択的に吸着・配向するので、 θ_{A2} が θ_{A1} より大きくなるものと推論した。

4) θ_{A2} の増大挙動は浸漬速度の速いところで観測されたことから、環境変化に伴うポリエーテル側鎖の運動速度が、通常で観測可能な速度領域にあることが明らかとなった。

5) 3)で述べた表面層構造の変化は熱処理実験の結果(Fig.3-10)により、可逆的な環境応答であることが分かった。

3.2 ビニルアルキレート系重合体

3.2.1 緒 論

高分子特性に対する側鎖の効果は、高分子科学分野における興味あるテーマの一つである。これに関して、アルキルアクリレート重合体のガラス転移温度(T_g)は、アルキル側鎖長の増加とともに低下し、 $C=8$ で極小値に達した後、再び増加することがよく知られている。糸村ら^{1,2)} は、すでにアルキル側鎖長に関連したポリビニルアルキレート(PVAIs)の表面張力について報告している。この報告に加えて、糸村ら⁴⁾ は、また溶液から水/溶媒界面への PVAI の選択的な吸着挙動を報告している。ここで、その重合体の極性とそれらの溶媒に対する溶解度が、吸着挙動に大きく影響することが示されている。

一方で、重合体側鎖に関連した DCA について多数の論文が発表されている。Hogt, Van Damme ら^{1,3), 1,4)} は、 n -アルキルメタクリレート重合体の動的接触角とそのアルキル側鎖長との関係について報告している。また、Chen と Andrade^{1,5)} は、アルキル側鎖長に関連したスルホアルキルメタクリレート重合体の表面特性について報告している。さらに、Takahara ら^{1,6)} は、スチレン(St)とポリエーテルセグメントの異なる鎖長をもったポリエチレングリコールメタクリレート(PEGMA)から成る共重合体の表面分子運動性について報告している。筆者も前節では、メチルメタクリレート(MMA)とメトキシポリエチレングリコールメタクリレート(MPEGMA)から成る共重合体のポリエーテル側鎖に依存する DCA について述べた。また、湿潤張力緩和(ATR)に関する論文は 1.1.2 で述べたとおり、極めて少ない。

こうした経緯から、本節は PVAI 側鎖の表面分子運動性について動的接触角、XPS、さらに ATR 測定を通じて議論する。

3.2.2 実験

ポリビニルアルキレートは、アルキル側鎖の炭素数が 2～18 までの 10 種類の試料を 2.2.1 に従ってラジカル熱重合(溶液重合)で合成または入手した。重合は溶媒を MEK と p-Xylene の混合溶媒(等容量混合)、開始剤を t-Butyl peroxy 2-ethylhexanoate として窒素雰囲気中、 $75 \pm 2^\circ\text{C}$ で 6～8 時間行った。合成または入手した PVALs の諸特性を、Table 3-1 に示す。以後、PVAI は、アルキル側鎖の炭素数を大文字の C に付加した形式で表記する(例:ポリ酢酸ビニル(PVAc), C2)。PVALs の動的表面特性は、2.3 の DCA、2.4 の ATR および 2.5 の XPS により測定、解析した。なお、XPS については、光電子脱出角度変化法により 90 および 15 度で測定した。重合体試料は MEK もしくは Benzene 溶液から所定のアルミ板に製膜した後、これらの測定に供した。

Table 3-1 Characteristics of poly(vinyl alkylate)s, (PVALs), used.

PVALs	Abbr.	Mn	Mw / Mn	Atomic Ratio (O _{1s} / C _{1s})		
				90 deg ^{*1}	15 deg ^{*1}	Calc. ^{*2}
Poly(vinyl acetate)	C2	11,000	1.63	0.50	0.50	0.42
Poly(vinyl propionate)	C3	17,000	2.07	0.40	0.41	0.38
Poly(vinyl butylate)	C4	19,000	2.41	0.33	0.34	0.33
Poly(vinyl caproate)	C6	21,000	1.95	0.25	0.27	0.27
Poly(vinyl caprylate)	C8	19,000	2.03	0.20	0.20	0.18
Poly(vinyl caprate)	C10	19,000	2.45	0.17	0.18	0.15
Poly(vinyl laurate)	C12	15,000	2.39	0.14	0.15	0.12
Poly(vinyl myristate)	C14	19,000	1.88	0.12	0.08	0.11
Poly(vinyl palmitate)	C16	15,000	2.14	0.11	0.11	0.08
Poly(vinyl stearate)	C18	13,000	1.69	0.10	0.09	0.11

*1: Take-off Angles of photoelectron via XPS

*2: Calculated from Molecular Structure

3.2.3 DCA 測定結果

Fig.3-11 に、浸漬速度(DV)0.5, 1 および 20mm/min で測定した C2~C18 の動的接触角を示す. 前進接触角(θ_A)は、何れの速度においても側鎖長(数)の増加とともに増大し、極大値を経た後減少した. 一方、DV が 0.5, 1mm/min の後退接触角(θ_R)は、C8 までは急激に増大したが、それ以上の側鎖長では緩やかに増大する傾向がみられた.

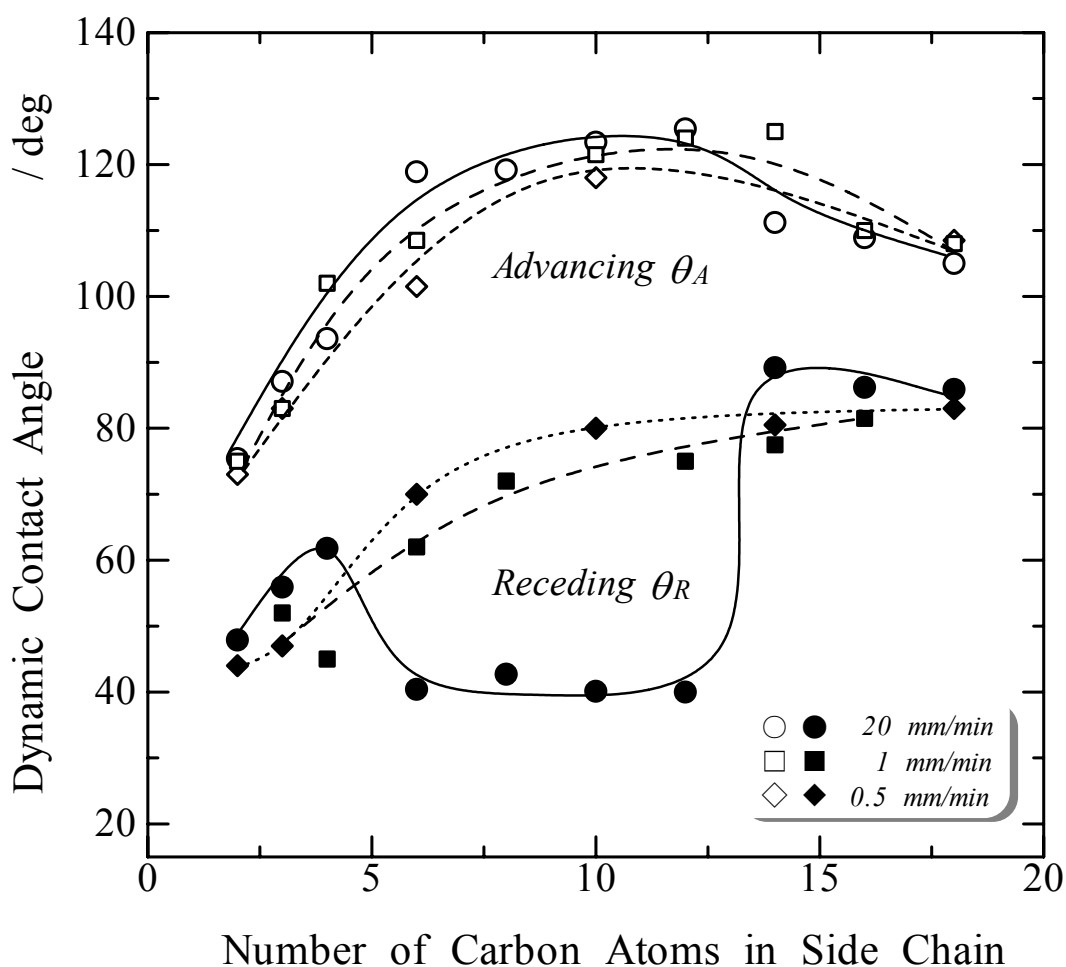


Fig.3-11 Dynamic contact angles for poly(vinyl alkylate)s [C2-C18] as a function of the number of carbon atoms in side chain.

DV=20mm/min の θ_R は、やや複雑な挙動を示した。すなわち、 θ_R は C2~C4 で増大した後、急激に低下して C6~C12 で約 40deg の低い値を示し、さらにその後は急激な増大に転じて C16, C18 で約 80deg の高い値を示した。

Fig.3-12 に、C2~C18 の θ_A に対する浸漬速度依存性を示す。C6 から C12 までは、DV の増加とともに増大したが、他の PVALs では、顕著な変化を示さなかった。ここで、DCA における接触角は(2-5)式に示したように、 γ_s と γ_{SL} により決定される。この前進過程において、 γ_s は一定値を保持したが、 γ_{SL} の方は水/高分子界面への極性成分の再配向によって変化した。C6~C12 までの θ_A の増大は、測定時のタイムスケール内で PVALs エステル基の再配向が生じたことを示唆している。逆に、C2~C4 では極性エステル基による比較的大きな分子間相互作用、C16 と C18 では長いアルキル側鎖のため、ともに再配向が困難になるので、 θ_A は DV に依存せず、変化を生じなかったことを示している。Fig.3-13 に、C2~C18 の θ_R に対する浸漬速度依存性を示す。C2, C16~C18 の θ_R は DV に関係なく、それぞれ低い値(45deg)と高い値(85deg)を示した。C3~C4 および C6~C12 の θ_R は DV の増加とともに、それぞれ増大、低下した。C2 と C16~C18 の表面において、測定時のタイムスケール内では分子構造の再構成が行われなかったことは明らかであるが、他の PVALs の後退過程に対して示した挙動は、複雑であった。後退過程において接触角は、試料板の引き戻し(引き上げ)部分の γ_s 、および γ_{SL} によって決定される。この場合、 γ_s と γ_{SL} は、ともに水相からの引き上げ過程の間に緩和したので、それらの θ_R は上記のような複雑な挙動を示したものと考えられる。この詳細については、後の結果で述べることにする。

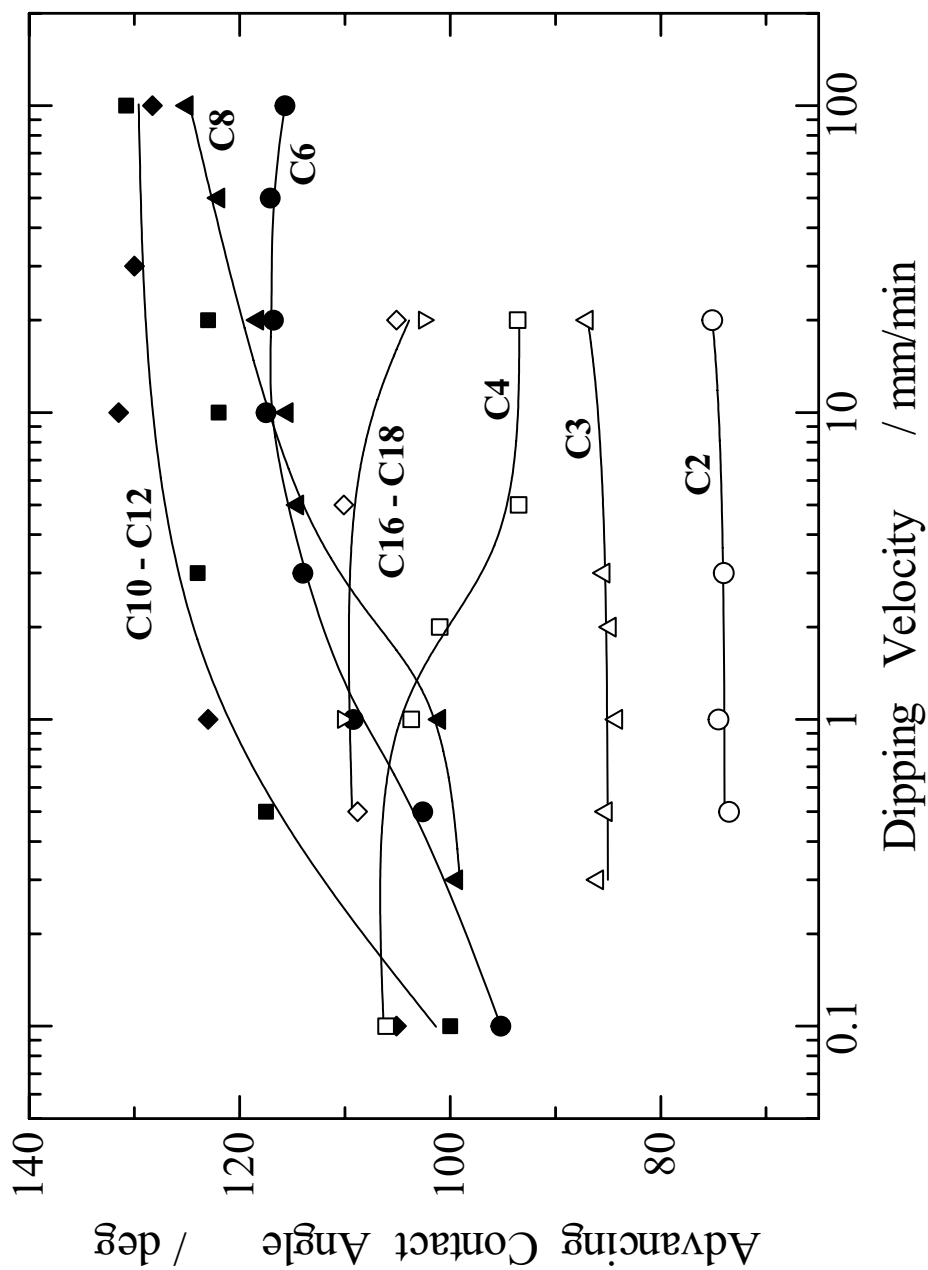


Fig.3-12 Relationships between advancing contact angle and dipping velocity for poly(vinyl alkylate)s having different side chain length.

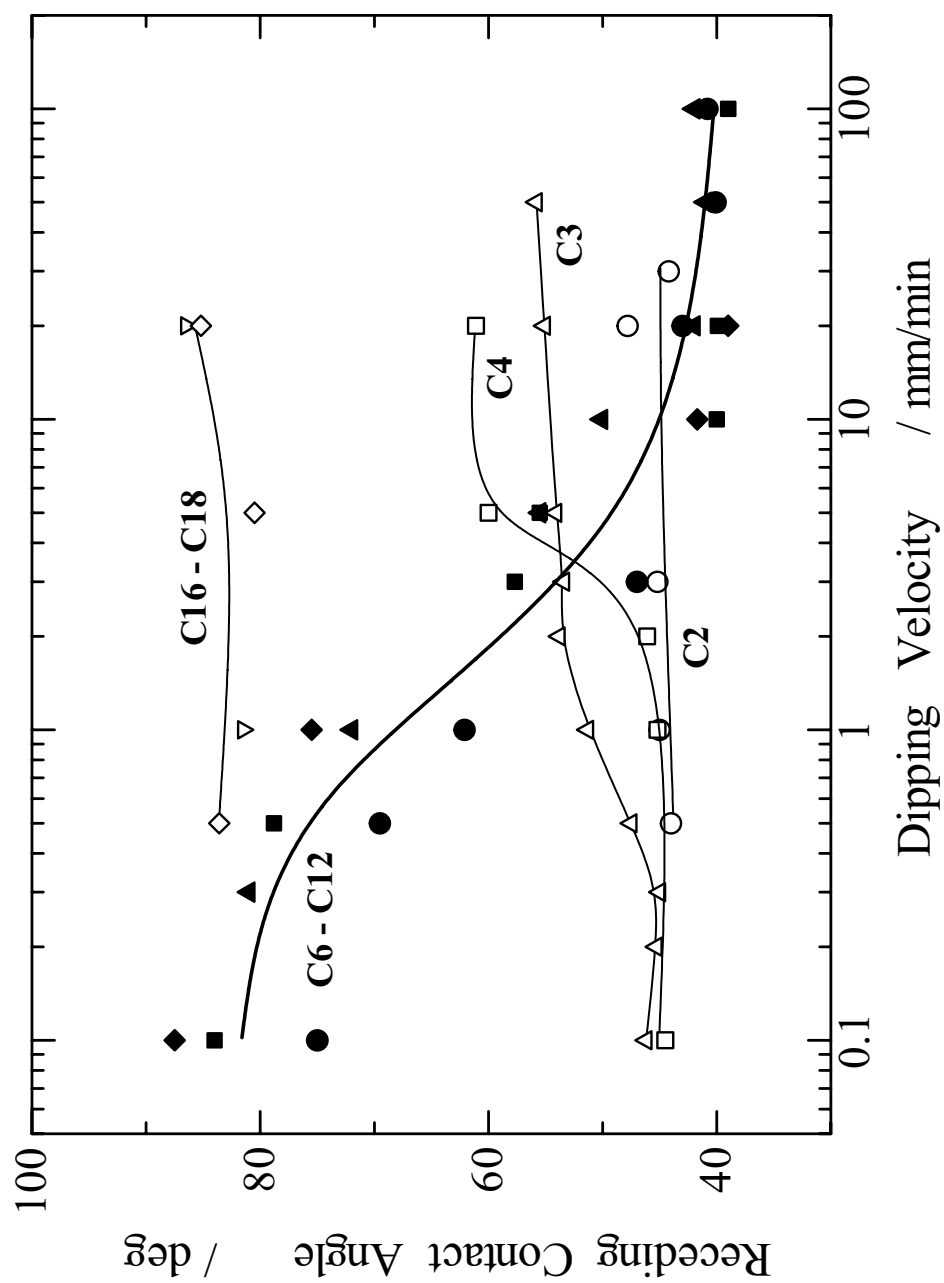


Fig.3-13 Relationships between receding contact angle and dipping velocity for poly(vinyl alkylate)s having different side chain length.

3.2.4 ATR 測定結果

Fig.3-14 に、経過時間に対してプロットした PVAIs の前進過程における $FA(t)$ を示す。C6～C12 の $FA(t)$ は経過時間とともに増加したが、他の PVAIs については、図に示した時間経過の範囲内では目立った変化を示さず、30 分間でわずかに増加した程度であった。C6～C12 における $FA(t)$ の増加は、(2-6)式と(2-8)式中の $\gamma_{sL,A}(t)$ の減少に起因する高分子/水界面への極性基の再配向によるものである。この事実から、C6～C12 のアルキル側鎖は、高い運動性をもっており、界面へ容易に再配向することは明らかである。Fig.3-15 に、経過時間に対してプロットした PVAIs の後退過程における $FR(t)$ を示す。ここで、 $FR(t)$ の挙動は、以下に示す三つのタイプに分類される。第一のタイプは、C2～C4 について、高い $FR(t)$ 値をもち、ほとんど緩和を示さなかったものである。第二のタイプは、大きな緩和を示した C6～C12 の $FR(t)$ 挙動である。第三のタイプは、C4～C18 について、低い $FR(t)$ 値をもち、ほとんど緩和を示さなかったものである。C6～C12 に関する $FR(t)$ の減少は、(2-7)式と(2-9)式中の $\gamma_{s,R}(t)$ の減少に起因しており、水中から空気中に引き上げられた表面へのアルキル側鎖の再配向によるものである。

3.2.5 XPS 測定結果とアルキル鎖長依存性

PVAIs の XPS 測定による酸素, O_{1s} の炭素, C_{1s} に対する元素比は、すでに Table 3-1 に示した。 O_{1s}/C_{1s} は、二つの光電子脱出角 90, 15deg で測定したものである。90deg で測定した O_{1s}/C_{1s} は、その分子構造から算出した理論計算値とほぼ同一の値を示すと同時に、15deg の O_{1s}/C_{1s} も 90deg の値と顕著な差異はなかった。通常、低表面自由エネルギー成分をもつ側鎖の長さが増加すると、表面近傍にはこれらが濃縮することが考えられる。しかしながら、90deg 及び 15deg の O_{1s}/C_{1s} は鎖長が増加しても、その理論計算値とほぼ同じ値を示したことから、アルキル側鎖により形成される表面層の厚みは概して変化しないことが予測される。すなわち、アルキル側鎖はその鎖長が長くなっても表面に対して垂直方向に層厚を増加させていくのではなく、水平方向に傾斜した形態で層を形成したことを示唆している。

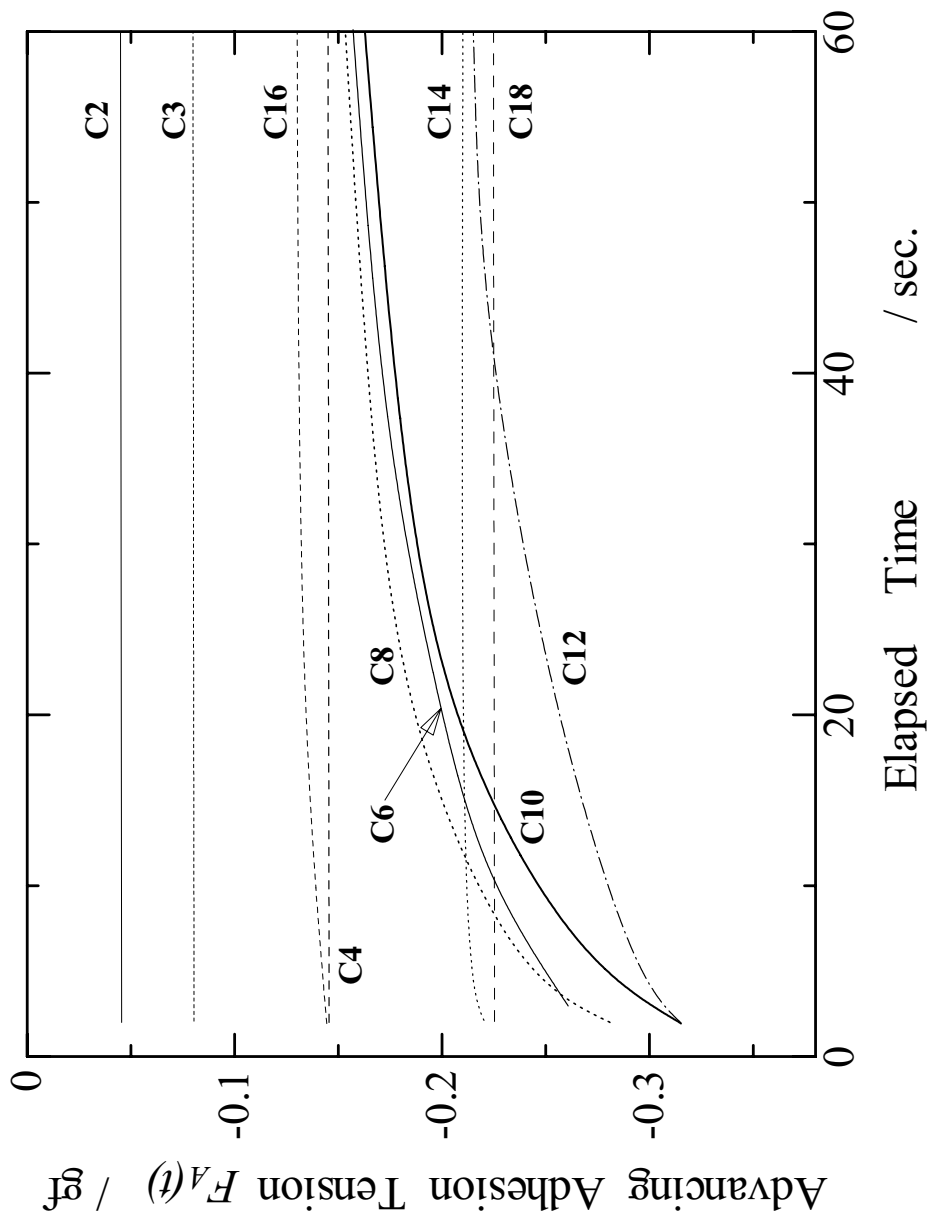


Fig.3-14 Adhesion tension relaxations in advancing process for poly(vinyl alkylate)s.

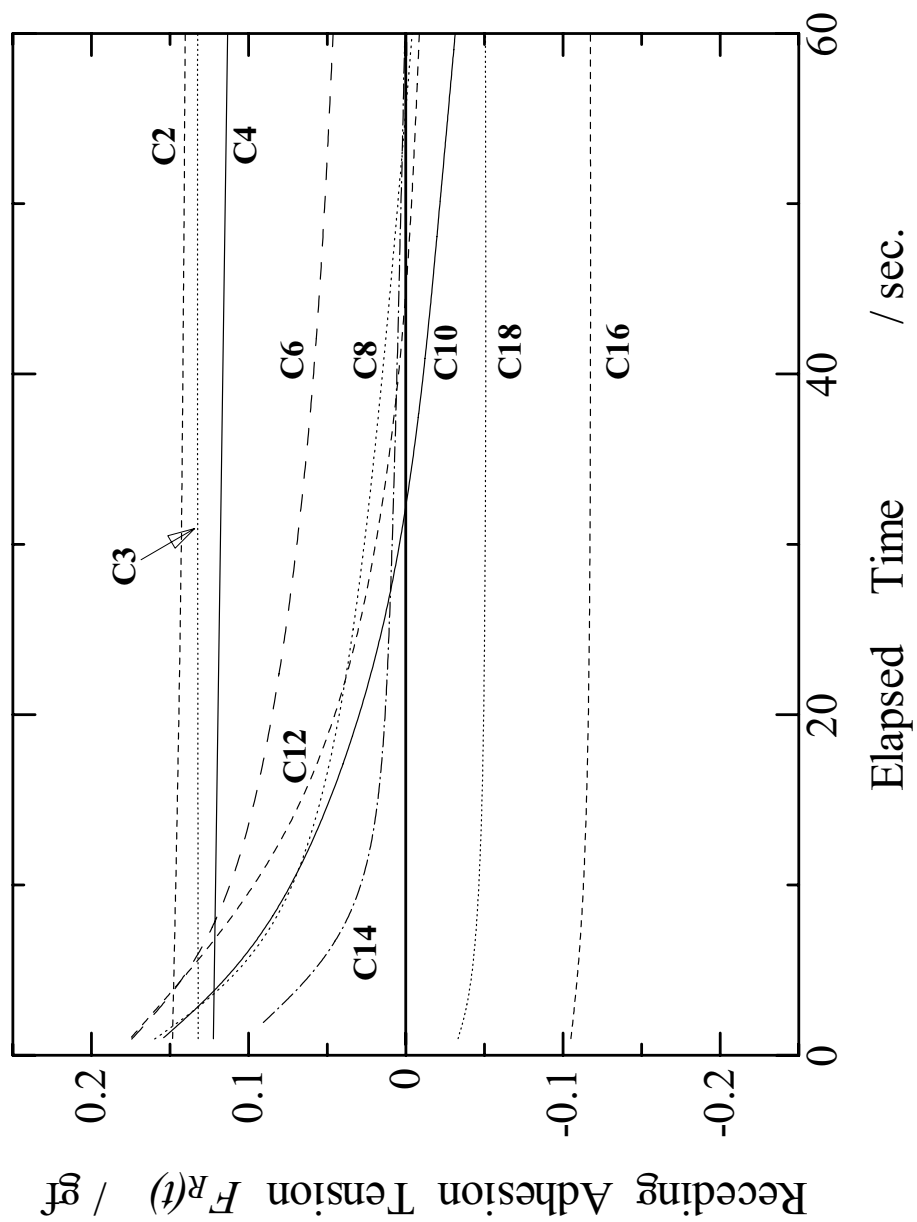


Fig.3-15 Adhesion tension relaxations in receding process for poly(vinyl alkylate)s.

3.2.6 動的表面特性(Surface Dynamics)

これまでの各測定結果から PVALs の Surface Dynamics を総合的に議論する。Fig.3-11 に示したように PVALs は、比較的大きな接触角のヒステリシス($\Delta\theta = \theta_A - \theta_R$)を示した。高分子において、接触角のヒステリシスが生じる原因となる要素には 1) 表面の汚染, 2) 表面粗さ, 3) 表面構造の不均質性, 4) 表面セグメントの再配向または運動性, 5) 膨潤, 6) 変形等がある。本研究で最も重要な因子は、高分子表面セグメントの再配向もしくは運動性である。高い分子運動性をもった高分子表面上で、その表面が異なる媒体に移行する際には表面構造の再構成が生ずることになる。ゆえに、C6~C12 の PVALs は大きな $\Delta\theta$ を示すものと考えられる。これらの重合体はその極性基が水中で、 γ_{SL} の減少に起因して水/高分子界面へ再配向することができるので、大きな θ_A をもつと同時に低い θ_R を有する。換言すれば、C6 より短く($< C6$), C14 より長い($> C14$)側鎖をもった PVALs は、再配向を行うことが困難であると言える。それは、それぞれ主鎖もしくは長いアルキル側鎖の強い分子間相互作用によって分子運動性が抑制されるからである。

糸村ら^{1,2)}は、すでにアルキル側鎖長に関連した PVALs の表面張力について報告しているが、その中でそれらの表面張力(γ), その分散力成分(γ^d), 極性力成分(γ^p)とアルキル側鎖の炭素数との相関性について議論している。その図を Fig.3-16 に示す。ここで、表面張力と界面張力は、それぞれ静泡、静滴法によって測定したものである。また、 γ^d と γ^p は、ポリエチレン(PE)と接触した PVAI の界面張力を用いて Fowkes 式により算出したものである。 γ は初期には側鎖長の増加とともに減少するが、C=8 で極小値に達した後、増加に転じている。同時に、 γ^d は緩やかに増加し、 γ^p は急速に低下している。これらの結果から、初期における γ の減少は極性力成分項の減少によるものであり、極小後の増加は分散力成分項の増加によるものであることが明らかとなっている。また、短い側鎖の PVALs が比較的強い極性をもつことも示されている。さらに、C16 と C18 の PVALs は、アルキル側鎖の相互作用により結晶化することが DSC 測定を通して観察されている。したがって、これらの PVALs は小さな $\Delta\theta$ となる

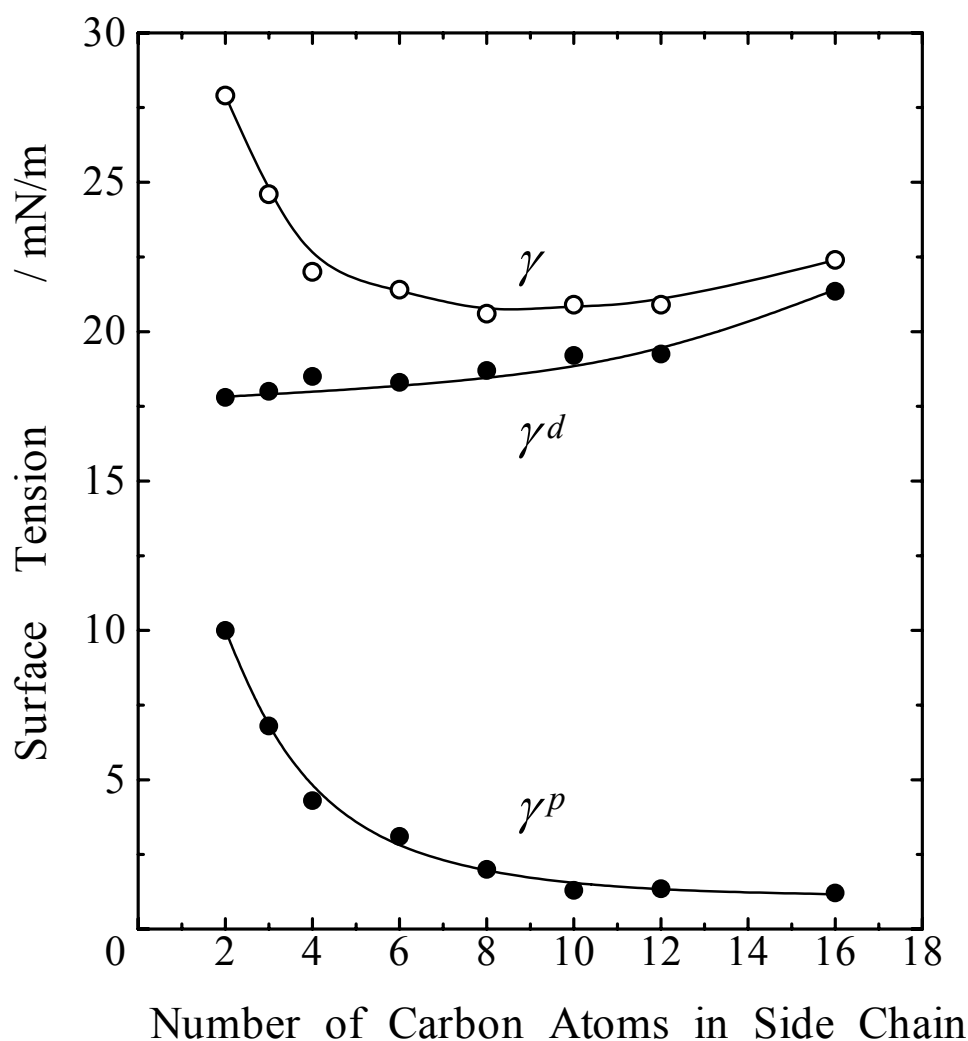


Fig.3-16 Dependence of surface tension(γ) and its components due to dispersion force(γ^d) and polar force(γ^p) on the number of carbon atoms in side chain of poly(vinyl alkylate)s at 150 °C.

比較的大きな後退接触角を有したものと考えられる．筆者は，PE とポリプロピレン (PP)の θ_A ， θ_R および $\Delta\theta$ も測定しており，それぞれ 100，79，21 そして 114，82，32 各 deg の値が得られている．このことから，C16～C18 の θ_A ， θ_R および $\Delta\theta$ は PP の値にほぼ等しいことが判明した．

ポリアルキルアクリレートについて、表面張力と類似した分子間凝集エネルギーの要因となる T_g が、Fig.3-16 に示される表面張力の側鎖長に対する関係と同じ依存性を示すことが報告されている。本節においても Fig.3-11 に示したように、PVALs の前進接触角は最初に鎖長の増加とともに増大し、C10 で極大値に達した後、わずかに低下した。この挙動は、表面張力の側鎖長依存性と対応しており、上記の T_g または γ vs. 鎖長の相関関係と相似するものと考えられる。この場合、低表面張力高分子上で、水は低い濡れ性をもつことで、より高い接触角を示したものと考えられる。

一方で、その後退接触角は 3.2.3 で述べたように、複雑な挙動を示した。低浸漬速度(DV=0.5, 1mm/min)において θ_R は側鎖長の増加とともに緩やかに増大したが、より速い浸漬速度(DV=20mm/min)では、最初に増大して C4 で極大値に達した後、C6～C12 の領域で 40deg まで低下した。さらに、その後は C16 と C18 で PE または PP の後退接触角と、ほぼ同一の大きな θ_R を示した。Van Damme ら¹⁴⁾ は、n-アルキルメタクリレート重合体の θ_R が PVAI に関する筆者の結果と、ほぼ同じ挙動を示したことを報告している。しかしながら、PAMA の θ_R は、C6 で 75deg の極大と C12 で 40deg の極小を示した。これらのことから、C6～C12 の PVALs は、同じアルキル側鎖をもつ PAMA より運動性が高いことは明らかである。

Fig.3-12 に示したように、C6～C12 の θ_A は、DV の増加に伴って増大した。 θ_A は上述したように、 γ_s と γ_{SL} により決定される。この前進過程では γ_s は変化しないが、 γ_{SL} は極性基の再配向による緩和で変化する。その緩和には Fig.3-14 に示したように、 $FA(t)$ に関して数分を要した。したがって、より速い浸漬を行うと、試料板との水のメニスカス線は非常に速く進行していくので、水/高分子界面へ極性基が配向するための十分な時間的余裕がないことになる。このように湿潤張力が、低い γ_s と高い γ_{SL} により決定されたので、 θ_A は高い値を示したものと考えられる。逆に、より遅い浸漬になると、極性基はメニスカス線の進行に追従するように再配向できるので、湿潤張力が低い γ_s と減少した γ_{SL} により決定されて低い θ_A を生じたとも考えられる。一方、Fig3-13 に示したように、C3 と C4 の θ_R は DV の増加とともに増大し、C6～C12 では、減少し

た． θ_R は水中から空気中に引き戻された試料表面の γ_s および γ_{SL} により決定される．ここで，Fig3-15 に示したように， $FR(t)$ に関して数分間かけて試料表面は平衡前に引き戻された．したがって， γ_s と γ_{SL} は，ともに後退過程の間に变化したことになる．相対的に運動性の低い重合体(C3 と C4)の場合，極性基の再配向には非常に長い時間を要するので，より速い浸漬過程において試料表面は γ_{SL} の減少が生じる前に引き戻される．ゆえに， θ_R は高い値を示したものと推測される．一方，非常に遅い浸漬では，これらの PVAI でも再配向に少し時間的余裕ができるので， θ_R は若干低い値を示したものと考えられる．次に，C6～C12 のような運動性の高いものでは，極性基の再配向が容易に生じるので表面が高速に引き上げられたとしても十分に γ_{SL} は減少するため， θ_R は低い値を示したものと考えられる．なお，より低速な浸漬では，水中から空気中へ引き戻される表面に対してアルキル側鎖の再配向が行われるに従って， γ_s が減少するので θ_R は高い値を示したことになる．以上のことから，C6～C12 の PVAIs が非常に大きな分子運動性を有することは明白である．

さらに，この現象は湿潤張力緩和の測定結果によって，より明確にすることができる．Fig3-14 に示したように，C6～C12 の $FA(t)$ は，経過時間とともに増加した．これは(2-8)式の $\gamma_{SL,A}(t)$ の緩和によるものであるが，Takahara ら¹⁶⁾も数種のセグメント化ポリウレタンについて経過時間に伴う湿潤張力の増加を報告している．これらの PVAIs の平衡に要する時間が僅かに数分であることは，この側鎖長領域の PVAIs が非常に高い運動性をもち，かつ極性基が俊敏に再配向することを意味するものである．これらの PVAIs の θ_R は DV > 10mm/min において鎖長に関係なく，どれもほぼ 40deg であった(Fig3-13)．また，これらの $FR(t)$ は経過時間に伴って減少した(Fig3-15)．その後退過程の挙動は以下ようになる． $FR(t)$ 測定の間，(2-5)式の $\gamma_{SL,aq.}$ は 30 分間，十分に水中で平衡に達してから表面が引き戻されるので一定値を保持している．同時に， $\gamma_{s,R}(t)$ は水中から空気中に引き上げられた表面でアルキル側鎖が再配向するため，時間経過に伴って減少する．したがって， $FR(t)$ は，減少する $\gamma_{s,R}(t)$ と一定の $\gamma_{SL,aq.}$ により決定されるので時間経過とともに減少したものと考えられる．以上のように，

$FA(t)$ と $FR(t)$ が経過時間に伴ってすばやく変化したことからも、これらの PVALs には非常に大きな分子運動性があることが一層、明白となった。

しかしながら、C2～C4 と C14～C18 の PVALs の場合、 $FA(t)$ と $FR(t)$ は、それぞれわずかな増加と減少を示したのみであり、図示はないが測定時間(30 分)内で平衡に達することはなかった。これらの PVALs は、ほとんど運動性がないために水/高分子界面への極性基の再配向と高分子表面へのアルキル側鎖の復元が、両方とも非常に緩慢であることが示された。これまでの DCA と ATR の測定結果から、C2～C18 の PVALs は、その側鎖(長)数によって分子運動性が特徴的に変化することが分かった。

PVALs の表面分子運動性に対する再現性を確認するために、C10 の ATR について前進、後退過程を 1 回のサイクルとして 10 サイクル連続で繰り返し測定を行った。その結果を Fig.3-17 に示す。図には、1, 2, 3, 5 および 10 回目のサイクルを表示したが、2～10 回目のサイクルの ATR は正確に 1 回目のサイクルを再現した。このことから、側鎖のセグメント運動性が大きい C10 のような PVALs には、環境応答に対する高い再現性(可逆性)があることが分かった。

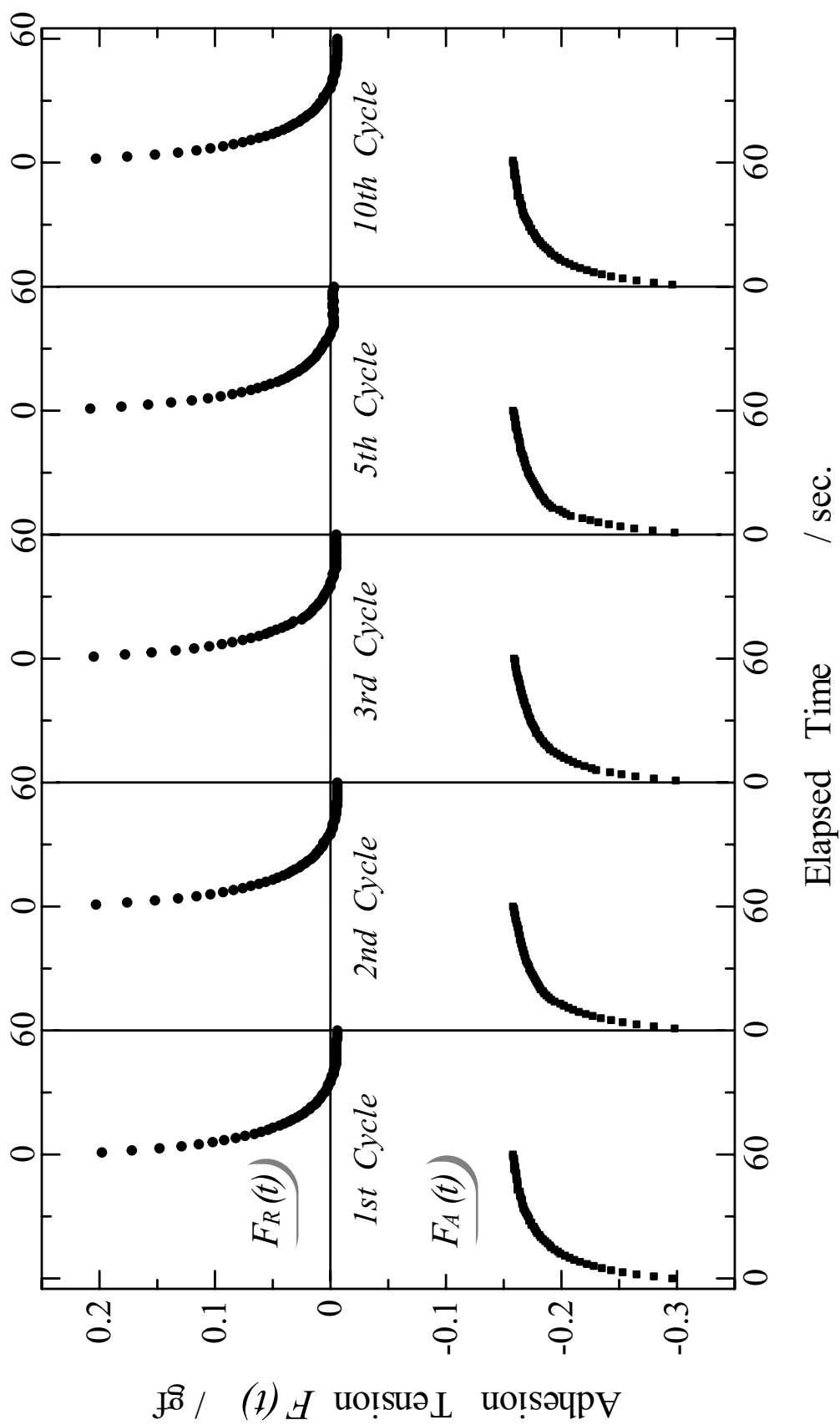


Fig.3-17 Reproducibility of adhesion tension relaxation for PVAI (C10).

3.2.7 結 言

ビニルアルキレート重合体(PVAl)s側鎖の表面分子運動性を, DCA, ATR および XPS 測定により検討, 評価した. これらの重合体は, 水への浸漬前後で大きな接触角のヒステリシスを示した. C=6~12 の側鎖をもった PVAls の θ_A と θ_R は, 浸漬速度(DV)の増加とともにそれぞれ増大, 減少したが, 他の PVAls については顕著な変化を示さなかった. C=6~12 の側鎖をもった PVAls の $FA(t)$ は経過時間とともに増加し, $FR(t)$ は低下したが, 他の PVAls についてはどちらの湿潤張力も DCA と同様に注目すべき変化を示さなかった. これらの挙動は, 界面もしくは表面自由エネルギーを最少とするような表面セグメントの運動性によって生じたことを検証した. すなわち, PVAls の極性基またはアルキル側鎖が, それぞれ高分子/水界面または高分子表面へ吸着・再配向することである. このように, PVAls のようなホモポリマーでも側鎖長がある程度長くなると, 各セグメントが高分子多成分系のように振る舞って「セグメントの選択的吸着」現象を生ずることが分かった.

これらの結果から, C=6~12 の側鎖をもった PVAls は非常に大きな表面分子運動性をもつが, 他の PVAls は環境移行に際する界面自由エネルギーに基づくセグメント運動性が極めて緩慢であることが明らかとなった.

3.3 MMA/PFOM 及び MMA/PFOSAM 系共重合体

3.3.1 緒 論

共重合体のような多成分系高分子または側鎖に長鎖のセグメントを有するくし形高分子では「セグメントの選択的吸着」現象が生ずるために、その側鎖に関連した表面特性が興味ある挙動を示す。3.1 および 3.2 では、こうした挙動に対する側鎖の効果を詳細に述べた。3.1 において、MMA/MPEGMA 共重合体は動的接触角における第 2 サイクルの前進接触角が、第 1 サイクルのそれより大きくなるという興味ある挙動を示した。この挙動がポリエーテル側鎖の再配向とその側鎖末端の極めて表面自由エネルギーの低いメトキシ基による超薄層の形成によるものであることを明らかにした。また、3.2 において、側鎖炭素数が 6~12 のポリビニルアルキレートが、非常に大きな分子運動性を有することを示した。

本節では、重合体に導入したパーフルオロオクチル基の動的接触角に対する効果について述べることにする。パーフルオロアルキルセグメントは極めて低い表面自由エネルギーをもち、非常に強力な疎水性を示すので、高分子科学分野において有意義な材料成分の一つである。糸村ら⁵⁾は、MMA、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート(PFOM)およびグリシジルオキシエチルメタクリレート(GMA)からなる三元重合体をエポキシ樹脂にブレンドした際に、その樹脂表面は PFO 層に覆われて優れた撥水、撥油性を発揮することを報告している。ここでは、MMA、PFOM またはパーフルオロオクチル N-メチルスルホンアミドエチルメタクリレート(PFOSAM)からなる共重合体を異なる組成で重合した後、PFO や PFOSA 側鎖の表面分子運動性について議論する。これらの重合体表面では極低表面エネルギーの PFO セグメントが支配的になるという予想が成り立つが、水相環境では PFO 側鎖、PFOSA 側鎖がどのような現象を示すか、とくに同じ側鎖中に高表面エネルギー部分(SA)も有する PFOSA セグメントの挙動は興味あるところである。これらを DCA, XPS を用いて検討した。

3.3.2 実験

MMA/PFOM と MMA/PFOSAM 共重合体は、2.2.2 に従ってリビングラジカル光重合により合成した。重合用溶媒は、Benzene, Chloroform, Trichlorotrifluoroethane(TCTFE) 及び MEK を重合体の溶解性に応じて適宜使い分けた。重合は開始剤を BDC または XDC (Scheme 2-2)として、Ar ガス充填耐圧ガラスボトル中で 8~15 時間、室温で UV 照射して行った。合成した重合体の諸特性を Table 3-2 に示す。以後、合成した重合体は表に示すような略形で表記する。略形の括弧内の数字は、フッ素含有単量体の仕込み組成(wt%)である。合成した試料は、2.3 の DCA と 2.5 の XPS により測定を行った。XPS は、光電子脱出角度変化法により 90, 15 度両方で測定した。なお、重合体試料は Benzene もしくは TCTFE 溶液から所定のアルミ板に製膜した後、測定に供した。

Table 3-2 Characteristics of synthesized copolymers MMA/PFOM and MMA/PFOSAM.

Polymer	Time ^{*2} (hrs)	Feed wt. ratio	Molecular weight			Composition ^{*3} wt. ratio
			Mn ($\times 10^{-4}$)	Mn ($\times 10^{-4}$)	Mw / Mn	
PFOM (100) ^{*1}	8	/	—	—	—	/
PFOSAM (100)	15	/	—	—	—	/
MMA/PFOM(10)	15	90/10	4.92	6.81	1.39	90.6 / 9.4
MMA/PFOM(30)	15	70/30	6.86	9.51	1.39	70.2/29.8
MMA/PFOM(50)	15	50/50	3.94	5.48	1.39	50.2/49.8
MMA/PFOM(70)	15	30/70	—	—	—	28.5/71.5
MMA/PFOM(90)	15	10/90	—	—	—	—
MMA/PFOSAM(10)	12	90/10	5.26	7.16	1.36	88.5/11.5
MMA/PFOSAM(30)	12	70/30	3.10	4.82	1.56	64.2/35.8
MMA/PFOSAM(50)	12	50/50	2.83	4.04	1.43	44.6/55.4
MMA/PFOSAM(70)	12	30/70	1.69	2.24	1.33	25.3/74.7
MMA/PFOSAM(90)	12	10/90	—	—	—	10.2/89.8

^{*1} Values in parentheses indicated content of fluorine containing monomer

^{*2} Time of irradiation with UV light source

^{*3} Determined by ¹H-NMR

3.3.3 XPS による表面状態の解析

Table 3-3 に、MMA/PFOM と MMA/PFOSAM 共重合体および PFOM, PFOSAM 各ホモポリマーの XPS 測定結果を示す．表には O_{1s} , F_{1s} , N_{1s} および S_{2p} の C_{1s} に対する元素比がそれぞれの理論計算値とともに示してある．すべての重合体で、その構造と組成から算出した理論値より多いフッ素が検出された(F_{1s}/C_{1s})．このことから、PFO 基の重合体表面への吸着・配向(表面偏析)は明らかである．さらに、90deg の表面酸素量は、その理論値とほとんど同一であったが、15deg では理論値より少なかった．これは、最表面層へ PFO 基が吸着することで、その下層に酸素原子を含むエステル基が配列するためである．MMA/PFOM(30)と MMA/PFOSAM(30)の 15deg におけるフッ素検出量は、90deg の二倍量となったが、PFOM 含量がそれより高い試料では、この比が約 1.2 であった．低 PFOM 含量の重合体表面で、この比が大きくなるのは表面が非常に薄い PFOM 層(<2nm)から構成されていることを示唆するものである．MMA/PFOSAM 共重合体では、SA 基中の窒素と硫黄が検出され、その量は検出深さが浅くなるに従って増加したが、酸素量は減少した．この結果は、窒素と硫黄が PFO とともに検出深さ内で配列したことを示唆するが、同時にエチル残基($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)によって SA と結合した酸素(エステル酸素)は検出外となったことも示している．また、より低含量の PFOSAM をもつ共重合体では、検出深さの減少に伴う F, N, S の増加率は、高含量のそれより大きかった．これらの XPS 測定結果から以下のことが考えられる．低 PFOSAM 含量の共重合体では側鎖先端の PFO 基がそれぞれ分離しており、薄い PFO 層を形成しようと表面上に横たわった状態となっている．その一方で、高 PFOSAM 含量の共重合体では PFO 基に結合した SA 基の強力な凝集エネルギーが側鎖間に作用することで、表面には側鎖の集合した比較的厚い PFO 単一層を形成しようとする．そのために PFO 基は表面に対して垂直に配向した状態となる．

Table 3-3 Atomic ratios of O_{1s} , F_{1s} , N_{1s} and S_{2p} to C_{1s} for copolymers MMA/PFOM, MMA/PFOSAM, homopolymers PFOM and PFOSAM determined by XPS.

<i>P o l y m e r</i>	ϕ^{*2}	O_{1s} / C_{1s}		F_{1s} / C_{1s}		N_{1s} / C_{1s}		S_{2p} / C_{1s}	
		<i>Calc.</i>	<i>Obs.</i>	<i>Calc.</i>	<i>Obs.</i>	<i>Calc.</i>	<i>Obs.</i>	<i>Calc.</i>	<i>Obs.</i>
PFOM (100) ^{*1}	90	0.14	0.17	1.17	1.21	1.45	1.20	/	/
	15		0.13	0.89		1.79	1.48	/	/
MMA/PFOM (90)	90	0.19	0.18	0.96	1.00	1.43	1.43	/	/
	15		0.16	0.85		1.75	1.75	/	/
MMA/PFOM (30)	90	0.35	0.35	1.00	0.22	0.44	1.98	/	/
	15		0.27	0.76		0.90	4.06	/	/
PFOSAM (100)	90	0.27	0.25	0.92	1.13	1.27	1.12	0.067	0.077
	15		0.22	0.81		1.50	1.33	0.054	0.054
MMA/PFOSAM (90)	90	0.29	0.29	1.00	0.92	1.16	1.27	0.054	0.069
	15		0.24	0.82		1.43	1.56	0.074	0.074
MMA/PFOSAM (30)	90	0.37	0.39	1.04	0.24	0.27	1.13	0.014	0.018
	15		0.38	1.02		0.54	2.23	0.027	0.027

^{*1} Values in parentheses indicated content of fluorine containing monomer

^{*2} Take-off angle of photoelectron

3.3.4 DCA による表面分子運動性の解析

最初に、本節で検討した共重合体は、比較的、大きな接触角のヒステリシスを示した($\Delta\theta = \theta_A - \theta_R$). 3.1 や 3.2 でも述べたように、接触角のヒステリシスが生じる原因は種々、考えられるが本研究において最も重要な因子は、表面構造の不均質性と高分子表面セグメントの再配向または運動性の二つである. 1.1.2 で、すでに述べたように不均質な構造をもつ表面の DCA を測定すると、疎水性成分と親水性成分は、それぞれ前進接触角(θ_A), 後退接触角(θ_R)に対して支配的に寄与する.

Fig.3-18 に、MMA/PFOM と MMA/PFOSAM 共重合体の DCA に対する組成依存性を示す. ここで、数種の一般フッ素樹脂について、比較データとして動的接触角測定を行った. それらの θ_A と θ_R は、それぞれテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)で 109.6, 89.2, ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)で 116, 92, ポリフッ化ビニリデン(PVDF)で 94, 60 各 deg であった. PFOM と PFOSAM ホモポリマーの DCA は、これらの値に相当することが示された. 両共重合体の DCA は、PFOM または PFOSAM 含量の増加とともに増大した. また、両共重合体の同組成における θ_A は、ほとんど同じ値を示した. 一方で、 θ_R は θ_A と比較して、異なった挙動を示した. フッ素樹脂の DCA でも示したように、パーフルオロカーボンセグメントは極めて低い表面自由エネルギーをもつので、非常に高い接触角を示す. このフッ素セグメントが共重合体成分となった際にも、それは表面張力が低下するように、系の表面に対して吸着・配向することが予想される. したがって、 θ_A は、PFOM または PFOSAM 含量の増加とともに増大したものである. とくに、PFO 含量が 70wt%以上では、どちらの系も θ_A が 120deg 以上と非常に大きい値を示した. XPS の結果でも述べたように、この領域では共重合体表面層は PFO 成分により形成されている. さらに、その PFO 基は表面に対して垂直に配向しており、この最外層には末端 CF_3 基が存在する. この CF_3 基の表面自由エネルギーは、 CF_2 基のそれより低いので、 θ_A が非常に大きくなったものと思われる.

MMA/PFOM 共重合体の θ_R は、初期には PFOM 含量の増加とともに急速に増大した

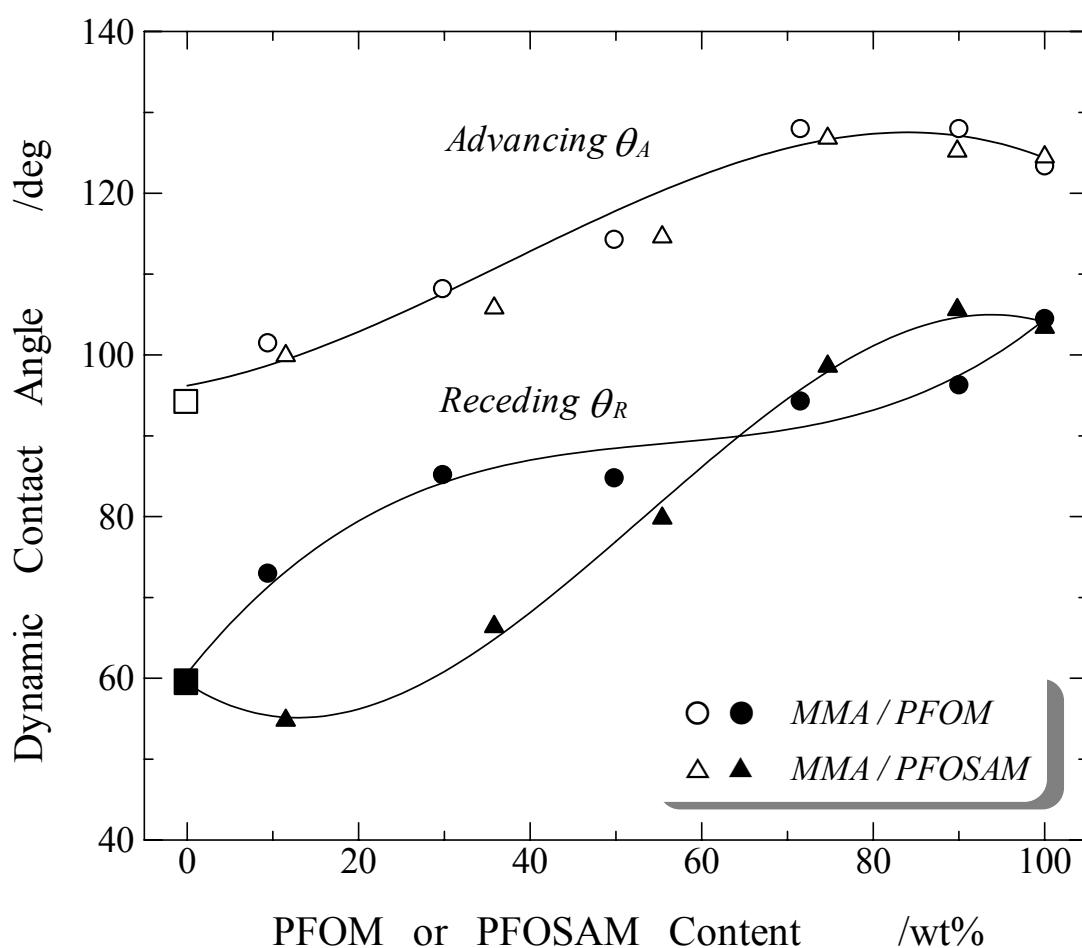


Fig.3-18 Dynamic contact angles for MMA/PFOM and MMA / PFOSAM copolymers as a function of fluorine containing monomer content. (Rectangles indicate values of PMMA.)

が、含量が 50wt%以上になると緩やかに増大した。 θ_R は少量の PFOM の導入で増大したことがわかる。一方で、MMA/PFOSAM 共重合体の場合、 θ_R は初期、すなわち低含量では減少して、含量 10wt% で最小を経た後に増大した。この現象は、PFOSAM の親水性 SA 基の効果によるものである。PFOSAM 含量の低い共重合体の側鎖間は、XPS の結果でも述べたように、互いに分散、独立した状態となっており、そのセグメント

は比較的運動性が高いものと考えられる。したがって、共重合体が後退過程により水中に浸漬された際に、水/共重合体界面の界面自由エネルギーを低下させるように SA 基や側鎖基部のエステル基が重合体表面に再配向することで、 θ_R が減少したものと理解できる。一方、PFOSAM 含量の高い共重合体表面において、PFOSA 基は存在密度が高いと同時に極性基、とくに SA 基の強力な分子間凝集エネルギーにより側鎖間で集合するので、表面に対して垂直に配向するものと推測できる。含量が 70wt%以上の領域で MMA/PFOSAM 共重合体の θ_R は、同組成の MMA/PFOM 共重合体のそれより高いことが示された。ここで、PFO それ自体の分子間凝集エネルギーは弱いので、それらの側鎖間に働く相互作用は小さいものと推論できる。したがって、MMA/PFOM 共重合体については、PFO 層の下で配列したエステル基がこの層を通過して水/共重合体界面に再配向することが容易となる。これに反して、MMA/PFOSAM 共重合体では、SA 基により、PFO 基の下部が互いに強く凝集している。ゆえに、この側鎖間の凝集層が水/共重合体界面への極性基の再配向を阻害する障壁の役割をするので、この共重合体の θ_R は、MMA/PFOM 系より大きいものと考えられる。以上のことが MMA/ PFOSAM 共重合体の θ_R が PFOSAM 含量の低い領域では低い値を示し、かつ高含量領域で、MMA/PFOM 系より高い θ_R を示した理由である。

Fig.3-19 に、MMA/PFOM, MMA/PFOSAM 両共重合体の $\Delta\theta$ に対する組成依存性を示す。MMA/PFOM 共重合体の $\Delta\theta$ は、最初、PFOM 含量の増加とともに減少し、30wt% で最小を経た後に増加した。これは Fig.3-18 で示したように、 θ_R が相対的に大きいことによる。MMA/PFOSAM 共重合体の $\Delta\theta$ は、10wt% で大きな値を示し、その後に PFOSAM 含量の増加とともに減少した。このことから、SA 基が低含量領域の θ_R に寄与したことは明らかである。

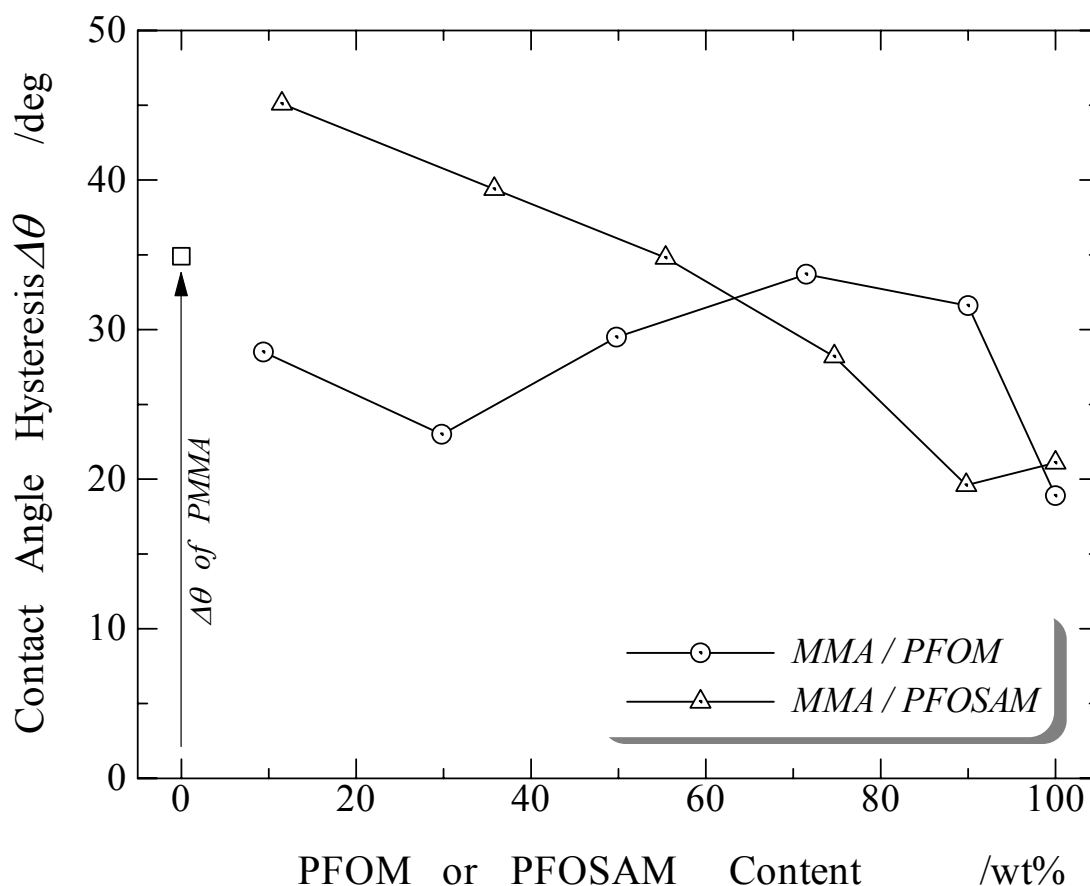


Fig.3-19 Contact angle hysteresis ($\Delta\theta = \theta_A - \theta_R$) for MMA/PFOM and MMA/PFOSAM copolymers as a function of PFOM or PFOSAM content.

3.3.5 結 言

MMA と PFOM または PFOSAM からなる共重合体を異なる組成で合成し，DCA および XPS により含有するパーフルオロオクチル基の表面分子運動性を検討した．すべての共重合体組成で，組成から算出した理論量より多いフッ素が XPS により検出された．さらに，XPS の検出深さが浅くなるに従って，より多くのフッ素が検出された．これらの試料は，比較的大きな接触角のヒステリシスを示した．両共重合体の θ_A は

PFOM もしくは PFOSAM 含量の増加とともに増大し、同組成の共重合体でほとんど同一の値を示した。MMA/PFOM 共重合体の θ_R は、初期に PFOM 含量の増加に伴って急激に増大したが、PFOM 含量が 50wt% より大きい領域では緩やかに増大した。 θ_R は少量の PFO セグメントの導入により増大することが示された。一方で、MMA/PFOSAM 共重合体の θ_R は最初に減少し、含量 10wt% で最小を経た後に増大に転じた。以上のことから当初の予想通り、両共重合体表面には極めて表面自由エネルギーの低い PFO セグメントが吸着・配向して支配的となるが、水相環境になると PFO と PFOSA 両側鎖の運動性に、PFO、SA 各成分の凝集力差が関係した相違が生じることがわかった。すなわち、SA セグメントの凝集力は強く、PFO セグメントのそれは極めて弱いので、含フッ素成分濃度の高いところでは結果的に、極性 SA 基のある MMA/PFOSAM 共重合体の方が、MMA/PFOM 共重合体より水/高分子界面における PFO セグメントの凝集性が増加したものと結論した。

参考文献

- 1) 糸村知之, 稲垣元司, 畑敏雄, 高分子論文集, 44, 131 (1987)
- 2) 糸村知之, 山口晴治, 服部きよみ, 畑敏雄, 高分子論文集, 45, 63 (1988)
- 3) 糸村知之, 山口晴治, 畑敏雄, 高分子論文集, 44, 657 (1987)
- 4) 糸村知之, 畑敏雄, 高分子論文集, 46, 125 (1989)
- 5) T.Kasemura, Y.Oshibe, H.Uozumi, K.Kawai, Y.Yamada, Y.Ohmura, T.Yamamoto, J.Appl.Polymer Sci., 47, 2207 (1993)
- 6) T.Kasemura, S.Takahashi, K.Nishihara and C.Komatu, Polymer, 34, 3416 (1993)
- 7) T.Kasemura, Y.Oshibe, C.Komatu, H.Nishihara, S.Takahashi, H.Ohmura and T.Yamamoto, J.Adhesion, 47, 17 (1994)
- 8) T.Teraya, A.Takahara and T.Kajiyama, Polymer, 31, 1149 (1990)
- 9) 高原淳, 寺屋竜男, 梶山千里, 高分子論文集, 47, 395 (1990)
- 10) J.J.O'Malley, H.R.Thomas and G.M.Lee, Macromolecules, 12, 996 (1979)
- 11) 糸村知之, 畑敏雄, 高分子論文集, 33, 192 (1976)
- 12) T.Kasemura, F.Uzi, T.Kondo, T.Hata, Kobunshi Ronbunshu, 36, 337 (1979)
- 13) A.H.Hogt, D.E.Gregonis, J.D.Andrade, S.W.Kim, J.Dankert, J.Feijen, J. Coll. Interface Sci., 106, 289 (1985)
- 14) H.S.Van Damme, A.H.Hogt, J.Feijen, J. Coll. Interface Sci., 114, 167 (1986)
- 15) W.Y.Chen, J.D.Andrade, J. Coll. Interface Sci., 110, 486 (1986)
- 16) A.Takahara, N.J.Jo, T.Kajiyama, J. Biomater. Sci. Polym. Edn, 1, 17 (1989)

第 4 章 両親媒性多成分系高分子の界面化学的特性

4.1 緒 言

本章では, 前章で述べた親水性側鎖を有する共重合体である MMA/MPEGMA を基礎として, 新たに疎水性成分であるポリジメチルシロキサンメタクリレート(PDMSMA), PFOM およびメトキシポリプロピレングリコールメタクリレート(MPPGMA), 三つの単量体をそれぞれ導入した三元重合体の表面特性について検討する. すでに, 3.1 で述べたように MMA/MPEGMA 共重合体は, 親水性ポリエーテル側鎖による水/高分子界面への再配向や側鎖末端にある表面自由エネルギーの低いメトキシ基の高分子表面上での配列により特徴的な表面挙動を示した. この共重合体に対して, 極めて表面自由エネルギーの低い PDMS 側鎖をもつ PDMSMA や PFO 側鎖をもつ PFOM, さらに MPEGMA と同じグリコール側鎖をもつ表面自由エネルギーの低い MPPG 側鎖含有の MPPGMA を第三成分として導入した際の三元重合体表面における挙動, とくにその分子運動性は非常に興味ある検討対象である.

これらの結果として, 次の事が推測される. 表面自由エネルギーの低い PDMS, PFOM, MPPG 各セグメントは, 三元重合体表面において支配的にその挙動を制御する. 一方, 水相環境では, 共通する親水性ポリエーテルセグメントが界面自由エネルギーを減少させるように, 水/三元重合体界面に再配向する. この種の三元重合体は親水性, 疎水性成分を併せもつ, いわゆる両親媒性高分子であるので, それぞれの成分の組成や分子量(鎖長)に依存して上記二つの挙動をより複雑にする. これら三つの仮説に基づいて DCA, XPS, ATR 測定等により, その表面特性を検証する. 以後, MMA/MPEGMA/PDMSMA, MMA/MPEGMA/PFOM そして MMA/MPEGMA/PDMSMA 各三元重合体の順に検討, 評価する.

4.2 MMA/MPEGMA/PDMSMA 系三元重合体

4.2.1 実験

MMA, MPEGMA および PDMSMA からなる三元重合体を, 2.2.1 に従ってラジカル熱重合(溶液重合)で合成した. 重合は溶媒を MEK と p-Xylene の混合溶媒(等容量混合), 開始剤を t-Butyl peroxy 2-ethylhexanoate として窒素雰囲気中, $75 \pm 2^\circ\text{C}$ で 6~12 時間行った. また, 3.1 で合成した MMA/MPEGMA 共重合体を, 三元重合体との比較のために使用した. なお, この共重合体の表記は MMA/MPEGMA (n)とした. MMA/MPEGMA の組成は 70/30 wt%で, 括弧内の n はオキシエチレンの繰り返し単位数を示す. MMA/MPEGMA/PDMSMA 系三元重合体の MMA 成分は, どの試料も 50wt%固定とし, 残りの 50wt%を MPEGMA と PDMSMA で任意に分配して仕込み組成とした. 用いた MPEGMA は MPEGMA (23)のみで, PDMSMA は PDMS 側鎖の重合度が異なる分子量 (MW) 1000, 2000, 3000 および 5000 のマクロモノマーを用いた. これを PDMSMA (MW) と表記した. 上記の試料について, 2.3 の DCA, 2.4 の ATR および 2.5 の XPS を測定し, 検討を行った. XPS は, 光電子脱出角(ϕ)を $90 \sim 15$ 度まで変化させた Depth Profiling と $90, 15$ 度の通常測定を行った. なお, 重合体試料は MEK もしくは Benzene 溶液から所定のアルミ板に製膜した後, これらの測定に供した.

4.2.2 DCA 測定結果

Fig.4-1 に MMA/MPEGMA(n)共重合体のポリエーテル(PEG)側鎖長(n)に対する動的接触角, Fig.4-2 に MMA/MPEGMA(n)共重合体の動的接触角に対する浸漬速度(DV)依存性を示す. これら二つの図は, 3.1 で示した Fig.3-1 と Fig.3-4 の第 2 サイクルの DCA を省いたものである. Fig.4-1 において, 前進接触角(θ_A)は, n の増加とともに減少した. これは共重合体の親水性が増大したことによるものである. 後退接触角(θ_R)は最初に n の増加に伴って減少したが, $n=9$ で最小となった後に増大した. 親水性成分である MPEGMA を導入したことで, 大きな接触角のヒステリシスを示したことがわかる. これは湿潤張力の減少を生じるような, 共重合体/水界面に対する親水性 PEG 側

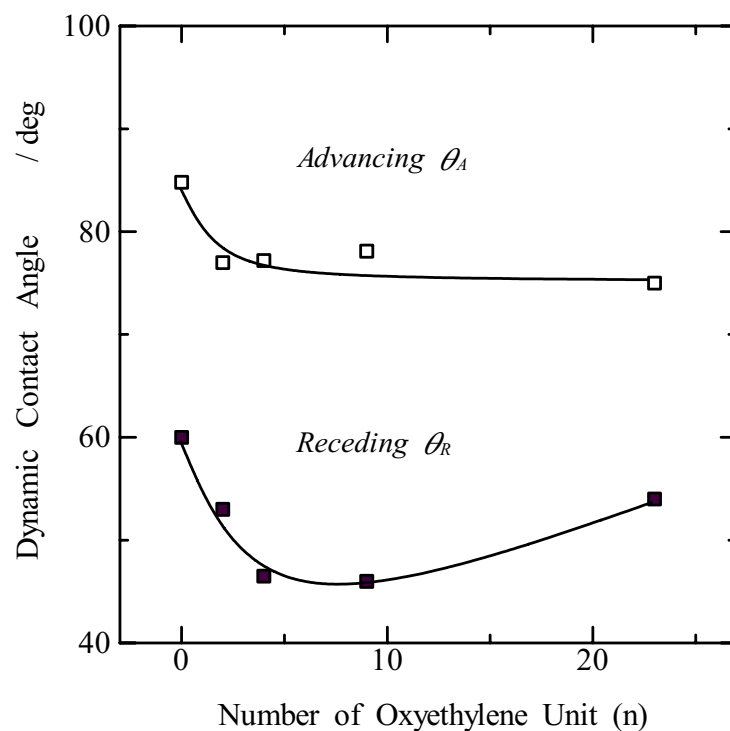


Fig.4-1 Dynamic contact angles of MMA/MPEGMA (n) [70/30 wt%] copolymers plotted against the number of oxyethylene unit in side chain.

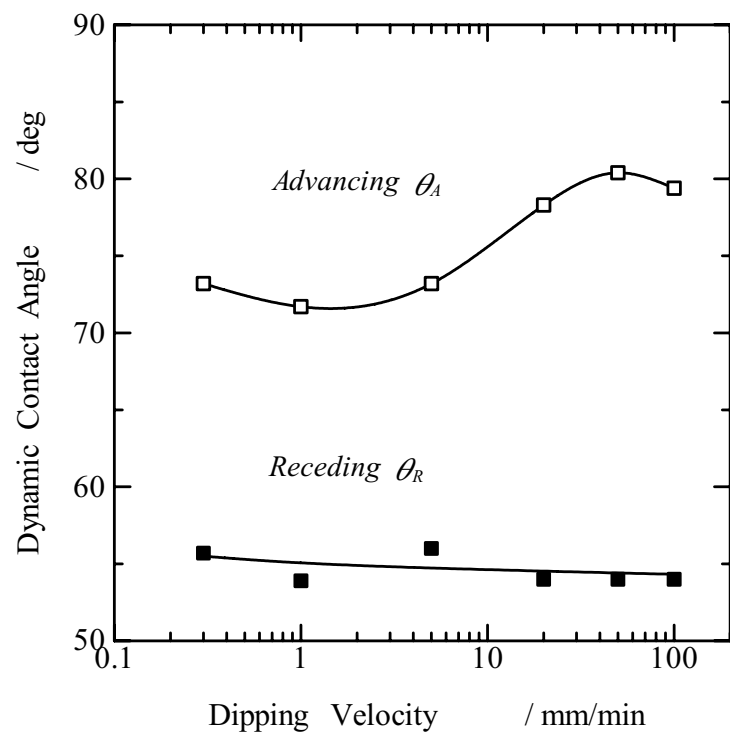


Fig.4-2 Dynamic contact angles of MMA/MPEGMA(23) [70/30 wt%] copolymer plotted against dipping velocity.

鎖の吸着・配向によるものである．Fig.4-2 において θ_A は低速度領域 ($\geq 5\text{mm/min}$) では DV に依存しないが，DV=5mm/min 以上になると，DV=50mm/min 付近まで増大した後一定となった． θ_R は DV に依存せず，ほぼ一定値を維持した．

Fig.4-3 に，MMA/MPEGMA/PDMSMA(1000)三元重合体の PDMSMA 含量に対する動的接触角を示す．図の DCA は，1000，2000，3000 および 5000 の分子量をもつ PDMSMA を導入した四種の三元重合体の値である．ただし，PDMSMA(2000)と PDMSMA(5000)を導入した三元重合体の DCA は，どちらも一組成のみの値を示してある． θ_A は PDMSMA 含量が 5wt%以上の領域で組成に関係なく，ほぼ一定の値を示した(ca.100

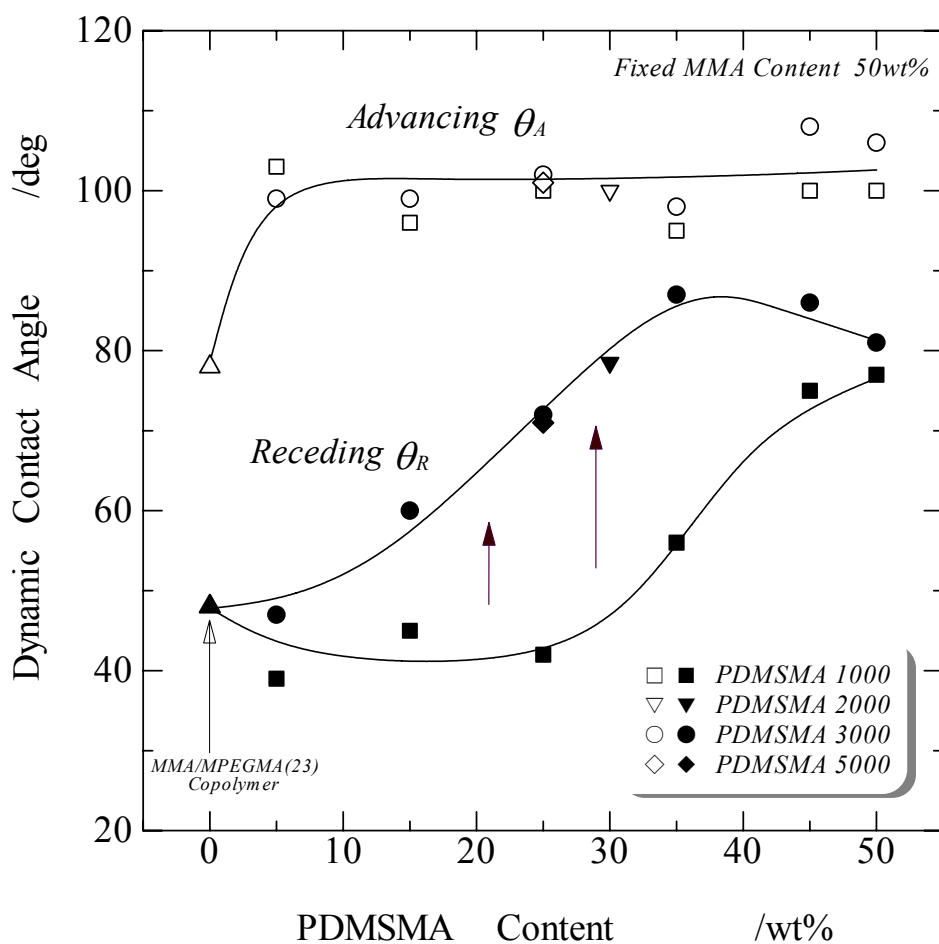


Fig.4-3 Dynamic contact angles of MMA/MPEGMA/PDMSMA terpolymers having four kind of molecular weights plotted against PDMSMA content.

deg). θ_R は、PDMSMA の分子量に依存して異なる挙動を示した．より短い PDMS 鎖長(MW1000 で繰り返し単位数, 約 7.4)における θ_R は低含量領域で 40deg 程度の低い値を示した後，含量 30wt%以上の領域で含量に伴って増大した．一方で，より長い鎖長 (MW3000 で繰り返し単位数, 30.6)における θ_R は PDMS 含量の増加とともに増大し，含量 30wt%付近で最大値，約 85deg に達した．

Fig.4-4 に，MMA/MPEGMA/PDMSMA(1000)三元重合体の二つの浸漬速度 20，100mm/min における動的接触角と PDMSMA 含量の関係を示す． θ_A は DV に依存しなかったが， θ_R は異なる挙動を示した．DV=100mm/min の θ_R は，PDMSMA 含量の増加とともに増大した．速い DV における三元重合体表面は，水相環境に対応した化学組

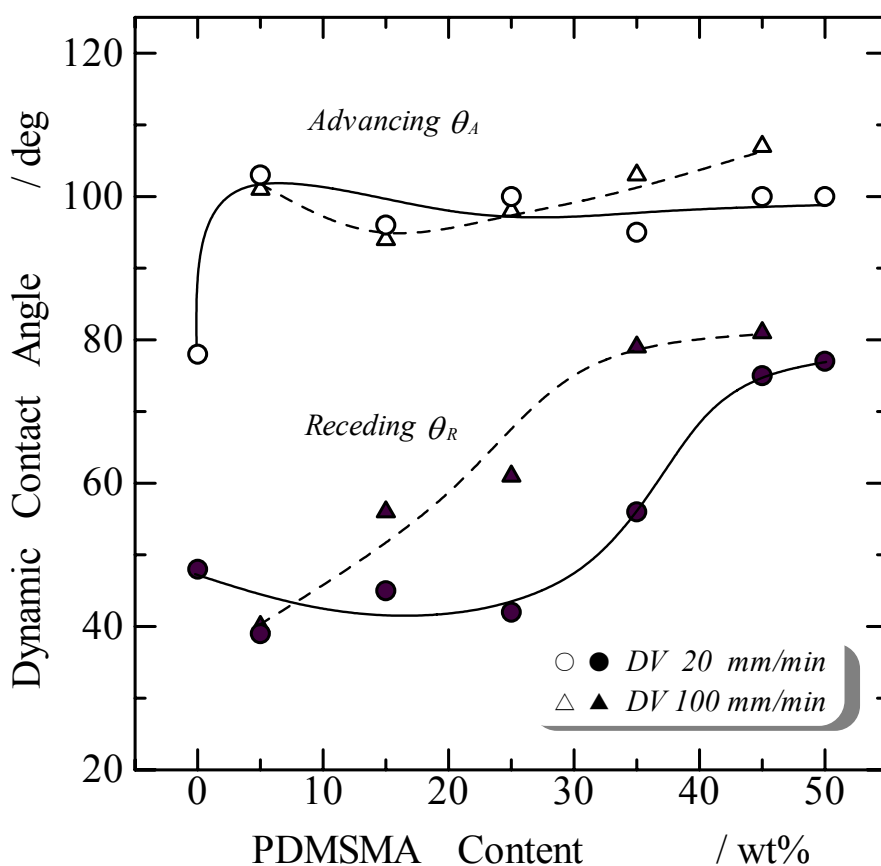


Fig.4-4 Dynamic contact angles of MMA/MPEGMA/PDMSMA(1000) terpolymers plotted against PDMSMA content.(DV: Dipping Velocity)

成を再構成するための十分な時間的余裕がなかったことを示唆している．これに反して， $DV=20\text{mm/min}$ の θ_R は含量が 30wt%まで低い値を保持した後，含量の増加に伴って増大した．低 DV になると，親水性ポリエーテルセグメントが水/三元重合体界面に吸着・配向できたことを示している．

次に，MMA/MPEGMA/PDMSMA(3000)三元重合体の Fig.4-4 と同様な DCA と PDMSMA 含量の関係を Fig.4-5 に示す． θ_A は MMA/MPEGMA/PDMSMA(1000)と同様に DV に対して依存性を示さなかったが， θ_R も両方の DV で同じ挙動を示した．これは Fig.4-4 の θ_R 挙動とは異なった現象であり，両 DV の θ_R は，一本の曲線上で PDMSMA 含量の増加とともに増大した．

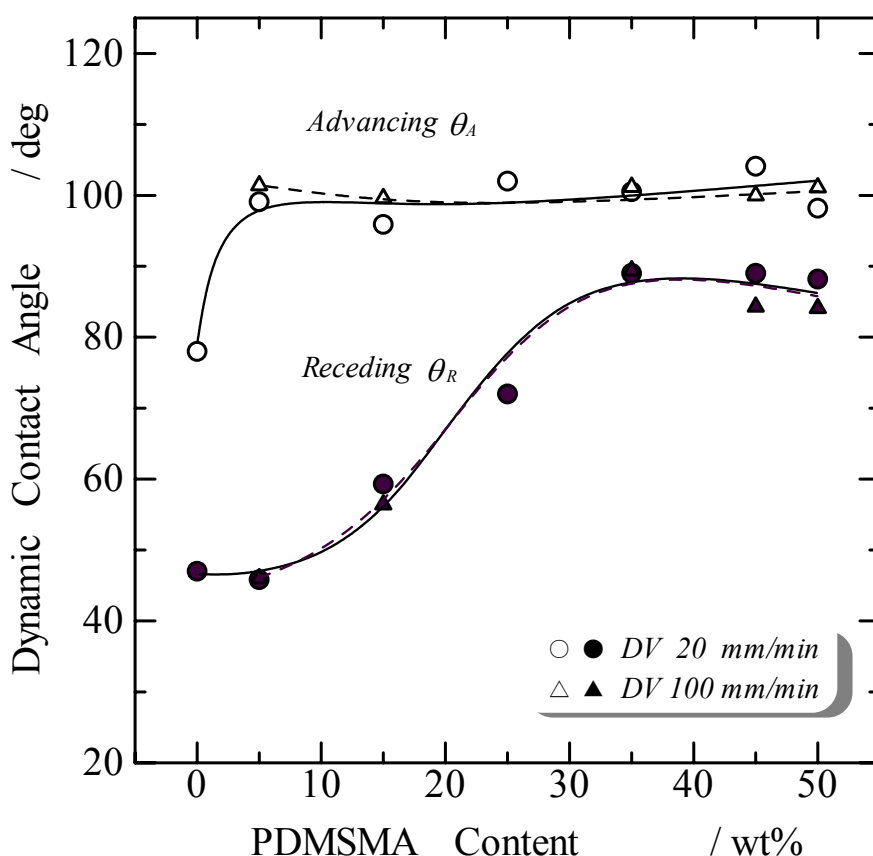


Fig.4-5 Dynamic contact angles of MMA/MPEGMA/PDMSMA(3000) terpolymers plotted against PDMSMA content.(DV: Dipping Velocity)

4.2.3 ATR 測定結果

Fig.4-6 に、三種の組成をもつ MMA/MPEGMA/PDMSMA(1000)三元重合体の前進、後退湿潤張力($F_A(t)$, $F_R(t)$)の緩和を示す. この三元重合体の三組成は、それぞれ 50/49/1, 50/25/25 および 50/0/50 各 wt%である. $F_A(t)$ は、時間経過とともに増加した. これは (2-6)式と (2-8)式における $\gamma_{SL,A}(t)$ の低下が生ずるような三元重合体/水界面に対する親水性 PEG セグメントの再配向によるものである. $F_A(t)$ は三元重合体の MPEGMA 組成の増加に伴って、より大きい緩和を示した. 水/三元重合体界面への PEG セグメントの再配向にかなりの長い時間が必要であることは明らかである. MPEGMA 成分をも

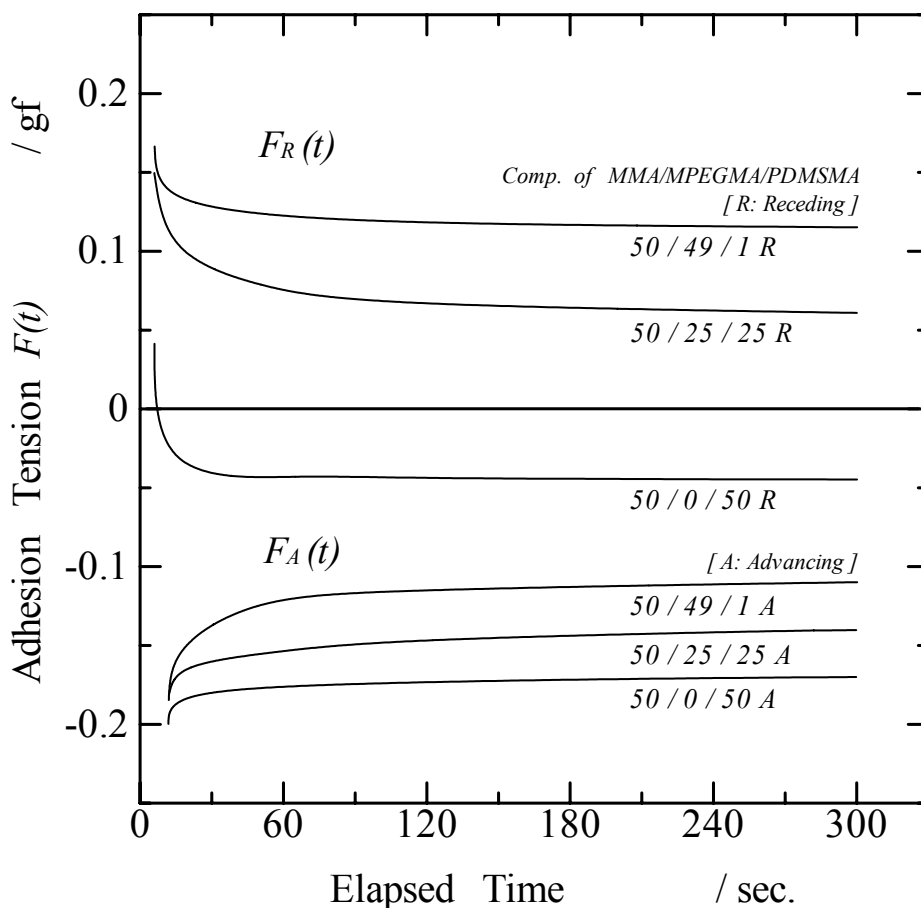


Fig.4-6 Relaxations of adhesion tension in advancing and receding process for MMA/MPEGMA/PDMSMA (1000) terpolymers.

たない MMA/PDMSMA 共重合体の $FA(t)$ は、わずかな緩和を示した。このことは、その表面構造に小規模の再構成が生じたことを示唆している。

一方、 $FR(t)$ は、時間経過とともに低下した。これは水から引き上げられた表面に対して、(2-7)式と(2-9)式の $\gamma_{S,R}(t)$ が低下するような PDMS セグメントや MPEGMA の末端メトキシ基の再配向が生じたことに対応している。 $FR(t)$ は、三元重合体の PDMSMA 含量の増加に伴って、より大きな緩和を示した。また、親水性 MPEGMA と疎水性 PDMSMA が同一含量存在する表面(50/25/25)は MPEGMA を含有しない 50/0/50 の表面と比較して、緩和の規模はほぼ同一であるが、平衡に達するまでの低下挙動は緩やかであった。言い換えれば、速度論における緩和時間(τ)が長いことを示している。これは PDMS セグメントが表面に再配向する際に、親水性 PEG セグメントによる妨害が生じたことを示唆している。

4.2.4 XPS 測定結果

Fig.4-7 に、水に浸漬前後の MMA/MPEGMA(23)共重合体表面に対する XPS 測定結果を示す。図には、PEG エーテル炭素(Ether Carbon)の酸素含有炭素(Oxidized Carbon)に対する元素比の深さ方向依存性(Depth Profile)が示してある。この図は、3.1 で示した Fig.3-6 と同一である。水に浸漬後の表面には、浸漬前の表面より多くのエーテル炭素(酸素)が検出された。このことから親水性 PEG 側鎖は、界面自由エネルギーが減少するように共重合体/水界面に吸着・配向したことが明らかである。この結果は、すでに 3.1 において詳細に議論した。

Fig.4-8 に、二種類の MMAMPEGMA/PDMSMA(1000&3000)三元重合体の $\phi = 90, 15$ 度における XPS 測定結果を示す。図は、PDMS 含量に対応した Si_{2p} の C_{1s} に対する元素比をプロットしたものである。 Si_{2p}/C_{1s} は、両方の三元重合体共に PDMSMA 含量の増加に伴って増加した。また、長い PDMS 側鎖(MW3000)をもった三元重合体表面には、短い PDMS 側鎖(MW1000)のそれより多くのケイ素原子が存在した。さらに、ケイ素はどちらの三元重合体も 90 度よりも 15 度で、より多く検出された。PDMSMA

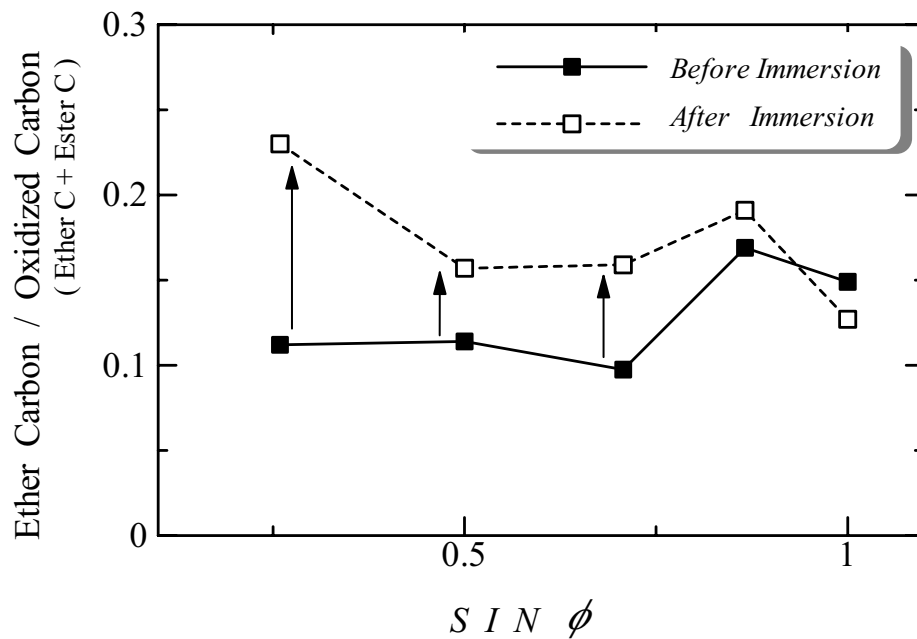


Fig.4-7 Depth profiles of atomic ratio of PEG-ether carbon to oxidized carbon for MMA/MPEGMA (23) [70/30 wt%] copolymer before and after immersion into water via XPS.

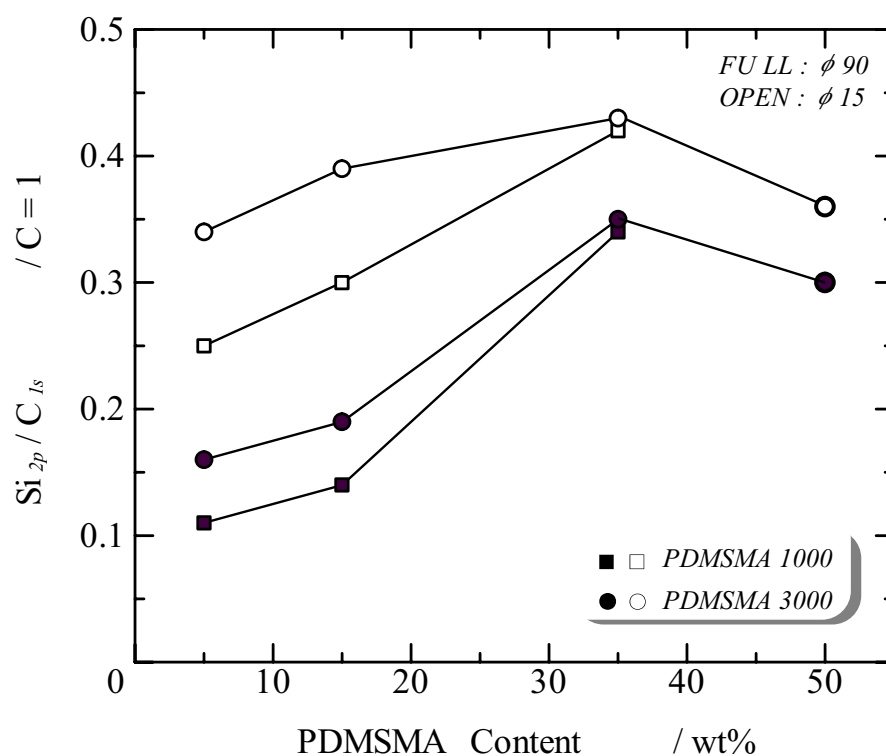


Fig.4-8 Atomic ratios of Si_{2p} to C_{1s} obtained with two photoelectron take-off angles (ϕ) for MMA/MPEGMA/PDMSMA terpolymers plotted against PDMSMA content.

成分が低含量の三元重合体表面では、PDMS と PEG 両セグメントが共存しており、また高含量でより長い PDMS 側鎖をもったその表面は PDMS セグメントが占有したことが明白である。

4.2.5 接触角のヒステリシスと DCA の組成依存性

Fig.4-1~4-5 に示すように、本節で扱った共重合体、三元重合体は、比較的大きな接触角のヒステリシスを示している。このヒステリシスが生じる原因で最も重要な因子は、前章から繰り返し述べるが、高分子表面セグメントの再配向と運動性である。MMA と MPEGMA からなる共重合体表面の場合には、極めて表面自由エネルギーの低い MPEGMA 末端メトキシ基¹⁾ と MEK の溶媒効果²⁾ によって引き上げられた MMA セグメントが存在するために、高い接触角を示すことは、すでに 3.1 で述べた。そして、後退過程になると親水性 PEG セグメントが、その高い運動性により水/共重合体界面に対して容易に再配向するので低い後退接触角を示して、結果的に大きな接触角のヒステリシスを生じることとなった。Teraya ら³⁾ の報告にあるように、St/MPEGMA のブロック共重合体も上記と同様に、大きな接触角のヒステリシスを示したとされるが、そのランダム共重合体は 3.1 の結果と異なっていた。ランダム配列した St セグメントは、疎水性フェニル基と剛直な構造をもつため親水性 PEG セグメントの運動性を阻害するが、MMA セグメントは親水性エステル基を有するので、PEG セグメントの再配向を妨害しないことが示唆された。MMA/MPEGMA 共重合体に関する以上の経緯から、MMA/MPEGMA/PDMSMA 三元重合体の接触角のヒステリシスと DCA の組成依存性について議論する。

Fig.4-3~4-5 をみると、比較的低含量の PDMSMA 成分を含有する三元重合体表面は、大きな接触角のヒステリシスを有する。XPS 解析により、極めて低い表面自由エネルギーを有する PDMS セグメントが、これらの製膜表面に濃縮(偏析)されたことが明らかとなっているので、その表面は強い疎水性を示し、高い前進接触角を生じたものと理解できる。ここで、MPEGMA の親水性 PEG セグメントは水中に浸漬された際、

比較的容易に三元重合体/水界面に対して、その界面自由エネルギーを減少するように再配向することができる。その結果として、低い後退接触角を示したことにより、低含量領域では大きな接触角のヒステリシスを示したものと考えられる。

Fig.4-3 に示すように、MMA/MPEGMA/PDMSMA(MW)三元重合体の θ_A はそれらの組成に依存せず、ほぼ一定の値を示している。PDMS セグメントは極めて低い表面自由エネルギーをもつため、容易に表面に対して吸着・配向できるので、これらの表面はPDMSMA が低含量であっても、非常に高い θ_A を示すものと考えられる。これに反して、 θ_R は、顕著な組成依存性を示している。この θ_R の依存性が観察されたことに関して興味ある挙動は、それが PDMSMA 分子量(MW)により変化することである。PDMSMA(1000)を含有する三元重合体において θ_R は低含量で約 40deg の低い値を示した後、30wt%含量以上の領域で含量増加に伴って増大する。一方、PDMSMA(3000)を含有する三元重合体の θ_R は低含量から増大しており、30wt%含量で最大値に達している。PDMSMA の分子量が 2000 と 5000 のものは、各一点のみの DCA ではあるが、その θ_R は PDMSMA(3000)の曲線上にプロットできた。これらの挙動は、PDMS 側鎖の長さとの相関を示唆するものと考え、それぞれの成分単量体の側鎖長を通常の共有結合半径と公称の分子量から算出した。それによると、MPEGMA(23)、PDMSMA(1000)および PDMSMA(3000)の側鎖長は、それぞれ 10.5, 6.7 および 20.2 各 nm となった。ここで、ポリエーテル側鎖のコンフォメーションが平面ジグザグ構造、ジメチルシロキサン側鎖のそれが螺旋構造を示すこと、並びにそれぞれの実質分子量を考えると、実際の側鎖長は上記の値よりどれも相当に小さくなるが、いずれにせよ、これら側鎖間の長短の関係に変化はないものと判断した。上述の側鎖長の関係から、次のことが明らかである。PDMS 側鎖が PEG 側鎖より長ければ、PEG セグメントの再配向は PDMS セグメントにより妨害され、それが PEG 側鎖より短ければ、PEG セグメントは円滑に吸着・配向することができる。

4.2.6 DCA の浸漬速度依存性

MMA/MPEGMA(23)共重合体の DCA に対する浸漬速度(DV)依存性は Fig.4-2 で示したように、 θ_A において観察されている。この議論は、すでに 3.1.6 で述べたので詳細は省くが、以下のように理解できる。速い DV では PEG セグメントの再配向が浸漬面の進行に追従できず、水/共重合体の界面張力が低下しないために高い θ_A を示すが、より遅い DV になると、PEG セグメントは再配向に要する十分な時間が確保できるので、 γ_{SL} が低下して低い θ_A を示すことになる。

次に、MMA/MPEGMA/PDMSMA(1000&3000)三元重合体の DV 依存性について考える。Fig.4-3~4-5 で示したように、 θ_A については表面偏析した PDMS セグメントのために PEG セグメントの再配向は容易でなく、DV 依存性を示さなかった。Fig.4-6 で示した ATR における、これらの三元重合体の $FA(t)$ をみると、ほぼ平衡値まで緩和するのに 3~4 分要している。したがって、前進過程において PEG セグメントが再配向するための十分な時間がないことがわかる。また、 θ_R は前項でも述べたように、PDMSMA の分子量により、その依存性は異なっている。Fig.4-4 にある PDMSMA(1000)を含有する三元重合体の θ_R は、DV=20mm/min において PDMSMA 含量が 25wt%まで 50~40deg の低い値を保持した後、増大している。この組成依存性が変曲した点における親水性 MPEGMA と疎水性 PDMSMA は、同一の含量を有する(25wt%ポイント)。しかし、DV=100mm/min における θ_R は、低含量から増大している。この挙動の相違は、以下のように説明可能である。PDMSMA 含量が 25wt%以下の低含量領域の三元重合体には、PDMSMA より MPEGMA 成分の方が、より多く存在している。そのため、DV=20mm/min におけるこの領域の表面では、PDMS 層の妨害をくぐり抜けて PEG セグメントが界面に移動するための、わずかな時間的余裕がある。ゆえに、その界面張力、 γ_{SL} は平衡にまで達しないまでも相当に低下することができるので、 θ_R は低い値を示すものと考えられる。これに反して、DV=100mm/min のように非常に速い浸漬速度になると、その γ_{SL} は有意なほど低下することができないので、高い θ_R を示すことになる。何故ならば、PEG セグメントには PDMS 層の妨害に打ち勝って界面に移動し、

かつ再配向する時間がほとんど無いからである。

Fig.4-5 にある PDMSMA(3000)を含有する三元重合体でもまた、 θ_A は DV 依存性を示さないが、 θ_R では、両方の浸漬速度において Fig.4-4 の 100mm/min に対する依存性と同一の挙動を示している。すなわち、低含量領域から θ_R は増大している。ここで、Fig.4-8 の XPS 測定結果から、PDMSMA 含量が低い領域の $\text{Si}_{2p}/\text{C}_{1s}$ は PDMSMA (3000) からなる三元重合体の方が、PDMSMA(1000)からなるそれより高い値を示している。言い換えれば、PDMSMA(3000)からなる三元重合体における PDMS 層は、PDMSMA(1000)のそれより厚いことを意味する。この場合、たとえ低含量領域であっても、厚い PDMS 層に打ち勝って PEG セグメントが界面に移動することは困難であると思われる。ゆえに、その表面構造の再構成には非常に長い時間を要するために、この測定速度の範囲(20~100mm/min)では、異なる DV 依存性を観測できなかったものと推察できる。

4.2.7 ATR による表面分子運動性の評価

$FA(t)$ は Fig.4-6 に示すように、時間経過とともに増加している。これは(2-8)式における $\gamma_{SL,A}(t)$ の緩和によるものである。Takahara ら⁴⁾ も数種のセグメント化ポリウレタンについて、 $FA(t)$ が時間経過とともに増加したことを報告している。MPEGMA 成分のない MMA/PDMSMA(50/50) 共重合体と PDMSMA 成分のほとんどない MMA/MPEGMA/PDMSMA(50/49/1)三元重合体の二つの高分子では、 $FA(t)$ の緩和がほぼ平衡に達するのに約 5 分を要している。しかしながら、MPEGMA と PDMSMA を同一含量もった MMA/MPEGMA/PDMSMA(50/25/25)三元重合体では、図示はないが測定時間であった 30 分以内で平衡に達することはなかった。この三元重合体の製膜表面は、PDMS, PEG そして PEG 末端メトキシ基から構成されており、複雑な構造を有することが XPS の検討から明らかとなっている。この三元重合体が水に浸漬されて、その構造の再構成が生ずる際には界面への PEG セグメントの移動動作は、表面の PDMS 層により相当な阻害を受ける。その結果として、PDMS セグメントが PEG セグメントに

交換されるのに非常に長い時間を要するので、 $F_A(t)$ は短時間で平衡に達することはできないものと考えられる。

逆に、 $F_R(t)$ は、経過時間とともに減少している。これは(2-9)式における $\gamma_{S,R}(t)$ の緩和によるものである。この $\gamma_{S,R}(t)$ の減少は、水中から空气中に曝露された表面に対するPDMS セグメントと末端メトキシ基の競合的な再配向が原因と考える。この場合の後退過程における表面構造の再構成は、PEG セグメントが占有した水和表面から始まることになる。すべての $F_R(t)$ は 5 分以内で、ほぼ平衡にまで緩和しているが、MMA/MPEGMA/PDMSMA(50/25/25)三元重合体のみ、こうした速い緩和とは対照的に大きな緩和を示している。 $F_A(t)$ の議論で述べたように、MPEGMA 成分のない MMA/PDMSMA(50/50)共重合体と PDMSMA 成分のほとんどない MMA/MPEGMA/PDMSMA (50/49/1)三元重合体では、どちらも競合するセグメントが無いか、もしくは無視できるので平衡に要する時間は短い。一方、MMA/MPEGMA/PDMSMA(50/25/25)三元重合体表面では、PDMS セグメントと MPEGMA の側鎖末端メトキシ基が共存するために先の競合的な再配向が生じ、通常ならほぼ平衡になるまで長い時間をかけて大きな緩和を示すことになる。しかし、この三元重合体は MPEGMA 成分を相当量、含有しているために水中で水和した表面が非常に易動性を示すようになって、その再構成が容易に進行する。ゆえに、大きな緩和を示すにも係わらず、ほぼ平衡になるまでの時間が短縮されたものと理解できる。

4.2.8 結 言

MMA/MPEGMA/PDMSMA 三元重合体について、環境媒体の変化に応じた表面構造の再構成をDCA, ATRおよびXPSによって検討した。これらの三元重合体は、PDMSMA 含量が低いときに、界面への親水性 PEG セグメントの吸着・配向により大きな接触角のヒステリシスを示した。浸漬速度に対する θ_A と θ_R の依存性は MMA/MPEGMA 共重合体で θ_A に、MMA/MPEGMA/PDMSMA 三元重合体では θ_R に観察された。さらに、三元重合体の θ_A は、重合体組成にも依存しなかった。これに反して、 θ_R の方は重合体組

成にも強く依存しており，PDMSMA 分子量により異なった依存性を示した．湿潤張力緩和については，以下のことが確認された． $FA(t)$ は，水/重合体界面への PEG セグメントの再配向により時間経過とともに増加した． $FR(t)$ は，水中から空気中に引き戻された表面に対する PDMS セグメントの再配向により減少した．XPS 解析において，水に浸漬した MMA/MPEGMA(23)共重合体表面には，浸漬前より多くの酸素が検出された．このことから，親水性 PEG セグメントが界面自由エネルギーを減少するように共重合体/水界面に吸着・配向したことが明らかとなった．MMA/MPEGMA/PDMSMA 三元重合体の Si_{2p}/C_{1s} は，PDMSMA 含量の増加とともに増加した．さらに，表面ケイ素は光電子脱出角 90 度の場合より 15 度の方で，より多く検出された．これらのことから，低含量の PDMSMA を含有した三元重合体表面には，PDMS と PEG セグメントが混在・共存しており，PDMSMA 含量が高く，より長い PDMS 側鎖をもつ場合では，その表面を PDMS セグメントが占有していたことが明らかとなった．

4.3 MMA/MPEGMA/PFOM 系三元重合体

4.3.1 実験

MMA/MPEGMA/PFOM 三元重合体は、3.3 の MMA/PFOM, MMA/PFOSAM 共重合体と同様に、2.2.2 のリビングラジカル光重合により合成した。ポリエーテル側鎖の繰り返し単位数が $23(n)$ の MPEGMA を用いた。重合用溶媒は Benzene, Trichlorotrifluoroethane (TCTFE) 及び MEK を重合体の溶解性に応じて適宜使い分けた。重合は開始剤を BDC または XDC (Scheme 2-2)として、Ar ガス充填耐圧ガラスボトル中で 4~12 時間、室温で UV 照射して行った。合成した三元重合体の諸特性を Table 4-1 に示す。以後、合成した重合体は表に示す略形で表記する。ここで、MMA の仕込み組成は 50wt% 固定として、残りの 50wt% を MPEGMA と PFOM により分配した。略形の括弧内の数字は、PFOM の仕込み組成を表す。これらの合成試料を 2.5 の XPS, 2.3 の DCA および 2.4 の ATR によって測定、評価した。XPS は、90 および 15 度、二点の光電子脱出角で測定を行った。なお、重合体試料は MEK, Benzene もしくは TCTFE 溶液から所定のアルミ板に製膜した後、測定に供した。

4.3.2 XPS による表面組成の解析

Table 4-2 に、MMA/MPEGMA/PFOM 三元重合体の XPS 測定結果を示す。表には、 O_{1s} と F_{1s} の C_{1s} に対する元素比が示してある。3.3 における MMA/PFOM, MMA/PFOSAM 共重合体系と同様に、三元重合体でも理論計算量より多いフッ素が検出された。さらに、15 度の F_{1s}/C_{1s} は、90 度のそれより高く、二倍量もしくはそれ以上のフッ素が検出された。 F_{1s} における理論計算値に対する観測値の比 (Obs./Calc.) は、90, 15 度共に PFOM 含量の増加に伴い減少した。この三元重合体表面に表面自由エネルギーの極めて低い PFO 基が吸着・配向したことは明らかである。しかも、PFOM 成分量が相対的に少ない三元重合体ほど、Obs./Calc. が大きいことからほとんどの PFOM 成分は、その表面に濃縮(偏析)されていることがわかる。

一方で、理論計算量とほとんど同じ表面酸素量が 90 度で検出されたが、15 度では

Table 4-1 Characteristics of synthesized terpolymers MMA/MPEGMA/PFOM.

Terpolymer	Time ^{*2} (hrs)	Feed wt. ratio	Molecular weight		Composition ^{*3} wt. ratio
			Mn ($\times 10^{-4}$)	Mw/Mn	
MMA/MPEGMA/PFOM (5) ^{*1}	12	50/45/5	4.78	7.37	1.54
MMA/MPEGMA/PFOM(15)	12	50/35/15	4.74	7.82	1.65
MMA/MPEGMA/PFOM(25)	12	50/25/25	3.98	5.99	1.51
MMA/MPEGMA/PFOM(35)	12	50/15/35	4.37	6.44	1.47
MMA/MPEGMA/PFOM(45)	12	50/5/45	3.93	5.51	1.40

*1 Values in parentheses indicated content of fluorine containing monomer

*2 Time of irradiation with UV light source

*3 Determined by ¹H-NMR # Number of oxyethylene unit in side chain of MPEGMA : 23

Table 4-2 Atomic ratios of O_{1s} and F_{1s} to C_{1s} for terpolymers MMA/MPEGMA/PFOM having fixed MMA content (50wt%) determined by XPS.

Terpolymer	η ^{*2}	ϕ ^{*3}	O _{1s} / C _{1s}		F _{1s} / C _{1s}	
			Calc.	Obs.	Calc.	Obs.
MMA/MPEGMA/PFOM (5) ^{*1}	23	90	0.42	0.44	0.062	0.26
		15		0.41	0.062	0.59
MMA/MPEGMA/PFOM (25)	23	90	0.38	0.40	0.18	0.52
		15		0.29	0.18	1.07
MMA/MPEGMA/PFOM (45)	23	90	0.33	0.44	0.36	0.63
		15		0.23	0.36	1.18

*1 Values in parentheses indicated content of fluorine containing monomer

*2 Number of oxyethylene unit in side chain of MPEGMA

*3 Take-off angle of photoelectron

それより少なかった．この結果は最表面層に PFO 基が吸着したことと，その下層に MPEGMA のポリエーテルセグメントが配列したことを示している．さらに，15 度では PFOM 含量が高くなるに従って， O_{1s} における Obs./Calc.が減少した．これは PFOM 組成の高い三元重合体表面において，検出深さがより浅くなると検出酸素量が減少したことを示しており，ポリエーテルセグメントの存在する層より上にある PFO 層の厚みが増大したことを示唆するものである．

Fig.4-9 に，MMA/MPEGMA/PFOM 三元重合体の PFOM 含量とエーテル炭素に対する脂肪族炭素の比である Aliphatic C / Ether C の関係を示す．Aliphatic C / Ether C は

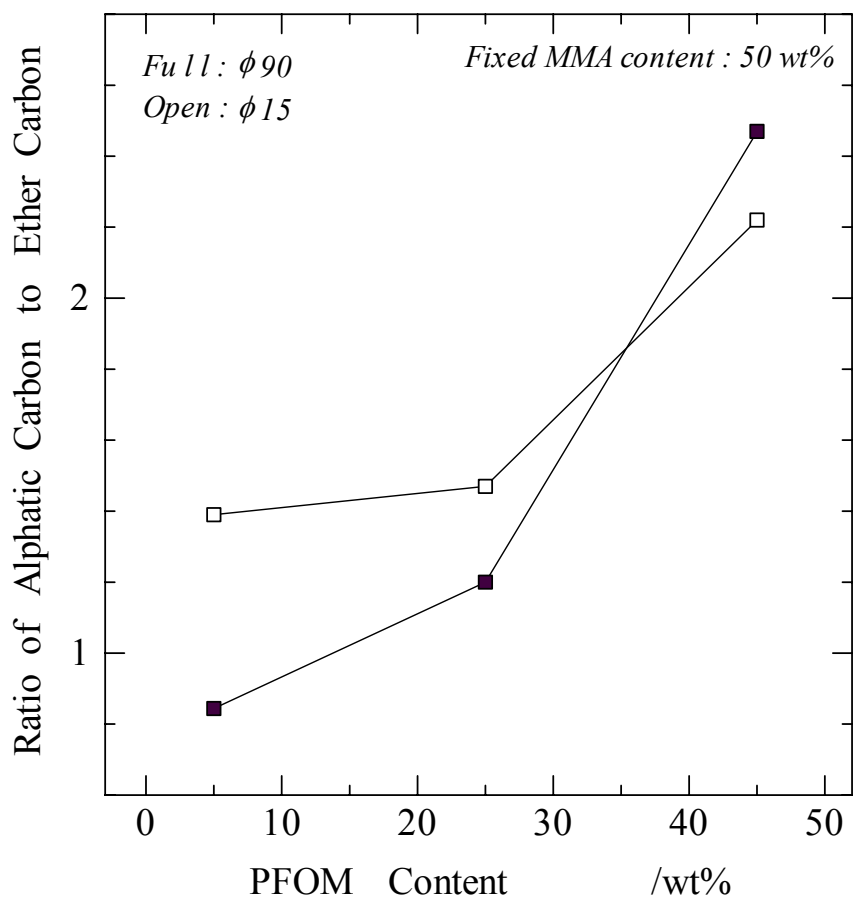


Fig.4-9 Ratios of aliphatic carbon to ether carbon for MMA/MPEGMA/PFOM terpolymers plotted against PFOM content, via XPS.

XPS の C_{1s} スペクトル中、285eV の脂肪族炭素(中性)炭素シグナルと 286.5eV 付近のエーテル炭素シグナルから算出したもので、それぞれのピーク面積の比である。これらの値は、90, 15 度両方で算出した。Aliphatic C / Ether C は PFOM 含量が増加すると、90, 15 度共に増大したが、その増大率は含量によって異なった。すなわち、増大の傾きは、含量が 5~25wt%までの範囲よりも 25~45wt%までのそれの方が大きくなった。ここで、エーテル炭素は、MPEGMA 成分の PEG 側鎖にのみ存在する。したがって、この比は、ポリエーテルセグメントの表面における存在量を示す指標となる。これによると、PFOM 含量の増加は表面にあるポリエーテルセグメントの減少(Aliphatic C / Ether C の増大)を生ずるが、その減少率は高含量の方が高くなったことを示している。言い換えれば、PFOM 含量の低い(<25wt%)三元重合体表面には、予想以上のポリエーテルセグメントが存在していたことを示唆している。

4.3.3 DCA による表面分子運動性の評価

Fig.4-10 に、MMA/MPEGMA/PFOM 三元重合体の DCA に対する組成依存性を示す。図中、0wt%の DCA は MMA/MPEGMA 共重合体の θ_A と θ_R である。 θ_A は PFOM 含量の増加とともに増大した。 θ_R は 25wt%まで非常に低い値を示し、その後増大した。 θ_A の高い値は表面に吸着した疎水性の PFO 基によるものであり 3.3 で示したように、その値は同組成の MMA/PFOM または MMA/PFOSAM 共重合体の θ_A に相当した。とくに、少量の PFOM の導入が、 θ_A を大いに増大させたことに注目すべきである。極めて表面自由エネルギーの低い疎水性 PFO セグメントは、空気中で溶媒から製膜されるときに高分子表面に対して選択的に吸着・配向することで、その表面を占有する。また、親水性ポリエーテルセグメントは、試料が水に浸漬されたとき、界面自由エネルギーを最少とするように水/高分子界面に再配向するので θ_R は PFOM 含量が 5~25wt%の領域で非常に低い値を示したものと理解できる。ここで、低い PFOM 含量の領域における三元重合体の θ_R は、MMA/ MPEGMA 共重合体のそれより低い値を示した。すでに筆者は、異なる溶解度パラメータ(SP)をもった種々の溶媒から製膜した MMA/MPEGMA

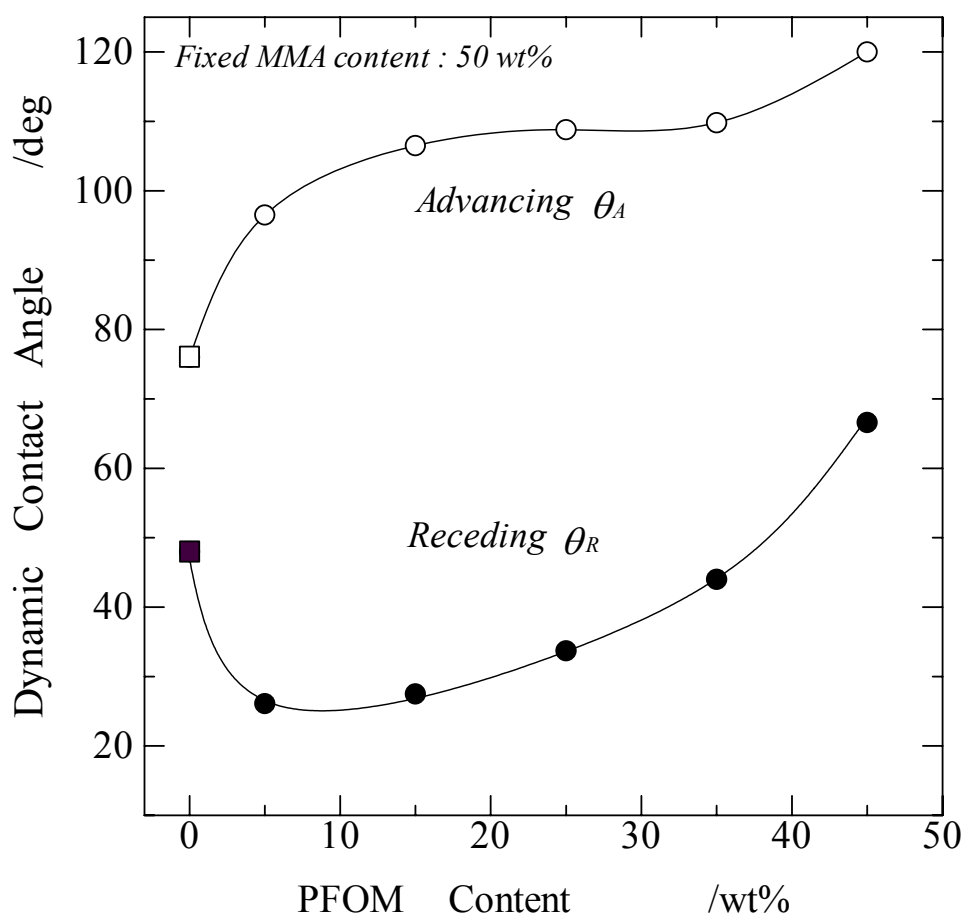


Fig.4-10 Dynamic contact angles of MMA/MPEGMA($n=23$) /PFOM terpolymers plotted against PFOM content.
(Rectangles indicate values of MMA/MPEGMA copolymer)

共重合体の DCA と XPS について 3.1 で言及している． 3.1 では，MEK 溶液から製膜した共重合体の表面層が MMA と同様な SP をもった溶媒の蒸発に伴って移動した MMA セグメントと非常に表面自由エネルギーの低いメトキシ基による極めて薄い最外層を形成しようと表面に再配向した MPEG セグメントからなることを述べた．その際に，MPEG セグメントの運動性は，共存する MMA セグメントによって抑制されることも述べた．この結果として Fig.4-10 に示したように， θ_R は 48deg の比較的高い値を示した．もし，その表面が PEG セグメントのみで構成されたものと仮定するならば，

PEG 自身は水溶性なので θ_R は 0deg となるであろう。さらに、Fig.4-3 の MMA/MPEGMA/PDMSMA(1000)三元重合体の DCA における θ_R も PDMSMA 含量の低い領域では、Fig.4-10 の θ_R と同様に、比較的低い値を示したことを 4.2 で述べた。ここでは、PDMSMA と MPEGMA の側鎖長による競合が水/重合体界面で発生し、PDMS(1000) 側鎖より長い MPEG 側鎖がその界面で優位となって、円滑な再配向が可能となることで低い θ_R を示したものと推論した。興味深いのは、極めて表面自由エネルギーの低い PDMS 側鎖や本節の PFO 側鎖を MMA/MPEGMA 系に導入すると、単純に低含量から θ_R は増大するのではなく、一旦低い θ_R を保持する挙動がみられたことである。

この挙動について Fig.4-11 に示すモデル図を用いてさらに議論する。この図は、左側の MMA/MPEGMA 共重合体と右側の MMA/MPEGMA/PFOM 三元重合体(PFOM 含量 <25wt%限定)、両表面の環境変化に対応したセグメント運動性を比較したものである。MMA/MPEGMA 共重合体の水に浸漬前の表面(a)と水中での水/重合体界面(b)の挙動は上記の通りであり、 θ_R の高い理由は(b)のような MMA セグメントによる PEG セグメントの再配向の妨害である。一方で、右側の三元重合体になると、MMA 成分より低い表面自由エネルギーをもつ PFO セグメントが表面で支配的となるので、溶媒製膜時の MMA 成分引き上げ効果は無視できるほど小さくなる。これにより MMA セグメントは表面に移動できない(a')。次に、これが(b')の水相環境になると、親水性の PEG セグメントが界面自由エネルギーを最少とするように水/重合体界面に再配向するが、MMA セグメントはそれを妨害しないので、高い運動性をもつことが可能となる。このとき、表面を占有している PFO セグメントが再配向を抑制することが考えられるが、このセグメントの凝集エネルギーは非常に弱いので、PEG セグメントは、PFO セグメント間をくぐり抜けて再配向することができるものと推察する。さらに、Fig.4-9 で示したように PFOM 含量の低い三元重合体表面には、XPS の検出深さ内で予想外の PEG セグメントが存在していることが明らかとなっているので、水/重合体界面へ PEG セグメントが移動することはそれ程困難なことではないと思われる。これらの結果として、この三元重合体の PEG セグメントは MMA/MPEGMA 共重合体のそれより多く、

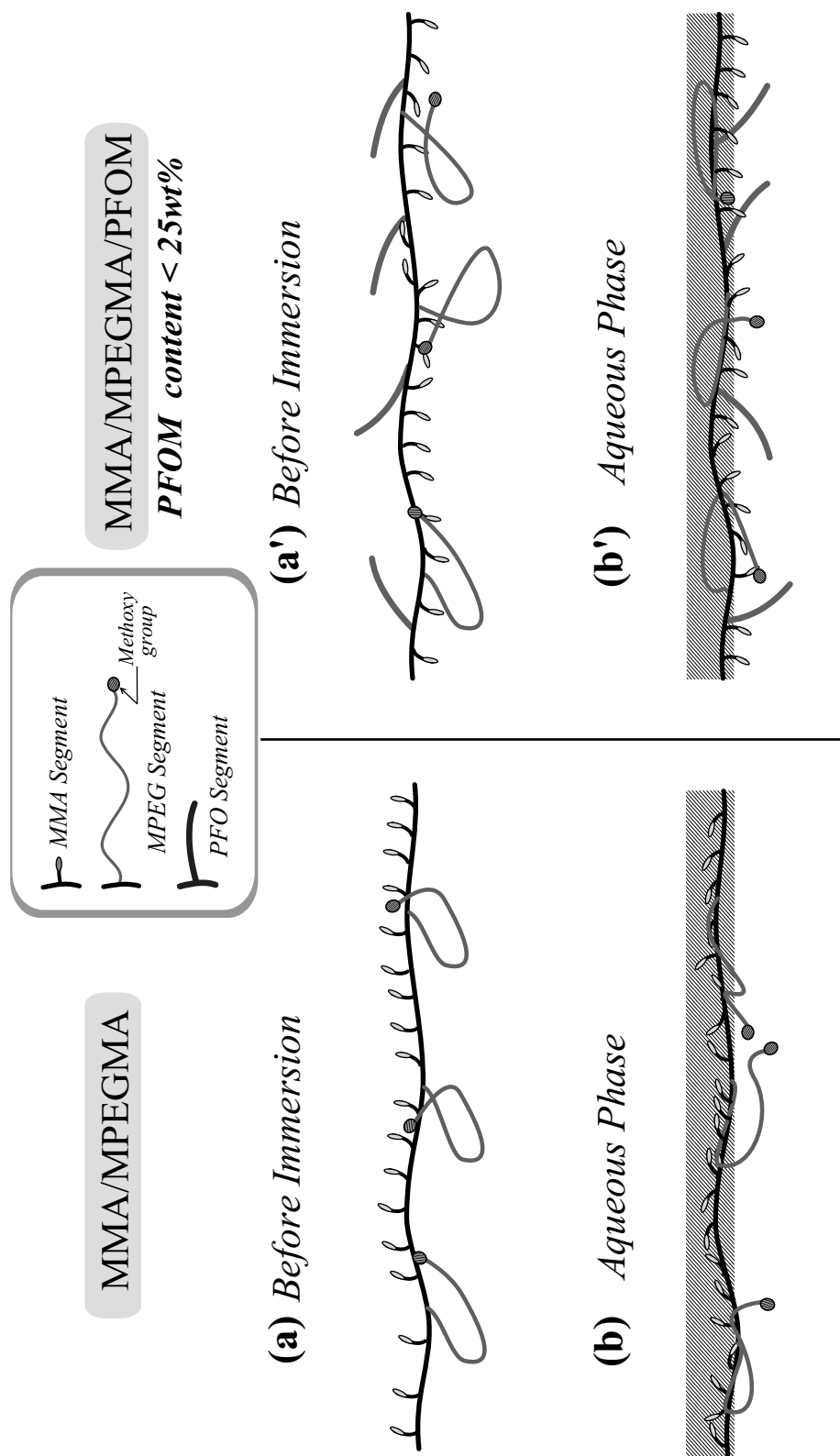


Fig.4-11 Comparison of segmental mobility in response to environmental variation on surface of two types of polymers.

水/重合体界面に存在したことになる。この理由で、低い PFOM 含量の領域における三元重合体の θ_R が MMA/ MPEGMA 共重合体のそれより低い値を示したことになる。

付け加えるならば、MMA/MPEGMA/PDMSMA(1000)三元重合体の場合、PDMS セグメントの凝集エネルギーは極性を有する酸素がセグメント中に存在するため、PFO セグメントほど弱くはないものと考えられる。このことにより、PDMS セグメントが PEG セグメントの再配向を抑制するという効果は、PFO セグメントのそれより大きくなるので Fig.4-3 に示すように、その θ_R は Fig.4-10 の θ_R ほど減少しなかったものと理解できる。

4.3.4 DCA の浸漬速度依存性と ATR

Fig.4-12 に、異なる浸漬速度(DV=20, 100mm/min)で測定した MMA/MPEGMA/PFOM 三元重合体の PFOM 含量に対する DCA を示す。 θ_A は、20, 100mm/min 共に PFOM 含量の増加に伴って増大した。PFOM 含量に対する θ_A の増大傾向は DV に依らず、同一であった。したがって、 θ_A に DV 依存性は認められなかった。前項でも述べたように、 θ_A の高い値は、極めて強い疎水性を示す PFO 側鎖の表面への吸着・配向によるものである。PFO 側鎖は容易に表面に対して吸着できるので、低含量から表面における PFOM 絶対量に応じた高い θ_A を示す。その際に、両方の DV でその含量に対する θ_A が同じ依存性を示したことは、速い浸漬(DV=100mm/min)においても、遅い浸漬(DV=20mm/min)と同様に PFO セグメントが十分に吸着・配向できたことを意味する。

一方で、 θ_R も PFOM 含量が 25wt%程度までは DV 依存性を示さなかったが、それ以上の含量で若干の相違がみられた。すなわち、30wt%含量付近から DV=100mm/min の θ_R の方が DV=20mm/min のそれより大きくなり、含量 45wt%で最大 10deg の差異が生じた。これは PFOM が高含量になると、水相環境に対応した化学組成を再構成する時間が低含量の場合より、長くなることを示唆している。前項で述べたように、PFOM 含量の低い組成の三元重合体が水相環境に置かれた際、親水性の PEG セグメントは凝集エネルギーの弱い PFO セグメント間を容易にくぐり抜けることで水/重合体界面に

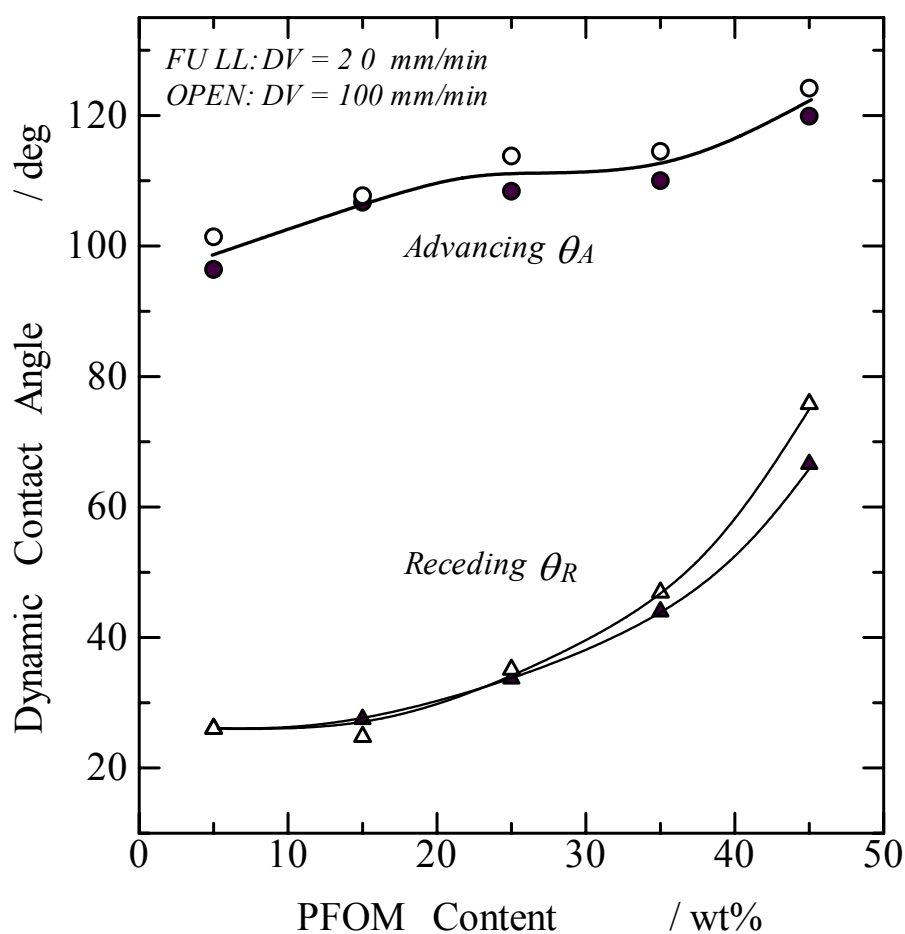


Fig.4-12 Dynamic contact angles of MMA/MPEGMA /PFOM terpolymers plotted against PFOM content. (DV: Dipping Velocity)

再配向する．しかしながら，PFOM が高含量になると XPS の結果からも明らかなように，最表面にある PFO 層は低含量の場合と比較して相当に厚い．したがって，その表面が水中に浸漬されたとき，少量の PEG セグメントが厚い PFO 層に打ち勝って水/重合体界面に再配向するのは困難，かつ非常に長時間を要することになる．ゆえに，PFOM 含量の高い領域において速い浸漬を行うと，その DV に対して PEG セグメントの再配向が間に合わないために，高い θ_R を示したものと考えられる．

Fig.4-13 に、MMA/MPEGMA/PFOM 三元重合体の前進、後退過程における湿潤張力の緩和を示す．図には、MMA/MPEGMA/PFOM の組成が、それぞれ 50/45/5、50/25/25 および 50/5/45 の湿潤張力を示してある． $F_A(t)$ は時間経過とともに、(2-8)式の $\gamma_{SL,A}(t)$ の低下に基づき増加した．とくに、50/5/45 組成の緩和には、図示はないが数十分を要した． $F_R(t)$ は 50/45/5 の組成を除いて時間経過とともに、(2-9)式の $\gamma_{S,R}(t)$ の低下に基づき減少した．50/45/5 の組成は、ほとんど緩和を示さなかった． $F_A(t)$ は時間経過に伴う水/重合体界面への PEG セグメントの再配向、 $F_R(t)$ は時間経過に伴った水中から空

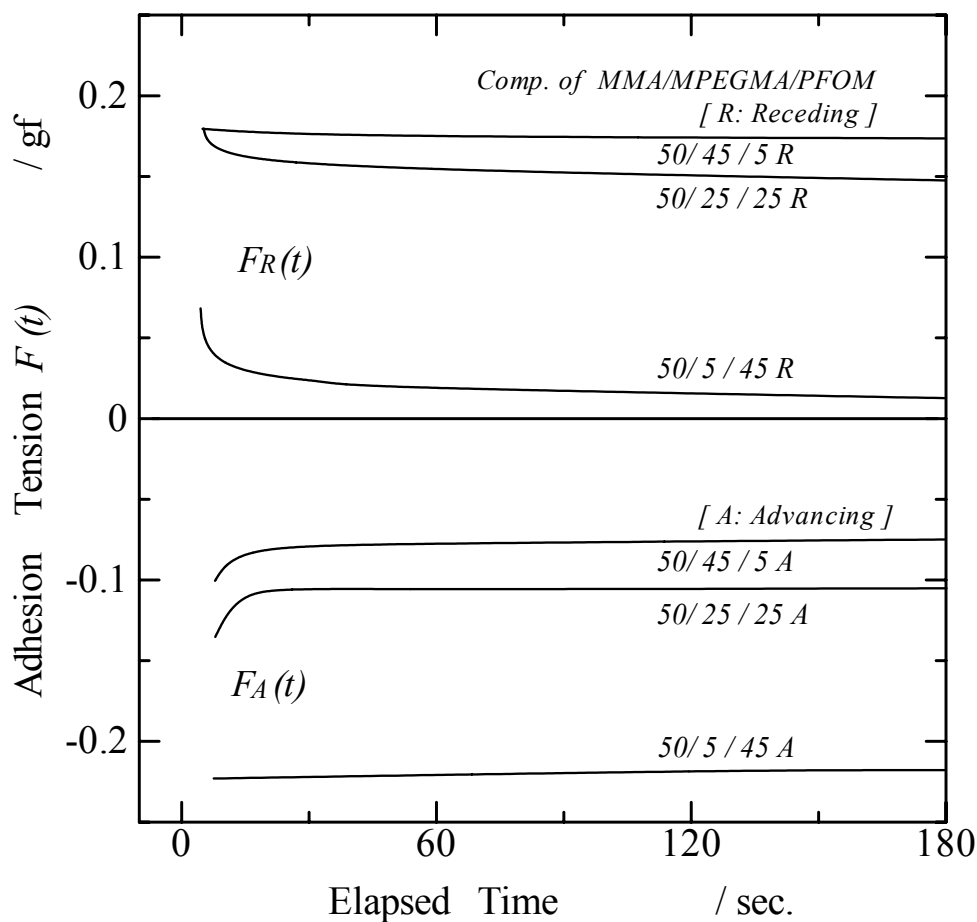


Fig.4-13 Relaxations of adhesion tension in advancing and receding process for MMA/MPEGMA/PFOM terpolymers.

気中に引き戻された表面への PFO セグメントと MPEGMA 末端メトキシ基の再配向に、それぞれ対応する。これらの三元重合体の $F_A(t)$ の緩和に要する時間は、50/5/45 の組成を除いて短いので、PEG セグメントの再配向は迅速に行われる。50/5/45 の組成では平衡に達するまでの時間が非常に長いので、PEG セグメントの再配向が DCA の測定時間範囲内で、ほとんど完結しないことが分かる。この相違が、Fig.4-12 の θ_R の挙動に生じたものと理解できる。

PFOM 成分の方が MPEGMA 成分より圧倒的に多い 50/5/45 の組成では、 $F_R(t)$ が初期に急激な減少を示して緩和した。さらに、PFOM と MPEGMA 成分が同一含量である 50/25/25 の組成で、 $F_R(t)$ の緩和は比較的大きかった。これらをセグメントの運動性で解釈すると、50/5/45 では、空気中に引き戻された表面に対して PFO セグメントが素早く再配向して $\gamma_{S,R}(t)$ を低下させる。これに対して、50/25/25 では、MPEGMA 成分も PFO 成分と同量分を含有しているので、PFO セグメントと末端メトキシ基の再配向過程における競合が生ずる。これは 4.2.7 で述べた PDMSMA 系三元重合体の $F_R(t)$ の緩和と全く同じ現象である。この競合過程により $\gamma_{S,R}(t)$ の低下に遅延が生ずることで、比較的大きな緩和を示したものと考えられる。

4.3.5 結 言

MMA/MPEGMA/PFOM 三元重合体を合成して、その表面分子運動性を XPS, DCA および ATR によって検討した。これらの三元重合体表面には、極めて表面自由エネルギーの低い PFO セグメントが濃縮されていることが示された。PFOM 組成の高い三元重合体表面の PFO 層は低 PFOM 組成のそれより厚く、その下に PEG セグメントが配列していることを明らかにした。また、PFOM 組成の低い三元重合体表面には、予想以上の PEG セグメントが存在していることも明らかにした。これらの三元重合体の θ_A は MMA/PFOM 共重合体の θ_A と同様に、PFOM 含量とともに増大したが、 θ_R は 25wt% まで低い値を示した後に増大するという挙動を示した。この挙動は、表面層に比較的多く存在する PEG セグメントが、凝集エネルギーの弱い PFO セグメントをくぐり抜

けて水/重合体界面に再配向することで生じたものであると推論した．DCA の DV 依存性と湿潤張力緩和測定から次のことがわかった． θ_A に DV 依存性は観察されなかったが， θ_R には PFOM 組成の高い領域で若干の DV 依存性が示された． $F_A(t)$ は時間経過とともに増加し， $F_R(t)$ は時間経過とともに減少した．ただし，前進過程で，MMA/MPEGMA/PFOM の組成が 50/5/45 のものは平衡に達するまでの時間が非常に長く，また後退過程では 50/45/5 組成に緩和がほとんど生じなかった．これらを総合的に検討した結果，MMA/MPEGMA/PFOM 三元重合体の表面分子運動性は，MMA/MPEGMA/PDMSMA 三元重合体表面と類似した挙動であることが明らかとなった．

4.4 MMA/MPEGMA/MPPGMA 系三元重合体

4.4.1 実験

MMA/MPEGMA/MPPGMA 三元重合体は、2.2.2 のリビングラジカル光重合により合成した。重合用溶媒として Benzene もしくは MEK を使用した。重合は開始剤を BDC または XDC (Scheme 2-2)として、Ar ガス充填耐圧ガラスボトル中で 3.5～10 時間、室温で UV 照射して行った。本節で用いた MPEGMA は、側鎖の PEG 繰り返し単位数が $n=2, 4, 9$ のものである(MPEGMA($n2$), ($n4$), ($n9$))と表記する)。さらに、MPPGMA は、側鎖の PPG 繰り返し単位数が $n=2, 10, 20$ のものを用いた(MPPGMA($n2$), ($n10$), ($n20$))と表記する)。また、三元重合体の合成と同時に、同一の方法で MMA/MPEGMA($n2, 4, 9$) {仕込み組成, 50/50 wt%} と MMA/MPPGMA($n2, 10, 20$) {仕込み組成, 50/50 wt%}, 両共重合体も合成した。これらの共重合体は三元重合体との比較検討用試料である。合成した代表的な三元重合体の分子量を Table 4-3 に示す。以後、合成した三元重合体を $L_{n_1n_2}$ -TEP $_x$ の略形で表記する。L は鎖長を表し、 n_1, n_2 は、それぞれ PEG, PPG 繰り返し単位数を示す。TEP は MMA/MPEGMA/MPPGMA 三元重合体であることを表し、 x は MPPGMA 含量を示す。MMA の含量は 50wt%固定で、残りの 50wt%を MPEGMA と MPPGMA で分配した。これらの合成試料を 2.5 の XPS, 2.3 の DCA および 2.4 の

Table 4-3 Molecular weights [#] of typical MMA/MPEGMA/MPPGMA terpolymers.

<i>Terpolymer</i>	<i>Feed</i> ^{*2}	<i>Mn</i> ($\times 10^{-4}$)	<i>Mw</i> ($\times 10^{-4}$)	<i>Mw/Mn</i>
MMA/MPEGMA($n9$) ^{*1} /MPPGMA($n20$)	50/45/ 5	9.75	14.7	1.51
MMA/MPEGMA($n9$)/MPPGMA($n20$)	50/25/25	9.77	13.1	1.34
MMA/MPEGMA($n9$)/MPPGMA($n20$)	50/ 5 /45	10.1	14.1	1.40
MMA/MPEGMA($n4$)/MPPGMA($n10$)	50/25/25	10.9	15.9	1.46
MMA/MPEGMA($n2$)/MPPGMA($n2$)	50/25/25	8.71	15.1	1.72

Determined by Gel Permeation Chromatography

*1 Number of PEG or PPG unit in side chain

*2 Feeding ratio of MMA/MPEGMA/MPPGMA (wt%) terpolymer

ATR によって測定，評価した．XPS は 90 および 15 度，二点の光電子脱出角で測定を行った．なお，重合体試料は MEK 溶液から所定のアルミ板に製膜した後，測定に供した．

4.4.2 XPS 測定結果

Table 4-4 に，MMA/MPEGMA(*n*)/MPPGMA(*n*)三元重合体および MMA/MPPGMA(*n*)と MMA/MPEGMA(*n*)共重合体の XPS 測定結果を示す．表には O_{1s} の C_{1s} に対する元素比が示してある．括弧内の数字は，光電子脱出角 15 度における測定値である．この系の重合体成分である MMA, MPEGMA そして MPPGMA に対応した O_{1s}/C_{1s} の理論算出値は，それぞれ 40, 50, 33.3 である (MPEGMA と MPPGMA については側鎖部分のみ)．三元重合体において O_{1s}/C_{1s} は MPPGMA 含量の増加に伴って増加したが，

Table 4-4 Atomic ratios of O_{1s} to C_{1s} ($C=100$) for typical MMA/MPEGMA/MPPGMA terpolymers and four kinds of copolymers[#] determined by XPS.

Polymer	O_{1s} / C_{1s} ^{*1}		
	MPPGMA Content		
	5	25	45
L92-TEP	40.6	42.5	45.3
L22-TEP	37.5	41.4	42.7
L920-TEP	45.0 (38.6)	42.1 (31.2)	40.8 (34.5)
L220-TEP	40.6	42.6	43.7
MMA/MPPGMA(<i>n</i> 2)		38.3 (32.4)	
MMA/MPPGMA(<i>n</i> 20)		37.4 (37.4)	
MMA/MPEGMA(<i>n</i> 2)		41.1 (37.6)	
MMA/MPEGMA(<i>n</i> 9)		43.6 (40.1)	

[#] Feeding ratio of MMA/MPPGMA or MMA/MPEGMA = 50 / 50 wt%,

(*n*)s indicate the number of PPG or PEG unit in side chain

^{*1} Values of take-off angle 90degree, Numbers in parentheses indicate values of take-off angle 15degree

L920-TEP 系のみ減少した．それに加えて，15 度で検出した酸素量は，90 度のそれより少なかった．共重合体系の O_{1s}/C_{1s} も 15 度の方が 90 度より減少しており，その減少率や絶対値は，MPPG または MPEG 側鎖の長さやそれらの相互関係に依存した．これらの結果は，以下のことを示唆している．MPPG 側鎖の O_{1s}/C_{1s} 理論値は MPEG 側鎖のそれより小さいので，より浅い表面には MPPG セグメントの存在量が多い．これは MPEG 側鎖より表面自由エネルギーの低い MPPG 側鎖の表面への吸着・配向によるものであるが，両側鎖の長さや含量によっては，検出深さ内で両側鎖が共存することを示している．

4.4.3 DCA 及び ATR 測定結果

Fig.4-14～4-16 に，MMA/MPEGMA($n2, n4, n9$)/MPPGMA(n)三元重合体の MPPGMA 含量に対する DCA を示す．Fig.4-14～4-16 には，それぞれ $n2, n10, n20$ の側鎖長をもつ MPPGMA 成分を導入した三元重合体の DCA が示してある．MPPGMA 含量が 0，50wt% の DCA は，それぞれ MMA/MPEGMA($n2, n4, n9$)，MMA/MPPGMA($n2, n10, n20$)共重合体の値である．Fig.4-14 において， θ_A は MPEG 鎖長によって若干の相違があるものの，MPPGMA を導入したことにより減少した．すなわち，疎水性 MPPGMA 成分を導入したにも係わらず，これらの表面では MMA と親水性 MPEGMA からなる共重合体表面より表面自由エネルギーが増加したことを意味する．その後，MPEG 鎖長が $n9$ の三元重合体の θ_A は MPPGMA 含量の増加に伴って僅かに増大したが，それ以外の鎖長の三元重合体では，ほぼ一定の θ_A を示した．加えて，MPPGMA 含量が 50wt%，すなわち MMA/MPPGMA ($n2$)共重合体の θ_A は非常に高く，約 95deg の値を示した．この θ_A は図中の θ_A の内で最も高い値であり，これには MPPG 側鎖末端にある非常に低い表面自由エネルギーを有するメトキシ基の寄与が示唆される．一方， θ_R は MPEG 鎖長によって挙動が異なった． $n2$ では MPPGMA 含量に依存せず，ほぼ一定の θ_R を示したが， $n4, 9$ では MPPGMA 含量の増加とともに増大した． $n4, 9$ の場合，低含量で θ_R が低いのは親水性 MPEGMA 成分が重合体/水界面に再配向したためであるが， $n2$ の挙

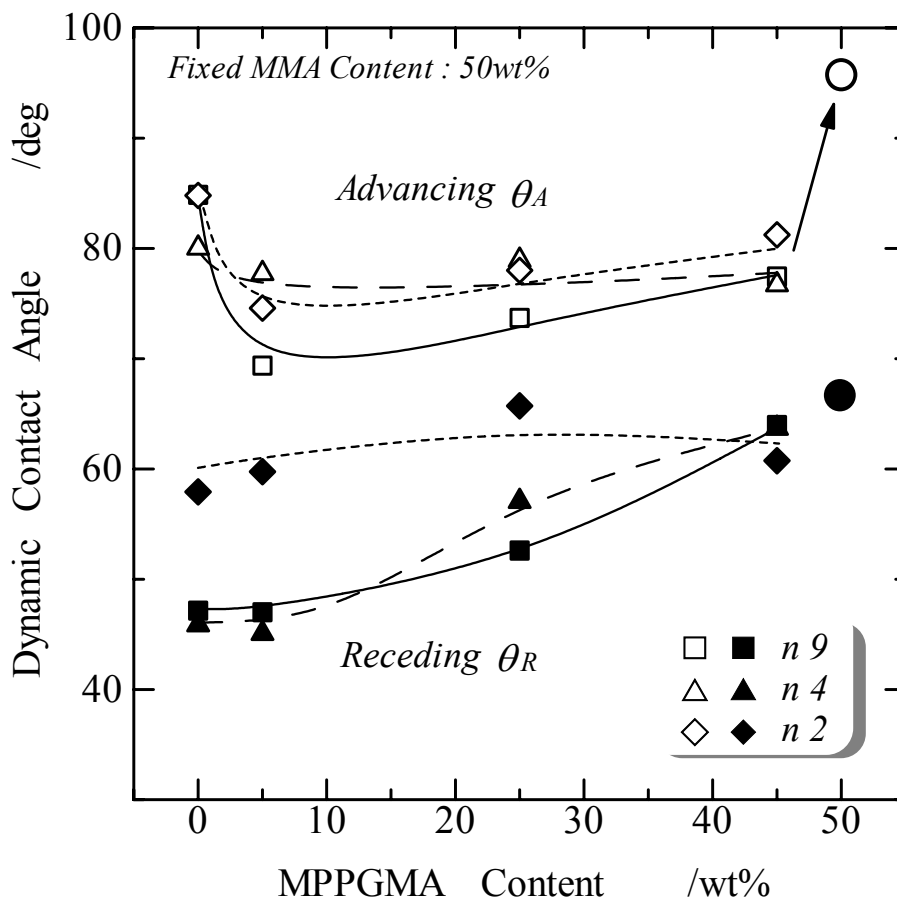


Fig.4-14 Dynamic contact angles of MMA/MPEGMA/MPPGMA ($n=2$) terpolymers having three kinds of PEG chain length (n) as a function of MPPGMA content. (Circles indicate DCA of MMA/MPPGMA copolymer)

動を併せると 4.2 で述べたような MPEGMA と MPPGMA($n=2$)の鎖長による界面での競合現象も同時に生じたことを示唆している。

Fig4-15 における θ_A も Fig.4-14 の θ_A と同様に、MPPGMA($n=10$)を導入したことにより減少した。その後、 θ_A は MPPGMA 含量と MPEG 鎖長に依らず、一定値を保持した。さらに、MMA/MPPGMA($n=10$)共重合体の θ_A も MMA/MPPGMA($n=2$)共重合体と、ほぼ同一の高い値を示した。MPEG 鎖長 $n=2$ の θ_R は低含量(25wt%)まで、ほぼ一定を保持した後、含量 45wt%で増大した。 $n=4, 9$ では MPPGMA($n=10$)を導入したことで、 θ_R は増大

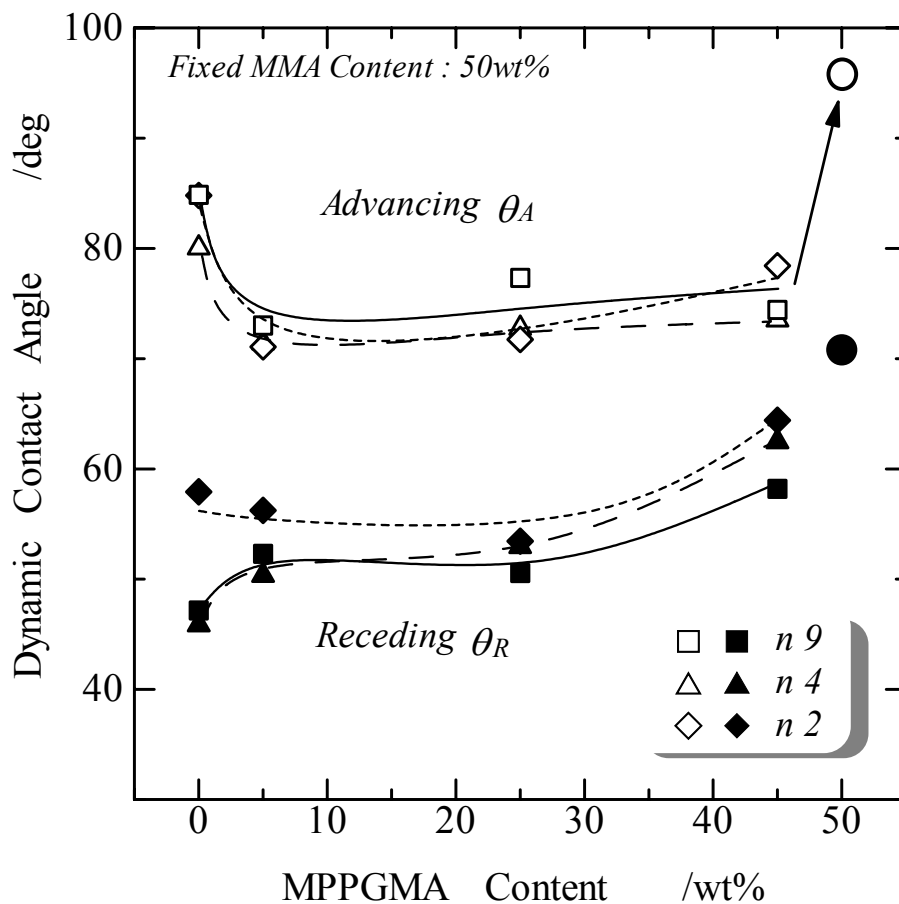


Fig.4-15 Dynamic contact angles of MMA/MPEGMA/MPPGMA ($n10$) terpolymers having three kinds of PEG chain length (n) as a function of MPPGMA content. (Circles indicate DCA of MMA/MPPGMA copolymer)

し、含量 25wt%まで一定値を示した後、 $n2$ と同様に含量 45wt%で再び増大した。MPPGMA による θ_R の増大は、親水性 MPEG 側鎖($n4$, 9)より長い、もしくは同程度の疎水性 MPPG 側鎖($n10$)が重合体/水界面で優位となったことを示している。

Fig4-16 における θ_A も Fig4-14, 4-15 と、ほとんど同じ挙動を示した。ただし、MMA/MPPGMA($n20$)の θ_A は前二図で示した MPPG 側鎖の、より短い($n2$, $n10$)ものからなる共重合体と比較して 10deg 以上、低い値を示した。これは上述した MPPG 側鎖末端メトキシ基の表面に対する寄与が、より長い PPG セグメントのために減少したこ

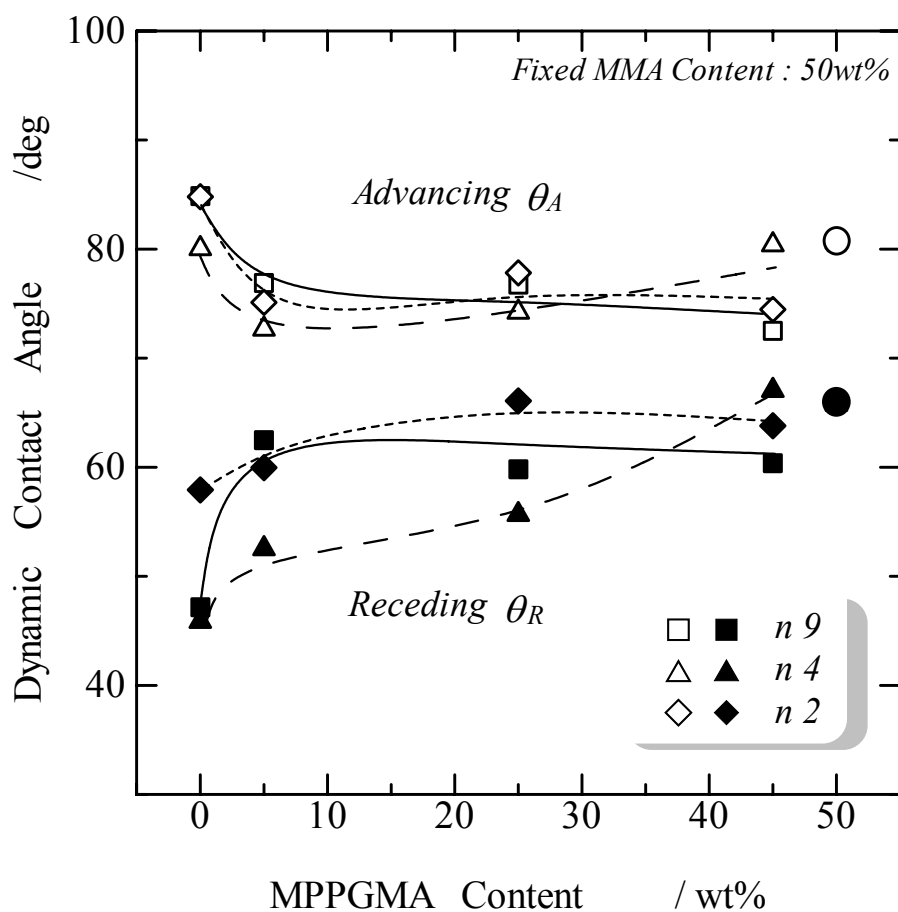


Fig.4-16 Dynamic contact angles of MMA/MPEGMA/MPPGMA ($n20$) terpolymers having three kinds of PEG chain length (n) as a function of MPPGMA content. (Circles indicate DCA of MMA/MPPGMA copolymer)

とを示している．また， θ_R は MPEG 鎖長に依らず，MPPGMA を導入したことで増大した．とくに，MPEG 鎖長 $n9$ の θ_R は低含量で急激に増大した後，ほぼ一定となった．これらの θ_R の増大は，PEG セグメントより長い MPPG セグメントが重合体/水界面で支配的になったことを示唆している．

Fig.4-17 に，MMA/MPEGMA($n9$)，MMA/MPPGMA($n20$)共重合体と MMA/MPEGMA($n9$)/MPPGMA($n20$)三元重合体の前進，後退過程における湿潤張力の緩和を示す．

$FA(t)$ は、どの重合体も時間経過に伴って増加した。これらの増加は、(2-6)式と(2-8)式における $\gamma_{SL,A}(t)$ の低下が生ずるような重合体/水界面に対する親水性セグメントの再配向によるものである。とくに、L920-TEP5の初期における急激な増加は、短時間で $\gamma_{SL,A}(t)$ が減少するような大規模な表面構造の再構成が生じたことを示している。最も大きな $FA(t)$ の緩和は、MMA/MPPGMA($n20$)共重合体で観察された。この緩和は、重合体に MPEGMA のような明確な親水性セグメントが存在しないことと長い MPPG

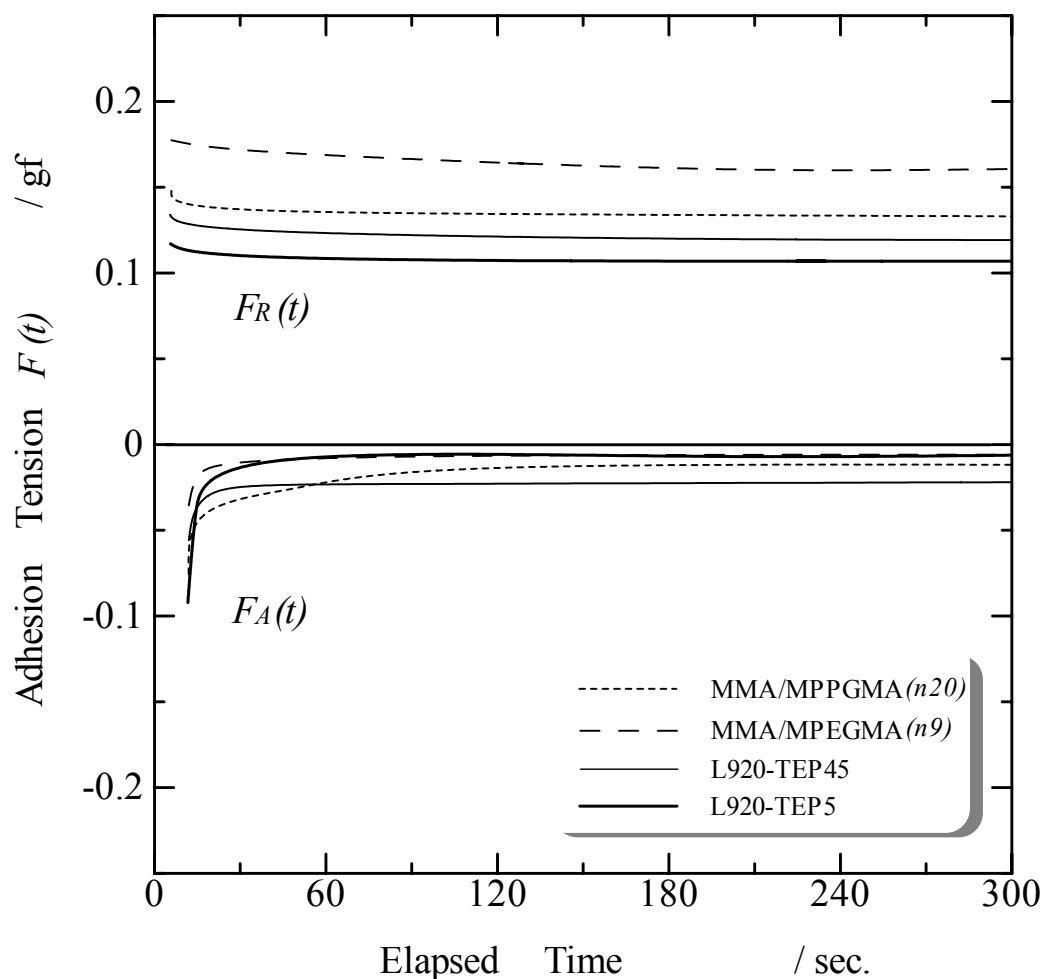


Fig.4-17 Relaxations of adhesion tension in advancing and receding process for MMA / MPPGMA ($n20$) and MMA / MPEGMA ($n9$) copolymers and MMA/MPEGMA/MPPGMA terpolymers.

側鎖の運動性の大きさに対応している．一方で $FR(t)$ は、どの重合体も時間経過とともにわずかに減少した．これらの減少は、(2-7)式と(2-9)式における $\gamma_{S,R}(t)$ が低下するような疎水性セグメントの再配向が、水から引き上げられた表面に対して行われたことによるものである．しかし、これらの緩和は小さいので、小規模な表面構造の再構成を示唆するものであった．MMA/MPEGMA(*n*9)共重合体の $FR(t)$ は、平衡に達するまで長時間を要した．これは MPEG 側鎖末端メトキシ基が表面に配列する際、その再配向運動性が低いことを意味する．

4.4.4 動的表面特性(Surface Dynamics)

本節で扱った MMA/MPEGMA/MPPGMA 三元重合体の接触角のヒステリシス($\Delta\theta = \theta_A - \theta_R$)は、4.2 や 4.3 で議論した三元重合体に比べると相対的に小さい．Fig.4-3, Fig.4-10 と Fig.4-14～4-16 を比較すると、前二者では最大で 70～80deg の $\Delta\theta$ を示したのに対し、この三元重合体では最大でも 30deg 程度であった． $\Delta\theta$ が生ずる最も大きな原因は、環境媒体に応じた表面分子、セグメントの運動性と再配向動作である．しかしながら、この三元重合体は Fig.4-17 で示した $FA(t)$ の緩和から明らかなように、その表面分子運動性や再配向動作が決して低いまたは小さい訳ではない．前節までの三元重合体の疎水性成分である PDMSMA や PFOM のポリジメチルシロキサン、パーフルオロカーボンセグメントは、極めて低い表面自由エネルギーを有するので、その θ_A は非常に高い．その一方、水相環境になると親水性 PEG セグメントが高い運動性によって再配向動作を行うので θ_R は低い値を示し、結果的に $\Delta\theta$ は大きくなった．これらのことを考慮すると、この三元重合体の $\Delta\theta$ が比較的小さい原因は、MPPGMA 成分にあるものと考えられる．糸村ら¹⁾の報告では、MPPGMA の側鎖である PPG 繰り返し単位の表面張力は 31.0 mN/m であった．この値は、PDMS, PFO 側鎖の表面張力より大きく、PP(ポリプロピレン, $\gamma_S = 29.4 \sim 30.1$ mN/m^{5, 6)})と同程度である．しかも、この MPPG 側鎖は、親水性成分である MPEGMA の MPEG 側鎖と同じポリエーテル系に属している．このように MPPGMA 成分の特性は、前節までの PDMSMA や PFOM

成分とは異なっているため、その相違によって前項までの結果が生じたものと推察する。以下に、この三元重合体の動的表面特性(Surface Dynamics)について議論する。

Fig.4-18～4-20 に、MMA/MPEGMA($n2, n4, n9$)/MPPGMA(n)三元重合体の脂肪族炭素(Aliphatic C)のエーテル炭素(Ether C)に対する比と MPPGMA 含量の関係を示す。この比は XPS の C_{1s} スペクトル中、約 285eV の脂肪族に起因するシグナルと約 286.5eV のエーテル結合に起因するシグナルのピーク面積比である。Fig.4-18～4-20 は、それぞれ MPPG 鎖長 $n2, n10, n20$ の MPPGMA を含有する三元重合体の Aliphatic C / Ether C を示している。ここで、エーテル炭素に帰属される化学種は、この三元重合体の場合、MPEGMA と MPPGMA のポリエーテル側鎖である。したがって、Aliphatic C / Ether C は、XPS 検出深さ範囲の表面層に存在するポリエーテルセグメント量を示す指標になる。Fig.4-18 における Aliphatic C / Ether C は MPEGMA($n2$)を導入した三元重合体になると、MMA/MPEGMA($n2, n4, n9$)共重合体のそれより低下した。その後、Aliphatic C / Ether C は、MPEG 鎖長に関係なく MPPGMA 含量の増加とともに増加していき、MMA/MPPGMA($n2$)共重合体で最も高い値を示した。Fig.4-19, 4-20 においても同様に、MPPGMA を導入した三元重合体の Aliphatic C / Ether C は MMA/MPEGMA 共重合体より低下し、MMA/MPPGMA 共重合体で再び増加した。これは MMA/MPEGMA(n)/MPPGMA(n)三元重合体の表面におけるポリエーテル組成が、各々のポリエーテル鎖長で構成される MMA/MPEGMA, MMA/MPPGMA 両共重合体のそれより高いことを示している。さらに、Aliphatic C/Ether C の MPPGMA 含量に対する依存性は、これらの θ_A の挙動(Fig.4-14～4-16)に似た傾向を示している。すなわち、重合体表面に疎水性 MPPGMA 成分を導入したことで、 θ_A が減少したことを意味する。この現象は 4.2 の PDMSMA 系、4.3 の PFOM 系三元重合体に対する θ_A の挙動とは明確に異なっている。これらの場合、PDMSMA もしくは PFOM 成分を少量、導入しただけで θ_A は急激に増大し、組成依存性を示さず高い θ_A を保持した。これは極めて低い表面自由エネルギーを有する PDMS, PFO セグメントが表面に吸着・配向したことによるものである。したがって、MPPGMA 系三元重合体の場合も表面自由エネルギーの低い MPPG セグメントの吸

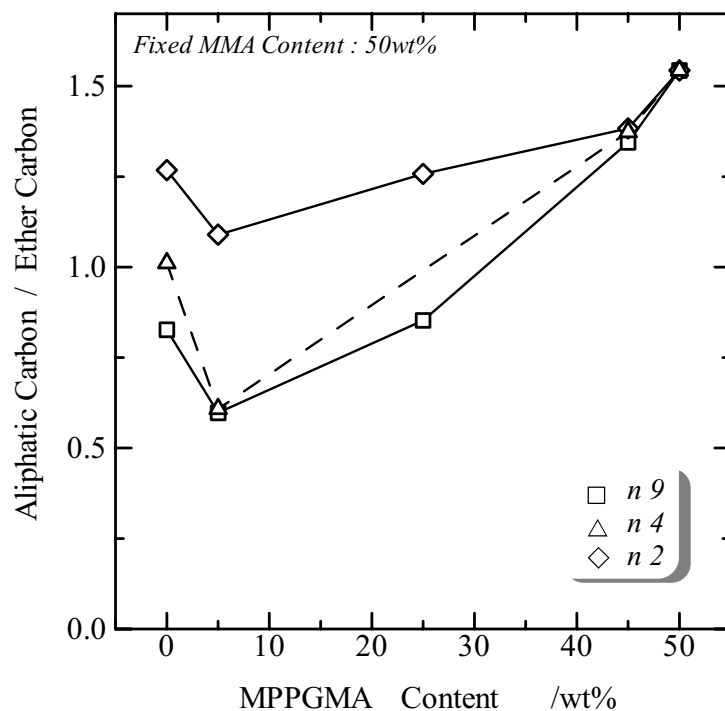


Fig.4-18 Ratios of aliphatic carbon to ether carbon for MMA/ MPEGMA (n) / MPPGMA ($n 2$) terpolymers, via XPS.

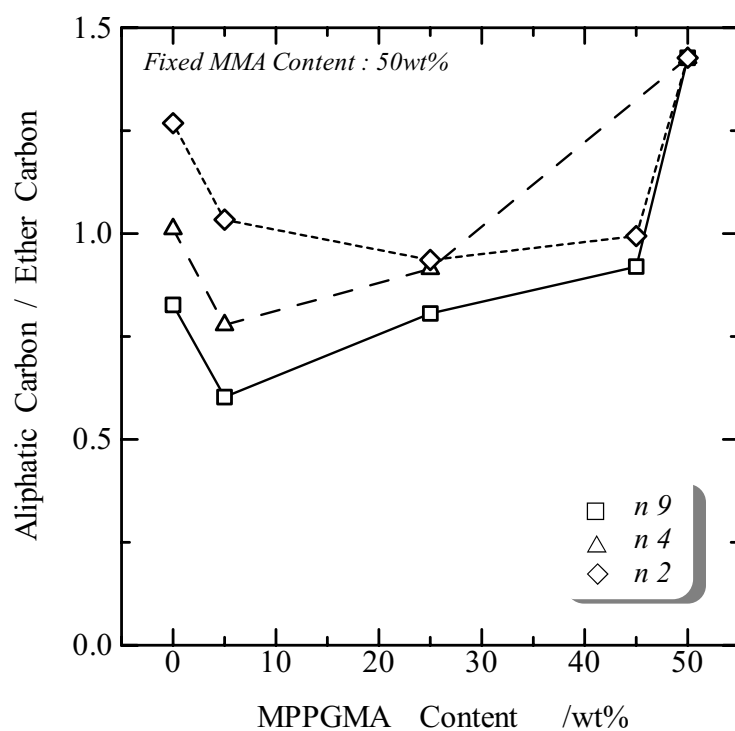


Fig.4-19 Ratios of aliphatic carbon to ether carbon for MMA/ MPEGMA (n) / MPPGMA($n 10$) terpolymers, via XPS.

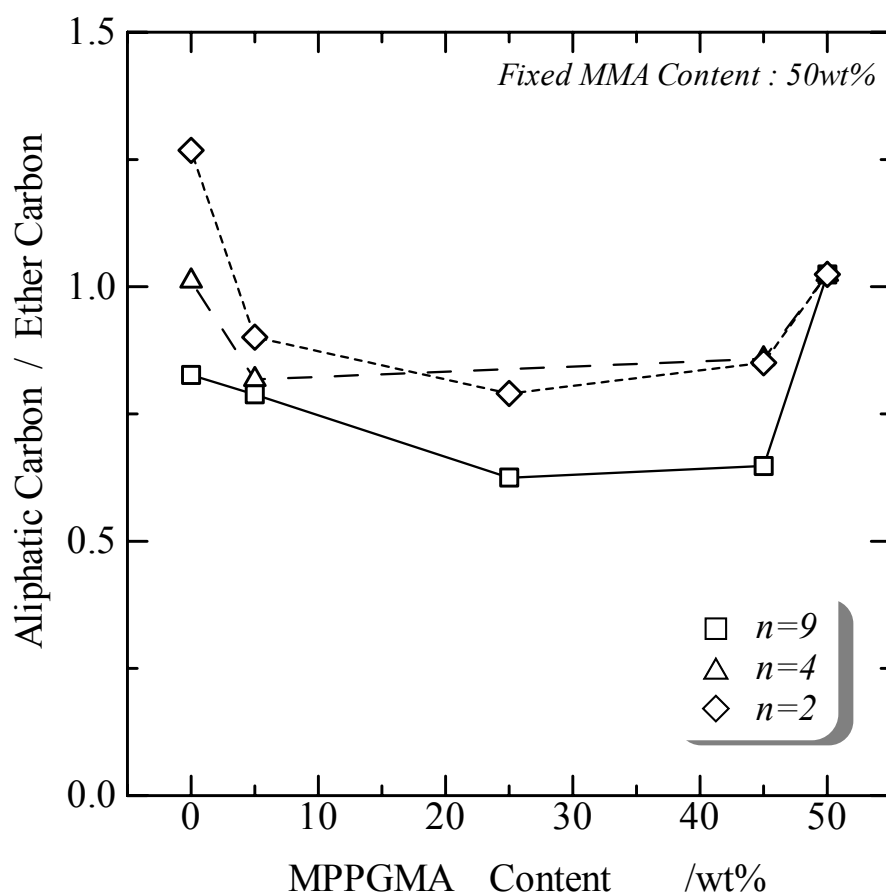


Fig.4-20 Ratios of aliphatic carbon to ether carbon for MMA/ MPEGMA(n)/ MPPGMA ($n \geq 2$) terpolymers, via XPS.

着・配向によって θ_A は, MMA/MPEGMA 共重合体のそれより増大するものと予想した. 事実, MMA/MPPGMA 共重合体の θ_A は, どの鎖長においても三元重合体のそれより高い値を示した. ところが, MPPGMA を含む三元重合体の θ_A は, MPPG 鎖長により若干の差異はみられるものの, ほとんどの系が MMA/MPEGMA, MMA/MPPGMA 共重合体のそれより減少した. 共重合体に疎水性成分を導入した三元重合体の接触角が減少した挙動は 4.2, 4.3 でも述べたように, すでに後退過程において観察されたが, 前進過程では初めての現象である. 以下に, この三元重合体表面に対応したモデル図を用

いて θ_A の減少挙動について推論する.

Fig.4-21 は, MMA/MPEGMA 共重合体と MMA/MPEGMA/MPPGMA 三元重合体の表面における成分セグメント配列の相違を模式図にしたものである. 図左の A)は MMA/MPEGMA 共重合体表面を示している. この表面は, 3.1 で述べたように, MEK 溶液から製膜されているため, SP の近い MMA セグメントや表面自由エネルギーの極めて低い MPEGMA の側鎖末端メトキシ基が混在している. ここで, この MPEGMA は, 側鎖の PEG 数が $n2$, $n4$, $n9$ のものであり, 3.1 で用いた $n23$ の MPEGMA とは異なる. したがって, Fig.4-17 に示した $FR(t)$ の緩和からも明らかなように, $n23$ の MPEGMA ほど, 緩和の速いセグメント運動性を有しない. しかしながら, 製膜表面が形成されるまでの時間は十分に長く, かつ側鎖間の絡み合いが少ないため末端メトキシ基は比較的, 引き揃えられた状態となっていることが予想される. この表面は, ある程度整列した末端メトキシ基と MMA セグメントから構成されていることになり, 低い γ_s (γ_s, A)を示す. 次に, B)の MPPGMA を導入した三元重合体表面では, 新たに MPPG セグメントが加わって, MMA, MPEG セグメントと共に三成分が共存した状態となる. 表面におけるポリエーテル組成の増加は, Table 4-4 や Fig.4-18~4-20 の XPS 測定結果からも明らかである. この表面を構成する際, MPPGMA の MPPG セグメントは, MPEGMA の MPEG セグメントと異なり PEG のような高表面自由エネルギー成分をもたないので, 表面に対する側鎖全体の吸着・配向が促されることになる. 同時に, 末端メトキシ基の表面自由エネルギーが駆動力となって表面に吸着してくる MPEG セグメントと相互に干渉して, この表面は二つのセグメントが絡み合った形態を示すものと考えられる. さらに, MPEG, MPPG 側鎖の立体構造は, Fig.4-22 に示すように, それぞれ平面ジグザグ, ラセン構造と異なった配列を示すため絡み合い形態は, より複雑となって A)のような末端メトキシ基が整列した状態とはならず, むしろ整列を乱した表面を形成するものと予想できる. したがって, この表面の γ_s (γ_s, D)は, γ_s, A より高いものと推察する. 以上のことが, この三元重合体の θ_A が疎水性 MPPGMA を導入したにも係わらず, MMA/MPEGMA 共重合体のそれより減少した理由であ

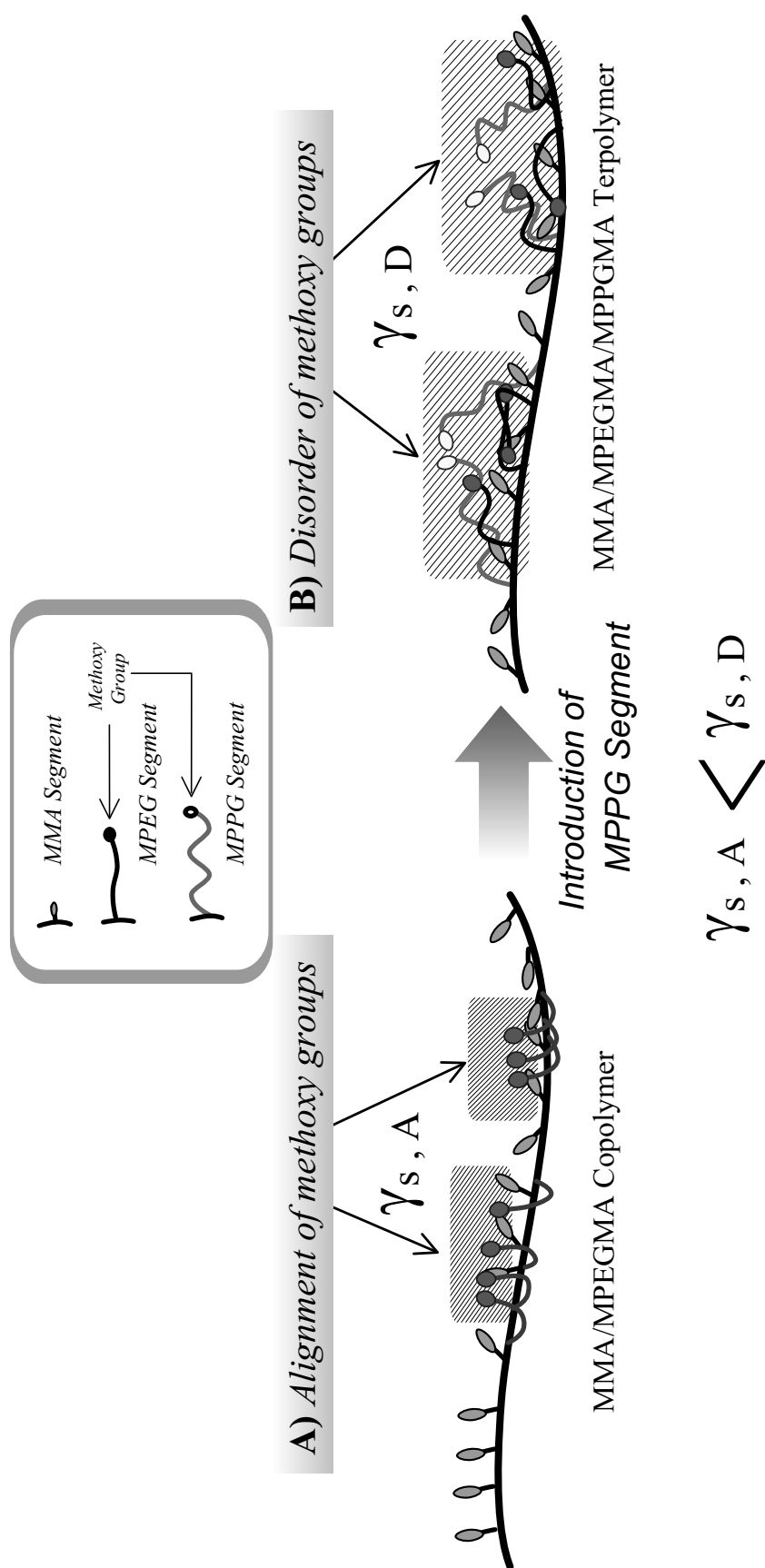


Fig.4-21 Difference in segmental arrangements on surface of MMA/MPEGMA copolymer and MMA/MPEGMA/MPPGMA terpolymer.

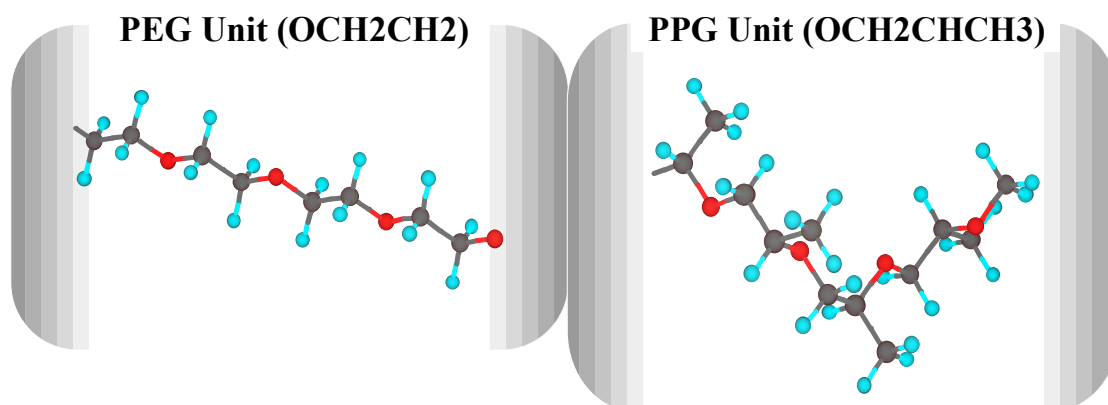


Fig.4-22 Difference in steric structures of PEG and PPG unit.

る.

また，MMA/MPPGMA(n)共重合体表面の θ_A が MPPG 鎖長 $n2$ で非常に高く， $n20$ で 10deg 以上減少したのは，以下のように説明できる．MPPG 側鎖長が $n2$ の場合の θ_A は 3.1 で示した MMA/MPEGMA($n23$)共重合体の θ_{A2} と同程度の値である．この高い θ_A は一度，水に浸漬した表面上で部分的に MPEGMA 末端メトキシ基が結晶化した後，それが整列して非常に薄い層を形成することによってもたらされた．すなわち，Fig.4-21 の A)表面より整列したメトキシ基によるものである．そして MPPG 鎖長が長くなると，表面での絡み合いの程度が大きくなりメトキシ基の配列を乱して，その下部にある PPG セグメントが接触角の検出範囲に露出されてくる．PPG セグメントの表面自由エネルギーは末端メトキシ基より大きいので，その結果として MPPG 鎖長が長いものの θ_A は， $n2$ のそれより減少したものと理解できる．

Fig.4-14～4-16 における θ_R は MPEG 鎖長により傾向は若干異なるが，MPPGMA を導入することで増大し，MPPGMA 含量に対して依存性を示した．さらに，Fig.4-17 の湿潤張力緩和では，どれも前進過程(表面が水に浸漬され，親水性セグメントが重合体/水界面に再配向する過程)の方が後退過程(水中から空气中に引き戻された表面に疎水性セグメントが再配向する過程)より大きな表面組成の変化があったことが分かる．

θ_R は親水性セグメントに敏感であるので、これらの増大は PEG セグメントが界面自由エネルギーを最少とするような重合体/水界面への再配向を阻害したことを指し示している。この三元重合体の場合、疎水性 MPPGMA 成分が界面への PEG セグメントの円滑な配向を阻害したことが分かる。また、MPPG 鎖長が長くなるほど、 θ_R がより低含量から増大することと MPEG 鎖長によって θ_R の増大傾向が異なることから、重合体/水界面において MPPG と MPEG セグメントの競合が生じていることも分かる。ここで、立体構造と共有結合半径から算出した $n2$, $n4$, $n9$ の MPEG 鎖長と $n2$, $n10$, $n20$ の MPPG 鎖長(主鎖基部から末端メトキシ基までの有効長)は、それぞれ 1.1, 1.8, 3.6, 0.8, 2.8 および 5.3 各 nm であった。すなわち、MPPG 鎖長が短いときは、それより長い親水性 PEG セグメントの方が界面で優位となるので、MPPGMA 含量の低い状態では低い θ_R を示す。一方、PEG 側鎖より十分に長い MPPG 側鎖では、すでに低含量でも表面を MPPG セグメントが占有しているので、重合体/水界面に PEG セグメントは容易に再配向できないため高い θ_R を示す。Fig.4-17 の L920-TEP45 と L920-TEP5 の $FA(t)$ において、表面構造の再構成に少なくとも 20 秒程度、要したことからも PEG セグメントの再配向が容易でないことは明らかである。MPEGMA 成分のない MMA/MPPGMA($n20$)共重合体の $FA(t)$ をみると、その再構成(緩和)にはさらに長時間(90 秒程度)を要しているので、この組成における長い MPPG セグメントの運動性は緩慢であることも同時に示している。

4.4.5 結 言

ポリエーテル側鎖長の異なる MMA/MPEGMA(n)/MPPGMA(n)三元重合体をリビングラジカル光重合で合成して、その動的表面特性を XPS, DCA および ATR 測定により評価した。これらの三元重合体の θ_A は、MMA/MPEGMA, MMA/MPPGMA 共重合体のそれより減少した。 θ_R は MMA/MPEGMA 共重合体のそれより増大し、MPPGMA 含量の増加とともに増大した。さらに、MPEG, MPPG 両側鎖長の相互関係により θ_R の組成依存性が異なった。XPS 測定結果から、三元重合体表面のポリエーテル組成は、

MMA /MPEGMA, MMA/MPPGMA 共重合体のそれより高いことが分かった．また，ポリエーテル組成と MPPGMA 含量の関係は， θ_A の挙動と相関があることが分かった．ATR における $FA(t)$ は時間経過とともに増加し， $FR(t)$ は減少した． $FA(t)$ ， $FR(t)$ の緩和から，前進過程の方が，後退過程より大きな表面構造の再構成が生じていることが分かった．以上のことから，これらの三元重合体表面には MMA，MPEGMA そして MPPGMA の三成分が共存しており，その中の MPPG セグメントが，MMA/MPEGMA 共重合体表面で低い γ_s の要因となる MPEGMA 末端メトキシ基の配列を乱すことで高い γ_s を示す表面となって， θ_A が減少したことが明らかとなった．

参考文献

- 1) 糸村知之, 畑敏雄, 高分子論文集, 33, 192 (1976)
- 2) J.J.O'Malley, H.R.Thomas and G.M.Lee, Macromolecules, 12, 996 (1979)
- 3) T.Teraya, A.Takahara and T.Kajiyama, Polymer, 31, 1149 (1990)
- 4) A.Takahara, N.J.Jo, T.Kajiyama, J. Biomater. Sci. Polym. Edn., 1, 17 (1989)
- 5) T.Hata, T.Kasemura, in: L. H. Lee (Ed.), "Adhesion and Adsorption of Polymers", Vol. 12a, Plenum, New York, 1980, p.15.
- 6) Y.Oda, T.Hata, Preprints, Sixth Symp. Adhesion and Adhesives, The Adhesion Society of Japan, 1968, p.69.

第 5 章 機能性高分子材料への応用

5.1 緒 言

第 3 章及び 4 章では，種々の機能性側鎖を有する重合体の表面特性，とくに分子，セグメントの運動性を中心に解析，検討した結果について述べた．これら，一連の解析から親水性，疎水性成分側鎖をそれぞれ，あるいは両方を併せもつ重合体表面では環境媒体との界面自由エネルギーに基づく，比較的大きな分子運動性(セグメントの選択的吸着)を生ずることが示された．さらに，それらの運動性は単純に予測される以上の挙動を示し，表面自由エネルギーの相違のみならず，側鎖の有効長や立体構造，製膜溶媒の種類(SP による相違)等に大きく依存した．序論でも述べたように，約 100℃ のバルク T_g をもつポリスチレン(PSt)でさえも，その表面における T_g は室温付近にまで低下することが梶山ら¹⁾によって明らかにされている．したがって，PSt よりも明確に低い T_g をもつと思われる MMA/MPEGMA 共重合体，MMA/MPEGMA/PDMSMA 三元重合体等の高い表面分子運動性は，十分に予想できる特性である．また，接触する媒体によって重合体表面の構造が再構成される挙動は，界面自由エネルギーがトリガーとなった自己組織化現象である．自己組織化の生ずる物質は様々な応用展開が考えられ，最近では生体，環境対応材料としての機能をもつものが実現されてきている．以上のことから本章では前章までに扱った重合体に対して，環境調和型接着剤，高分子界面活性剤及び抗血栓性粘着剤としての可能性や実用性について検討した．

5.2 環境調和型接着剤

5.2.1 緒 論

通常，前章までに扱った重合体を含む高分子材料は，有機溶媒で溶解した形で用いられることが多い．また，重合方法も実験章で示したように，有機溶媒中での溶液重合が主体となっている．しかし，有機溶媒は言うまでもなく人体に有害であり，使用者への健康被害が懸念される．さらに，昨今の環境問題を考えると，今後いつそうに重合方法や使用形態を水系に転換する必要性が生ずるものと考えられる．水性の共重合体は主に乳化重合により合成されるが，よく知られているように乳化重合は均一系の溶液重合とは異なり，ミセル内で可溶化した単量体から重合が開始する．そのためモノマーの極性や数によってはプロセスが複雑となり，反応の精密な制御は溶液重合系より困難となる．とくに，上記で用いた親水性，疎水性セグメントをもったマクロモノマーでは単量体の高い分子量が重合に与える影響や各々の被乳化能の相違によって，重合反応がより複雑となることが予想される²⁾．一方，こうしたマクロモノマーを乳化共重合系の乳化，あるいは分散剤として用いた報告もある^{3, 4)}．これは共重合により導入されたマクロモノマー側鎖の立体安定化作用が，重合体粒子の乳化，分散を担うためであるとされている．また，乳化重合により得たエマルションは高重合度，高分子量で水性分散体であるため扱いやすく，基本的に接着剤，塗料によく用いられている．なかでも接着剤に関しては，溶剤系接着剤や塗料に発生する揮発性有機化合物(Volatile Organic Compound; VOC)による健康被害等⁵⁾の問題があるため，上述の転換を図った水性重合体の用途として，エマルション系接着剤は好適で有用であると考えられる．

本節では，有機溶媒中のラジカル熱，光重合で合成していた上記の重合体を，乳化重合により合成した．さらに，その機能を解析して良好な接着特性と機能性をもつエマルション系接着剤の開発を試みた．MMA または St に対して，親水性側鎖をもつ MPEGMA と疎水性側鎖をもつ MPPGMA または PDMSMA，さらに AA を加えた四元重合体のエマルション特性を AFM 等で評価し，接着特性を引張り，90 度はく離試験

により測定した．続いて，重合体の T_g が低い二種類のコモノマーを添加した重合による接着特性の改善について検討を行った．

5.2.2 実験

(i) 試料合成

合成した四元重合体は，MMA/MPEGMA/MPPGMA/AA，MMA/MPEGMA/PDMSMA/AA および St/MPEGMA/PDMSMA/AA の三種類である．これらの重合体は 2.2.3 に示した単量体滴下方式の乳化重合により $80 \pm 3^\circ\text{C}$ で計 5 時間，全水量をモノマー総量の 1.3 倍量とした条件で合成した．使用した乳化剤，連鎖移動剤，開始剤等の試薬は 2.2.3 に示した通り，それぞれ Newcol-707SF と Pruronic-F68, 1-Dodecanethiol, Ammonium Peroxodisulfate (APS) である (Table 2-3)．乳化重合により得られた最終生成物である重合体エマルジョンを以下のように命名した．MMA/MPEGMA/MPPGMA/AA，MMA/MPEGMA/PDMSMA/AA および St/MPEGMA/PDMSMA/AA 四元重合体を，それぞれ MP x - y ，MS x - y および SS x - y と略記する．添え字 x ， y は，それぞれ親水性 MPEGMA，疎水性 MPPGMA または PDMSMA の含量 (wt%) を示す．例えば，MP10-15 は，MMA/MPEGMA/MPPGMA/AA の重量組成が 75/10/15/(3) であることを示す．

本節で用いた単量体成分のうち，比較的長いグリコール側鎖をもつ MPEGMA や MPPGMA は可とう性が高く， T_g も低い．しかしながら，骨格を成す MMA や凝集力を増大させるために添加した AA によって，重合体エマルジョンの T_g が増大して剛性が高まった結果，靱性は逆に低下することが予想される．したがって，それを調整するために，重合系に対して柔軟性を付与する改質を行った．改質は重合体となったとき，低い T_g を有するブチルアクリレート (BA) や酢酸ビニル (VAc) を，コモノマーとして添加した乳化重合を行った．改質を加えた重合方法は上記と同様である．添加量は改質用コモノマー以外の単量体総量に対して，BA で 5 および 10wt%，VAc で 10 および 20wt% とした．

(ii) エマルション特性

重合体エマルションの一般物性評価は、粘度測定と不揮発分(固形分)測定によって行った。粘度測定は、回転式アナログ粘度計(中～高粘度用, Brookfield RVT)を用い, JIS K6828 に準拠した方法で行った。前もって測定粘度範囲に適合することを確認したスピンドル, 回転数を使用し, 室温で二回ずつ測定してその平均を測定値とした。不揮発分もまた JIS K6828 に準拠した方法で測定した。市販のアルミニウム箔製(50×50mm)の皿に 1～2g の重合体エマルション(w_1)を入れ, これを $105 \pm 1^\circ\text{C}$ の熱風循環式乾燥器中で 60 分間静置した。その後, 室温まで放冷した重合体エマルション重量(w_2)から $w_2 / w_1 \times 100$ (wt%)によって不揮発分を算出した。さらに, 重合時のモノマー総量から算出した不揮発分の理論計算値との比較を行った。

(iii) 重合体粒子観察

重合体粒子観察および表面形態観察は, 原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)を用いて行った。セイコーインスツルメンツ(株)製の SPA300 を用いて, 大気圧, 室温(25°C)で観察した。重合体エマルションを脱イオン水で約 100 倍に希釈した後, これをスライドガラス上に塗布して乾燥後の表面を観察した。使用したカンチレバーはバネ定数 0.09N/m の Si_3N_4 製で, $20\mu\text{m}$ スキャナーを選択して表面形状像と摩擦像をコンタクトモードで観察した。走査範囲とその速度は, それぞれ $500 \sim 10,000\text{nm}$, $1 \sim 2\text{Hz}$ とした。なお, 粒径等の測定には操作アプリケーション付属の粒子解析モードを使用した。

(iv) 接着特性

重合体エマルションの接着剤としての力学特性評価は, JIS A5536 に基づいた方法で試験体を作成した後, 引張り接着強さおよび 90° 度はく離強さを測定して行った。引張り接着強さ試験は, 以下のように行った。最初に, $40 \times 40 \times 10\text{mm}$ のステンレス(SUS 304)製アタッチメントに, 同じ面積のポリ塩化ビニル(PVC)製床タイルをエポキシ樹脂系接着剤で接着したものを三個作製した。これらを重合体エマルションが均一に塗布された繊維強化セメント板(下地材, $70 \times 180 \times 6\text{mm}$)上に置いて, 各々に重量 1kg のお

もりを載せ、72 時間以上養生を行った。その後、テンシロン万能材料試験機(オリエンテック(株))を用いて力学試験を行った。試験は、どの試験体に対しても引張り速度 1mm/min で行い、三個の平均値を引張り接着強さとした。90 度はく離強さ試験は、以下のように行った。25×200mm の PVC 製床シートを三個用意し、これらを上記と同様に処置した下地材(70×150×6mm)上に置いた後、ハンドローラーを用いて約 5kg の荷重で二回往復して圧着した。その後、各々に重量 1kg のおもりを載せ、72 時間以上養生したものに対し、はく離試験機(AGS-1000A, (株)島津製作所)を用いて力学試験を行った。試験は、どの試験体に対しても引張り速度 200mm/min で行い、三個の平均値を 90 度はく離強さとした。

5.2.3 重合体エマルションの物性

Table 5-1 に、合成した重合体エマルションの不揮発分、粘度及び性状を示す。どの系も不揮発分は、理論計算値とほぼ同程度の値を示した。粘度は、MP 系でコモノマー(MPEGMA, MPPGMA)含量の増加に伴い増大し、20wt%以上で凝固した。しかし、親水性 MPEGMA 組成を固定して疎水性 MPPGMA 成分のみを増量した場合、それに伴った粘度の上昇はなく、MP0-30 のように性状は低粘度なラテックスであった。したがって、これらの粘度の増加は、親水性 MPEGMA 成分に起因するものであることを示唆している。MS, SS 系でも同様な傾向がみられたが、St を用いた SS 系では他の系と比較して、St の MPEGMA, PDMSMA に対する依存性が高く、より低含量で凝固した(SS15-15)。また、MP10-10, MS15-15 で重合条件による物性の相違を検討した。表の欄外に示した#1, #2 および#3, #4 は、それぞれ MP10-10 と MS15-15 の重合条件(連鎖移動剤濃度、熟成時間)である。これらから、何れの系も連鎖移動剤濃度を低下させると、重合系の粘度は増大した。これは系の重合度が増加したことによるものである。上述した増粘の原因を考慮すると、親水性 MPEGMA 成分の重合度、とくに水相中での重合性に影響を与えたことが予想される。

Fig.5-1 および 5-2 に、AFM による重合体エマルション表面の形状 3-D 像を示す。

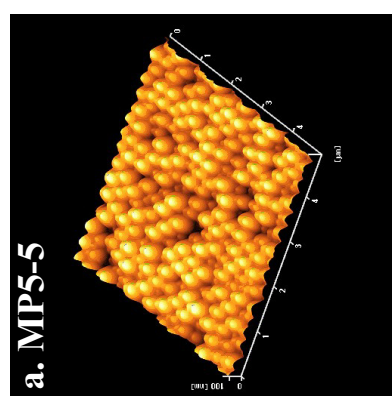
Table 5-1 Properties of synthesized polymeric emulsions.

<i>Polymeric Emulsion</i>	<i>Non-Volatile Content (%) (Calc.)</i>	<i>Viscosity (mPa · s)</i>	<i>Feature</i>
MP5-5	31.5 (42.8)	3.8	Latex
MP10-10 ^{#1}	36.9 (41.6)	23	Latex
MP10-10 ^{#2}	33.0 (38.8)	11 x10 ¹	Latex
MP12.5-12.5	32.0 (42.6)	16 x10 ³	Creamy
MP15-15	33.0 (42.8)	14 x10 ³	Creamy
MP0-30	30.0 (42.6)	8.0	Latex
MP20-20	38.0 (41.8)	-	Coagulated
MP25-5	37.0 (42.6)	-	Coagulated
MP30-0	38.0 (42.6)	-	Coagulated
MS5-5	36.8 (42.8)	5.6	Latex
MS10-10	31.0 (41.6)	15	Latex
MS15-15 ^{#3}	37.5 (42.6)	36 x10 ¹	Creamy
MS15-15 ^{#4}	39.5 (42.6)	20 x10 ²	Creamy
SS5-5	31.0 (42.8)	13	Latex
SS10-10	38.3 (41.6)	52	Latex
SS15-15	36.7 (42.6)	-	Coagulated
SS20-20	32.0 (41.8)	-	Coagulated

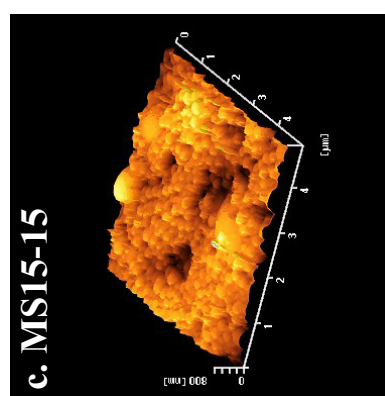
Conditions of Polymerization : **#1** CTA (Chain Transfer Agent) 2% , AT (Aging Time) 2hrs. **#2** CTA 1% , AT 5hrs. **#3** CTA 2% , AT 2hrs. **#4** CTA 1% , AT 2hrs.

Fig.5-1a～5-1d は、Table 5-1 に示した系の粘度が中程度以下の AFM 表面像である。

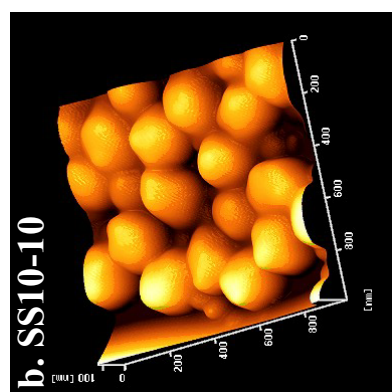
どれも平均粒径が 0.2～0.4 μm の比較的均一な粒径分布をもつエマルション重合体粒子が観察された。しかしながら、Fig.5-1c の MS15-15 では、局所的に 1 μm 以上の大きな重合体粒子が存在しており、モノマー組成の増加が重合体粒子の不均一な生成を促すことを示唆している。このようなマクロモノマーの乳化重合では、それが疎水性成分の場合は、マクロモノマーの単量体油滴から水相を経たミセル内の生長重合体



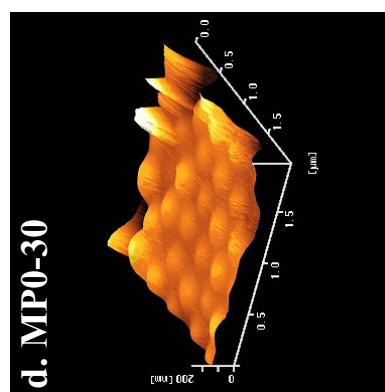
500 nm



500 nm

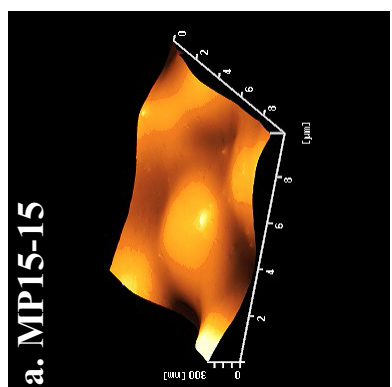


500 nm

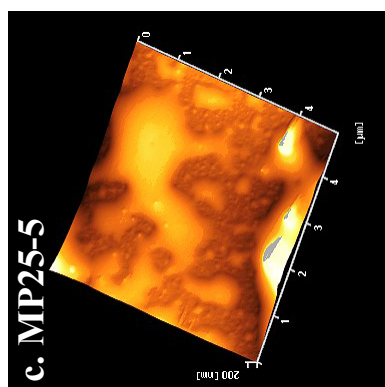


500 nm

Fig.5-1 Surface topographic 3-D images of four types of low viscosity emulsions via AFM.

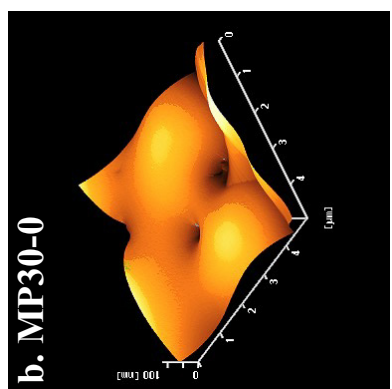


500 nm

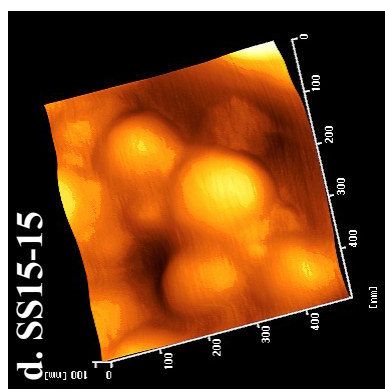


500 nm

Fig.5-2 Surface topographic 3-D images for a high viscosity emulsion or coagulated emulsions via AFM.



500 nm



500 nm

粒子への拡散が困難になると言われている⁶⁾。しかし、Fig.5-1d に示した MP0-30 のエマルション粒子は粒径が約 0.4 μm と小さく、粒径分布も比較的、均一であった。このような疎水性 MPPGMA 成分のみを含有した組成では、エマルションの分離、合一が生じないことから重合は正常に進行していることが分かる。

次に、Fig.5-2a～5-2d は Table 5-1 に示した系の粘度が高粘度のものから凝固したエマルションまでの AFM 表面像を示しており、モノマー組成が合計で 30wt%のものである。Fig.5-2b, 5-2c のように、MPEGMA 成分組成が MPPGMA 成分より多い重合体エマルションの粒径は、いずれも大きく粒子同士が近接しており、最終的には凝固を生じていた。また、Fig.5-2c では粒形も球状ではなかった。これは、これらの重合体がより程度の高い不均一重合過程で進行したことを示唆している。ここで、図示はないが、疎水性 MPPGMA を含有しない MPx-0 系において親水性 MPEGMA 組成が 15wt%未満では凝固しないが、それ以上の組成になると、Fig.5-2b のようにエマルションは凝固した。これらの挙動は、重合の正常な進行を阻害するものが疎水性 MPPGMA ではなく、親水性 MPEGMA であることを示している。これは上述したように、MPEGMA の高い親水性に起因するものと考えられる。すなわち、MPEGMA は内側が疎水性である乳化剤ミセル中への拡散が少なく、大部分は水相で重合を開始して生長することが予想される。重合体生長鎖がある程度長くなると、側鎖の PEG セグメントが水和して側鎖間で凝集が生じ、その粒径(大きさ)が増大するため周囲のミセルを圧迫、包含して重合を妨害するのではないかと考える。

それに反して、Fig.5-2a の親水性、疎水性のモノマーを均等に含有する MP15-15 の場合、粒径は約 4 μm と非常に大きい、粒径分布は均一で凝固を生じない中粘度のクリーム様の性状を示した。また、PDMSMA を疎水性モノマーに用いた Fig.5-2d の SS15-15 ではモノマー含量は均等であるが、これも凝固しており分布は不均一で 0.1 μm 程度の小さい粒子の周囲に大きな粒子が凝集した形態が観察された。

以上のように、乳化重合系を攪乱する成分は親水性 MPEGMA であると判明したが、疎水性 MPPGMA 成分との組成均衡により、重合進行における安定性が増加すること

が分かった。

5.2.4 重合体エマルションの接着強さ

Table 5-2 に、重合過程で凝固を生じなかった重合体エマルションの引張り接着強さおよび 90 度はく離強さを示す。本節で合成した重合体エマルションは、JIS A5536 で規定されるビニル系床材用接着剤のうちで、ビニル共重合樹脂系エマルション(Ⅰ)もしくはアクリル樹脂系エマルション(Ⅱ)に該当する。これらの一般用接着剤の常態における接着強さは、引張りでⅠ，Ⅱ共に 0.2N/mm^2 (2.04kgf/cm^2)，90 度はく離では，Ⅰで 20.0N/25mm (2.04kgf/25mm)，Ⅱで 10.0N/25mm (1.02kgf/25mm)に適合する必要がある。

Table 5-2 Adhesion properties of synthesized polymeric emulsions that did not coagulated.

<i>Polymeric Emulsion</i>	<i>Tensile Adhesion Strength</i> (N/mm^2) [kgf/cm^2]	<i>90-Degree Peel Strength</i> (N/25mm) [kgf/25mm]
MP5-5	0.1 [1.2]	1.0 [0.10]
MP10-10	0.2 [1.9]	1.8 [0.18]
MP12.5-12.5	0.8 [7.4]	5.5 [0.56]
MP15-15	0.9 [8.3]	7.0 [0.71]
MP5-25	0.5 [4.5]	2.5 [0.26]
MP0-30	0.3 [2.8]	3.5 [0.36]
MS5-5	0.2 [1.6]	0.5 [0.05]
MS15-15	0.2 [1.5]	1.3 [0.13]
SS5-5	0.1 [1.0]	1.0 [0.10]
SS10-10	0.1 [1.0]	1.0 [0.10]

るとされている。Table 5-2 に示した重合体エマルションのうちで、上記に適合するものは MP 系の引張り接着強さのみであった。さらに、この中で 0.9N/mm^2 と最も良好な引張り接着強さを示した MP15-15 は、90 度はく離強さにおいても最高値である 7.0N/25mm を示した。これは前項で述べたように、エマルション物性が最も良好な組成と一致する。一方、MS,SS 系の場合は、どれも著しく低い接着強さを示した。これはモノマーである PDMSMA が極めて表面自由エネルギーの低い PDMS 側鎖をもつために重合体の分子間凝集エネルギーが非常に小さいことに起因する。さらに、被着体に極性を有する PVC($\text{SP}=19.8\text{MPa}^{1/2}$ 前後)⁷⁾ を用いたことも実験的に不利となり、力学特性が低下した一因となったことが推測される。接着剤と被着体の SP の相異は、接着強さを決定する要因の一つとして重要である。また、通常が多成分系高分子の表面には、界面自由エネルギーを最少にする成分が選択的に吸着・配向する。乳化重合による重合体は溶液重合によるそれと異なり、粒子として存在しているので連続相である水を除去すると重合体粒子同士が凝集して造膜される。その際、分子間凝集エネルギーの小さい MS, SS 系の重合体エマルションでは、造膜性と同時に接着性も低下する。しかも、これらの重合体粒子表面は分子の場合と同様に PDMSMA の吸着が予想されるので、低い表面自由エネルギーを有する。ここで、この表面に被着体である PVC が接すると、界面自由エネルギーを最少とする親水性 MPEGMA の界面への再配向が促される。しかし、重合体エマルションの粒子内構造は通常分子鎖配列とは異なり、複数の分子鎖の絡み合いを形成しているので一種の架橋構造のようにそのセグメント運動性は非常に低い状態となる。したがって、再配向動作は生じず、その界面は低い表面自由エネルギーを有したままとなり SP も小さい。ゆえに、SP の相異によっても接着特性は低下したことが考えられる。このことは MP 系についても同様であるが、MP 系重合体エマルションの MPPG 側鎖の表面張力は PDMS 側鎖より大きい (Table 2-2)。さらに、MPPGMA は親水性の MPEGMA と同じグリコール側鎖をもつため 4.4 でも述べたように、接着剤-被着体界面には両成分が共存する。この点で MS, SS 系とは異なっている。また、引張り接着強さは両成分が 10 wt%以上で、かつそれ

らを均等に含有する組成が高い値を示していることから、接着強さは PVC と親和性があり分子間凝集エネルギーの大きい MPEGMA の MPEG 側鎖(PEG 成分の $SP = 20.2 \text{ MPa}^{1/2}$ 前後)⁸⁾ の存在に依存するものと考えられる。以上のことから、MP 系の重合体エマルションの接着強さが他の系より良好となったものである。しかしながら、実用時における接着強さを考えると、十分な結果とは言えない。この種の接着剤に必要な実用接着強さは引張りで $0.98 \text{ N/mm}^2 (10 \text{ kgf/cm}^2)$ 、90 度はく離の方は JIS A5536 における規定と同じで $20.0 \text{ N/25mm} (2.04 \text{ kgf/25mm})$ と言われている^{9, 10)}。実用レベルで再び MP 系の接着強さを考えると、とくに 90 度はく離強さの低さが問題となる。換言すると、この系は剛性(Rigidity)は高いが、靱性(Toughness)が低いことになる。これは 5.2.2 で予想されたことである。したがって、この系に靱性を付与するような改質が必要であることは明白である。

5.2.5 BA, VAc による接着強さの改善効果

BA あるいは VAc をモノマーとして用いた乳化重合により、MP 系の重合体エマルションを改質した。接着強さの改善効果を Table 5-3 に示す。VAc による改質は MP10-10, MP15-15 とともに改善効果を示さなかったが、BA は両方の組成で接着強さを改善した。とくに、MP15-15 では BA を 5 wt% 添加することで引張り接着強さ、90 度はく離強さを、それぞれ 1.1 N/mm^2 , 17 N/25mm まで向上させ、同じく 10wt% 添加で、90 度はく離強さが実用接着強さ以上の 28 N/25mm まで向上した。VAc と BA の改善効果の相違は、 T_g に起因するものと考えられる。PBA(ポリブチルアクリレート)と PVAc(ポリ酢酸ビニル)の T_g は、それぞれ -50°C , 30°C 前後である^{11, 12)}。PVAc も低い T_g をもつ高分子であるが、それが室温以上であるため改質後の重合体エマルションの室温における弾性率の低下は小さいことが推測される。一方、PBA の T_g は室温より十分に低いため系の弾性率は低下し、適度な剛性と靱性をもつようになることで接着強さが改善されたものと考えられる。BA を適量以上に添加して重合すると、系の弾性率の低下は大きくなり、加えて粘着性が増大することで靱性は増加するが、

Table 5-3 Adhesion properties of polymeric emulsions modified with butyl acrylate (BA) or vinyl acetate (VAc).

<i>Polymeric Emulsion</i>	<i>Modifier (wt%/Mo. [*])</i>	<i>Tensile Adhesion Strength (N/mm²) [kgf/cm²]</i>	<i>90-Degree Peel Strength (N/25mm) [kgf/25mm]</i>
MP10-10	BA 5	0.30 [2.6]	2.9 [0.30]
	BA 10	0.40 [4.3]	5.9 [0.60]
	VAc 10	0.10 [1.3]	1.0 [0.10]
MP15-15	BA 5	1.1 [11]	17 [1.7]
	BA 10	0.80 [8.2]	28 [2.9]
	VAc 10	0.70 [6.5]	3.9 [0.40]
	VAc 20	0.80 [7.7]	2.9 [0.30]

* Monomer gross weight (g)

剛性は低下することが考えられる．BA 10wt%添加のもので 90 度はく離強さは 5 wt% 添加のものより向上したが，引張り接着強さが低下したのはこのためである．また，PBA の SP 値は $20.4 \text{ MPa}^{1/2}$ 程度^{1 3)} で，接着強さに寄与する MPEGMA の MPEG 側鎖のそれとほぼ同じであることから，このことも接着特性改善の相乗効果として考えられる．

5.2.6 結 言

親水性，疎水性側鎖を併せもつ四元重合体を乳化重合により合成した．これら四元重合体の成分単量体のうち，二種類のものはマクロモノマーで組成によっては乳化重合の進行に不都合が発生したが，特定の組成範囲で凝固を生じない良好な重合体エマルションを得ることに成功した．エマルション物性，接着剤としての力学特性を検討したところ，MMA/MPEGMA/MPPGMA/AA 四元重合体の組成 70/15/15/(3) [wt%]のものに，エマルション系接着剤としての可能性を見出した．さらに，この重合体エマル

ションは接着特性のうち、靱性に由来する 90 度はく離強さが低いため、重合系に柔軟性を付与することを期待できる BA や VAc による接着強さの改善を試みた。これは Tg の低い PBA または PVAc を成分としてもつことで、靱性の改善を達成しようとしたものである。その結果、BA をコモノマーとして 5wt% 添加したものは引張り接着強さと 90 度はく離強さがともに向上し、また 10wt% 添加したものは 90 度はく離強さが実用レベル以上に改善された。これにより上記の四元重合体に BA を加えた重合体エマルションは、接着特性において実用性を有する接着剤となることが分かった。ここで、接着特性を低下させる要因は、重合体エマルションの力学物性だけでなく他にも考えられる。例えば、乳化重合に特有な乳化剤やその他の添加剤のような、重合に直接関与しない低分子不純物の問題である。これらは接着剤となった時、耐水性を悪化させ、また被着体との界面にブリードして接着性を低下させる原因となる。次節において、この問題を可能な限り抑制する方法として高分子乳化剤を用いた改質を検討する。本節で扱った重合体エマルションは言うまでもなく両親媒性であり、乳化剤としても使用できる可能性がある。しかも、接着剤成分と共通の組成をもった重合体であるので、上記の問題を極力抑制できるものと期待される。これは本来の乳化性能と併せて接着剤と共通した成分を使用して機能を強化した点で独特、かつ興味ある課題であると考えている。

5.3 高分子界面活性剤

5.3.1 緒 論

前節では、従来、溶液重合で合成していた両親媒性ポリメタクリル酸エステルを乳化重合により合成し、これらの物性とエマルジョン系接着剤としての機能性について述べた。合成した重合体エマルジョンは特定の組成で若干の改質を行うことにより、水系の接着剤として利用できる物性を示した。前節における改質は、重合体 T_g の低いモノマーを添加しての乳化重合であったが、その結言でも述べたように、この改質のみでは不十分である。大きな問題点は、重合体エマルジョンが接着剤や塗料として、材料表面に製膜された場合に生ずる界面活性剤等の反応に関与しない低分子物質の浸潤である。これは接着性能の低下だけでなく、耐水性や防汚性等の表面に関する諸物性を低下させる要因となる。こうした諸物性の劣化を低減させる方法としては無乳化剤重合(ソープフリー重合)や反応性乳化剤、高分子乳化剤を用いた重合等が考えられる。実際にそれらを用いて予備実験的な重合を行った結果、前二者では重合性とエマルジョン物性が大きく低下し、改善はみられなかった。その実験の中で、得られる乳化重合体(接着剤)と同一成分からなる MMA/MPEGMA/MPPGMA 三元重合体が、乳化剤として良好な界面活性を示したことに着目した。

本節は、上記の両親媒性三元重合体の高分子乳化剤としての界面化学的特性をはじめとした諸特性を解析して、その実用性についての検討を行った。通常、乳化重合では o/w(oil in water)型エマルジョンを生成する乳化剤が必要とされる。高分子乳化剤はその水溶性を確保するために、成分中にアクリル酸(AA)、メタクリル酸(MAA)、そのアルカリ塩およびポリエチレングリコール(PEG)のような水溶性成分を含有しなければならない。Drescher ら¹⁴⁾ は、ともに親水性成分である MAA/PEG グラフト重合体が、それを錯化することで疎水性部分を生成させ、それが新規の高分子乳化剤として機能する可能性について報告している。また、Gasper ら¹⁵⁾ は、オクタデシルメタクリレート(ODMA)と AA のくし形共重合体を合成し、その溶液構造を解析した結果、この重合体が水溶液中で形成するミセルには十分な可溶化能があり、良好な高分子乳

化剤となることを報告している．これらのように，親水性，疎水性セグメントを併せもつ，くし形重合体でも十分な乳化剤機能を示すことが認められている．しかしながら，多くの報告では，高分子乳化剤の詳細な界面化学的特性の解析には至っておらず，また実用面での検討にも乏しい．これらを踏まえて，本節では，界面張力や HLB を加えた詳細な界面化学的検討や実際に合成高分子乳化剤を用いた前節の水系接着剤への乳化重合を行った結果について述べる．

一方，本節の MMA/MPEGMA/MPPGMA 三元重合体は，4.4 で検討した重合体の中の限定された組成範囲のものである．すなわち，この重合体には，それを乳化剤として機能させるために MPEGMA や MPPGMA が，4.4 における組成より多く含有されている．したがって，4.4 で述べた表面特性とは異なった知見が得られる可能性がある．そこで，実用的な応用価値には乏しいが，限定された組成範囲の重合体に対する表面分子運動性の基礎的知見として検討した結果を本節の後半部に述べる．

5.3.2 実験

(i) 試料合成

高分子乳化剤としての MMA/MPEGMA/MPPGMA 三元重合体は，2.2.1 のラジカル熱(溶液)重合および 2.2.2 のリビングラジカル光重合により合成した．ラジカル熱(溶液)重合では，AIBN を開始剤として $70 \pm 2^\circ\text{C}$ で 6～20 時間重合，リビングラジカル光重合では，BDC または XDC を開始剤として室温で 2～10 時間，UV 照射して試験用試料を得た．この三元重合体の仕込み組成は MMA で 5～15wt%，MPEGMA，MPPGMA で 30～60wt%とした．使用した MPEGMA と MPPGMA のポリエーテル側鎖単位数(n)は，それぞれ公称値で 23，20 である(Table 2-2)．また，リビングラジカル光重合法による合成では，p(MMA-co- MPEGMA)-b-pMPPGMA ブロック重合体を以下のように重合した．一段階目(1st-step) の MMA と MPEGMA のランダム共重合体(高分子イニフィータ)は，BDC と XDC の両方をそれぞれ用いて，UV 照射時間を 6～10 時間としてリビングラジカル光重合法で合成した．この重合生成物を Hexane または Diethylether で

再沈澱精製した後、真空乾燥を経たものに対して、次の二段階目(2nd-step)のブロック共重合を行った。この高分子イニフータ {p(MMA-co-MPEGMA)} に等重量の MPPGMA(第二モノマー)を混合して上記と同様に、3～6 時間重合を行った。この重合生成物に対しても Hexane で再沈澱を行い精製した。この精製を経た最終重合体を検討用試料とした。ここで、リビングラジカル重合によるブロック重合生成物には、ブロック効率が 100%に達しないために、未反応の 1st-step 共重合体、第二モノマーの単独重合体そして目的のブロック共重合体の三成分が混在する。これらから目的のブロック共重合体のみを溶媒分別で単離するには、これのみを分離する貧溶媒が必要となるが、これらのブロック共重合体には最適な溶媒を見出せなかった。ゆえに、上記の精製方法では目的のブロック共重合体を完全に単離することができなかった。Hexane または Diethylether によって、ほぼ除去可能なものは、未反応の MMA, MPEGMA, MPPGMA 各モノマーと第二モノマーの単独重合体、すなわち MPPGMA ホモポリマーである。したがって、これらのブロック重合体は厳密には p(MMA-co-MPEGMA)-b-pMPPGMA (Final product)と 1st- step の p(MMA-co-MPEGMA) (First product)の混合物である。このブロック共重合体以外は、すべてランダム共重合体である。合成した上記の三元重合体は、重合法ごとに親水性と疎水性のバランスを基準にして、Fig.5-3 のように命名した。PE は高分子乳化剤であることの略記、添え字 r はランダム配列、同じく b, b'はともにブロック配列であることを示す。また、添え字 s の付いた重合体は、溶液重合で合成したものである。さらに、b, b'は、それぞれ光イニフータに XDC, BDC を使用したことを示す。

(ii) 水溶性及び乳化安定性試験

合成した両親媒性三元重合体(高分子乳化剤)の水溶性試験および乳化安定性試験は、以下のように行った。水溶性は、高分子乳化剤を約 50ml の脱イオン水に 2wt%となるように溶解後、その溶解または分散状態を目視により次の三段階で評価を行った。

Poor [白濁分散], **Good** [半透明分散], **Excellent** [ほぼ溶解]

結果は上記、それぞれの頭文字で表示した。

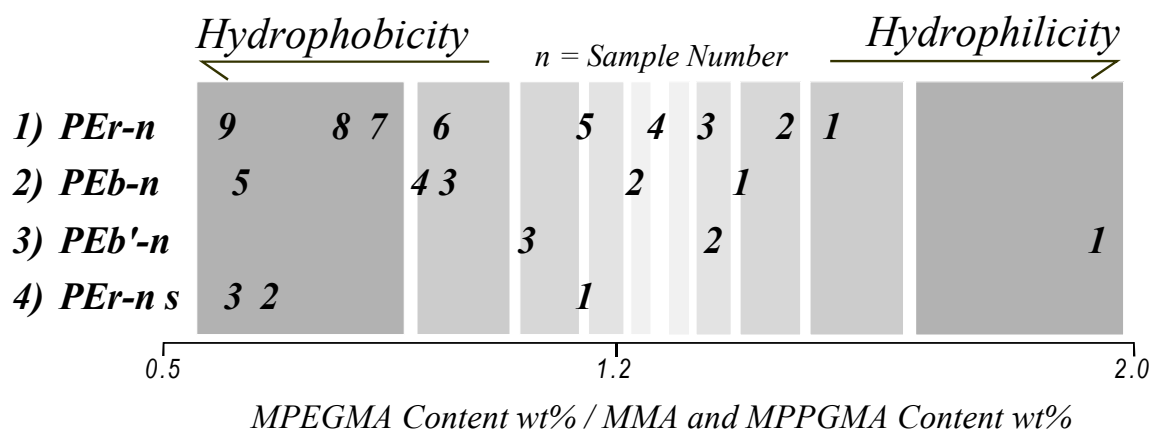


Fig.5-3 Nomenclature of synthesized polymeric emulsifiers.

乳化安定性試験は、重合の対象モノマーと親油性 *n*-Hexane に対する乳化安定性の評価を行った。重合の対象モノマーとは、高分子乳化剤を用いて乳化重合を行う成分モノマー類のことで、MMA、MPEGMA および MPPGMA の三種を指す。対象モノマーに対する乳化安定性試験は上記三種のモノマー、それぞれ 4g を 2wt% の高分子乳化剤水溶液中に乳化分散させ、5 時間後の乳化状態を目視で観察した。乳化操作は、ホモジナイザー(ULTRA Turrax T25)を用いて、回転数 2500~5000rpm で約 10 分間行った。安定状態は、次の三段階で判定した。

Wrong [無乳化], **Good** [~5 時間まで安定乳液], **Excellent** [5 時間以上安定乳液]

結果は上記、それぞれの頭文字で表示した。親油性 *n*-Hexane に対する乳化安定性試験は、30g の *n*-Hexane を 3wt% の高分子乳化剤水溶液中に乳化分散させ、5 時間後の乳化状態を目視で観察した。乳化操作並びに評価方法は、上記と同様である。

(iii) HLB 及び曇点

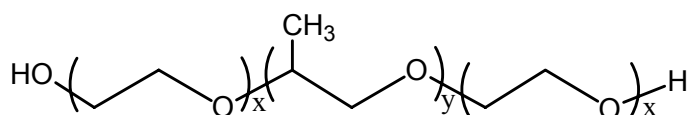
界面活性剤の HLB(Hydrophile-Lipophile Balance)は、乳化操作や乳化重合を行う上で重要な因子の一つである。それは被乳化物質に対して、それぞれ最適な HLB が存在するからである。一般に、合成した高分子乳化剤のような非イオン界面活性剤の HLB の数値化(HLB 価)には、以下の Griffin 式¹⁶⁾ (5-1)や Davies 式¹⁷⁾ (5-2)を用いる。

$$HLB = 20 (M_H / M) \quad (5-1)$$

$$HLB = 7 + \Sigma L + \Sigma H \quad (5-2)$$

ここで、 M_H は界面活性剤の親水基部分の分子量、 M は界面活性剤の分子量を示す。また、 $\Sigma L, \Sigma H$ は、それぞれ Davies の HLB 基数に基づいた疎水基数と親水基数を示す。(5-1)、(5-2)式の詳細は省略するが、これらの式は算定の基準となる界面活性剤の構造が、一般的な長鎖アルキル基とポリオキシエチレン(PEG)基から構成されるときに最も有効であると言える。すなわち、これらの式は、本節で扱う両親媒性三元重合体のようなポリオキシプロピレン(PPG)側鎖をもった高分子に対する算出法として不適格であると考えられる。そこで、PPG と PEG を併せもつポリエーテル型高分子系非イオン界面活性剤の HLB 価を、実験的に算出した林、福島¹⁸⁾の報告をもとに HLB 価を算定した。ここで、モデルとなった界面活性剤は、Scheme 5-1 に示す構造のトリブロックコポリマーである。

Ethyleneoxide(EO)-b-Propyleneoxide(PO)-b-Ethyleneoxide(EO)
triblock copolymer



Scheme 5-1

このモデル化合物は、構造から明らかなように、合成した三元重合体とよく似た構造を有する。この報告では HLB 価とともに、これと正の相関がある曇点(Cloud point, *cp*)を算定しているので、併せて実測ではない曇点も求めた。これらを曇り数¹⁹⁾(Cloudy number)から算出する方法について、以下に述べる。0.5g の高分子乳化剤を 5ml の 98% Ethanol に溶解し、25℃で攪拌しながら 2% Phenol 水溶液で滴定した。その終点は、白濁が完結したところとした。滴定に要した 2% Phenol 水溶液の体積(ml)が曇り数(A)となる。ここで、曇り数は、界面活性剤が Phenol を可溶化する指標を表すも

のと推定される．曇点(cp)および HLB 価は、それぞれ(5-3)、(5-4)式により算出した．

$$cp = 163.4 \log A - 115.9 \quad (5-3)$$

$$HLB = 16.02 \log A - 7.34 \quad (5-4)$$

(iv) 表面張力及び界面張力

界面活性剤水溶液の表面張力は、活性剤濃度の増加とともに低下し、いわゆる界面活性を示す．一般に、表面張力低下能が大きいものほど、良好な界面活性剤と言える．しかしながら、乳化重合における乳化剤の役割や広義な意味での相容化(相溶化)剤としての効果を考えると、表面張力低下能による界面活性剤の評価のみでは問題が残る．界面活性剤を実際に使用する場合は、それ自身の界面化学特性だけでなく、対象材料に対する適用性を常に考慮する必要があるだろう．そこで、合成した高分子乳化剤に対して表面張力測定だけでなく、より直接的な界面張力測定も併せて行った．ここで、本来は、前述した対象モノマーと高分子乳化剤水溶液との間の界面張力を測定する必要があるが、測定上の問題から本節では対象モノマーの代わりに極めて表面張力の低い *n*-Hexane に対する界面張力を測定した．表面張力、界面張力は、ともに円環法²⁰⁾ (Du-Noy 法)または静泡(滴)法²¹⁾ (Sessile bubble or drop 法)を用いて測定した．以下に、それぞれの詳細を述べる．

円環法による表面張力測定の様子を、Fig.5-4 に示す．用いた円環は、白金リングとした．白金リングを液面に平衡に接触させ、これを引き上げると、リング内にできた液膜は、その周囲に沿って働く表面張力により引き上げる力に抵抗する．さらにリングを引き上げると、液膜が切れる．その瞬間における液体の表面張力(γ)は、次の(5-5)式で求められる．

$$\gamma = F / [2\pi (R + r)] \quad (5-5)$$

ここで、 F は液膜が切れた瞬間の最大点荷重、 R , r は、それぞれリングの外半径、内半径を示す．このようにして、 $10^{-6} \sim 5\text{wt}\%$ の高分子乳化剤水溶液、9 種類の表面張力を測定した．白金リングは、測定毎に Acetone と水で十分に洗浄して用いた．また、

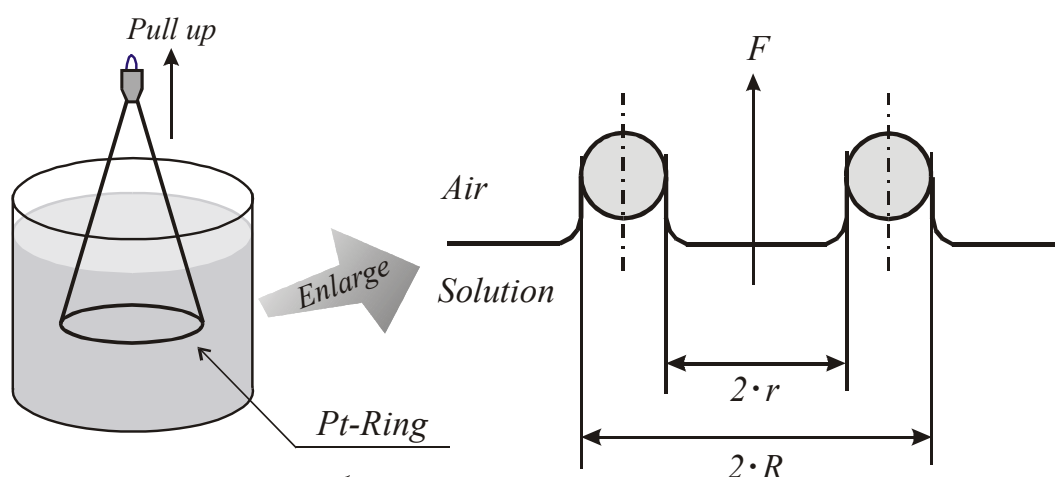


Fig.5-4 Schematic representation of measurement for surface tension by means of Du-Noy method.

測定は、2.3 で用いた DCA20 を使用して、10mm/min の浸漬速度、20℃で行った。

次に、静泡法による表面張力測定の様子を Fig.5-5 に示す。図に示した畑と北崎^{2 2)}の考案した装置を用いて測定を行った。サンプルセルに高分子乳化剤水溶液を入れ、それを装置内に設置した後、空気によりディスクプレート下に気泡を形成させた。この気泡の最大半径(r_m)と最大半径を含む面からメニスカス(下側)の頂点までの距離(h)を、顕微鏡によって読み取った。これを 5 回以上行い、その平均値を北崎ら^{2 3)}の改良した Porter^{2 1)}の(5-6)式に代入して表面張力(γ_l)を算出した。

$$\gamma_l = \Delta\rho gh^2 [0.500 - 0.3047 (h / r_m) + 0.1219 (h / r_m)^3] \quad (5-6)$$

ここで、 $\Delta\rho$ は気泡の密度差(空気/測定液体)、 g は重力加速度を示す。

円環法による界面張力測定は、表面張力測定の場合と同様に行った。ただし、この測定で求める最大点荷重である F は、リングが上相に n-Hexane、下相に高分子乳化剤水溶液が存在する二相分離した液体の液/液界面を、通過する瞬間の荷重とした。また、静滴法による界面張力は、Fig.5-6 に示す方法で測定した。図のような水平を保ったガラスセルに高分子乳化剤水溶液を入れ、底に設置した PTFE 製プレート上に n- Hexane

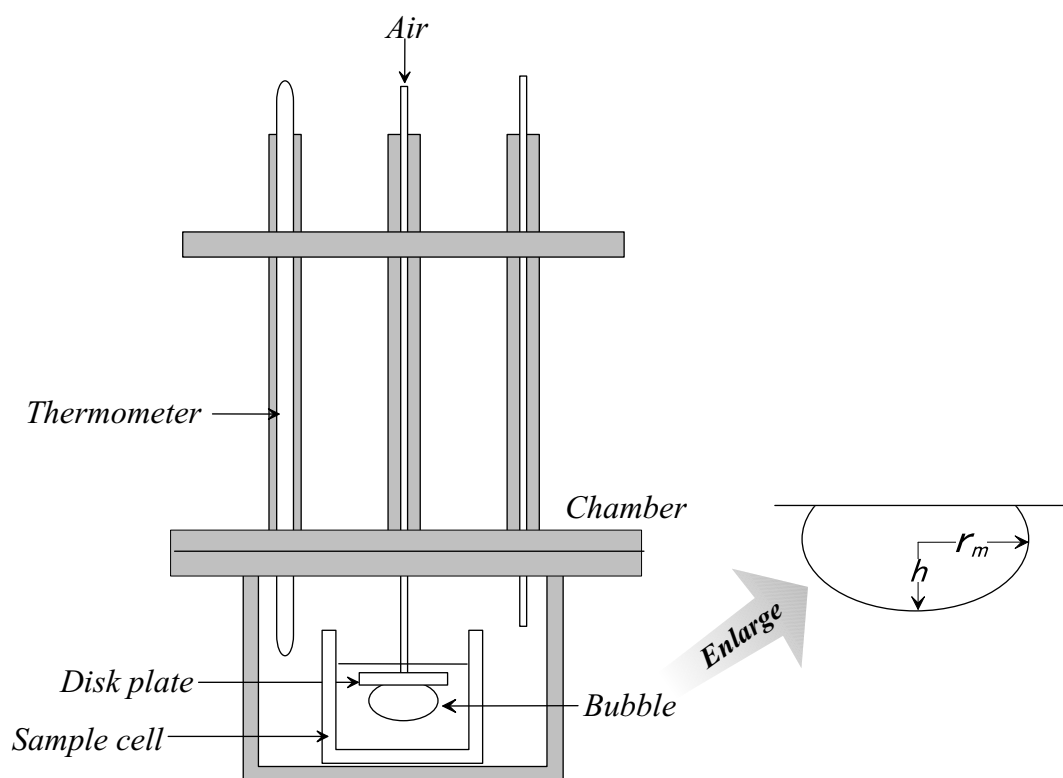


Fig.5-5 Schematic representation of measurement for surface tension by means of sessile bubble method.

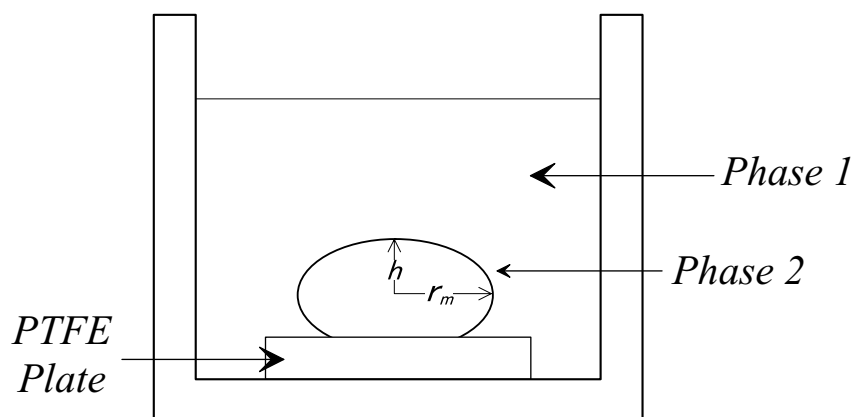


Fig.5-6 Sessile drop for measurement of interfacial tension on PTFE plate.

の液滴をシリンジで形成させる．その液滴の r_m と h を，表面張力測定の場合と同様に読み取り，(5-6)式により界面張力(γ_{12})を算出した．ただし，(5-6)式の $\Delta\rho$ は，両相の密度差(n-Hexane/測定液体)となる．

(v) 乳化重合試験

乳化重合試験用の単量体は，上記と同じ MMA，MPEGMA および MPPGMA を用いた．乳化重合の方法や乳化剤以外の試薬は前節と同一で，2.2.3 に従った．また，比較用乳化剤として前節と同じ陰イオン系 Newcol-707SF と非イオン系 Pruronic-F68 を用いた．合成した高分子乳化剤(PEm-n)を使用して得た重合体エマルション(L)を，L-PEm-n および L-PEm-nB と命名した．後者は，前節で改質に成功した BA をコモノマーとして添加した重合体エマルションであることを示す．これらの重合体エマルションは 5.2.2 (ii)～(iv)に従って，エマルション特性，表面形態，接着剤としての力学特性の測定を行った．なお，本節では，重合体エマルションの粒子径，単量体エマルションの滴径およびそれらの粒径分布を以下のように測定した．それぞれの試料を水で 1,000 ～10,000 倍に希釈したものに対して，レーザー回折粒子サイズアナライザー SALAD-2000(島津製作所(株))を用いて粒子のモード，メディアン径を計測した．

(vi) フィルム表面特性

表面特性は，合成した三元重合体を MEK 溶液からアルミ板上に溶媒製膜した固体(フィルム)表面に対して 2.3 の DCA，2.4 の ATR 及び 2.5 の XPS 測定を行うことで評価した．

5.3.3 合成高分子乳化剤の一般特性

Table 5-4 に，合成した高分子乳化剤の組成および分子量(M_n , M_w , M_w/M_n)を示す．すべての試料の組成は，その仕込み組成との間に若干の差異が認められた．PEr, PEr-s 系試料の組成は，PEb, PEb'系試料のそれより仕込み組成に近い値を示した．反して，PEb, PEb'系試料の組成は，ランダム重合体である PEr, PEr-s 系のそれとは異なる傾向を示した．すなわち，疎水性 MPPGMA 成分の導入量が仕込み量に対して大きく減

Table 5-4 Characteristics of synthesized polymeric emulsifiers.

<i>Polymeric Emulsifier</i>	<i>Feed (wt%)</i>	<i>Composition* (wt%)</i>	<i>Mn[#] (x10⁻⁴)</i>	<i>Mw[#] (x10⁻⁴)</i>	<i>Mw/Mn[#]</i>
<i>PEr-1</i>	5.0/48/47	18/60/22	1.1	1.3	1.2
<i>PEr-2</i>	10/55/35	14/59/27	1.2	1.5	1.2
<i>PEr-3</i>	10/50/40	7.0/57/36	1.0	1.2	1.2
<i>PEr-4</i>	15/55/30	9.0/56/35	1.2	1.4	1.2
<i>PEr-5</i>	10/45/45	9.0/53/38	1.0	1.1	1.1
<i>PEr-6</i>	10/48/42	15/49/36	1.1	1.3	1.2
<i>PEr-7</i>	5.0/45/50	8.0/47/45	1.2	1.4	1.2
<i>PEr-8</i>	10/40/50	16/42/42	1.4	1.6	1.2
<i>PEr-9</i>	10/42/48	15/39/46	1.3	1.5	1.2
<i>PEb-1</i>	11/38/50	23/59/18	1.2	1.3	1.1
<i>PEb-2</i>	12/38/50	35/55/10	1.0	1.2	1.1
<i>PEb-3</i>	12/38/50	34/48/18	1.1	1.2	1.1
<i>PEb-4</i>	10/40/50	33/48/19	1.0	1.2	1.1
<i>PEb-5</i>	13/37/50	45/41/14	0.9	1.0	1.1
<i>PEb'-1</i>	10/40/50	10/66/24	1.3	1.7	1.3
<i>PEb'-2</i>	10/40/50	20/57/23	1.0	1.2	1.2
<i>PEb'-3</i>	11/39/50	27/51/22	0.9	1.1	1.2
<i>PEr-1s</i>	10/55/35	16/53/31	0.9	1.0	1.1
<i>PEr-2s</i>	10/45/45	14/42/44	1.0	1.2	1.2
<i>PEr-3s</i>	10/50/40	25/39/36	0.8	0.9	1.1

* Determined by ¹H-NMR # Determined by GPC

少した。これは、ブロック重合における第二モノマーとしての MPPGMA のブロック効率が低いことを示している。一方、試料の分子量は、どの系もほぼ 1~1.4 万の範囲にあった。これらの試料は、比較的低分子量ではあるが重合体と考えて良い。しかしながら、上述のブロック効率や重合度の低さは、この組成範囲における低重合性を示すものである。

マクロモノマーと低分子コモノマーとの共重合挙動は、一般の共重合と同様に取り

扱うことができる^{2,4)}。これらの共重合における瞬間的な組成は、下記の(5-7)式で示される。

$$d[A] / d[M] \div K_a [A] / [M] ([A] \gg [M]) \quad (5-7)$$

ここで、[A]はコモノマー濃度、[M]はマクロモノマー濃度である。 K_a は、共重合性反応比における速度定数である k_{aa} (低分子コモノマー同士の共重合)と k_{am} (マクロモノマー同士の共重合)の比を示す。マクロモノマー分子量は、コモノマー分子量より格段に大きいので $[A] \gg [M]$ となる。(5-7)式から、この共重合体組成は供給されたそれぞれの単量体濃度比に比例するが、マクロモノマーとの共重合では、一般的に K_a が大きいので低分子コモノマー組成の大きい共重合体組成となることが予想される。したがって、本節の重合体の場合もこれに当てはまり、MMA 組成が仕込み組成より高くなったものと考えられる。また、マクロモノマーのラジカル重合反応性はモノマー分子量が増大すると、相対的に減少する傾向を示す^{2,5)}。これは二重結合の反応性の減少というより、むしろ相手の低分子モノマーラジカルに対する相溶性の低下に起因するとされている。MPEGMA や MPPGMA の分子量はいずれも 1,000 程度と相当に高いので、MMA ラジカルに対する相対反応性は大きく低下する。その結果、共重合体としての重合度は向上しなかったものと理解できる。

PEb, PEb'系試料は、5.3.2 (i)に述べたようにブロック重合体の単離が完全ではなく、それらには一段階目の p(MMA-co-MPEGMA)共重合体と目的の p(MMA-co-MPEGMA)-b-pMPPGMA ブロック重合体が含有される。したがって、分別した各々の成分含有率を示すには至らなかった。Fig.5-7 に、PEb'-3 合成における上記二体の GPC 測定結果を示す。目的とするブロック重合体の GPC 溶出曲線のピークは第一段階の共重合体のそれより短時間側(高分子量側)にシフトしており、ブロック共重合が進行して第二モノマーである MPPGMA が p(MMA-co-MPEGMA)共重合体末端に付加したことを示している。しかしながら、上述したマクロモノマーの相対反応性の低さに起因して、付加した MPPGMA ブロックの数は少なく、分子量の増加分から推定して 2~3 分子に留

まった．この数は，PEb'-3 の組成からも妥当な値であった．

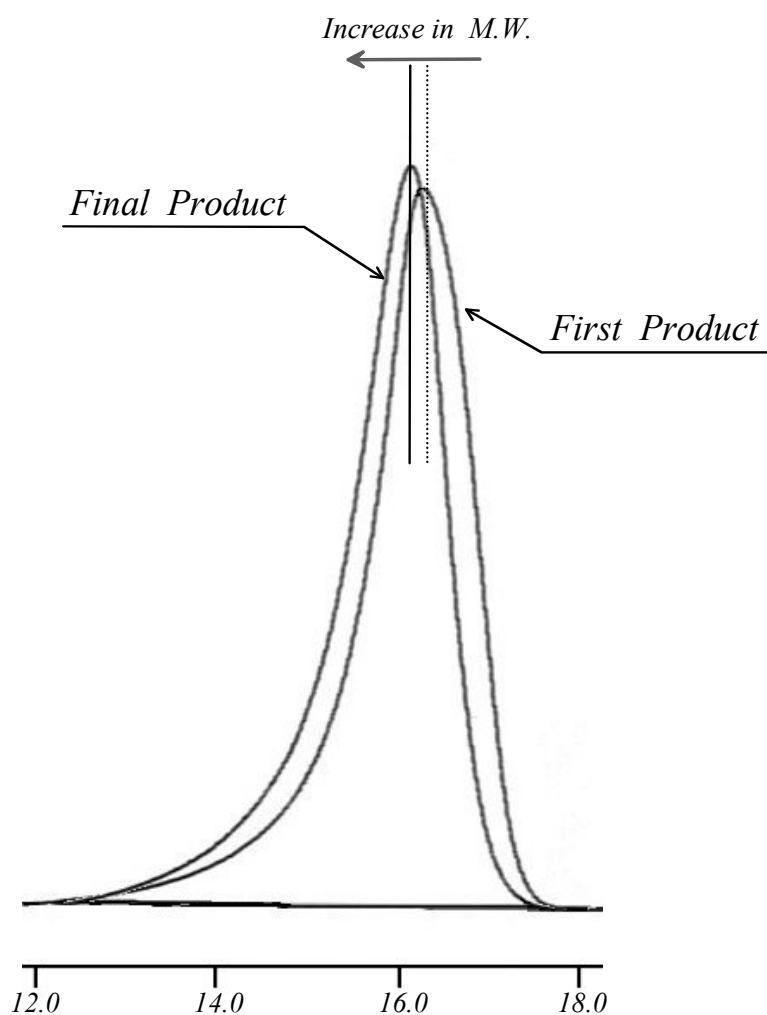


Fig. 5-7 GPC profiles of both first and final products for PEb'-3 on block co-polymerization.

5.3.4 合成高分子乳化剤の界面化学的特性

(i) 水溶性と乳化安定性

Table 5-5 に，合成した高分子乳化剤の水溶性と乳化安定性に関する試験結果を示す．

Table 5-5 Experimental results of water solubility and emulsification stability of synthesized polymeric emulsifiers.

<i>Polymeric Emulsifier</i>	<i>Water Solubility</i>	<i>Emulsification * Stability</i>
<i>PEr-1</i>	<i>E</i>	<i>E</i>
<i>PEr-2</i>	<i>E</i>	<i>E</i>
<i>PEr-3</i>	<i>E</i>	<i>E</i>
<i>PEr-4</i>	<i>E</i>	<i>E</i>
<i>PEr-5</i>	<i>E</i>	<i>E</i>
<i>PEr-6</i>	<i>E</i>	<i>E</i>
<i>PEr-7</i>	<i>G</i>	<i>E</i>
<i>PEr-8</i>	<i>E</i>	<i>E</i>
<i>PEr-9</i>	<i>E</i>	<i>E</i>
<i>PEb-1</i>	<i>G</i>	<i>E</i>
<i>PEb-2</i>	<i>G</i>	<i>E</i>
<i>PEb-3</i>	<i>G</i>	<i>E</i>
<i>PEb-4</i>	<i>G</i>	<i>E</i>
<i>PEb-5</i>	<i>G</i>	<i>E</i>
<i>PEb'-1</i>	<i>E</i>	<i>E</i>
<i>PEb'-2</i>	<i>G</i>	<i>E</i>
<i>PEb'-3</i>	<i>G</i>	<i>E</i>
<i>PEr-1s</i>	<i>E</i>	<i>E</i>
<i>PEr-2s</i>	<i>G</i>	<i>E E[#]</i>
<i>PEr-3s</i>	<i>G</i>	<i>E E[#]</i>

E: Excellent, *G*: Good, * Emulsification of target monomers for polymerization, # Emulsification of lipophilic n-hexane

さらに、Fig.5-8 に、代表的な試料の水溶液と対象モノマーをそれで乳化した後、5 時間経過したモノマーエマルションの状態を示す。ランダム配列をもつ PEr 系の試料は、どれも優れた水溶性を示した。水溶性は、溶液色が順に透明-青白色-薄白色となるに従って減少した。PEr-s 系の水溶性は、疎水性 MPPGMA 成分の増加(Table 5-4)により減少した。一方で、ブロック配列をもつ PEb, PEb'系の水溶液は、PEb'-1 を除いて半

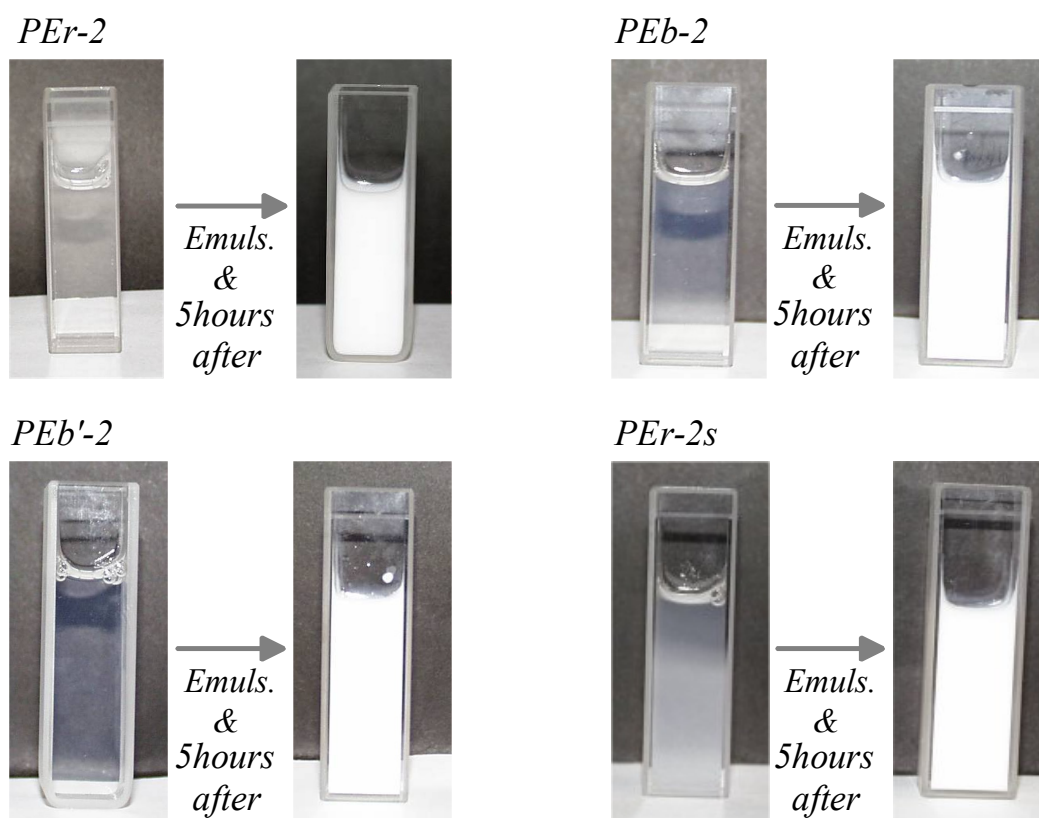


Fig.5-8 Experimental results of test of water solubility and emulsification stability for typical polymeric emulsifiers.

透明分散状態(薄白色)を示した。これは他の系より高い疎水性 MMA 含量によるものである。これらのことから、高分子乳化剤として高い水溶性を維持する三成分の組成は MMA で 20wt%以下、MPEGMA で 50wt%以上、MPPGMA で 30wt%以下であることが分かった。次に、重合用の対象モノマーである MMA、MPPGMA および MPEGMA の混合モノマー溶液と親油性 n-ヘキサンに対する乳化安定性は、すべての系で優れた能力を示した。Fig.5-8 から、二相分離のない牛乳様の安定なエマルションが観察された。これは合成した両親媒性三元重合体の高分子乳化剤としての高い実用性を示すものである。また、エマルションの安定度は、分散相である粒子あるいは液滴がお互いに合併して連続相との二相に分離するのに対抗する性能を示す。それがエマルション

として安定に存在できる条件は種々考えられるが、高分子乳化剤に特有もしくは有利となる条件の一つに、粒子表面に形成される吸着層皮膜の力学的な強靱性がある。合成したこれらの高分子乳化剤は水溶液中で界面に吸着するだけでなく、分子鎖による強力な皮膜を形成して粒子、液滴同士の合一を防止することで、安定性に大きく寄与したものと考えられる。

(ii) 界面張力と表面張力

Fig.5-9 および 5-10 に、それぞれランダム(PEr, PEr-s), ブロック(PEb, PEb')配列をもつ高分子乳化剤水溶液の親油性 n-ヘキサンに対する界面張力を示す。これらの界面張力は、ともに乳化剤濃度の増加に伴って低下した。この結果は、これらの高分子乳化剤が極めて低い表面張力をもつ n-ヘキサンに対して高い乳化能力を有することを示している。さらに、広範な疎水性、親油性材料に対しても同様な乳化性能を有することを示唆するもので、Table 5-5 の結果を支持している。一方で、ランダム配列をもつ高分子乳化剤(ランダム重合体)の界面張力は低濃度から一定の勾配で大きく低下したが、ブロック配列をもつ高分子乳化剤(ブロック重合体)のそれは高濃度領域まで緩やかに低下した。これらの界面張力低下挙動の相違はブロック重合体水溶液の n-ヘキサン/水界面において、その吸着に必要な分子あるいはセグメントの数がランダム重合体より多いことを意味する。これは同時に、ブロック重合体水溶液の c.m.c (Critical Micelle Concentration)も増大することを意味する。したがって、界面化学的にはランダム配列をもつ高分子乳化剤の乳化能力の方が、ブロック配列をもつ高分子乳化剤より高いことを示している。Fig.5-11 および 5-12 に、それぞれランダム(PEr, PEr-s), ブロック(PEb, PEb')配列をもつ高分子乳化剤水溶液の表面張力を示す。これらの表面張力もまた、界面張力と同様に乳化剤濃度の増加とともに低下した。さらに、c.m.c はランダム重合体で約 0.01%, ブロック重合体で 0.1%以上となった。Fig.5-9~5-12 の結果から、合成した二種類の高分子乳化剤は、ともに大きな界面活性を示すことが分かった。また、実際に c.m.c は、ブロック重合体の方がランダム重合体より高いことが分かった。乳化剤の界面活性は一般に表面張力のみで評価することが多いが、本節

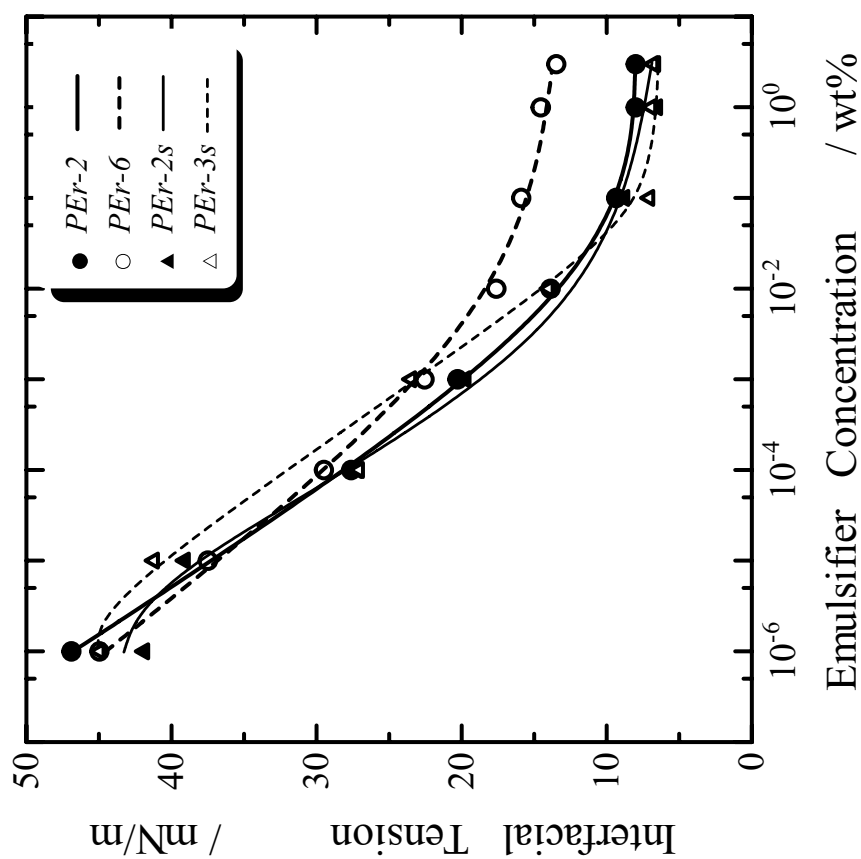


Fig.5-9 Interfacial tensions of aqueous solution of random copolymerized emulsifiers in contact with lipophilic n-hexane plotted against emulsifier concentration.

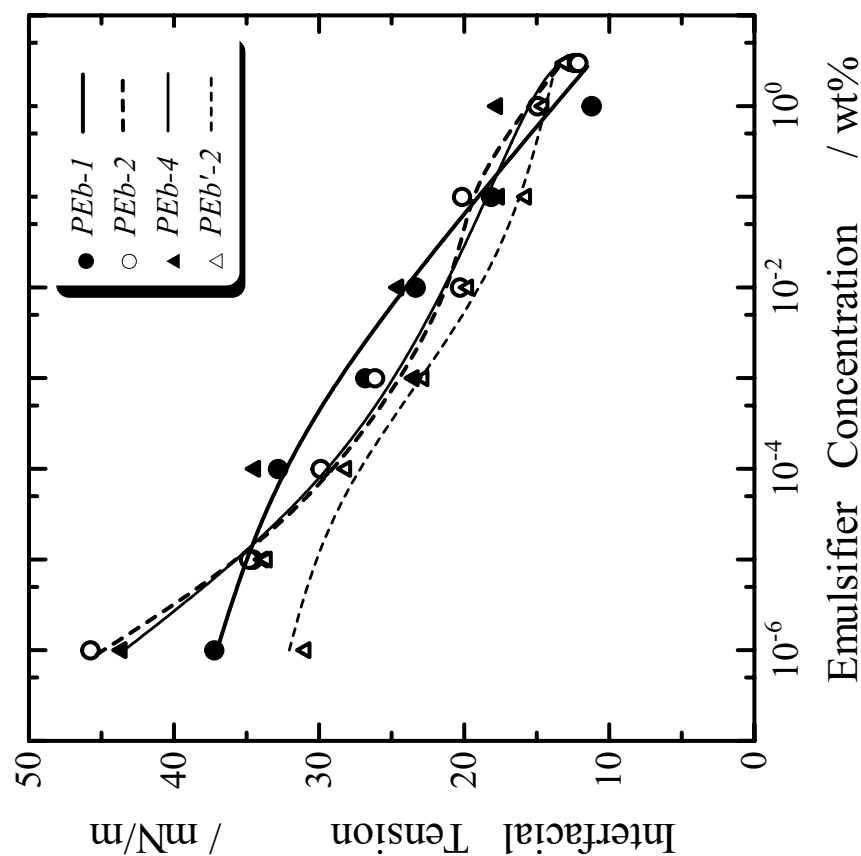


Fig.5-10 Interfacial tensions of aqueous solution of block copolymerized emulsifiers in contact with lipophilic n-hexane plotted against emulsifier concentration.

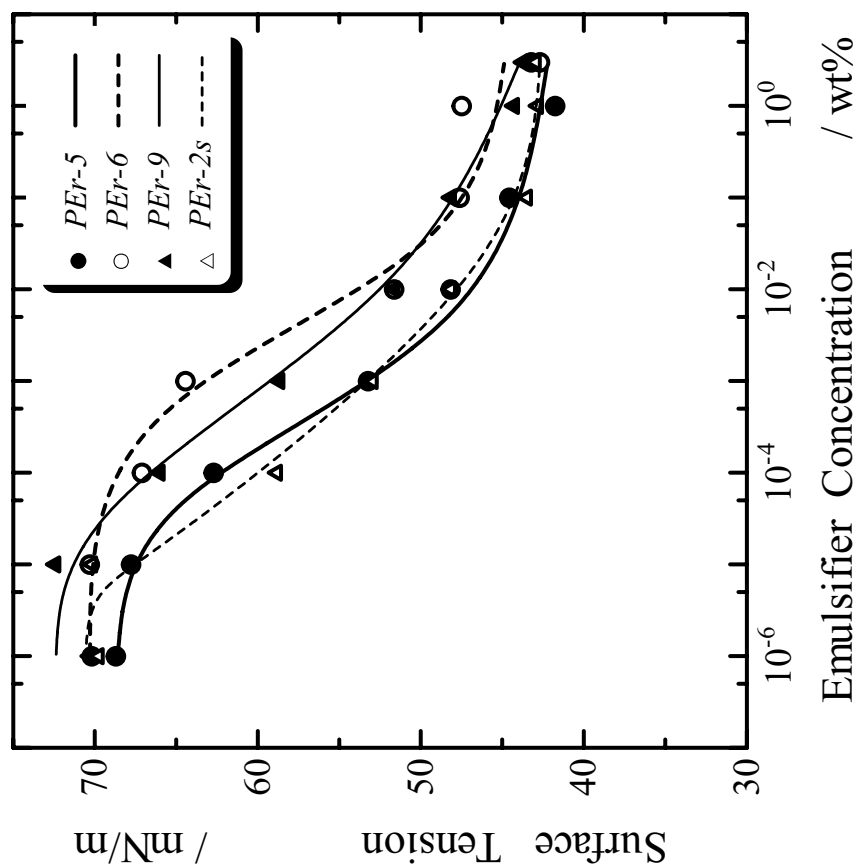


Fig.5-11 Surface tensions of aqueous solution of random copolymerized emulsifiers plotted against emulsifier concentration.

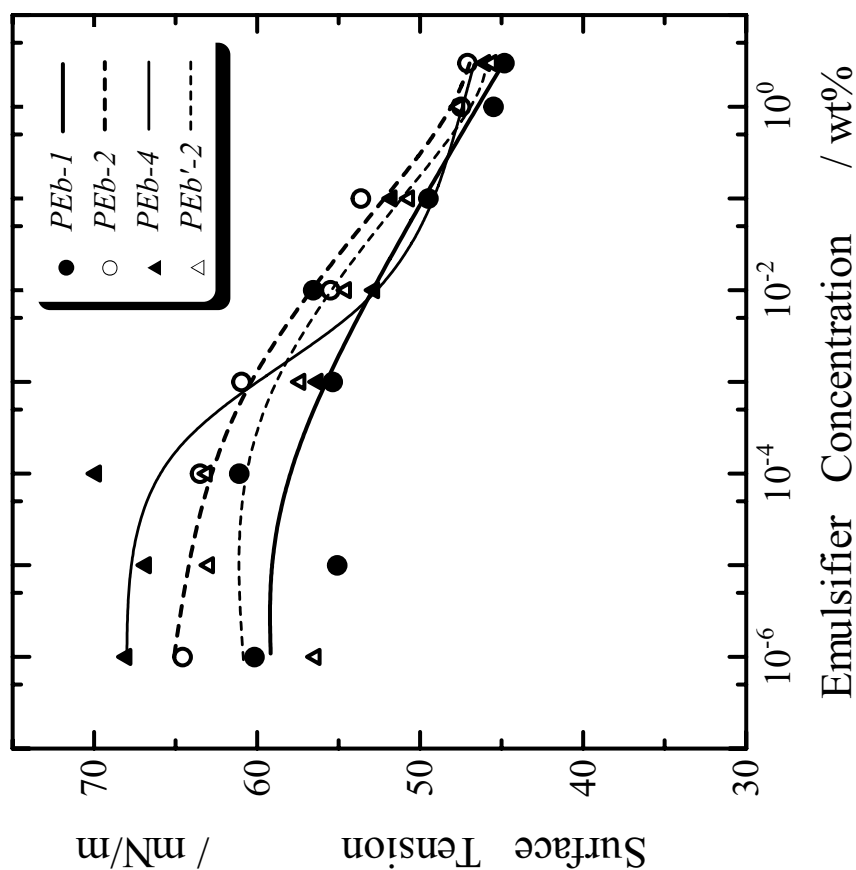


Fig.5-12 Surface tensions of aqueous solution of block copolymerized emulsifiers plotted against emulsifier concentration.

では極めて低い表面張力をもつ *n*-ヘキサンとの界面張力を測定したことにより合成した乳化剤に対する、より直接的な乳化能力を実証した。

表面張力の乳化剤濃度に対する低下挙動もまた、界面張力の場合と同様に、重合体の側鎖配列による相違を示した。すなわち、ランダム重合体の表面張力は、約 70 mN/m から 40 mN/m 付近まで一定勾配で大きく低下したのに対し、ブロック重合体のそれは低濃度で一定値を維持した後、約 60 mN/m から 45 mN/m 付近まで緩やかに低下した。これらの挙動の相違が生ずる要因は、界面張力の場合とは若干異なるものと推測される。表面張力の低下挙動は、水溶液中における疎水性セグメントの水面への吸着とその後のミセル形成の状態に依存する。Fig.5-13 は水溶液中でくし形構造の高分子乳化剤がとりうるコンフォメーションを模式化した図で、**a)**がランダム配列、**b)**がブロック配列の場合を示す。一般の両親媒性分子(低分子乳化剤)が水に溶解した場合、*c.m.c*

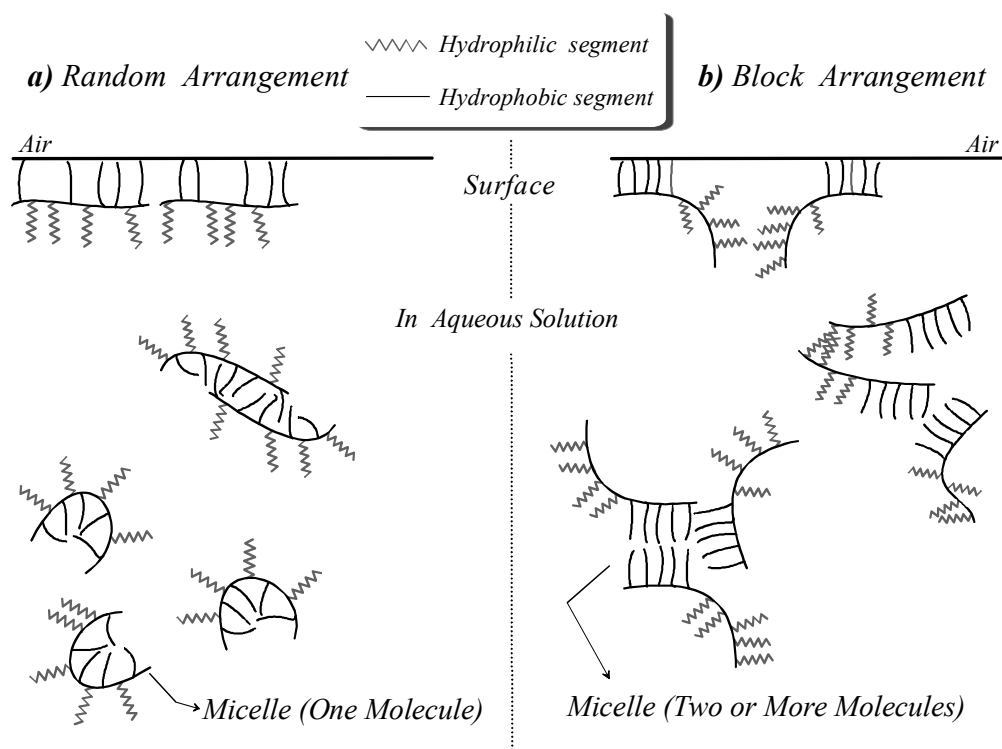


Fig.5-13 Adsorption of hydrophobic segments to surface of aqueous solution and micelle formation for comb-like polymeric emulsifier having **a)** random or **b)** block arrangement.

までの低濃度で疎水基は界面自由エネルギーを最少とするように、水面に対して吸着・配向する。その後、**c.m.c**に達すると水面で過飽和となった分子は水中での熱力学的平衡を保つために疎水基を内側に向けて集合し、ミセルを形成する(疎水性相互作用)。ここで、ミセル形成が自発的な運動となるのは、ミセルが水の氷状(Iceberg)構造を破壊して系の自由エネルギーが減少するためである^{2 6)}。これらをくし形両親媒性高分子に適用すると、以下のように説明可能である。**Fig.5-13 a)**において、疎水性 MPPG セグメントの水面への吸着は図示したように、主鎖の変形の伴わない比較的容易なセグメント運動による。ミセル形成もまた、MPPG セグメントがランダムな配列のため、MPPG 側鎖間に働く疎水性相互作用は弱く、図のように最低一分子によって達成される。これらの挙動は、表面張力が低濃度から一定勾配で低下することに対応する。

一方、**Fig.5-13 b)**において、同様な疎水性セグメントの水面への吸着に要する運動性は、図のように主鎖を折り曲げる変形運動を伴うために **a)**より抑制されたものとなる。また、ミセル形成にも MPPG セグメントのブロック性によって、より強い疎水性相互作用が生ずるので、少なくとも二個以上の分子による会合が必要となる。これは必然的に **a)**より多くの分子が集合して達成されるので、高い乳化剤濃度に達しないと表面張力は低下しないことを意味する。以上が異なる側鎖配列をもつ高分子乳化剤で表面張力の低下挙動に相違が生じた理由である。この推論は、Marie-Christine ら^{2 7)}が提唱した高分子乳化剤の構造モデルを参考にした。

(iii) 曇点(*cp*)と HLB

Table 5-6 に、合成した高分子乳化剤の曇り数とその曇り数から(2-13), (2-14)式によって算出した曇点(*cp*)および HLB 価を示す。ここで、市販の親水性ノニオン系乳化剤の *cp* と HLB 価は表上段に示すように、それぞれ 40.6~143℃, 8~18 の範囲にある。測定した *cp* と HLB 価は、それぞれ 54~82℃, 9~12 であった。したがって、合成した高分子乳化剤は、すべて o/w 型エマルションを生成する親水性界面活性剤に分類できることが分かった。また、ブロック配列をもつ PEB, PEB'系の *cp* と HLB 価は、ラ

Table 5-6 Cloudy number, cloud point (cp) and HLB of synthesized polymeric emulsifiers.

<i>Polymeric Emulsifier</i>	<i>Cloudy Number (ml)</i>	<i>Cloud Point, cp[#] (°C)</i>	<i>HLB[#]</i>
<i>Ref. *</i>	8.91~38.0	40.6~143	8~18
<i>PEr-1</i>	12.5	63.1	10.2
<i>PEr-2</i>	11.0	54.3	9.34
<i>PEr-3</i>	13.2	67.2	10.6
<i>PEr-4</i>	13.5	68.7	10.8
<i>PEr-5</i>	12.6	63.9	10.2
<i>PEr-6</i>	13.1	66.6	10.5
<i>PEr-7</i>	13.8	70.4	10.9
<i>PEr-9</i>	11.9	59.7	9.88
<i>PEb-2</i>	15.9	80.5	11.9
<i>PEb-3</i>	16.2	81.7	12.0
<i>PEb-5</i>	15.5	78.5	11.7
<i>PEb'-1</i>	15.4	78.1	11.7
<i>PEb'-2</i>	15.4	77.9	11.7
<i>PEb'-3</i>	15.8	79.8	11.8
<i>PEr-1s</i>	12.9	65.4	10.4
<i>PEr-2s</i>	12.7	64.4	10.3
<i>PEr-3s</i>	13.6	69.5	10.8

* Ordinary hydrophilic nonionic emulsifiers, # Calculated from cloudy number

ンダム配列をもつ PEr, PEr-s 系のそれらより 1~2 程度, 高い値を示した. この関係は Table 5-4 の親水性 MPEGMA の含量や Table 5-5 の水溶性試験の結果と, 必ずしも一致しなかった. すなわち, HLB 以外の試験, 測定結果はランダム重合体の方がブロック重合体より高い親水性を示したにも係わらず, HLB ではそれが逆転した. これは算出した HLB 価が構造モデルを Scheme 5-1 で示したように, オキシエチレン(EO)

とオキシプロピレン(PO)とのトリブロック共重合体(EO/PO/EO triblock copolymer)としたことに起因するものと考えられる。本節の合成高分子乳化剤は上記のものと構造単位は一致するが、構造自体はくし形(グラフト)-ランダムとくし形(グラフト)-ブロックに対して通常のブロック配列と、コンフィグレーションが異なっている。したがって、モデル化合物である EO/PO/EO トリブロックコポリマーに対して構造的により近いブロック(グラフト-ブロック)重合体の方が、この評価法に対して若干高い適合性を示したものと考えられる。このことにより、ブロック重合体より高い親水性を示すランダム(グラフト-ランダム)重合体の HLB 価が低く見積もられたものと推察できる。

一方で、これらの *cp* は測定した曇り数から算出したものであり、実測値ではないので正確な議論はできないが、PEb, PEb'系試料の 75℃以上と比較すると PEr, PEr-s 系試料は、75℃以下の *cp* を示した。実験章で示したように、本節で行った乳化重合の重合温度は 70±3℃であった。ゆえに、PEr, PEr-s 系の高分子乳化剤を使用した場合、重合時に曇点以上の温度に達し、水溶性が低下するので安定した乳化能の維持が困難となることを示唆している。

5.3.5 重合体エマルションの物性

(i) 粘度、不揮発分及び性状

Table 5-7 に、合成した高分子乳化剤を用いて重合したエマルションの粘度、不揮発分および性状を示す。凝固(半固体状)した六種のもの除いた重合体エマルションは、比較的高い粘度を示した。L-PEr-s 系では、高分子乳化剤の疎水性が増加するに従って粘度は増大した。不揮発分は、ほとんどの試料で理論計算値とほぼ一致した。加えて、その中の数種の試料では、実測値が理論計算値以上の不揮発分を示した。これは水和した成分 PEG 側鎖に拘束された水分が蒸発しないためである。Table 5-1 に示した市販乳化剤を用いて合成した上記と同組成の重合体エマルションの一般物性と比較すると、本節の重合体エマルションは粘度において相当に増粘しているが、不揮発分の理論計算値との差異は極めて小さく、未反応モノマー等の残留物が少ないことを示して

いる．これらの事実は，高分子乳化剤を用いた乳化重合が市販乳化剤を用いた場合より円滑に進行したことを支持する．

Table 5-7 Viscosities, non volatile contents and features of polymeric emulsions which were synthesized using polymeric emulsifiers.

<i>Polymeric Emulsifier</i>	<i>Content (wt%/Mo. *)</i>	<i>Viscosity (10^{-3} mPa · s)</i>	<i>Non Volatile Content [calc.] (wt%)</i>	<i>Feature</i>
<i>L-PEr-2</i>	3	-	48.4 [45.9]	Semi-solid
<i>L-PEr-3</i>	3	145	34.0 [45.9]	Creamy
<i>L-PEr-5</i>	3	-	47.3 [45.7]	Semi-solid
<i>L-PEr-5B</i>	3	-	45.7 [46.8]	Semi-solid
<i>L-PEr-8</i>	3	1.38	46.3 [47.6]	Creamy
<i>L-PEr-9</i>	3	-	44.7 [45.7]	Semi-solid
<i>L-PEb-2</i>	3	50.3	39.4 [45.5]	Creamy
<i>L-PEb-3</i>	3	98.6	50.2 [46.5]	Creamy
<i>L-PEb-4</i>	3	-	45.2 [45.5]	Semi-solid
<i>L-PEb'-2</i>	3	21.5	47.1 [45.3]	Creamy
<i>L-PEb'-3</i>	3	-	44.5 [45.4]	Semi-solid
<i>L-PEr-1s</i>	3	24.6	46.1 [45.4]	Creamy
<i>L-PEr-2s</i>	3	70.5	45.9 [45.2]	Creamy
<i>L-PEr-3s</i>	3	99.0	45.5 [45.6]	Creamy

* Monomer gross weight (g)

(ii) 表面モルフォロジー

Fig.5-14 に，合成高分子乳化剤を用いて合成した重合体エマルション粒子の AFM 形状像を示す．図中の **a)**，**b)**は凝固したエマルション，**c)**は中程度の粘度($\text{ca.}7 \times 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{S}$)をもったエマルションの表面像である．図中の水平線は，AFM カンチレバーによって付けられたスクラッチマークである．Fig.5-14 **a)**では，粒径がほぼ $1 \mu\text{m}$ の球形に近い粒子が観察され，局所的に粒子の凝集を確認した．Fig.5-14 **b)**では，粒子の

凝集が観察範囲全体に確認でき、それらは円筒状の凝集体を形成していた。このような形態の凝集は改質用のモノマーである BA による相互作用であることは明らかで、タッキネス(粘着)のような力学的な力が強く粒子間に作用したことを示唆している。重合時に凝固を生じたエマルジョン粒子はそのサイズが大きく(1 μm 以上)、かつ粒子凝集がみられることが分かった。

一方で、Fig.5-14 c)で観察された粒子は三つのエマルジョン表面のなかで最も小さく、粒子径は約 0.4 μm であった。さらに、粒子の凝集もほとんど確認されなかった。Table 5-7 に示したように、PEr-s 系の高分子乳化剤を用いた乳化重合は円滑に進行したので、重合体粒子間に働く相互作用は弱いものと推察される。粒子サイズや凝集の主な原因が親水性モノマー(MPEGMA)の存在にあることは、すでに前節で述べた。しかしながら、親水性 MPEGMA を前節のものと同様に含有した重合系であっても、高分子乳化剤に PEr-s 系を用いた場合には粒径の小さい、安定な重合体エマルジョンが合成できることが分かった。

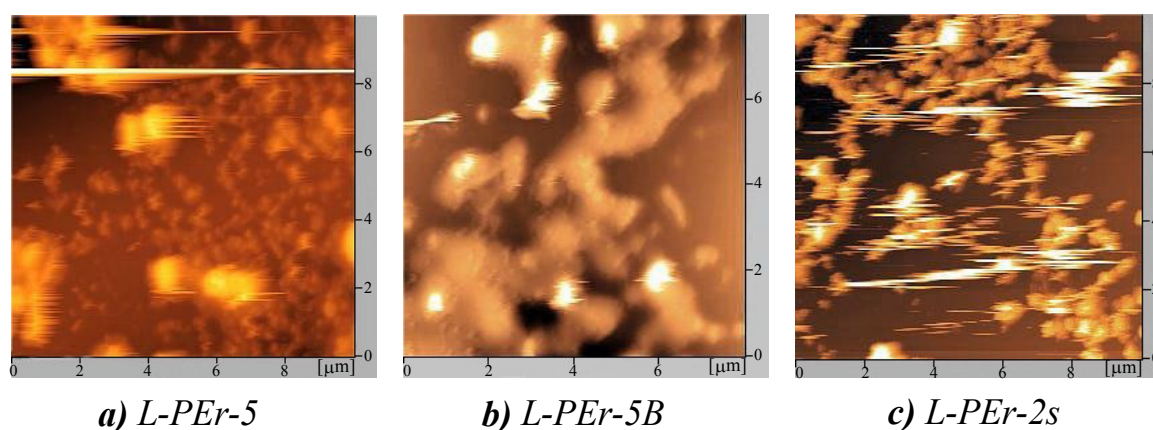


Fig.5-14 Surface topographic images of three types of polymeric emulsions observed by AFM.

(iii) 粒径と粒径分布

Table 5-8 に、高分子乳化剤水溶液中のモノマー滴径とそれを重合したエマルジョンの重合体粒子径をメディアン、モードで示す。モノマー滴径はすべての系で 12 μm よ

Table 5-8 Particle size distributions of pre-emulsified monomer emulsions and their polymeric emulsions.

<i>Monomer Emulsion *</i>	<i>Particle Diameter</i>		<i>Polymeric Emulsion</i>	<i>Particle Diameter</i>	
	<i>Median</i> (μm)	<i>Mode</i> (μm)		<i>Median</i> (μm)	<i>Mode</i> (μm)
<i>M-PEr-2</i>	-	-	<i>L-PEr-2</i>	31	71
<i>M-PEr-3</i>	-	-	<i>L-PEr-3</i>	11	18
<i>M-PEr-5</i>	-	-	<i>L-PEr-5</i>	24	28
<i>M-PEr-5B</i> [#]	-	-	<i>L-PEr-5B</i>	70	11(x10)
<i>M-PEr-8</i>	-	-	<i>L-PEr-8</i>	11	35
<i>M-PEr-9</i>	-	-	<i>L-PEr-9</i>	22	35
<i>M-PEb-2</i>	3.0	3.6	<i>L-PEb-2</i>	4.5	14
<i>M-PEb-3</i>	7.2	7.1	<i>L-PEb-3</i>	12	14
<i>M-PEb-4</i>	5.0	7.1	<i>L-PEb-4</i>	20	18
<i>M-PEb'-2</i>	6.3	7.1	<i>L-PEb'-2</i>	2.6	3.6
<i>M-PEb'-3</i>	6.9	11	<i>L-PEb'-3</i>	13	14
<i>M-PEr-1s</i>	4.0	4.5	<i>L-PEr-1s</i>	1.9	1.8
<i>M-PEr-3s</i>	4.9	5.6	<i>L-PEr-3s</i>	4.1	0.5

* Pre-emulsified monomer emulsions: Monomers MMA, MPEGMA, MPPGMA

Pre-emulsified monomer emulsion, with added BA.

り小さく、それらの分布もまた狭いガウス型曲線を示した。エマルションの重合体粒子径は 0.5~110 μm の範囲で広く存在しており、高分子乳化剤の種類によりその径は異なるが、顕著な相関は認められなかった。さらに、それらの分布も広く、双頭ピークもしくは複数のショルダーのあるピークをもった非ガウス型であった。そのなかで BA を含有した L-PEr-5B は分布が極端に高粒子径側に偏移しており、測定したエマルションで最も大きな粒子径が観察された。これは Fig.5-14 b) の観察結果と一致しており、BA による重合体粒子の凝集、連結効果が大きいことを示している。また、モノ

マー滴径と重合体粒子径を比較した場合、二つの傾向が観察された。PEr-s 系と PEb'-2 試料では、重合体粒子径の方がモノマー滴径より小さかった。一方、PEb 系と PEb'-3 試料では、重合体粒子径の方がモノマー滴径より逆に大きくなった。本節で行った乳化重合は、そのモノマー滴の大きさから考えて、通常のみセル内重合過程を経て進行したものと推測できる。したがって、重合が正常に進行したならば、重合体粒子径はそのモノマー滴より小さくなるはずである。ゆえに、PEr-s 系および PEb'-2 の高分子乳化剤を用いた乳化重合では、正常な重合体エマルジョンが合成されるが、PEb 系と PEb'-3 の場合は重合体粒子を増大させるような、不規則もしくは不安定な重合過程を経たことが分かる。

(iv) 接着剤としての力学特性

Table 5-9 に、高分子乳化剤を用いて合成した重合体エマルジョンの接着剤としての引張り接着強さおよび 90 度はく離強さを示す。表中の PAAS は実用接着強さの略記で、前節でも示したように建築材料用途に対する水系接着剤の実用接着強度^{9, 10)}を示す。MP15-15 と MP15-15B もまた前節で命名した略記で、市販乳化剤を用いて合成した L 系試料と同一組成の重合体エマルジョンを示す。また、添え字 B は、コモノマーとしての BA を含有していることを示す。さらに、JIS A5536 で規定された基準の接着強さについては、前節の 5.2.4 で示したものと同一である。以下の評価は、これらの接着強さとの比較によって行った。L-PEr-5, L-PEr-5B, L-PEb-2, L-PEb-4 および L-PEb'-2 の引張り接着強さと 90 度はく離強さは、上記の JIS による規定接着強さ以上の値を示した。とくに、L-PEr-5B, L-PEb-2 および L-PEb'-2 では、PAAS 以上の値を示した。したがって、上記三体のエマルジョンは、実用的な水系接着剤としての接着特性を示したことになる。L-PEr-5B の接着特性は、他の L-PEr 系エマルジョンのそれより良好であった。この理由は前節でも述べたように、コモノマーとしての BA による改質効果である。これは比較用として示した MP15-15 と MP15-15B の関係と同じ結果であった。L-PEr-5B と MP15-15B の接着特性は、ほぼ同一であることから高分子乳化剤を用いて合成した重合体エマルジョンも、前節における重合体エマルジョンと同様な改質

Table 5- 9 Tensile adhesion strength and 90-degree peel strength as an adhesive of polymeric emulsions, which were synthesized using polymeric emulsifiers.

Polymeric Emulsion	Tensile Adhesion Strength		90-degree Peel Strength	
	(kgf/cm ²)	(N/mm ²)	(kgf/25mm)	(N/25mm)
<i>P A A S</i> ^{*1}	9.8	1.0	2.0	20
<i>MP15-15</i> ^{*2}	8.8	0.9	0.6	6.0
<i>MP15-15B</i> ^{*3}	11	1.1	1.7	17
<i>L-PEr-3</i>	2.4	0.2	0.9	9.5
<i>L-PEr-5</i>	5.3	0.5	1.0	10
<i>L-PEr-5B</i>	10	1.0	2.2	22
<i>L-PEr-8</i>	6.2	0.6	0.9	9.5
<i>L-PEr-9</i>	3.6	0.4	0.7	7.2
<i>L-PEb-2</i>	12	1.2	2.2	22
<i>L-PEb-3</i>	2.2	0.2	1.3	13
<i>L-PEb-4</i>	8.6	0.8	2.5	25
<i>L-PEb'-2</i>	11	1.1	2.6	26
<i>L-PEb'-3</i>	5.2	0.5	0.8	8.0
<i>L-PEr-1s</i>	4.2	0.4	0.7	7.2
<i>L-PEr-2s</i>	6.5	0.6	0.8	8.6
<i>L-PEr-3s</i>	2.6	0.3	0.5	4.8

*1 Practical applicable adhesion strength

*2 Polymeric emulsion, which was polymerized via low molecular weight emulsifier (commercially available); Composition of MP15-15: MMA/MPEGMA/MPPGMA/AA = 70/15/15/3 (wt%)

*3 Polymeric emulsion containing BA, which was polymerized via low molecular weight emulsifier (commercially available); Composition of MP15-15B: MMA/MPEGMA/MPPGMA/AA/BA = 70/15/15/3/5 (wt%)

がなされたものと理解できる。

一方で、L-PEb-2 と L-PEb'-2 は測定した全系の中で、最も高い接着特性を示した。その接着特性の高さは MP15-15B と同等であった。さらに、90 度はく離強さについては、これを上回っている。このことは改質用のモノマーである BA を添加しなくとも十分な接着性能、とくにタフネスに由来するはく離強さが得られることを意味する。ところで、L-PEb-2 と L-PEb'-2 は、ブロック配列をもつ高分子乳化剤である。また、ランダム配列をもつ PEr 系等の高分子乳化剤を用いた場合は、表に示したように市販乳化剤を用いた場合と同等の接着特性が得られたのみである。これらのことは、接着特性の向上に対する高分子乳化剤効果の機構が、側鎖配列により異なることを示している。この相違に対する明確な議論には重合体エマルションのフィルム物性等の知見が必要となるが、一つの可能性のある理由として以下のことが考えられる。重合体エマルションのフィルムは、水分を蒸発させながら重合体粒子が集合して形成される。その際、各々の粒子はできる限り小さい方がフィルムの力学物性、とくにタフネスにとって有効である。これは硬くて脆いエポキシ樹脂に、1 μ m 程度の微小粒子を分散させることで、その破壊靱性が向上する機構²⁸⁾を考えても明らかである。Table 5-8 をみると、ブロック配列をもつ PEb, PEb'系の重合体粒子の方が、PEr-s 系を除く PEr 系より平均的に小径で、かつその分布も狭いことが分かる。したがって、ブロック重合体を高分子乳化剤として用いた重合体エマルションは、より均一で小さい粒子が分散したフィルムを形成できるものと考えられる。それによってフィルムの力学物性が向上した結果、接着性能も向上したものと推察する。

5.3.6 製膜した高分子乳化剤表面の動的表面特性(Surface Dynamics)

(i) DCA

Fig.5-15 に、高分子乳化剤である PEr-7 および PEb-3 の製膜表面の DCA とその荷重-変位曲線(ヒステリシスカーブ)を示す。測定浸漬速度は毎分 20mm である。2.3 で述べたように DCA は、試料表面が水に浸漬される前進過程とそれが水から引き上げられる後退過程からなり、それぞれ前進接触角、 θ_A 、後退接触角、 θ_R を測定する。図には、一回目(1st Cycle)、二回目(2nd Cycle)の浸漬における前進と後退過程を示してある。通常の高分子では、1st, 2nd サイクルのヒステリシスループはほぼ同じプロファイルを示すのに対し、図の二つの高分子乳化剤製膜表面では、2nd サイクルの前進過程が後半部にかけて大きく変化していることが判る。PEr-7 の実測値でこの現象を説明すると、1st サイクルの θ_A は 68.8deg (1st- θ_A)を示したが、2nd サイクルの θ_A は前半部で 54.2deg(2nd- θ_{A1})まで大きく低下した。続いて後半になると、その末端部分の θ_A は 79.0deg(2nd- θ_{A2})となり、1st サイクルの θ_A 以上に増大した。すなわち、この変化は、1st サイクルで一度親水性となった表面が二度目の浸漬の途中、後半から徐々に元の疎水性表面に回復、復元したことを示している。しかも、PEr-7, PEb-3 の表面は、浸漬前の表面以上の疎水性を示した。これらの高分子乳化剤は MMA, MPEGMA および MPPGMA から成る三元重合体であり、4.4 でその表面特性も解析したが、上記の現象は観察されなかった。一方、2nd サイクルの θ_A が、1st サイクルのそれより増大する現象は 3.1 の MMA /MPEGMA 共重合体ですでに観察されており、その現象が MPEGMA の側鎖末端メトキシ基に起因したものであったことを解明している。しかしながら、本節の重合体に発現した上記の現象は MMA/MPEGMA 共重合体にみられた、単なる θ_A の増大挙動だけでなく、DCA の測定時間範囲内で表面組成の変化がリアルタイムに観察された点で非常に興味深い。以上のことから、この現象は、マクロモノマーである MPEGMA と MPPGMA の組成が本節の乳化剤組成のように、MMA に対して相当に大きい場合に発現するものと考えられる。以下に、この現象に対する解析結果について述べる。

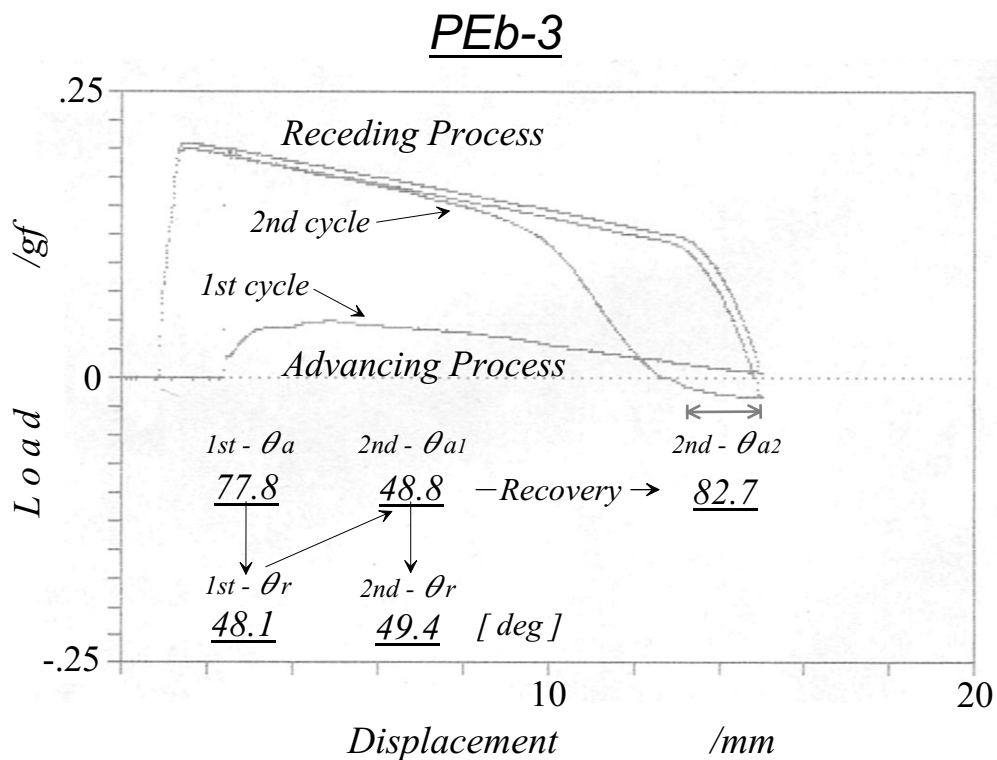
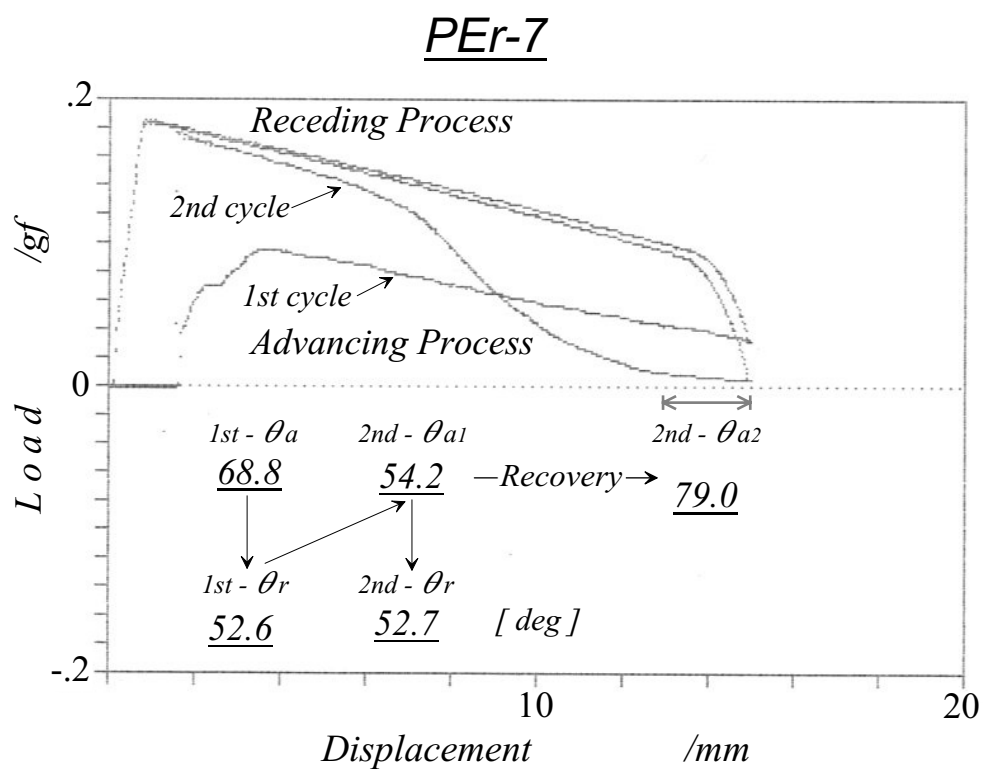


Fig.5-15 DCA profiles of surface, which casted from MEK solution of PEr-7 and PEb-3.

Table 5-10 に、浸漬速度 20mm/min における高分子乳化剤製膜表面の DCA 測定結果を示す。PEr-7 と PEb-3 については、Fig.5-15 で示したものと同一である。上述した DCA 測定中に生ずる疎水性表面への回復、復元現象(以後、回復挙動とする)は、PEb'-2 を除く高分子乳化剤の製膜表面で観察された。さらに、MPEGMA のホモポリマーでも回復挙動は確認されたが、MPPGMA ホモポリマーでは確認されなかった。とくに、前者の DCA 測定結果は、この回復挙動が親水性成分である PEG セグメントと極めて疎水性の強い末端メトキシ基の運動性に依存したものであることを示している。これ

Table 5-10 Dynamic contact angles and 2nd-cycle θ_{A2} of synthesized polymeric emulsifiers, p(MPEGMA) and p(MPPGMA) measured at 20 mm/min.

<i>Polymer</i>	<i>Cycle</i>	<i>Advancing</i> θ_A	<i>Receding</i> θ_R	<i>Recovery</i> [#]	<i>2nd-cycle</i> θ_{A2} [*]
<i>PEr-6</i>	1	78.5	42.5	Positive	85.1
	2	45.9	43.3		
<i>PEr-7</i>	1	68.8	52.6	Positive	79.0
	2	54.2	52.7		
<i>PEr-2s</i>	1	69.4	51.1	Positive	79.5
	2	54.3	52.1		
<i>PEr-4s</i>	1	91.5	47.0	Positive	83.1
	2	50.9	49.5		
<i>PEb'-2</i>	1	70.4	51.2	Negative	X
	2	51.8	51.7		
<i>PEb-3</i>	1	77.8	48.1	Positive	82.7
	2	48.8	49.4		
<i>MPEGMA</i> <i>Homo-polymer</i>	1	54.8	30.2	Positive	62.4
	2	33.2	29.4		
<i>MPPGMA</i> <i>Homo-polymer</i>	1	82.1	54.3	Negative	X
	2	80.8	52.1		

Recovery of hydrophobic segments to the surface

* Contact angle of tail-end region in 2nd advancing process

が 3.1 で解析した表面分子運動性に則った挙動であるならば，その表面は 2nd サイクルの前進過程が始まる前に，メトキシ基による強い疎水性を示す必要がある．しかしながら，この回復挙動は 2nd サイクルの前進過程の途中から始まっており，実際に，2nd サイクル前半の θ_A は大きく低下している(2nd-cycle θ_{A1})．したがって，本節重合体の疎水性表面への回復には，3.1 の MMA/MPEGMA 共重合体以上の長い時間を要することが分かる．これは PEr-4s の DCA に示したように，必ずしも 2nd-cycle θ_{A2} が 1st-cycle θ_A より大きくならなかったことから明らかで，その回復挙動には末端メトキシ基だけでなく，疎水性 MPPGMA の運動性も大きく関わってくることが予想される．

そこで，DCA 測定における浸漬速度(DV)を 100mm/min にして測定を行った．その結果を Table 5-11 に示す．表に示したすべての重合体で回復挙動は消失した．これは一度，水に浸漬されて親水性となった表面が再び空气中に引き戻されて疎水性セグメ

Table 5-11 Dynamic contact angles and 2nd-cycle θ_{A2} of synthesized polymeric emulsifiers, p(MPEGMA) and p(MPPGMA) measured at 100 mm/min.

<i>Polymer</i>	<i>Cycle</i>	<i>Advancing</i> θ_A	<i>Receding</i> θ_R	<i>Recovery</i> [#]	<i>2nd-cycle</i> θ_{A2} [*]
<i>PEr-6</i>	<i>1</i>	102.9	42.0	Negative	X
	<i>2</i>	44.0	43.1		
<i>PEr-7</i>	<i>1</i>	91.8	35.4	Negative	X
	<i>2</i>	37.0	36.5		
<i>PEr-2s</i>	<i>1</i>	78.9	46.6	Negative	X
	<i>2</i>	48.9	48.0		
<i>PEb'-2</i>	<i>1</i>	94.6	46.6	Negative	X
	<i>2</i>	50.0	49.4		
<i>MPEGMA</i> <i>Homo-polymer</i>	<i>1</i>	50.8	37.4	Negative	X
	<i>2</i>	39.3	37.3		
<i>MPPGMA</i> <i>Homo-polymer</i>	<i>1</i>	100.9	54.5	Negative	X
	<i>2</i>	100.9	54.9		

Recovery of hydrophobic segments to the surface

* Contact angle of tail-end region in 2nd advancing process

ントの再配向が生ずる際、その再配向運動が、より速い浸漬に追従できなかったことを示している。Fig.5-16 に、PEr-7 の DV=20, 100mm/min における DCA の荷重－変位曲線を示す。図は、より速い浸漬速度で 2nd サイクルの前進過程における回復挙動が遅延して消失したことを明確に示している。

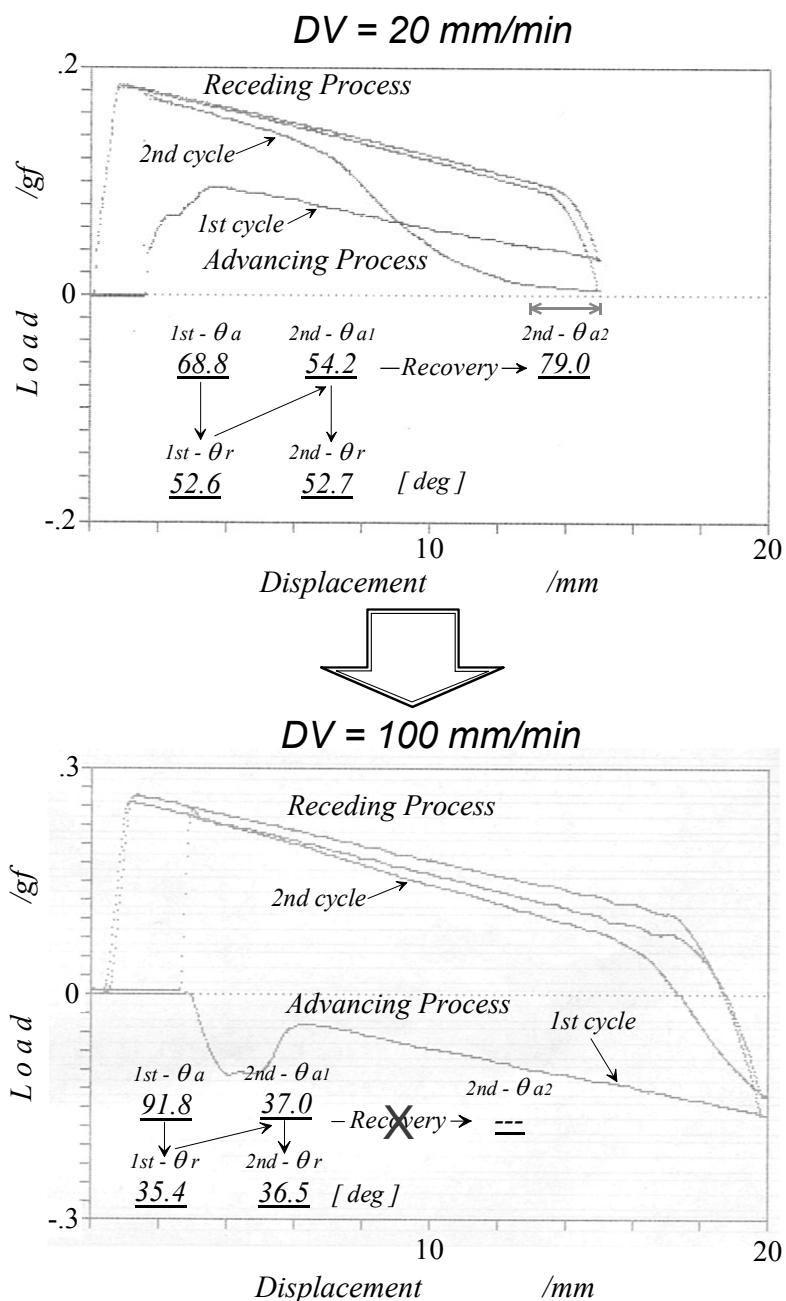


Fig.5-16 Variation of DCA profiles of PEr-7 corresponding to dipping velocity(DV).

一方，MPEGMA ホモポリマーを除くすべての重合体で，1st-cycle θ_A は $DV=20\text{mm/min}$ 測定時のそれより $10\sim 20\text{deg}$ 程度大きな値を示した．この理由もまた上記と同様で，親水性セグメントの再配向が速い浸漬速度に追従できないためである．DCA 測定における θ_A は 2.3 で述べたように，疎水性成分の寄与が支配的である．したがって，1st サイクルの前進過程の際，重合体/水界面には親水性 PEG セグメントが界面自由エネルギーを最少とするように再配向する．しかし，重合体/水界面(水のメニスカス線)の移動速度が速いと，親水性 PEG セグメントの再配向がそれに追いつくことができないため，より遅い浸漬に比べて界面における疎水性成分の寄与が増大する．ゆえに，より速い浸漬における θ_A は増大したものと理解できる．また，MPEGMA ホモポリマーに 1st-cycle θ_A の増大が生じないのは，MEK 製膜された表面に親水性 PEG セグメントの再配向を妨害する疎水性成分(MMA セグメントや PPG セグメント)が存在しないので，その再配向運動が十分，速い浸漬速度に追従できるからである．これに関連して，これらの速度依存性は，表面における組成変化が相当に大きくなしないと明確に現れないものと考えられる．1st-cycle θ_A の増大では含有する疎水性成分の寄与，回復挙動では 2nd-cycle θ_{A1} の大きな減少，すなわち表面における親水性の増大である．表に示した MPPGMA 以外の重合体では高含量の親水性成分のために極めて強い親水性(ほぼ水溶性を示す)を示すので，2nd-cycle θ_{A1} の低下は大きく環境変化に基づく組成変化もまた顕著である．ここで，MPPGMA 以外の重合体の DCA における再現性を確認するため，初回の DCA 測定後，それを再び 24 時間以上真空乾燥したものに対し DCA 測定を行った結果，両者ともに初回の DCA をほぼ正確に再現したことを明記する．

(iii) ATR

Fig.5-17 に，高分子乳化剤の製膜表面と MPPGMA ホモポリマーの ATR 測定結果を示す．PEb'-2 を除く高分子乳化剤の $F_A(t)$ は初期の数秒で急激，かつ大きく増加した後，時間経過に伴って緩やかに増加した．PEb'-2 と MPPGMA ホモポリマーの $F_A(t)$ も初期の数秒で急激に増加したが，その変化は上記と比べると小さく，その後はほぼ一定となった．ATR 測定における前進過程では，(2-8)式の $\gamma_{SL,A}(t)$ が低下するような親水性成

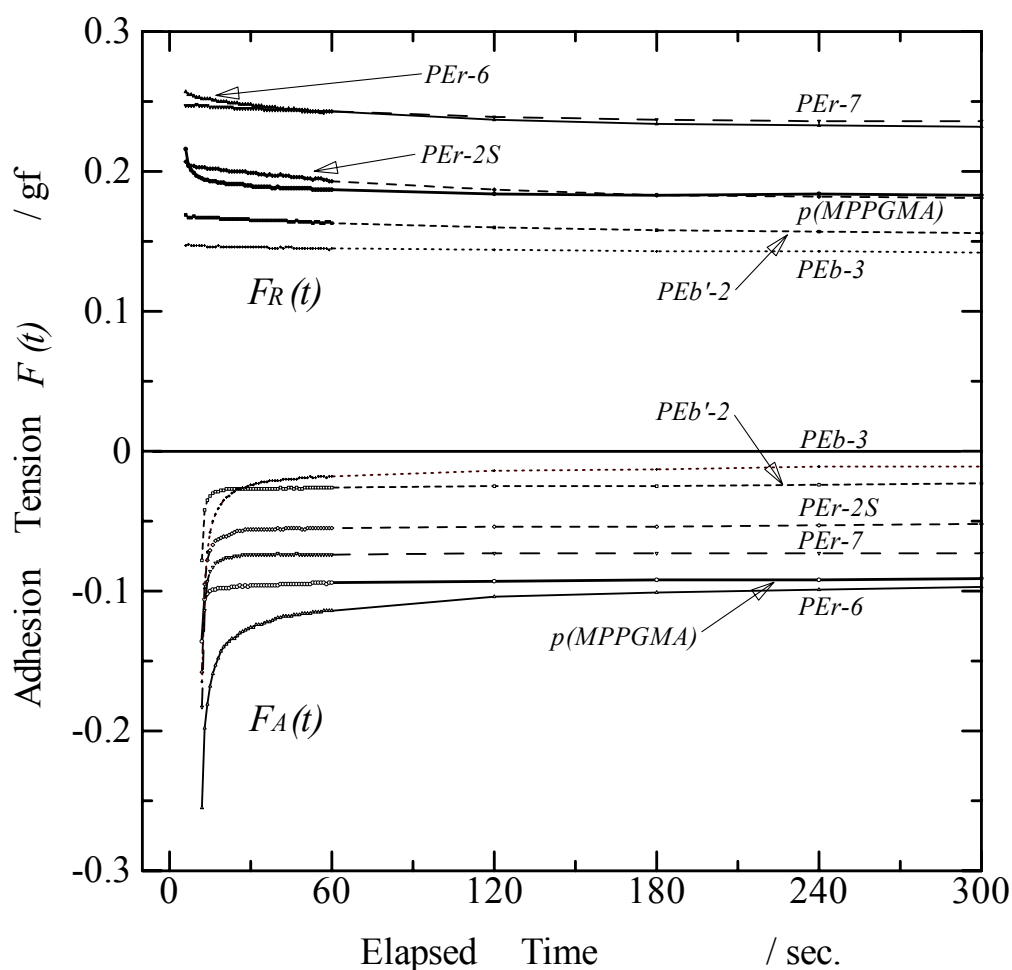


Fig.5-17 Relaxations of adhesion tension in advancing and receding process for synthesized polymeric emulsifiers and MPPGMA homo-polymer.

分の重合体/水界面への再配向が生ずる。これは PEb'-2 以外の高分子乳化剤の製膜表面に、急速で大きな化学組成の再構成が生じたことを示している。すなわち、非常に強い親水性表面への組成変化である。PEb'-2 と MPPGMA ホモポリマーにも急速な組成変化は生じたが、その規模は小さい。また、これらの二つの重合体は、DCA における回復挙動を示さなかったものである。したがって、 $FA(t)$ 増加の規模が小さい重合体では回復挙動が生じないことが分かる。

一方で、MPPGMA ホモポリマー以外の重合体、すなわちすべての高分子乳化剤製膜表面の $FR(t)$ は時間経過に依存せず、ほぼ一定であった。なお、MPPGMA ホモポリマーの $FR(t)$ は、時間経過に伴って減少した。通常、ATR 測定における後退過程では、空气中に引き上げられた表面に対する、(2-9)式の $\gamma_{S,R}(t)$ が低下するような疎水性成分の再配向が進行して $FR(t)$ が減少する。したがって、この結果は高分子乳化剤の製膜表面で、 $\gamma_{S,R}(t)$ の減少を伴う疎水性成分の再配向がほとんど生じなかったことを示している。DCA における回復挙動は、一回目の浸漬によって親水性となった表面が二回目の前進過程の途中から元の疎水性表面に復元される現象であるので、 $FR(t)$ の結果と明らかに矛盾する。しかしながら、この矛盾は、試料表面が水中に浸漬されている時間が DCA 測定と ATR 測定間で異なることが原因と考えられる。浸漬速度 20mm/min の DCA の 1 サイクル測定における表面の水に対する曝露時間は試料下部で約 2 分、試料上部で 10 秒程度であった。また、ATR 測定におけるそれは最短でも 10 分以上であった。DCA における回復挙動は前進過程の途中から始まるので、対象となるのは 10 秒程度、水に浸漬された試料上部である。この 10 秒と 10 分以上の水中浸漬時間の差異は極めて親水性の強い試料表面を考えると、非常に大きな挙動の相違となって現れる。これらは以下のことを意味する。長い水中浸漬時間を伴う $FR(t)$ の緩和測定では、親水性セグメントが過度に水和、膨潤して表面に固定化され、運動性が著しく制限されるため緩和は生じないか平衡に達するまでの時間が極端に長い。一方、DCA 測定では水中浸漬時間が短いため、上記ほどの水和、膨潤は生じず運動性の低下は起きない。これが $FR(t)$ の緩和と DCA の回復挙動との間に相関がなかった理由である。

(iii) XPS

Table 5-12 に、代表的な 3 種類の高分子乳化剤と MPEGMA, MPPGMA 各ホモポリマーに対する XPS 測定結果を示す。表には、 O_{1s} の C_{1s} に対する元素比(O_{1s}/C_{1s})、 C_{1s} スペクトル中のエーテル炭素ピークの脂肪族炭素ピークに対する面積比(Ether C /Aliphatic C)および同じくエーテル炭素ピークのエステル炭素ピークに対する面積比(Ether C / Ester C)が示してある。さらに、記号 D は通常の乾燥表面を示し、同じく W

Table 5-12 Experimental results of XPS for typical polymeric emulsifiers, p(MPEGMA) and p(MPPGMA).

Polymer	Status ^{*1}	ϕ ^{*2}	O_{1s} / C_{1s}		Ether C /Aliphatic C ^{*3}	Ether C /Ester C ^{*4}
			Calc.	Obs.		
PEr-6	D	90	40.8	38.5	3.54	11.1
	W			37.9	2.90	11.7
	D	15		35.5	3.01	14.1
	W			35.4	1.96	9.91
PEr-2s	D	90	40.3	37.8	3.57	12.4
	W			40.6	3.45	12.4
	D	15		36.0	3.17	16.0
	W			35.9	2.00	10.3
PEb'-2	D	90	41.2	41.1	3.23	13.7
	W			41.7	2.33	10.6
	D	15		33.8	2.33	17.2
	W			35.2	1.75	8.57
MPEGMA Homo- polymer	D	90	49.0	52.2	15.6	13.5
	W			49.7	2.47	6.39
	D	15		46.9	5.50	10.5
	W			44.3	1.12	3.29
MPPGMA Homo- polymer	D	90	33.9	35.1	1.78	15.0
	W			36.4	1.51	11.3
	D	15		33.8	1.58	10.1
	W			32.9	1.44	10.3

*1 **D** : Dried surface., **W** : Surface which was dried after wetting for once.

*2 Take-off angle of photoelectron

*3 Ratio of ether carbon regional area to aliphatic carbon regional area in C_{1s} spectrum

*4 Ratio of ether carbon regional area to ester carbon regional area in C_{1s} spectrum

は一度乾燥した試料を水に浸漬させた後に再度、十分に乾燥させた表面を示している。すなわち、この表は水に浸漬させる履歴を与えたものと与えてないものの表面構造の相違を、XPS によって検証した結果である。

O_{1s}/C_{1s} は、どの試料も光電子脱出角 15 度の方が 90 度より低い値を示した。これは、より浅い表面における酸素存在量が少ないことを示している。ここで、高分子乳化剤を構成する各々の成分である MMA, MPEGMA および MPPGMA の理論元素比(O_{1s}/C_{1s}) は、それぞれ 40, 約 49 および約 34 となる。これらの値と各試料の 15 度における O_{1s}/C_{1s} から、三種類の高分子乳化剤表面には疎水性 MPPGMA 成分の濃縮が示唆される。しかしながら、PEr-6 と PEr-2s 試料の O_{1s}/C_{1s} は MPPGMA ホモポリマーの理論元素比である 33.9 より大きな値を示しているので、これらの表面には MPPGMA と若干の MPEGMA 成分が共存していることが考えられる。一方で、二つの面積比である Ether C / Aliphatic C, Ether C / Ester C は、どの試料も D より W の表面の方が減少する傾向を示した。これらの変化は一度水に浸漬された表面に構造の再構成が生じたことを示しており、さらに、その変化した構造が固定されたことを意味する。ここで、Ether C / Aliphatic C と Ether C / Ester C は、それぞれ表面におけるポリエーテル組成と主鎖メタクリレート組成の指標となる。したがって、この二つの面積比の減少は、試料表面におけるポリエーテル量の減少と主鎖メタクリレート量の増加を示したことになる。すなわち、水に対する浸漬履歴のある表面はその履歴のない表面と比較して、より低エネルギー表面となっていることが推察される。このことは DCA の回復挙動において 2nd-cycle θ_{A2} が 1st-cycle θ_A より高い値を示したことと一致する。

なお、PEb'-2 のみ DCA の回復挙動を示さなかったが、XPS 測定では若干の傾向の相違はあるものの、他の高分子乳化剤とほぼ同様の変化を示した。これは、DCA の 1st サイクル終了後から 2nd サイクルが始まるまでの時間と XPS の水浸漬後から再測定されるまでの乾燥時間に圧倒的な差異があるためである。前者では約 10 秒、後者では約 48 時間の乾燥時間があつた。これらのことは PEb'-2 表面でも、十分な乾燥時間さえあれば表面組成の再構成が生ずることを意味する。また、XPS の測定結果から、

水浸漬前の PEb'-2 の表面組成は、他の試料より若干 MPPGMA 成分が多いことが示されている。さらに、ATR 測定から、水に浸漬された PEb'-2 表面は他の試料より構造の再構成が小さいことも示されている。これらの相違が、DCA の 2nd サイクル前進過程における測定時間内での回復挙動を阻害した原因であると考えられる。これに関連して、疎水性成分のみから構成された MPPGMA ホモポリマー表面は、他の試料と比較して D と W に対する各測定値の変化量が小さかった。これは水に浸漬された前後の表面で、構造の再構成がほとんど生じなかったことを示している。

5.3.7 結 言

乳化剤機能を有する MMA/MPEGMA/MPPGMA くし形三元重合体を、リビングラジカル光重合法と通常のラジカル熱重合法で合成した。合成したランダムとブロックの配列をもつ三元重合体は仕込み組成との間に若干の差異はみられたものの、分子量がどれもほぼ一万程度の高分子であった。合成した三元重合体に対する水溶性、乳化安定性試験の結果、これらの重合体は乳化剤として良好な機能を有することが明らかとなった。さらに、これらの高分子乳化剤水溶液の表面張力と親油性 n-ヘキサンとの界面張力は、乳化剤濃度の増加とともに低下した。これらのことから合成した高分子乳化剤は、界面化学的にも有効な界面活性と乳化能を有することが明らかとなった。一方で、表面張力の低下挙動が側鎖配列の違いによって異なることが示された。これがランダム、ブロック配列をもつ高分子乳化剤水溶液中における疎水性 MPPG 側鎖の水面への吸着とミセル形成の形態の相違であることを明らかにした。

合成した高分子乳化剤を用いて重合体エマルジョンを合成した。高分子乳化剤と同一の成分からなる重合体エマルジョンは、市販乳化剤を用いて合成した重合体エマルジョンと同程度、あるいはそれ以上のエマルジョン特性および接着剤としての力学特性を示すことが明らかとなった。とくに、ブロック配列をもつ高分子乳化剤の接着特性に対する効果は、改質用モノマーであるブチルアクリレート(BA)による効果と同等かそれ以上であった。これは本来の乳化剤機能に付加された有効な機能性として、

期待されるものである。

合成した高分子乳化剤の製膜表面を，DCA，ATR および XPS により解析した．これらの高分子乳化剤表面は，その強い親水性により一度水に濡れた表面が DCA の測定時間内に元の疎水性表面に回復，復元されるという，興味ある表面分子運動性を示した．これが，MMA 組成に対して大きい MPEGMA，MPPGMA 組成を有する共重合体表面に特有な挙動であることを明らかにすると同時に，4.4 で解析した同成分の MMA/MPEGMA/MPPGMA 三元重合体の表面特性とは異なることを明確にした．

5.4 抗血栓性粘着剤

5.4.1 緒 論

生体内の血液がそれを異物として認識しない材料，いわゆる血液適合性材料に関して，その対象範囲を合成高分子材料に限定しても，現在までに非常に多くの報告がなされている．前章までに扱った親水性，疎水性の側鎖を有した両親媒性メタクリル酸エステル三元重合体に対しても，Okamoto ら²⁹⁾がその表面に血液適合性が発現したことを報告している．その中で，動的接触角(DCA)における後退接触角(θ_R)が重合体組成に対して顕著な依存性を示すことに注目した結果，親水性と疎水性，両成分を均等にもつ組成で最も良好な抗血栓性が発現され，両成分側鎖の重合体/水界面での共存が，血液適合性をもつための必要な条件の一つであることを示した．

近年，医療用の粘着剤の研究が急速に進展しており，ドラッグデリバリーシステム(DDS)や手術用テープのような医療用材料に用いられる感圧接着剤も開発されてきている．上記の研究で得られた知見に基づき分子設計を行うことで，前章までで扱った重合体に血液適合性を有する粘着剤となる可能性があると判断した．すでに，親水性側鎖を有する MPEGMA，疎水性側鎖を有する MPPGMA の二つのマクロモノマーとエチルメタクリレート(EMA)の三元重合体は，血液適合性を有する粘着剤となることが報告されている³⁰⁾．また，上述のように疎水性成分としてポリジメチルシロキサン側鎖をもつ PDMSMA を導入した MMA/MPEGMA/PDMSMA 三元重合体が良好な抗血栓性を示すことが明らかにされている²⁹⁾が，この材料は T_g が室温より高く粘着剤用途には適しない．そのため，本節では骨格をなす MMA の代わりにエチルアクリレート(EA)を導入することによって， T_g の低い三元重合体を合成し，血液適合性を有する感圧接着剤(PSA)の開発を試みた．ここでは EA/MPEGMA/PDMSMA 三元重合体と，これにアクリル酸(AA)を改質用モノマーとして添加した EA/MPEGMA/PDMSMA/AA 四元重合体について，DCA 測定および ATR 測定により表面特性を，動的粘弾性試験および粘着三物性測定により粘着特性を評価した．さらに，血小板粘着試験および全血浸漬試験により血液適合性を検討した．

5.4.2 実験

EA/MPEGMA/PDMSMA 三元重合体と EA/MPEGMA/PDMSMA/AA 四元重合体は、2.2.1 で示したラジカル溶液(熱)重合により MEK と p-Xylene の混合溶液(等容量混合)中で開始剤に t-Butylperoxy 2-ethylhexanoate を用いて合成した。重合温度と重合時間は、それぞれ $75 \pm 3^\circ\text{C}$ 、6～10 時間とした。MPEGMA と PDMSMA の分子量、側鎖繰り返し単位の数と表面張力^{3 1), 3 2)}を Table 5-13 に示す。加えて Table 5-14 に、合成した重合体の分子量(M_n , M_w , M_w/M_n)と T_g を示す。重合体の仕込み組成は Okamoto らの報告^{2 9)}を参考にして、EA を 60, 70, 80 および 90wt%とし、残量が MPEGMA と

Table 5-13 Characteristics of macromonomers MPEGMA and PDMSMA determined by GPC and $^1\text{H-NMR}$.

<i>Monomers</i>	M_w	M_w / M_n	<i>Number of Repeating Unit</i>	<i>Surface Tension at 25 °C (mN/m)</i>
MPEGMA	1123	1.08	21.4	43
PDMSMA	2008 (M_n)	–	24.1	22

Table 5-14 Characteristics of EAx and EAx-A5 series determined by GPC and DSC.

<i>Copolymers (Abbr.)</i>	$M_w (\times 10^{-4})$	$M_n (\times 10^{-4})$	M_w / M_n	$T_g (^\circ\text{C})$
EA90	5.4	2.4	2.2	-32.0
EA80	5.3	2.1	2.5	-38.9
EA70	4.7	3.1	1.5	-54.4
EA60	3.4	1.6	2.1	-66.4
EA90-A5	4.5	1.6	2.8	-24.4
EA80-A5	5.6	2.3	2.4	-28.4
EA70-A5	4.4	2.4	1.8	-36.2
EA60-A5	3.4	1.7	2.0	-44.2

PDMSMA で等量となるように調整した．表に示したとおり，合成した重合体を以下に従って命名した．EA/MPEGMA/PDMSMA 三元重合体，EA/MPEGMA/PDMSMA/AA 四元重合体を，それぞれ EAx, EAx-A5 と表記する．添え字 x は，EA の仕込み含量(wt%)を表し，-A5 は，AA を他の単量体総量に対して 5wt%含有した重合体であることを示す．XPS, DCA および ATR は，それぞれ 2.5, 2.3, 2.4 に従って測定した．なお，これらの測定は，所定のアルミ板に試料の MEK 溶液から溶媒製膜した表面に対して行った．粘着特性，動的粘弾性，血小板浸漬および全血浸漬の各試験は，それぞれ以下のように行った．

粘着特性(三物性)試験用試料は EAx, EAx-A5 の 30wt%アセトン溶液を調製し，ポリエステル(PET)フィルムに 60 μ m の厚さになるようにアプリケーターで塗布して作製した．その後，90℃の乾燥機内で乾燥させ，はく離紙をローラーで圧着した．その試料を恒温槽で1週間以上，養生後に試験を行った．粘着特性試験は，JIS-Z0237 に準拠した 180 度はく離強さ，プローブタックおよび保持力の各測定を行った．180 度はく離試験は，300x25mm に切り出した試料フィルムをステンレス鋼板(SUS304)に貼付した試験片に対して，引張り試験機(東洋精機 E-L 型)を用いてはく離速度 300mm/min で行った．プローブタック試験は，10x10mm に切り出した試料フィルムに対して，プローブタック試験機(RESCA TAC II)を用いて行った．進入速度，接触時間，引き上げ速度は，それぞれ 30mm/min, 1sec., 600mm/min とした．プローブタックのプローブは，ステンレス鋼(SUS304)を使用した．また，180 度はく離試験，プローブタック試験は，23℃, 65% R.H.で行った．保持力は粘着テープに 20℃で 1kg の荷重を懸け，落下するまでの時間を測定して評価した．貼付面積は，ステンレス鋼板(SUS304)に対して 25x25mm とした．

動的粘弾性試験は，粘着特性試験と同様にアプリケーターで，はく離紙に塗布した試料を積層(厚さ約 5mm)したものに対して粘弾性試験機(Rheometrics RDA-2)で温度分散測定を行った．測定温度範囲は，-50～100℃とし，貯蔵弾性率(G')，損失正接($\tan \delta$)の測定周波数は，角速度 $\omega = 6.28 \text{ rad/s}$ (1Hz)で行った．

EAx および EAx-A5 試料の 10%MEK 溶液にガラス板を浸漬して溶媒製膜した後，40℃で

36 時間乾燥したものを多血小板血漿(Platelet Rich Plasma, PRP)浸漬用試料とした。実験に用いた PRP は、以下のように採取した。成人男性から取り出した血液に対し、3.8%クエン酸ナトリウム溶液(血液凝固防止剤)を 10vol%混合した。その後、血液を遠心分離機で 1000rpm, 10 分間、遠心分離した。その上澄み液を採取して PRP とした。試験は PRP を 2ml ずつ試験管に入れ、100mM の CaCl_2 溶液を滴加することで血液凝固防止剤の効果を相殺した。その後、速やかに試料板を PRP 中に浸漬し、20 分間、37℃の恒温槽で静置した。試料板はリン酸緩衝液で表面を 2~3 回リンスした後、2%グルタルアルデヒド溶液中に入れ、4℃で 24 時間静置した。濃度の異なるエタノール-水系で段階的に(50, 70, 90wt%エタノール溶液に 15 分間, 95, 100wt%エタノール溶液に 30 分間浸漬)脱水し、臨界点乾燥を行った。試料表面にイオン Sputter で金を蒸着後、走査型電子顕微鏡(SEM, JEOL JSM-T20)で表面の血小板の有無とその形態を観察した。

全血浸漬用試料は、PRP 浸漬用試料と同様に作製した。血液は、成人男性から 20~30ml 採取したものをそのまま用いた。採取した血液は速やかに 2ml ずつ試験管に取り分け、37℃の恒温槽中に静置した。採取後、5 分以内に試料板を血液に浸漬させた。試料ガラス板は 20 分静置した後、リン酸緩衝液で 2~3 回リンスし、2%グルタルアルデヒド溶液中に入れ、4℃で 24 時間静置した。その後、試料表面に付着した血液の形態等を目視で観察し、写真撮影を行った。

5.4.3 動的表面特性(Surface Dynamics)

Table 5-15 に、XPS 測定結果から得られた C_{1s} ($\text{C}=100$)に対する O_{1s} と Si_{2p} の元素比を示す。 $\text{O}_{1s}/\text{C}_{1s}$ の値は EAx, EAx-A5, すべての試料において光電子脱出角 15deg の方が 90deg より大きくなった。また、15deg の値はすべての試料について、重合体組成から算出した値よりも大きな 45~48 を示した。さらに、 $\text{O}_{1s}/\text{C}_{1s}$ は、EAx 系よりも EAx-A5 系の方がわずかに高い値を示した。ここで、重合体成分側鎖の $\text{O}_{1s}/\text{C}_{1s}$ の理論計算値は、MPEG 側鎖も PDMS 側鎖も同じ 50.0 である。光電子脱出角が 15deg における $\text{O}_{1s}/\text{C}_{1s}$ は 50 に近く、90deg のそれより大きいことから、EAx 系、EAx-A5 系重合

Table 5-15 Atomic ratios of O_{1s} and Si_{2p} to C_{1s} ($C=100$) for EAx and EAx-A5 series determined by XPS.

Polymer (Abbr.)	O_{1s} / C_{1s}			Si_{2p} / C_{1s}		
	Calc. #	Obs.		Calc. #	Obs.	
		15 *	90 *		15 *	90 *
EA90	40.6	45.1	41.0	1.41	30.2	13.4
EA80	41.2	45.7	40.8	2.73	27.3	15.0
EA70	41.7	47.1	39.9	4.31	45.6	19.3
EA60	42.2	47.6	45.4	5.72	33.9	20.0
EA90-A5	41.7	46.1	42.1	1.43	29.2	16.7
EA80-A5	42.3	47.8	46.1	2.62	31.5	16.0
EA70-A5	42.8	47.6	43.9	4.11	34.7	14.9
EA60-A5	43.3	47.8	46.7	5.43	35.6	22.5
PEA	40.0	39.5	49.0	-	-	-

Calculated from structural formula and composition

* Take-off angle of photoelectron (deg)

体の最表面への表面自由エネルギーの極めて低い PDMS 側鎖の濃縮が示唆される。

一方, Si_{2p}/C_{1s} は, EAx, EAx-A5, すべての試料において理論計算値以上の非常に高い値を示した。しかしながら, 15deg の値は 30~35(EA70 を除く)であり, それが PDMS 側鎖の Si_{2p}/C_{1s} 理論値である 50.0 より小さい値であることから, これら重合体の表面は, 完全に PDMSMA 成分で覆われているわけではないことを示している。ここで, PDMS 側鎖がこれらの重合体表面に対して支配的である場合, O_{1s}/C_{1s} と Si_{2p}/C_{1s} の値は共にほぼ 50 となるはずであるが, 上記の結果はそれとは異なっていた。これは親水性成分である MPEGMA 成分の表面への配向を示唆するものである。

EAx, EAx-A5 のような多成分系高分子の表面が溶媒製膜により構築されるとき, 以下の 2 つの要因によって影響を受ける。一つは, 構成成分の表面自由エネルギーである。試料中で, 表面自由エネルギーの最も小さい成分が表面に対して吸着・配向する。もう一つは, 溶媒との親和性の高い成分がその蒸発に伴って, 表面に引き上げられる

ことである．本節で扱った三元重合体の各成分の表面自由エネルギーは，PDMS 側鎖で 22mN/m，MPEG 側鎖で 43mN/m である．よって，前述したように，表面自由エネルギーの極めて低い PDMS 側鎖が表面を支配することが考えられるが，MPEG 側鎖の末端にあるメトキシ基の表面自由エネルギーは $11\sim 13\text{mN/m}^{3\ 1)}$ とさらに低いため，この末端メトキシ基も表面に吸着・配向することが予想される．その結果として，末端メトキシ基と結合した直下の PEG セグメントも共に配向することが考えられる．

EAx, EAx-A5 の表面構造は，骨格は異なるが 4.2 で検討した PDMSMA 成分が低含量の MMA/MPEGMA/PDMSMA 三元重合体に相当するものと考えて良い．この場合，XPS の結果から重合体表面層の PDMSMA と MPEGMA，両成分の混在が明らかとなっている．ゆえに，EAx, EAx-A5 表面における PDMS と MPEG 両側鎖の共存が推論できる．

次に，DCA 測定結果について述べる．Fig.5-18 に，EAx, EAx-A5 の EA 含量に対する DCA を示す．EA 含量 100wt%における DCA は，比較用に合成したポリエチルアクリレート(PEA)のものである．PEA と比較して θ_A はすべての試料で，より高い値を示した．これは XPS 測定結果と同様に，表面自由エネルギーの低い PDMS 側鎖や MPEGMA の末端メトキシ基が重合体表面に配向したことによるものである．反して， θ_R はいずれの系も低く，EAx 系では 40deg 前後の値であった．これは 4.2 でも示したように，親水性 MPEGMA を含有した重合体表面の後退接触角の値に近く，末端メトキシ基によって表面に引き上げられ，表面近傍に存在する PEG 部分が水との界面自由エネルギーを最少にするように水/三元重合体界面に再配向したことによるものである．EAx-A5 系の後退接触角が EAx 系よりも低い値を示したのは，親水性の強いカルボキシル基の効果によるものと考えられる．EA60 と EA60-A5 程度の重合体組成になると MPEGMA や PDMSMA 成分が表面を占有するようになり，カルボキシル基の相対的な影響が小さくなっていることが分かる．

Fig.5-19 および 5-20 は経過時間に対する ATR 測定結果で，それぞれ $FA(t)$, $FR(t)$ を示す． $FA(t)$ は，すべての試料で時間とともに増加した．前進過程では水中で親水性成分が水/三元重合体界面に再配向して(2-8)式における $\gamma_{SL,A}(t)$ を低下させるが，この

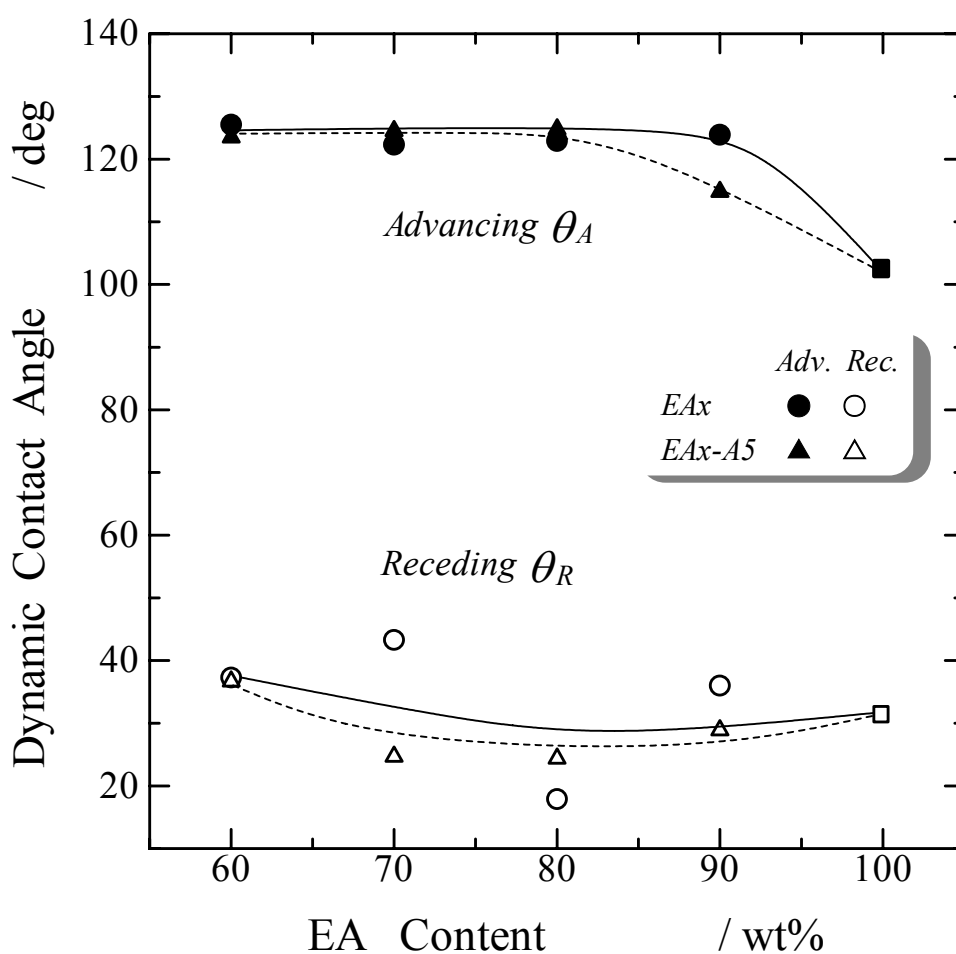


Fig.5-18 Dynamic contact angles of EAx and EAx-A5 series as a function of EA content.

[Rectangles indicate DCA of PEA (EA Content: 100%).]

再配向に約 1 時間を要することが分かる．また，EA 含量が増加するとともに $F_A(t)$ は高い値を示した．EA80-A5 および EA90-A5 の重合体組成では MPEGMA と PDMSMA の含量とほぼ同量の AA が含有されている．このアクリル酸により $\gamma_{SL,A}(t)$ が低下したために， $F_A(t)$ は EA80，EA90 と比較して高い値を示したものと考えられる．しかしながら，EA70-A5，EA60-A5 の $F_A(t)$ は，EA70 や EA60 のそれとほぼ一致していた．これは EA 含量の減少に伴って PDMSMA の含有量が増加したことで，MPEGMA や AA の水/三元重合体界面への再配向が阻害されたことに起因する．それゆえに AA 添加に

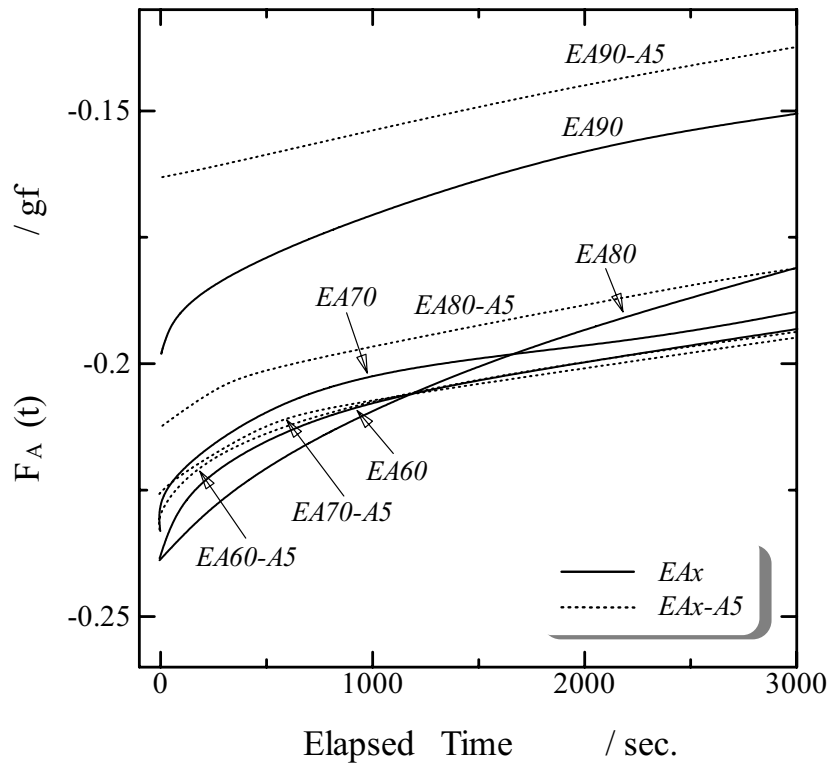


Fig.5-19 Adhesion tension ($F_A(t)$) in advancing process for EAx and EAx-A5 series as a function of elapsed time.

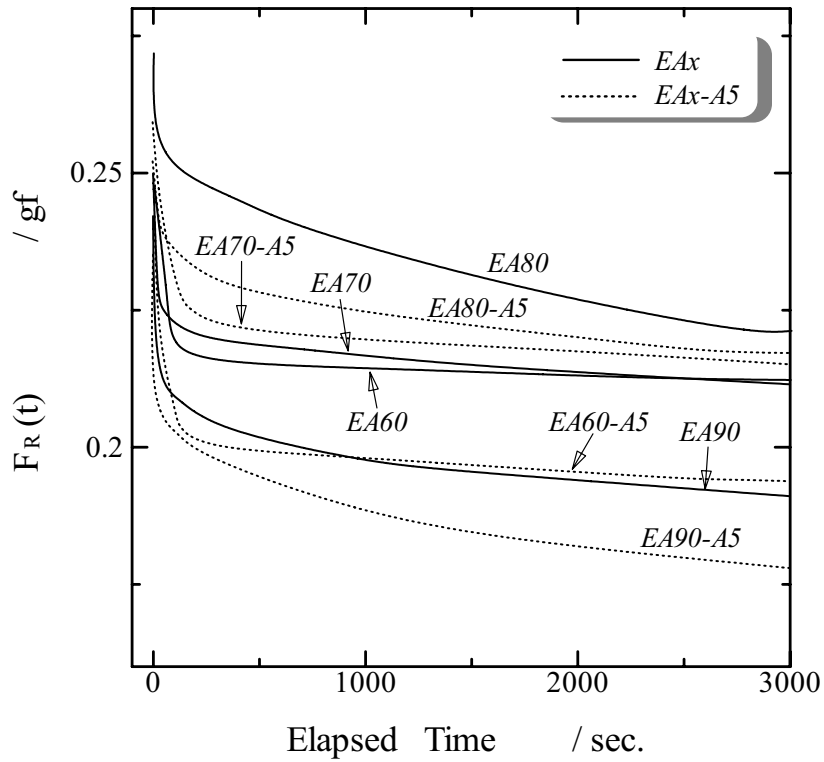


Fig.5-20 Adhesion tension ($F_R(t)$) in receding process for EAx and EAx-A5 series as a function of elapsed time.

よる効果がほとんどないものと考えられる。

一方、 $FR(t)$ は、すべての試料で時間とともに減少した。これらの $FR(t)$ は初期の数秒で急激に減少した後、緩やかな減少に転じた。これらの時間経過に対する湿潤張力の減少率の相違は、以下の挙動に対応したものと考えられる。急激な $FR(t)$ の減少は水中から空気中に引き戻された表面において、表面自由エネルギーの極めて低い PDMS 側鎖がすばやく再配向して(2-9)式における $\gamma_{S,R}(t)$ を大きく減少させたことによる。その後の緩やかな $FR(t)$ の減少は、もう一つの極低表面エネルギーセグメントである MPEG 側鎖末端メトキシ基が、先に吸着・配向を終了した PDMS 側鎖に伴って、ゆっくりと再配向したことによる。PDMS 側鎖と末端メトキシ基の再配向に関する運動速度の相違は、側鎖全体が低表面エネルギーセグメントである PDMS 側鎖と末端基以外は高表面エネルギーセグメントである MPEG 側鎖の差異によるものと思われる。すなわち、再び空気中に引き戻された表面における γ_S の低下分は、末端のみが低表面自由エネルギーセグメントであるメトキシ基だけでは賄いきれないので、鎖長が長く運動性の大きい PDMS 側鎖が優先的に再配向する。しかも、これらの試料のバルク T_g は室温より相当に低いので、表面層における PDMS 側鎖の再配向運動は極めて容易であろう。

以上のことから、EA/MPEGMA/PDMSMA 三元重合体(EAx), EA/MPEGMA/PDMSMA/AA 四元重合体(EAx-A5)の表面には成分側鎖間で界面自由エネルギーに基づく、大きな分子、セグメント運動性が認められ、これらの表面機能性を有する材料としての有用性が示唆された。

5.4.4 粘着特性及び動的粘弾性

Table 5-16 に、EAx および EAx-A5 の粘着特性(三物性)試験結果を示す。表には測定した粘着三物性である保持力、180 度はく離強さおよびプローブタックを示してある。一般的な感圧接着剤(PSA)に要求される実用性のある力学特性は、保持力で 24 時間以上、180 度はく離強さで 800~1000gf/25mm、タックで 500gf/3mm ϕ 程度であると言われている^{3,3)}。EAx 系試料については、180 度はく離試験において EA70 のみが良

Table 5-16 PSA-three properties for EAx and EAx-A5 series.

<i>P S A</i>	<i>Holding Power</i> ($\times 10^{-3}$ sec.)	<i>180-degree Peel Strength</i> ($\times 10^{-2}$ gf/25mm)	<i>Probe Tack</i> (gf/3mm ϕ)
EA90	3.7	7.5	420 <i>CF</i>
EA80	13	7.0	390 <i>CF</i>
EA70	32	14	240 <i>IF</i>
EA60	2.7	4.6	280 <i>CF</i>
EA90-A5	10	20	420 <i>IF</i>
EA80-A5	> 86 [#]	27	510 <i>CF</i>
EA70-A5	> 86 [#]	26	290 <i>IF</i>
EA60-A5	39	7.5	380 <i>CF</i>

Longer than 24 hours

CF: Cohesive failure of adhesive layer*IF*: Interface failure of adhesive layer

好な値を示した以外、粘着剤としての十分な力学特性を有しなかった。保持力はとくに低く、粘着剤に必要な内部凝集力が不足していることが分かった。EAx 系試料の粘着特性を改良するために合成した EAx-A5 系試料では、保持力、180 度はく離強さ、プローブタック、すべての粘着特性が向上した。とくに保持力の改善が大きく、EA70-A5 と EA80-A5 で 24 時間以上の良好な結果が得られた。これはアクリル酸をモノマーとして添加したことで重合系内に架橋点が生成され、重合体の凝集力が増大したことによるものと考えられる。さらに、180 度はく離試験では、EA70-A5, EA80-A5, EA90-A5 が 2000gf/25mm 以上という良好なはく離強さを示した。また、プローブタックも EA90-A5, EA80-A5 は、400gf/3mm ϕ 以上の値を示した。これら EAx-A5 系試料の中では、EA80-A5 の粘着特性が全般にわたって高く、粘着剤として最も有用であることが示された。しかしながら、多くの試料の破壊面における形態は凝集破壊であった。粘着剤の実使用時における破壊形態は界面破壊の方が、より有用であることは明

らかである。明確ではないが、EAx-A5 系試料の方に界面破壊が多くみられたことから、AA の添加量を制御することで破壊形態と粘着特性の改質、改善を行えるものと考ええる。

Fig.5-21 および 5-22 は、動的粘弾性の測定結果結果で、それぞれ貯蔵弾性率(G')、損失正接($\tan \delta$)の温度分散を示す。Fig.5-21 では、EAx 系、EAx-A5 系試料共に転移温度が、EA 含量の増加に伴って -25°C から 0°C までに渡って高温側にシフトした。これは T_g の増大に対応している。さらに、EA が同含量の試料では、EAx-A5 系の方がより高温側にシフトした。また、粘着特性が良好であった EA80-A5、EA70-A5 は、それ以外の試料と比較して 20°C (室温)以上の温度領域で高い貯蔵弾性率を示し、 10^5 Pa 付近の弾性率においてゴム状平坦(プラトー)領域が生じた。プラトー領域の生成とその高さは、粘着物性における保持力と正の相関があると言われており^{34, 35)}、前述した粘着特性試験における保持力の向上と符合する。Fig.5-22 の $\tan \delta$ の温度分散においても、転移領域のピーク温度は、 G' 同様に EA 含量の増加とともに高温側へシフトした。また、 $\tan \delta$ のピーク高さはタックと比例関係にある³⁶⁾ ので、これについても EA 含量の多い試料のプローブタック値が大きな値を示したことと一致している。

これらの三元および四元重合体の T_g (Table 5-14) は、 -20°C 以下と低く、室温以上の温度領域における分子、セグメント運動性は高く、粘着剤として十分な粘弾性を有していることは明らかである。

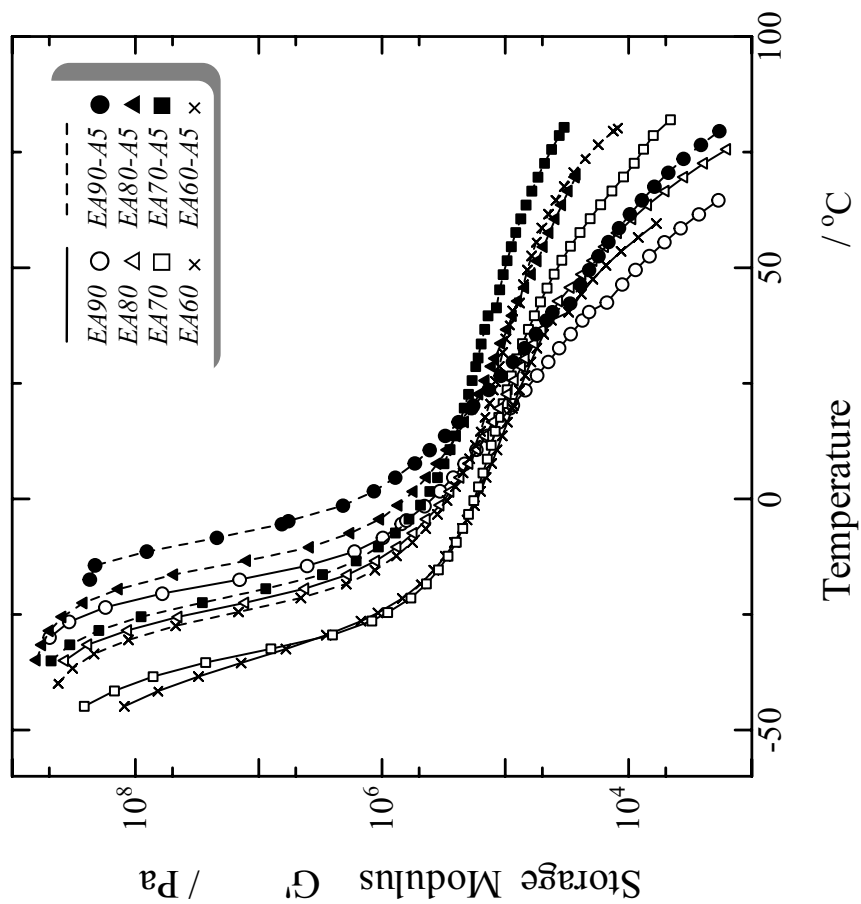


Fig.5-21 Temperature dependence of storage moduli (G') for EAx and EAx-A5 series.

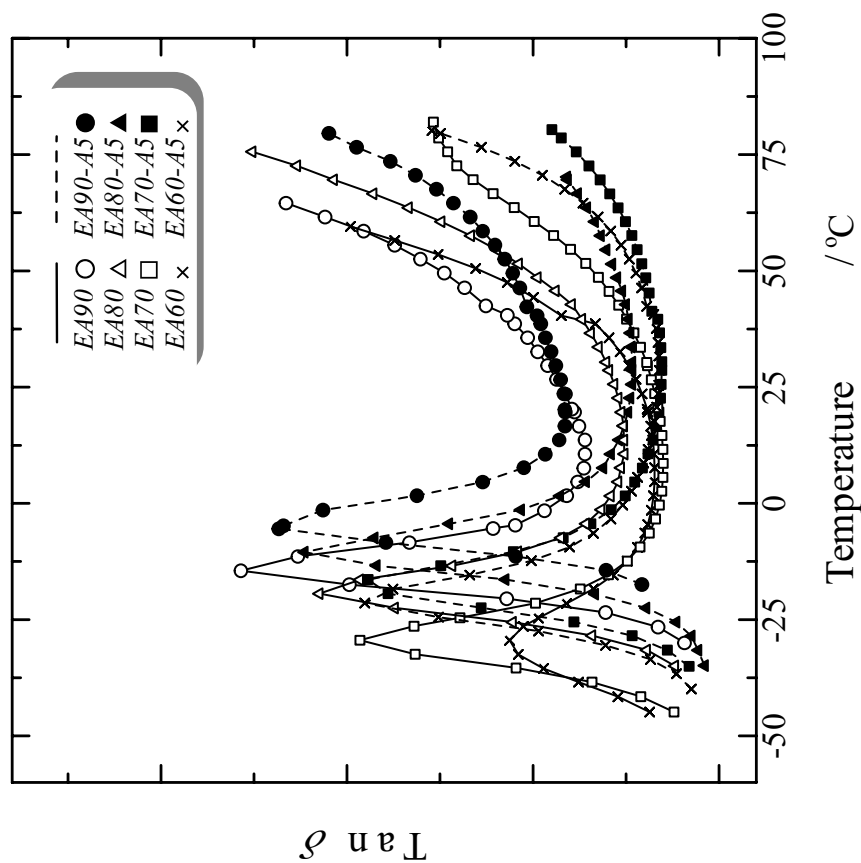


Fig.5-22 Temperature dependence of dynamic loss tangent $\tan \delta$ for EAx and EAx-A5 series.

5.4.5 血小板粘着及び全血浸漬試験結果

Fig.5-23 に、EAx 系、EAx-A5 系試料と比較試料である PSt, PEA を、PRP に 2 時間浸漬した後の表面 SEM 写真を示す。PEA には多くの血小板が粘着しており、その血小板には扁平化、凝集が認められ、血栓形成の進行した状態が観察された。EA90 は PEA と比較しても相当量の血小板が粘着しており、血小板の粘着を抑制しないことが示された。また、EA90-A5 では EA90 より少ない血小板の粘着が観察されたが、血小板の扁平化が確認された。EA80 と EA70 では局所的に血小板が凝集していたが、EA80-A5 と EA70-A5 では、ほとんど血小板粘着は観察されず、付着した血小板も球形で変形はなかった。EA60 と EA60-A5 では表面にかなりの血小板が粘着していたが、EA90, PEA のように重度な凝集は認められなかった。しかしながら、血栓形成はより粘着の少ない試料と比較して、軽度に行進していた。これらの観察結果から、EAx-A5 系試料の方が EAx 系試料より概して血小板粘着を抑制したことが分かった。とくに、粘着特性の良好な EA70-A5, EA80-A5 では、高度に血小板の粘着を抑制した。

Fig.5-24 に、EAx 系、EAx-A5 系試料と比較試料である PSt, PEA を、全血に 20 分間浸漬した後の表面写真を示す。PSt 表面は血液が観察範囲全体を覆っており、血液適合性は全く認められなかった。それと比較して、PEA 表面は血液の凝集は少ないものの、部分的に強固な血液凝集塊が付着しており、これも血液適合性は良好ではなかった。EA90 と EA90-A5 では血液の付着が局所的に観察された。EA70 と EA80 では血液の付着が局所的に観察されたのに対し、AA が添加された EA70-A5 と EA80-A5 になると、血液の付着はほとんど確認されなかった。また、さらに EA 含量の少ない EA60 と EA60-A5 では、EA 含量の多い EA90 や EA90-A5 と同様に血液の付着が観察された。これらの観察結果から、EAx 系、EAx-A5 系両試料の血液適合性は、PEA と比較すると良好であったと言える。とくに、血小板粘着を抑制した EA70-A5 と EA80-A5 では、血液の付着がほとんど認められないことから血液適合性も良好であることが分かった。

以上のことから、高度な血小板粘着の抑制と高い血液適合性は、親水性 MPEGMA と疎水性 PDMSMA が等量、かつその総量が 20～30wt%で発現することが明らかとな

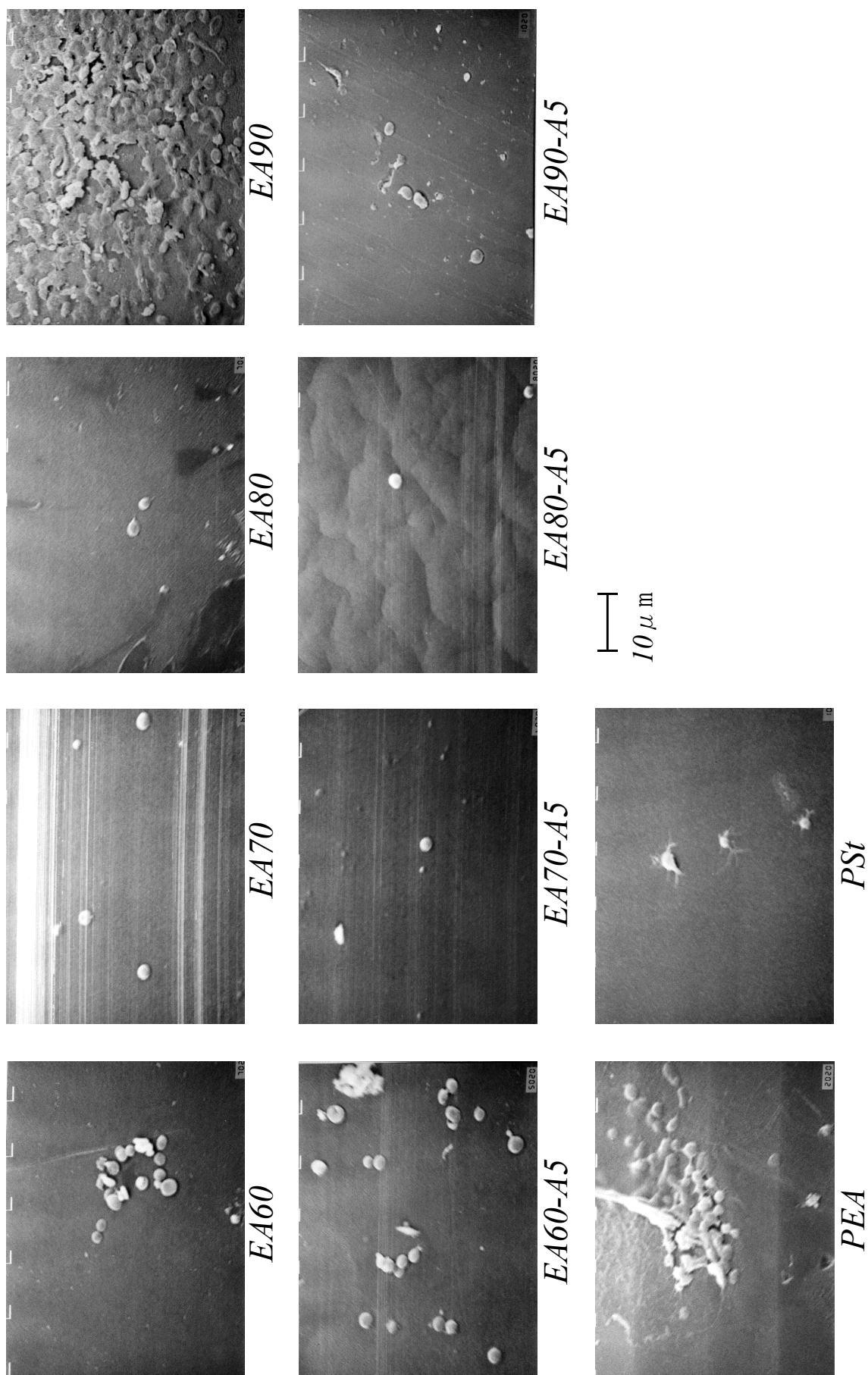


Fig.5-23 SEM photographs of EAx and EAx-A5 series after immersion into PRP for 2 hours at 37 °C.

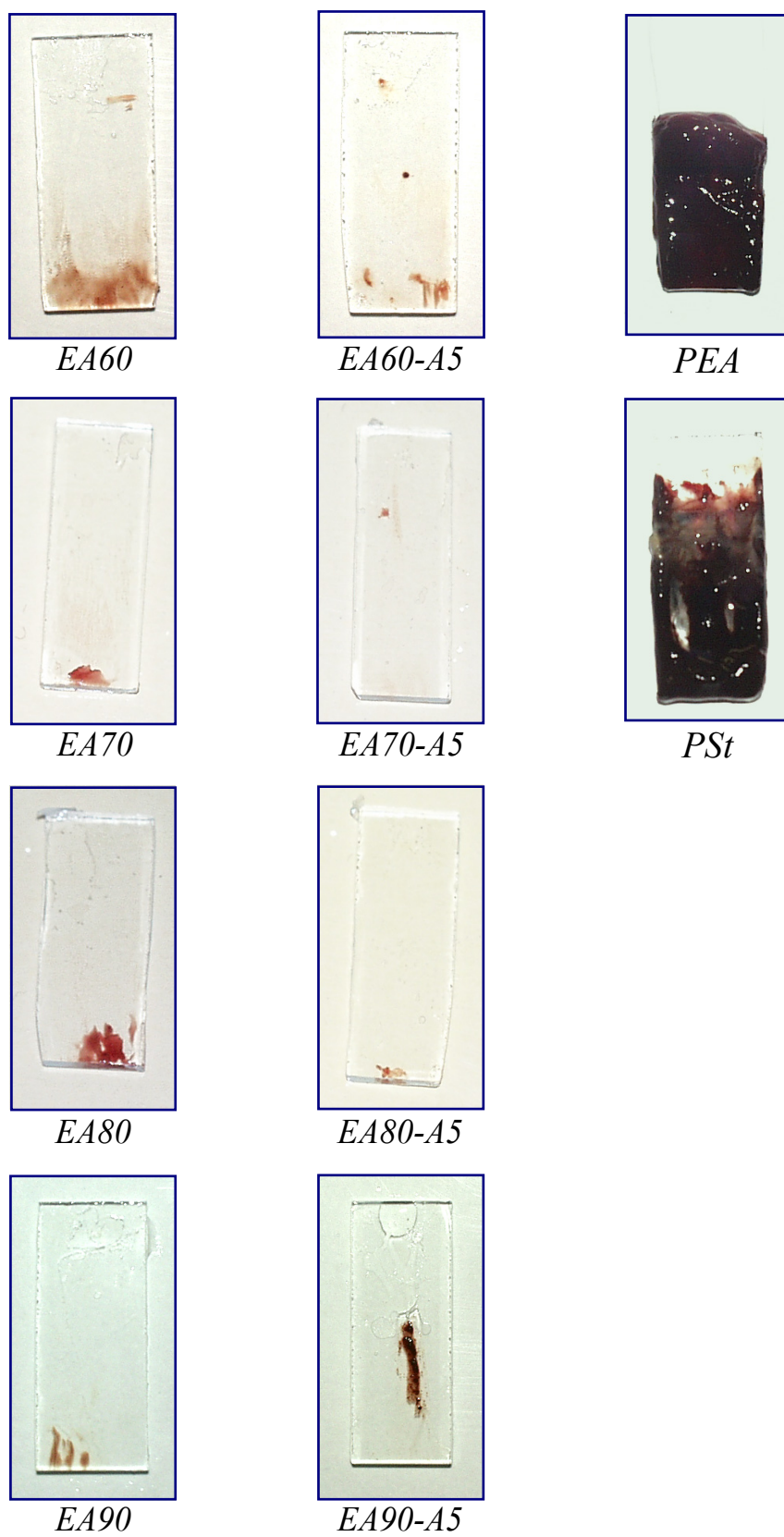


Fig.5-24 Photographs of EA_x and EA_x-A5 series after immersion in whole blood for 20 minutes at 37 °C.

った．この結果は Okamoto らの報告³⁰⁾ とほぼ同一で，EA を骨格とした粘着剤組成の重合体においても抗血栓性は，MMA 骨格の重合体と同様な機構で発現することを示している．同時に，粘着特性と抗血栓性には，ほぼ正の相関があるという有用な関係が見出された．

5.4.6 結 言

粘着剤として使用可能な EA/MPEGMA/PDMSMA 三元重合体を，通常のラジカル重合法により合成した．動的接触角および湿潤張力測定によって，これらの三元重合体は高い(表面)分子運動性を有することが示された．これらの三元重合体の粘着特性を測定したところ，180 度はく離試験，プローブタック試験で，ほぼ良好な力学特性を示したが，保持力については PSA として十分な値は得られなかった．そこで，改質用のアクリル酸をコモノマーとした EA/MPEMGA/PDMSMA/AA 四元重合体を合成した．これらの四元重合体では保持力が大きく向上し，PSA として使用可能であることが示された．これらの三元重合体や四元重合体に対し血小板浸漬試験を行ったところ，比較的高い血小板粘着の抑制作用が観察された．さらに，同様な全血浸漬試験においても血液付着や血栓の生成はほとんど観察されなかった．以上の結果から，これらの重合体が血液適合性を有する粘着剤となり得ることが明らかとなった．しかしながら，測定した粘着特性は乾燥状態における値であるので，生体内での使用を前提とした水中における粘着特性の検討が必要であることが課題として残った．

参考文献

- 1) T.Kajiyama, K.Tanaka, N.Satomi, A.Takahara, Science and Technology of Advanced Materials, 1, 1, 31 (2000)
- 2) W-Z.Zhang, K.Ishitani, T.Noguchi, Y.Doi, Preprints Asian Symp. on Polymerization and Fine Polymers, (Kaifeng, China), 161(1995)
- 3) 小林四郎, 宇山浩, 高分子論文集, 50, 209(1993)
- 4) S.Kobayashi, H.Uyama, I.Yamamoto, Makromol. Chem., 191, 3115(1990)
- 5) 花井義道, 環境技術, 28, 161-166(1999)
- 6) 張為衆, 石谷幸一, 野口武, 土井幸夫, 高分子加工, 44, 490 (1995)
- 7) M.Magat, J. Chem. Phys., 46, 344 (1949)
- 8) G.DiPaola-Baranayi, Macromolecules, 15, 622 (1982)
- 9) 株式会社タイルメント, 「コンポジションタイル・CFシート用接着剤」技術資料
- 10) 株式会社タイルメント, 「塩ビ系床材用水性高凝集力接着剤」試験成績書, 2001
- 11) C.C.Cypcar, P.Camelio et al, Macromolecules, 29, 8954 (1996)
- 12) S.Matsuoka, J. Therm. Anal., 46, 985 (1996)
- 13) H.Ahmad, M.Yaseen, Polym. Eng. Sci., 19 (2), 858 (1979)
- 14) B.Drescher, A.B.Scranton, J.Klier, Polymer, 42, 49 (2001)
- 15) L.J.M.Gasper, G.Baskar, A.B.Mandal, Chem. Phys. Letters, 348, 395 (2001)
- 16) W.C.Griffin, J. Soc. Cosmet. Chemists, 5, 249 (1954)
- 17) J.T.Davies, Proc. Intern. Congr. Surface Active Substances, 2nd (London), Vol.1, p.426 (1957)
- 18) 林壮一, 福島拓夫, 油化学, 16, 9, 512 (1967)
- 19) Y.Tanaka, Proc. 2nd International Congress of Surface Activity, I, 426 (1957)
- 20) H.Schönhorn, L.H.Sharpe, J. Polym. Sci., A3, 569 (1965)
- 21) A.W.Porter, Phil. Mag., 15, 163 (1933)
- 22) 畑敏雄, 表面, 6, 281 (1968)

- 23) 北崎寧昭, 学位論文 (東京工業大学 1973)
- 24) ポリマーアロイ 基礎と応用 第二版, 高分子学会編, p.35, 東京化学同人 (1993)
- 25) K.Ito, H.Tsuchida, A.Hayashi, T.Kitano, E.Yamada, T.Matsumoto, Polym. J., 17, 827 (1985)
- 26) G.Nemethy, H.A.Scheraga, J. Chem. Phys., 36, 3382, 3401 (1962)
- 27) Marie-christine Jones, et al, Euro. J. Pharm. Biopharm., 48, 2, 101-111(1999)
- 28) “Fractography Failure Mechanism of Polymer and Composites”, R.A.Pearson, A.F.Yee, p.291, Elsevier Applied Science (1989)
- 29) H.Okamoto, H.Osawa, S.Nakashima, S.Takahashi,T.Kasemura, Y.Noizawa, J. Biomaterial Sci., Polymer Edn., 9, 943 (1998)
- 30) H.Okamoto, Y.Kano, S.Nakashima, T.Kotaka, S.Takahashi, T.Kasemura, Y.Noizawa, J. Adhesion, 71, 263 (1999)
- 31) 戸村知之, 畑敏雄, 高分子論文集, 33, 192 (1976)
- 32) D.K.Owens, J.Applied Polym.Sci., 13, 1741 (1969)
- 33) 粘着ハンドブック第二版, 日本粘着テープ工業会(1995): 機能性接着剤・粘着剤の新展開, 東レリサーチセンター (1996): 新高分子文庫 39 粘着剤の物性解析と応用実例, 加納義久, 高分子刊行会 (2002) 等
- 34) 金頭中, 学位論文 (東京大学 1995)
- 35) 秦珠子, 学位論文 (東京大学 1994)
- 36) K.O.McElarth and M.F.Tse, 第 25 回接着研究発表会講演要旨集, p.124 (1987)

第 6 章 結 論

本論文では、親水性及び疎水性側鎖を有する多成分系高分子の Surface Dynamics を中心とした界面化学的特性とそれらの機能性高分子への応用について論じた。多成分系高分子表面における「セグメントの選択的吸着」現象は、動的接触角や湿潤張力緩和測定により明解に検証できることが分かった。さらに、本論文で扱った各重合体の表面は、基本的に「セグメントの選択的吸着」原理に従うものの、側鎖の構造や長さ、親水性と疎水性のバランス等のパラメータにより特異的な挙動を示すことが明らかとなった。これは新規機能性材料の開発における有効な契機となる。その機能性材料への応用は抗血栓性粘着剤、環境調和型接着剤および高分子界面活性剤の三材料について行い、それぞれ良好な機能性をもつことが明らかとなった。

以下に、本研究で得られた成果を総括する。

MMA/MPEGMA 共重合体 {3.1, 基本特性}

試料を MEK で製膜すると、DCA 測定の第 2 サイクルの前進接触角(θ_{A2})が第 1 サイクルのそれ(θ_{A1})より大きくなるという現象が見出された。溶媒製膜されたこの共重合体の表面組成に対して、溶媒と各成分との親和性に起因する溶媒効果が観察された。XPS の結果から、この挙動は、溶媒との親和性の高いセグメントの表面濃縮による相違であることが分かった。MEK で溶媒製膜を行ったこの共重合体表面は MMA 鎖、側鎖末端メトキシ基、及びポリエーテル側鎖が共存しているが、空気中では MMA 鎖の存在比率が相対的に高くなった。この共重合体を水に浸すと、界面自由エネルギーを最少とするように親水性のポリエーテル側鎖が界面に吸着・配向するが、これを再び引き上げると、表面には表面張力の低い末端メトキシ基が選択的に吸着・配向するので、 θ_{A2} が θ_{A1} より大きくなるものと推論した。こうした表面層構造の変化は熱処理実験

の結果により、可逆的な環境応答であることが分かった。 θ_{A2} の増大挙動は、浸漬速度の速いところで観測されたことから、環境変化に伴うポリエーテル側鎖の運動速度が通常で観測可能な速度領域にあることが明らかとなった。

ビニルアルキレート重合体(PVALs) {3.2, 基本特性}

これらの重合体は、水への浸漬前後で大きな接触角のヒステリシスを示した。C=6～12の側鎖をもったPVALsの θ_A と θ_R は、それぞれ浸漬速度(DV)の増加とともに増大、減少したが、他のPVALsについては顕著な変化を示さなかった。C=6～12の側鎖をもったPVALsの $FA(t)$ は経過時間とともに増加し、 $FR(t)$ は低下したが、他のPVALsについては、どちらの湿潤張力もDCAと同様に注目すべき変化を示さなかった。これらの挙動は、界面もしくは表面自由エネルギーを最少とするような表面セグメントの運動性によって生じたことを検証した。すなわち、PVALsの極性基またはアルキル側鎖が、それぞれ高分子/水界面または高分子表面へ吸着・再配向することである。これらの結果から、C=6～12の側鎖をもったPVALsは非常に大きな表面分子運動性を示すが、他のPVALsは殆ど運動性を示さないものと結論した。

MMA/PFOM 及び MMA/PFOSAM 共重合体 {3.3, 基本特性}

すべての共重合体組成で、組成から算出した理論量より多いフッ素がXPSにより検出され、検出深さが浅くなるに従って、より多くのフッ素が検出された。両共重合体の θ_A はPFOMもしくはPFOSAM含量の増加とともに増大し、同組成の共重合体ではほとんど同一の値を示した。MMA/PFOM共重合体の θ_R は初期にPFOM含量の増加に伴って急激に増大したが、PFOM含量が50wt%より大きい領域では緩やかに増大した。一方、MMA/PFOSAM共重合体の θ_R は最初に減少し、含量10wt%で最小を経た後に増大に転じた。以上のことから、両共重合体表面には極めて表面自由エネルギーの低いPFOセグメントが吸着・配向して支配的となるが、水相環境になるとPFOとPFOSA両側鎖の運動性に、PFO、SA各成分の凝集力差が関係した相違が生じることが分かつ

た．すなわち，SA セグメントの凝集力は強く，PFO セグメントのそれは極めて弱いので含フッ素成分濃度の高いところでは結果的に，極性 SA 基のある MMA/PFOSAM の方が MMA/PFOM より水/高分子界面における PFO セグメントの凝集性が増加したものと結論した．

MMA/MPEGMA/PDMSMA 三元重合体 {4.2, 基本特性}

これらの三元重合体は，PDMSMA 含量が低いときに，界面への親水性 PEG セグメントの吸着・配向により大きな接触角のヒステリシスを示した．DCA の浸漬速度に対する依存性は θ_R に観察された． $FA(t)$ は，水/重合体界面への PEG セグメントの再配向により時間経過とともに増加した． $FR(t)$ は，水中から空気中に引き戻された表面に対する PDMS セグメントの再配向により減少した．MMA/MPEGMA/PDMSMA 三元重合体の Si_{2p}/C_{1s} は，PDMSMA 含量の増加とともに増加した．さらに，表面ケイ素は光電子脱出角 90 度の場合より 15 度の方で，より多く検出された．これらのことから，低含量の PDMSMA を含有した三元重合体表面には，PDMS と PEG セグメントが混在・共存しており PDMSMA 含量が高く，より長い PDMS 側鎖をもつ場合は，その表面を PDMS セグメントが占有していたことが明らかとなった．

MMA/MPEGMA/PFOM 三元重合体 {4.3, 基本特性}

これらの三元重合体表面には，極めて表面自由エネルギーの低い PFO セグメントが濃縮されていることが示された．PFOM 組成の高い三元重合体表面の PFO 層は，PFOM 組成の低いそれより厚く，その下に PEG セグメントが配列していることを明らかにした．また，PFOM 組成の低い三元重合体表面には予想以上の PEG セグメントが存在していることも明らかにした．これらの三元重合体の θ_A は MMA/PFOM 共重合体の θ_A と同様に PFOM 含量とともに増大したが， θ_R は 25wt% まで低い値を示した後に増大するという挙動を示した．この挙動は，表面層に比較的多く存在する PEG セグメントが凝集エネルギーの弱い PFO セグメントをくぐり抜けて，水/重合体界面に再配向するこ

とで生じたものであると推論した． θ_A に DV 依存性は観察されなかったが， θ_R には PFOM 組成の高い領域で若干の DV 依存性が示された． $FA(t)$ は時間経過とともに増加し， $FR(t)$ は時間経過とともに減少した．これらを総合的に検討した結果，MMA/MPEGMA/PFOM 三元重合体の表面分子運動性は，MMA/MPEGMA/PDMSMA 三元重合体表面と類似した挙動であることが明らかとなった．

MMA/MPEGMA/MPPGMA 三元重合体 [4.4, 基本特性]

これらの三元重合体の θ_A は，MMA/MPEGMA，MMA/MPPGMA 共重合体のそれより減少した． θ_R は MMA/MPEGMA 共重合体のそれより増大し，MPPGMA 含量の増加とともに増大した．さらに，MPEG，MPPG 両側鎖長の相互関係により θ_R の組成依存性が異なった．XPS 測定結果から，三元重合体表面のポリエーテル組成は，MMA/MPEGMA，MMA/MPPGMA 共重合体のそれより高いことが分かった．また，ポリエーテル組成と MPPGMA 含量の関係は， θ_A の挙動と相関があることが分かった．ATR における $FA(t)$ は時間経過とともに増加し， $FR(t)$ は減少した． $FA(t)$ ， $FR(t)$ の緩和から，前進過程の方が後退過程より大きな表面構造の再構成が生じていることが分かった．以上のことから，これらの三元重合体表面には MMA，MPEGMA そして MPPGMA の三成分が共存しており，その中の MPPG セグメントが MMA/MPEGMA 共重合体表面で低い γ_s の要因となる MPEGMA 末端メトキシ基の配列を乱すことで高い γ_s を示す表面となって， θ_A が減少したことが明らかとなった．

環境調和型接着剤 [5.2, 機能性高分子への応用]

両親媒性の四元重合体を乳化重合により合成した．これら四元重合体の成分単量体のうち，二種類のものはマクロモノマーで組成によっては乳化重合の進行に不都合が発生したが，特定の組成範囲で凝固を生じない良好な重合体エマルションを得ることに成功した．エマルション物性，接着剤としての力学特性を検討したところ，MMA/MPEGMA/MPPGMA/AA 四元重合体の組成 70/15/15/(3)，wt% のものに，エマルション

系接着剤としての可能性を見出した．さらに，この重合体エマルションは接着特性のうち，靱性に由来する 90 度はく離強さが低いため重合系に柔軟性を付与することを期待できる BA や VAc による接着強さの改善を試みた．その結果，BA をコモノマーとして 5wt% 添加したものは，引張り接着強さと 90 度はく離強さがともに向上し，また 10wt% 添加したものは 90 度はく離強さが実用レベル以上に改善された．これにより，上記の四元重合体に BA を加えた重合体エマルションは，接着特性において実用性を有する接着剤となり得ることが分かった．

高分子界面活性剤 {5.3, 機能性高分子への応用}

乳化剤機能を有する MMA/MPEGMA/MPPGMA くし形三元重合体を，リビングラジカル光重合法と通常のラジカル熱重合法で合成した．合成した三元重合体に対する水溶性，乳化安定性試験の結果，これらの重合体は乳化剤として良好な機能を有することが明らかとなった．さらに，これらの高分子乳化剤水溶液の表面張力と親油性 n-ヘキサンとの界面張力は，乳化剤濃度の増加とともに低下した．これらのことから合成した高分子乳化剤は，界面化学的にも有効な界面活性と乳化能を有することが明らかとなった．一方で，表面張力の低下挙動が側鎖配列の違いによって異なることが示された．これがランダム，ブロック配列をもつ高分子乳化剤水溶液中における疎水性 MPPG 側鎖の水面への吸着とミセル形成の形態の相違であることを明らかにした．合成した高分子乳化剤を用いて重合体エマルションを合成した．高分子乳化剤と同一の成分からなる重合体エマルションは，市販乳化剤を用いて合成した重合体エマルションと同程度，あるいはそれ以上のエマルション特性および接着剤としての力学特性を示すことが明らかとなった．とくに，ブロック配列をもつ高分子乳化剤の接着特性に対する効果は，改質用コモノマーであるブチルアクリレート(BA)による効果と同等かそれ以上であった．これは本来の乳化剤機能に付加された有効な機能性として期待されるものである．合成した高分子乳化剤の製膜表面を，DCA, ATR および XPS により解析した．これらの高分子乳化剤表面は，その強い親水性により一度水に濡れた表面

が DCA の測定時間内に元の疎水性表面に回復，復元されるという，興味ある表面分子運動性を示した．これが，MMA 組成に対して大きい MPEGMA，MPPGMA 組成を有する共重合体表面に特有な挙動であることを明らかにすると同時に，4.4 で解析した同成分の MMA/MPEGMA/MPPGMA 三元重合体の表面特性とは異なることを明確にした．

抗血栓性粘着剤 [5.4, 機能性高分子への応用]

粘着剤として使用可能な EA/MPEGMA/PDMSMA 三元重合体を，通常のラジカル重合法により合成した．動的接触角および湿潤張力測定によって，これらの三元重合体は，高い(表面)分子運動性を有することが示された．これらの三元重合体の粘着特性を測定したところ，180 度はく離試験，プローブタック試験でほぼ良好な力学特性を示したが，保持力については PSA として十分な値は得られなかった．そこで，改質用のアクリル酸をモノマーとした EA/MPEMGA/PDMSMA/AA 四元重合体を合成したところ，保持力が大きく向上し PSA として使用可能であることが示された．これらの三元重合体や四元重合体に対し血小板浸漬試験を行ったところ，比較的高い血小板粘着の抑制作用が観察された．さらに，同様な全血浸漬試験においても血液付着や血栓の生成はほとんど観察されなかった．以上の結果から，これらの重合体が血液適合性を有する粘着剤となり得ることが明らかとなった．しかしながら，測定した粘着特性は乾燥状態における値であるので，生体内での使用を前提とした水中における粘着特性の検討が必要である．

謝 辞

本論文は、筆者が岐阜大学に於いて、1994年から2002年までに行った研究を総括したものです。これらの研究は、非常に多くの方々のご指導やご協力の上に成り立っています。まず、本論文をまとめるにあたり、ご校閲を賜るとともに懇切丁寧なご助言、ご指導をいただきました東京大学大学院農学生命科学研究科 生物材料科学専攻 小野拓邦教授、磯貝明教授、空閑重則教授、竹村彰夫助教授そして岐阜大学工学部応用化学科 糸村知之教授に心より感謝申し上げます。とくに、小野拓邦教授には論文提出、審査をご快諾いただいただけでなく、至らない筆者に対し、終始心暖かくご指導、ご尽力下さいました。また、糸村知之教授にはこれらの研究を進めるにあたり、昼夜も惜しみなくご指導をいただき、さらに本論文をまとめるにあたり、懇切なるご校閲の労を賜りました。糸村教授は、常に研究の楽しさや研究者としての心構えをご教示下さり、円滑な研究環境を提供して下さいました。お二人には、この場をお借りして重ねて感謝申し上げます。さらに、筆者が岐阜大学に奉職（工学部 旧繊維工学科）した後、未熟な私に対し、分け隔てなく研究テーマを与えて下さり最初に研究に対する興味や経験を育む契機をいただきました中尾一宗 前岐阜大学工学部教授に対しても、心より感謝致します。

本研究を遂行にするにあたって、多大なるご指導、ご助言並びにご協力をいただきました岐阜大学医学部 中島茂教授、古河電気工業株式会社 加納義久博士、日本油脂株式会社 押部義宏博士、同 中村哲也研究員、株式会社インターセプト 岡本浩司博士、さらに岐阜大学工学部応用精密化学科 糸村研究室の卒業生である中根直見氏、前側武博氏、岡田尊康氏、浅野公大氏、栗山直人氏、柴宮奈緒氏、齋藤智子氏に対し、深く感謝申し上げます。試料の合成や測定あるいは試料の供与に対し、多大なるご助言やご協力並びにご尽力いただきました愛知県三河繊維技術センター（現、愛知県製品技術研究所）西村美郎主任研究員をはじめとする研究所員の皆様、岐阜県製品研究所、新中村化学工業株式会社、信越化学株式会社、大日本インキ化学株式会社、積水化学工業株式会社、株式会社タイルメント、マルバン株式会社の関係スタッフの方々に深く感謝致します。また、筆者の日々の業務や研究に対して、多くの面でご理解いただき、惜しみなくご協力を賜りました旧繊維工学科教官の皆様と現応用化学科、機能材

料工学科教官の皆様にご心より感謝致します。

技術室としての業務にあまり協力的だったとは言えない筆者に対しても、常に温かい目でご指導、ご助言を与えて下さいました前岐阜大学工学部技術部長 安田孝志 現学部長、岐阜大学工学部 ものづくり技術教育支援センター長 丸井悦男教授、環境・分析技術支援室長 水上精栄氏、また様々なご協力をいただきましたセンターの重松宏明技術官(現、石川工業高等専門学校環境都市工学科 講師)、秋田正之技術官、さらに在籍技術官諸氏に深く感謝致します。

実験や解析を行うにあたって、常に協力的に手助けをしていただきました現 糸村研究室のメンバーである田村直久君、Juntira Komatatitaya さん、小池効矢君、千年俊之君、山田欣範君、趙海洋君、小池徹君、駒井健司君、坂一宏君、青木友厚君、酒井俊輔君、高嶋魁一君、竹内広治君、成瀬雅俊君、鈴木剛司君、さらに卒業されました多くの糸村研諸氏に対しまして深く感謝致します。

以上の皆様、また今までに筆者と関わって下さいました方々に対しまして、重ねて深く御礼申し上げます。

平成 15 年 12 月 高橋 紳矢