

機能性含フッ素高分子超薄膜の研究

田 村 正 則

1

## 機能性含フッ素高分子超薄膜の研究

田村 正則

## 目次

|    |       |   |
|----|-------|---|
| 序論 | ----- | 4 |
|----|-------|---|

## 本論

### 第1章 アミン系含フッ素高分子の超薄膜

|     |  |       |    |
|-----|--|-------|----|
| 第1節 | ベルフルオロアルキル基を共有結合で修飾した高分子のLB手法による薄膜化とその超薄膜の性質 | ----- | 16 |
| 第2節 | 膜厚の非常に薄い膜の作製                                 | ----- | 25 |
| 第3節 | 膜厚の厚い膜の作製                                    | ----- | 32 |
| 第4節 | 芳香族環構造を導入した含フッ素高分子のLB膜                       | ----- | 37 |
| 第5節 | 低表面エネルギー性に優れた膜の作製                            | ----- | 47 |
| 第6節 | 親水性高分子鎖部分の長さの影響                              | ----- | 55 |
| 第7節 | 長鎖のベルフルオロアルキル基とトリフルオロメチル基を修飾した高分子のLB膜        | ----- | 59 |

### 第2章 カルボン酸系含フッ素高分子の超薄膜

|     |                                 |       |    |
|-----|---------------------------------|-------|----|
| 第1節 | ポリアクリル酸にベルフルオロアルキル基を修飾した高分子のLB膜 | ----- | 66 |
| 第2節 | 親水基と高分子主鎖間の側鎖の長い高分子のLB膜         | ----- | 73 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 第 3 章 | 共有結合とイオン結合でペルフルオロアルキル<br>基を修飾した高分子のLB膜 | 81  |
| 第 4 章 | 橋かけによる含フッ素高分子LB膜の不溶化                   |     |
| 第 1 節 | アミド結合でペルフルオロアルキル基を修<br>飾した高分子超薄膜の不溶化   | 88  |
| 第 2 節 | 尿素結合でペルフルオロアルキル基を修飾<br>した高分子超薄膜の不溶化    | 96  |
| 第 5 章 | 機能性基を導入した含フッ素高分子超薄膜                    |     |
| 第 1 節 | シクロデキストリンを導入した含フッ素高<br>分子LB膜           | 100 |
| 第 2 節 | 光機能性含フッ素高分子LB膜の作製                      | 107 |
| 実験の部  |  | 114 |
| 総括    |  | 155 |
| 引用文献  |  | 158 |
| 報文目録  |  | 166 |
| 謝辞    |  | 169 |



## 序論

材料の開発研究は、現在の高度な科学技術の発展に対して重要な役割を担っており、その成果は現代社会に大きな影響を及ぼしている。例えば、プラスチックの出現がそれまでの木材、石材、金属といった材料を一新したように、優れた材料の開発は現在の社会や産業に大きく貢献し、現在でもさらに種多くの材料の開発が盛んに行われている。

材料は、構造材料と機能材料の2つに大きく分けることができる。構造材料は物体の形をつくるために用いられる材料であり、従来、材料の開発としてはこの構造材料の開発が主に進められてきた。すなわち、材料の強さ、伸び、曲げ、耐久性などという機械的特性を中心としてその材料の性能が評価され、その応用の開発がなされてきた。これに対して機能材料とは光応答機能、触媒機能、分子識別機能等の能動的な機能をもつ材料であり、近年ではこのような機能材料の研究開発が活発に行われている<sup>1)</sup>。

機能材料、特に有機機能材料を開発する上では、その材料に目的とする機能をもたせるために、構成材料としての有機化合物の分子設計が必要となる。また、材料中における化合物の分子配列が材料の機能に大きく影響する。分子の配列を制御することができれば、この化合物の機能がより効率よく引き出されるばかりでなく、個々の分子のもつ特性が材料の機能と直接的に結びつくため、ランダムな分子配列の場合には得ることができなかったような新しい機能の出現が期待できる<sup>2)</sup>。このため、分子配列状態の制御された機能材料の開発が望まれている。

分子配列を制御する方法の一つとしてラングミュア・ブロッジェット (LB) 法がある。LB 法は分子の配列が制御された超薄膜を作製する手法であり、それは次のようにして行われる。分子内に親水基と疎水基をもつ両親媒性物質を揮発性で水に不溶な溶媒に溶解し、これを水面上に展開する。溶媒が揮発した後に水面上の物質をバリアーで集めると、疎水基を空気側、親水基を水側に向けて配列した単分子膜が得られる。ここで、基板を上下させて単分子膜を累積すると、一層または多層の累積膜を得ることができる。LB 膜には、均一な超薄膜である、分子の配列が制御できる、累積回数によって膜厚が制御できる、という特徴があるため、この手法を用いる機能性超薄膜の研究が盛んに行われている<sup>1)</sup>。

しかし、薄膜材料という観点からみた場合、LB 膜には高真空中での揮発、熱安定性の不足、機械的強度の不足等の問題点がある。また、機能性分子を配列させる場合、配列の整った膜は得られるが、配列を変化させてその機能を変えることはできない。LB 手法を用いて機能性薄膜材料を作製するには、これらの問題点の解決が必要である。

この LB 膜のもつ薄膜材料としての熱的、機械的強度の不足を解決する方法の一つとして、高分子 LB 膜の利用が注目されている。

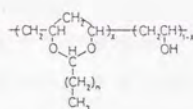
高分子 LB 膜は、大きく次の二つに分類できる。一つは重合性を有する両親媒性化合物を水面上に展開し、得られた単分子膜を重合して基板に累積する、あるいは基板に累積した後重合して高分子量化する方法である。すなわち、LB 手法で薄膜化したのち高分子量化する方法である。もう一つは、両親媒性の高分子を LB 手法で薄膜化する方法である。

単分子膜を重合して高分子LB膜を得る場合には、重合性の両親媒性化合物として、主に不飽和結合を有するものが用いられている。アクリル酸エステル<sup>4, 5)</sup>、メタクリル酸エステル<sup>4, 6)</sup>、フマル酸エステル及びマレイン酸エステル<sup>7-9)</sup>、アクリルアミド<sup>10-13)</sup>等の二重結合をもつ長鎖の誘導体、あるいは長鎖のジアセチレン誘導体<sup>14-17)</sup>などの両親媒性化合物の単分子膜を作製し、これを紫外線の照射などにより重合して高分子膜を得ている。この方法では、LB膜上の、分子運動の規制された状態での重合反応を用いているため、膜中に未反応のモノマーが残ったり、あるいは重合時の体積収縮により欠陥が生じるといった問題点がある<sup>18)</sup>。

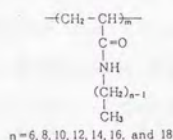
一方、あらかじめ高分子を合成し、これをLB手法で薄膜化する方法を用いれば、このような問題は生じない。LB手法を用いて水面上に高分子の薄膜を作製する研究はかなり以前から行われており、ポリメチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリエチレンテレフタレート、セルロース誘導体、エポキシ樹脂など、種々の高分子について、水面上での分子の配向状態等が検討されている<sup>19-22)</sup>。しかし、これらの研究は主に界面化学的な興味から行われたものであり、必ずしも水面上で安定な高分子薄膜が得られているわけではない。

これに対して近年では、高分子の分子設計がなされるようになり、機能性薄膜としての高分子LB膜の研究が行われるようになってきている。緒方らは、長鎖のアルキル基を導入したアセタール化ポリビニルアルコール（図0-1(a)）のLB膜を作製し、このLB膜において、主鎖、側鎖の配向の考察、あるいは、電子線照射によるサブミクロンオーダーのパターン形成などを検討した<sup>23, 24)</sup>。

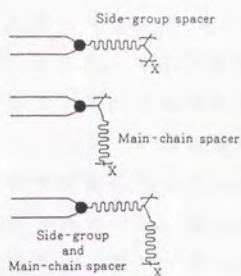




( a )



( b )



( c )

図 0 - 1 L B 膜に用いられた両親媒性高分子

宮下らは、ポリ ( N - アルキルアクリルアミド ) ( 図 0 - 1 ( b ) ) の L B 膜を作製し、その分子配列、ガス透過性等を検討した<sup>26, 26)</sup>。また、ビニルカルバゾール等の機能性基をもつコモノマーと N - アルキルアクリルアミドとのコポリマーを用いて L B 膜を作製し、その分子配列の考察、及びその膜の機能性について検討している<sup>27-30)</sup>。

これらの高分子は主鎖に直接長鎖のアルキル側鎖が結合したものであるが、これに対して、Ringsdorfらは、アルキル側鎖と高分子主鎖の運動性を独立させて両者の特性を損なうことなく安定な単分子膜を形成するため、主鎖あるいは側鎖に適当な親水性スパーサーを導入した高分子を分子設計し ( 図 0 - 1 ( c ) )、このような高分



子のLB膜について検討を行っている<sup>31-33)</sup>。

この他にも、無水マレイン酸共重合体の誘導体<sup>34, 37)</sup>、ポリアクリル酸エステルあるいはポリメタクリル酸エステル<sup>38)</sup>等、数多くの研究が行われている。このように、LB膜に用いられる高分子の構造としては、長鎖アルキル基を側鎖にもち、高分子主鎖あるいは主鎖に近い部位に親水基をもつものが多く、アルキル側鎖部分をLB手法で配向させることにより、分子配列の制御を行っている。

さて、機能性材料の素材となる有機化合物として、特に注目を集めているものの一つに含フッ素化合物がある。含フッ素化合物はフッ素原子の特異な性質に由来する種々の特有な機能をもっている<sup>39, 40)</sup>。フッ素原子は、あらゆる元素の中で電気陰性度が最も大きく、ファンデルワールス半径が水素原子の約1.1倍と他のハロゲンより小さい。このため、フッ素原子については、他のハロゲン原子と異なり、炭化水素の水素原子をフッ素原子ですべて置換した形のペルフルオロ化合物ができる。このペルフルオロ化合物は、炭化水素系の化合物とは全く異なる性質をもっている。炭素-フッ素間の結合エネルギーは大きく、結合距離は短いことから、フッ素を多く含む有機フッ素化合物、特にペルフルオロ化合物は熱的、化学的に安定であり、それゆえ、このようなペルフルオロ化合物は優れた耐熱性、耐酸化性、耐薬品性、耐候性を示す。さらに、フッ素原子及び炭素-フッ素結合の分極率は小さいため、フッ素を多く含む有機フッ素化合物の分子間相互作用は弱い。このことから、ペルフルオロ化合物には優れた低屈折率性、撥水撥油性、防塵性、低摩擦性、非粘着性、選択的透過性といった性質が生じてくる。

このように、含フッ素化合物、特に、長鎖のペルフルオロアルキ

ル(Rf)基をもつ化合物は優れた機能性を示すため、高機能性材料として、種々の分野で応用されている<sup>(1),(2)</sup>。従って、Rf基を薄膜に導入すれば、その表面特性のため、表面改質剤、分離膜といった優れた機能性薄膜材料となると期待される。

しかし、Rf基の特異的な機能をより有効に発現させるためには、先にも述べたように、その分子配列を制御することが必要である。特に、Rf基のもつ表面特性はそのRf基の表面での配列状態により大きく変化する。例えば、Rf基をその末端のCF<sub>3</sub>基が表面に密に並ぶように配列すれば、最も低い表面エネルギーが得られる<sup>(3)</sup>が、Rf基が表面に横に寝るように、すなわち-CF<sub>2</sub>-鎖が表面に並ぶように配列すれば、表面エネルギーはこれより大きくなる<sup>(1)</sup>。従って、Rf基の配列状態を制御することは、その膜の機能を制御する上で重要な課題となる。また、分離膜としての応用を考えた場合でも、高い分離能を得るために膜の表面状態を制御することが必要となってくる。

Rf基は強い撥水性を示すため、この分子配列を制御するためにLB手法を用いることができると考えられる。すなわち、Rf基を疎水基としてもつ両親媒性化合物を用いてLB膜を作製すれば、Rf基の撥水性のため、Rf基は水面上で空気側に強く配向すると考えられる。これを基板上に累積すれば、Rf基が膜表面に配列した超薄膜が得られる。従って、LB法を用いれば、優れた表面特性を示すRf基を膜表面に配列した超薄膜を得ることができ、Rf基の特性を効果的に発現させることができると期待される。

また先にも述べたように、薄膜材料として考えた場合、LB膜の膜素材として高分子が適していると考えられる。従って、Rf基を

もつ高分子を用いれば、R<sub>f</sub>基は強い撥水性を示すため、高分子をも強く配向することができ、分子配列の制御された、しかも熱的、機械的強度の高いLB膜が作製できると期待される。

このような含フッ素高分子LB膜については、いくつかの報告がなされている。ひとつは、重合性の含フッ素両親媒性化合物を水面上に展開し、得られた単分子膜を水面上で光重合して高分子LB膜を得るものである<sup>(4)</sup>。重合性の化合物としては、図0-2のような二重結合をもつ含フッ素化合物が用いられている。このLB膜の表面圧と表面積の関係(F-A曲線)から、重合で高分子量化することにより、高い表面圧まで膜が崩壊せず、安定な超薄膜が得られることが示されている。ただし先に述べたように、単分子膜の重合では重合時の体積収縮により欠陥を生じる等の問題点が指摘されている<sup>(5)</sup>。

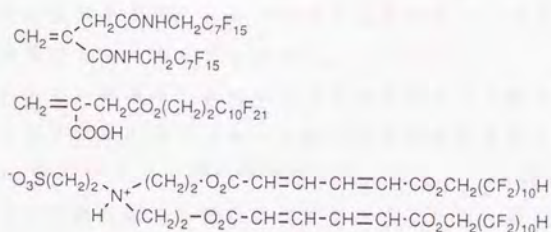


図 0 - 2

一方、水相に荷電を持つ高分子を溶解し、その水面上に反対の荷電を持つ含フッ素両親媒性化合物を展開することにより、水面上でイオン結合で支持された高分子の単分子膜を作製するという報告もなされている。含フッ素化合物として図0-3のようなアンモニウ



ム塩を用い、ポリスチレンスルホン酸塩水溶液上に展開して、ポリイオンコンプレックス型LB膜が作製されており<sup>(45)</sup>、この膜は酸素透過性についても検討されている<sup>(46)</sup>。また、陰イオンを持つ含フッ素化合物と陽イオン性高分子から作製したポリイオンコンプレックス型LB膜の報告もある<sup>(47)</sup>。この方法は、重合の過程がなくLB膜

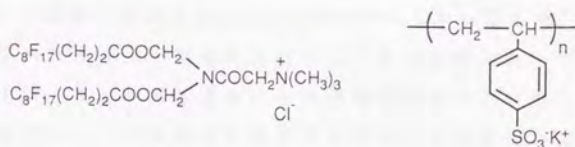


図 0 - 3

の作製は容易であるが、イオン結合で支持されているため、耐薬品性等に問題があると考えられる<sup>(48)</sup>。

これに対し、筆者は、新たな含フッ素高分子LB膜として、機能性のRf基を側鎖に有する含フッ素両親媒性高分子のLB膜を開発した<sup>(49)</sup>。本研究では、機能性薄膜材料の開発という観点から含フッ素高分子LB膜に関する基礎的な知見を得るため、高分子の分子構造とそのLB膜の分子配列及び特性との関係を検討し、さらに、LB膜の耐溶媒性の改善及び新たな機能の導入を検討した。

第1章から第3章においては高分子の分子構造とそのLB膜の分子配列及び特性との関係について述べる。

第1章ではアミノ基を親水基として有する含フッ素高分子の超薄膜について述べる。LB手法で高分子の超薄膜を作成するためには、



この高分子に親水基と疎水基が備わっていなければならない。筆者は、アミノ基を親水基としてもつ高分子、ポリアリルアミンに疎水基としてRf基をアミド結合で修飾して両親媒性の高分子を合成し、これがLB手法で薄膜化できることを見いだした。更に、この超薄膜が優れた低表面エネルギー性をもち、また高分子中のアミノ基に対するRf基の修飾率を変えることにより、膜の分子配列、表面エネルギー、膜厚を制御できることも明らかにした(第1章、第1節)。

先にも述べたように、従来の高分子LB膜の研究において疎水基として長鎖のアルキル基を側鎖にもつ両親媒性高分子が用いられ、その分子配列について検討がなされてきたが、この配列を変えて膜の特性を変化させるような検討はされていない。本研究のように膜中の分子配列を変化させることは、種々の目的に適した特性、機能を得るという点で、機能性材料を開発する上で重要である。そこでさらに、高分子の分子構造を変えて検討を行った。親水性高分子としてポリビニルアミンを用いて、これにRf基を修飾した高分子をLB手法で薄膜化すると、膜厚が約6~8 Åと非常に薄い膜が得られた(第1章、第2節)。これに対し、ポリアリルアミンに尿素結合でRf基を修飾した高分子は、Rf基の修飾率が高い場合でもLB手法で薄膜化でき、一層当たりの膜厚が約100 Åと非常に厚い膜を与えることを明らかにした(第1章、第3節)。

このように、親水性高分子部分及びRf基との結合部分を変えて膜厚の非常に異なる膜が作製できたが、このことから、高分子の化学構造が薄膜の性質に大きく影響すると考えられる。そこで次に、高分子に芳香環を導入してそのLB膜の性質について検討した。その結果、芳香環の位置異性が膜の分子配列に影響し、その表面状態

や膜厚を制御できることがわかった（第1章、第4節）。また、回転の自由性をもつエーテル結合でRf基を修飾した高分子を用いると、 $10 \text{ dyn cm}^{-1}$ という非常に低い表面エネルギーをもつ膜が得られた。さらに、この膜と、炭素-炭素結合でRf基を結合した高分子のLB膜とを比較することにより、エーテル結合が表面エネルギーに及ぼす効果を明らかにした（第1章、第5節）。これまで親水基として高分子を用いてきたが、ここで、この親水基部分の鎖長を検討し、鎖長の長いほうが安定した薄膜を与えることも明らかにした（第1章、第6節）。さらに、鎖長の長いRf基と鎖長の短いトリフルオロメチル基を修飾した高分子を作製して、トリフルオロメチル基が高分子薄膜に及ぼす影響を検討し、トリフルオロメチル基の修飾率により薄膜の分子配列、表面エネルギーが変化することを見いだした。

以上のように、第1章ではアミノ基を親水基としてもつ高分子の超薄膜について検討したが、第2章では、カルボキシル基を親水基としてもつ含フッ素高分子超薄膜の作製を行った。すなわち、ポリアクリル酸にアミド結合でRf基を修飾した高分子を合成し、これがLB手法で薄膜化できることを見いだした。さらに、この高分子の溶液を金属塩の水溶液に展開することにより、カルボン酸塩として金属イオンを含む含フッ素高分子LB膜を初めて作製した（第2章、第1節）。また、カルボキシル基と高分子主鎖間の側鎖の長い含フッ素高分子を合成し、これをLB手法で薄膜化したところ、カルボキシル基を持つ側鎖が立ち並ぶような配列をとり、Rf基当たりの面積が非常に大きい膜を得ることができた（第2章、第2節）。

さて、これまで親水性高分子にRf基を共有結合で修飾した高分

子のLB膜について検討してきたが、この場合には、Rf基の修飾率が高くなると、Rf基の撥水撥油性のために高分子が有機溶媒に不溶となり、薄膜化できなくなるという問題点がある。これに対し、共有結合とイオン結合の両方を用いてRf基を修飾することにより、共有結合のみの場合よりもRf基の修飾率の高い高分子超薄膜が作製できることを見いだした。さらに、この薄膜は、イオン結合のみでRf基を修飾したポリイオンコンプレックス型の含フッ素高分子LB膜と比較して高い撥水性を示すこと、イオン結合で修飾したRf基の修飾率が高くなるほど高分子主鎖が延びるような配列をとることを明らかにした(第3章)。

LB手法は、両親媒性物質の溶液を水面上に展開して薄膜を作製するという手法であるため、得られた薄膜は展開溶媒に可溶であり、耐溶媒性に欠ける。この点を解決するため、高分子の橋かけにより膜の不溶化を行った。すなわち、ポリアリルアミンが熱により橋かけすることを利用して、ポリアリルアミンにアミド結合でRf基を修飾した高分子のLB膜を加熱処理することでLB膜中での高分子の橋かけを行い、この膜を不溶化することに成功した(第4章、第1節)。また、ポリアリルアミンに尿素結合でRf基を修飾した高分子では、アミド結合でRf基を修飾した高分子と比べて、Rf基の修飾率がより高い場合でも熱による橋かけが進行し、このLB膜を熱処理して耐溶媒性の優れた含フッ素高分子超薄膜を得ることができた(第4章、第2節)。

以上のようにRf基を機能性基として有する高分子超薄膜について検討してきたが、次に、さらに新たな機能をもつ含フッ素高分子超薄膜を作製した。すなわち、カルボキシル基をもつ $\beta$ -シクロデ



キストリンの誘導体を合成し、この水溶液上にアミノ基を親水基として持つ含フッ素高分子の溶液を展開することによって、種々の分子をホスト-ゲスト錯体として包接する機能を持つシクロデキストリンを導入した含フッ素高分子LB膜を作製することに成功した（第5章、第1節）。この薄膜にシクロデキストリンの包接化合物として機能性分子を導入すれば、その機能を有した含フッ素高分子超薄膜が得られると期待される。そこで筆者は、光機能性分子であるアゾベンゼンをシクロデキストリンの包接化合物として導入し、光機能性含フッ素高分子超薄膜の作製に成功した（第5章、第2節）。

以下、5章13節にわたって、詳細に述べる。



## 本論

### 第1章 アミン系含フッ素高分子の超薄膜

#### 第1節 ベルフルオロアルキル基を共有結合で修飾した高分子のLB手法による薄膜化とその超薄膜の性質

長鎖のベルフルオロアルキル(Rf)基は、これを材料表面に並べることにより、撥水撥油性、低摩擦性、防塵性、耐食性、耐候性、低屈折率性、耐薬品性、アルコール親和性、酸素親和性等の優れた特性を示すため、これを膜素材に応用すれば、表面コーティング膜、分離膜等の機能性薄膜が得られると期待される。

一方、近年、有機超薄膜を作製する手法のひとつとしてLB手法が注目されている。LB手法は分子配列が制御された超薄膜を得る方法として有用なものであり、これは次のような特徴をもつ。

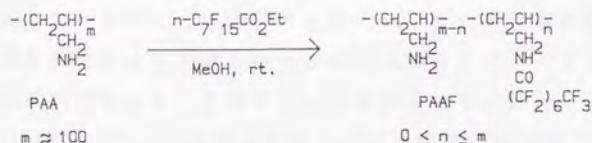
- ・分子オーダーの均一な超薄膜が得られる。
- ・親水基と疎水基の配向性の違いにより薄膜中の分子配列が制御できる。
- ・累積回数を変えることにより膜厚を制御できる。

このような特徴から、このLB手法を利用することにより、従来の製膜法では得られなかった新しい機能をもつ超薄膜の作製が行われている。しかし一方で、LB膜には高真空中での揮発、熱安定性の不足、機械的強度の不足等の問題点もある。これらの問題点を解決し、より実用的な膜材料を作製するという点で、高分子を用いたLB膜が注目されている。

筆者は、以上のような観点から、この R f 基を機能性基としてもつ高分子を L B 手法によって薄膜化することにより、R f 基の分子配列が制御された、従来にない機能性超薄膜が得られると考え、この新規な機能性超薄膜の開発に着手した。

高分子を L B 手法で薄膜化するためには、この高分子は親水基と疎水基を有した両親媒性の高分子でなければならない。そこで、親水性高分子に強い疎水性を示す R f 基を修飾して両親媒性の高分子を合成することを検討した。

親水性高分子としてポリアリルアミン (PAA) を用い、これと、R f 基を有するペルフルオロオクタン酸エチルとの反応を行った結果、メタノール中、式 1-1-1 のように室温で反応が進行することがわかった。



式 1-1-1

この反応では加えたペルフルオロオクタン酸エチルの全量が PAA のアミノ基と反応し、アミド結合を生成する<sup>8,9)</sup>。また、用いるペルフルオロオクタン酸エチルの PAA 中のアミノ基に対するモル比 (M%) を変化させることにより、式中の n の値を  $0 < n \leq m$  の範囲で変えられることがわかった。

得られた含フッ素高分子化合物を PAAFM (M は上述のペルフルオロオクタン酸エチルの PAA 中のアミノ基に対するモル%) と

すると、Rf基の導入率の低いPAAF5、及びPAAF20の合成反応は均一に進行するが、PAAF40からPAAF100の場合では、反応中に高分子生成物の析出が認められた。このことは、Rf基の導入量の多いものはその撥水撥油性のため反応溶媒であるメタノールに溶けないことを示している。また、PAAF5、及びPAAF20の場合に均一な反応溶液が得られたことは、ペルフルオロオクタン酸エチルとPAAとの反応が用いたPAAの一部に偏らず、分散して進行したことを示している。

可溶性のPAAF5とPAAF20について、LB手法による薄膜化を検討した。まず、これらの水面上での表面圧-占有面積曲線(F-A曲線)を測定した。F-A曲線は、水面上の単分子膜が外に及ぼす力と両親媒性分子1個当たりの占める面積の関係を示したものである。これより、どの程度まで圧力が上昇すると膜が崩壊するか、すなわち水面上における膜の安定性を知ることができる。また、1分子当たりの占める面積から、水面上の分子の配向がわかる<sup>51)</sup>。このように、F-A曲線は水面上の膜の状態、特に分子配列状態を考察するのに有効な手段となる。膜中における分子の配向に関しては、水面上の単分子膜のラマンスペクトル<sup>52)</sup>、あるいは基板上に累積した膜の赤外スペクトル<sup>53-55)</sup>といった分光学的な測定からも検討がなされており、F-A曲線からの考察とはほぼ一致した結果が得られている。

図1-1-1にPAAFのF-A曲線を示す。PAAF20ではF-A曲線が60 mN m<sup>-1</sup>以上まで鋭く立ち上がり、水面上に安定な膜を生成することがわかった。PAAF5ではこの立ち上がりは緩やかであるが、60 mN m<sup>-1</sup>付近まで立ち上がっており、この場合に



も安定な膜を与えることが明かとなった。このF-A曲線の違いは、後に述べるように展開膜中のRf基がPAAF20では表面に立ち並び、PAAF5では寝ていることから、PAAF20ではRf基が凝縮状態となり、PAAF5ではPAA部分が凝縮状態になるためと考えられる。

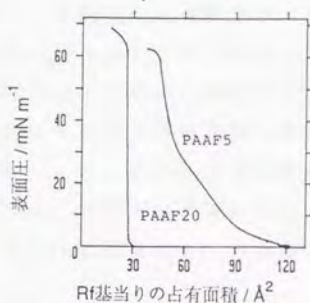


図 1-1-1 F-A 曲線

F-A 曲線から求めたRf基当たりの極限面積は、PAAF20が $28 \text{ Å}^2$ 、PAAF5が $69 \text{ Å}^2$ となり、PAAF20がPAAF5より小さい値となることがわかった。すなわち、PAAF20では膜上にRf基が密に存在し、PAAF5では疎である。また、PAAF20の極限面積 $28 \text{ Å}^2$ は、Rf基の断面積<sup>4,5)</sup>と一致することから、PAAF20ではRf基が膜上に立ち並び、これに対し、広い極限面積を有するPAAF5では膜表面にRf基が寝ていると考えられる。

一方、高分子主鎖のアリルアミン(AA)単位当たりの占める面積を考えれば、AA当たりの極限面積はPAAF20では $5.6 \text{ Å}^2$ 、PAAF5では $3.5 \text{ Å}^2$ となる。これらの値はアルキル鎖の断面積 $20 \text{ Å}^2$ <sup>6,7)</sup>より小さいことから、高分子主鎖部分が折り重なっていることがわかる。すなわち、水面上の膜において、疎水性のRf基は立ち並ぶか、あるいは横に寝るかたちで空気側に配列し、一方、PAA部分は親水性のため水中に入り込み、高分子主鎖が折り重なるものと考えられる<sup>8,9)</sup>。



この R f 基の修飾率による配列の変化は親水基と疎水基のバランスの変化によって生じたと考えられる。P A A F 2 0 では疎水基である R f 基一つ当たりに対する親水性の高分子鎖が比較的短いため、水面上に展開して表面圧をかけたときに R f 基が凝縮状態となって立ち並ぶような配列となる。これに対し、P A A F 5 の場合には R f 基当たりの親水性高分子鎖が長いため、水面上で表面圧がかかると高分子鎖のほうが凝縮状態となって広い面積を占め、R f 基がその上に横たわるものと考えられる。

序論でも述べたように、従来の炭化水素系の高分子 L B 膜では疎水性の側鎖の配列を変化させるという検討は行われておらず、特に、P A A F 5 のように側鎖が横に寝るという配列は知られていない。例えば、ポリ(N-アクリルアミド)<sup>25)</sup>、ポリメタクリレート、ポリアクリレート<sup>26)</sup>のような主鎖のビニルモノマー単位全てに側鎖が結合している高分子、あるいは、親水性の高分子鎖に疎水性部分をもつ側鎖が部分的に修飾した構造の高分子<sup>22, 23)</sup>(序論、図 0-1(c) 参照)において、その L B 膜では側鎖が膜面に垂直に配列していることが示されている<sup>27)</sup>。これらの炭化水素系の高分子 L B 膜では、疎水基に対して親水性の鎖が比較的短いため側鎖が立ち並ぶ配列をとっていると考えられる。R f 基はアルキル基と比べて疎水性が強いいため、親水性の鎖が長くても高分子が水中に溶け込むことなく水面上で安定な膜を形成し、R f 基が横に寝るという配列をとる得たものと思われる。

以上の検討では、比較的分子量の小さい( $M_w = 8500 \sim 11000$ ) P A A から合成した高分子を用いてきた。ここで、分子量の大きい高分子を検討するために平均分子量が  $50000 \sim 650$

00のPAAをもちいてPAAFの合成を行った。しかし、この場合は分子量が大きいため高分子が不溶性となり、LB手法による薄膜化ができなかった。炭化水素系の高分子であるアセタール化ポリビニルアルコール<sup>24)</sup>あるいはN-ドデシルアクリルアミドとスチレンとの共重合体<sup>25)</sup>のLB膜では、分子配列が高分子の分子量に依存しないことが報告されている。これと同様に、PAAFの場合もLB膜中の分子配列は高分子の分子量には依存しないものと考えられる。

次に、表面圧 $20\text{ mN m}^{-1}$ でPAAF5及びPAAF20の水面上の展開膜のガラス基板上への累積を試みた。いずれの場合も累積が可能で、Y型の累積膜が得られた。しかし、水温が $295\text{ K}$ と高い場合、Z型の累積膜が得られることもあった。おそらくこの場合は、表面のRf基の特性である滑り易さのため、ガラス基板上に累積する条件が影響して基板の下降の時には膜が累積せず、Z型の累積膜が得られたと思われる。

これらの累積膜の膜厚を、7層累積した膜を用いて触針法で測定した。その結果、PAAF20では一層当たり $27.1\text{ \AA}$ 、PAAF5では $21.5\text{ \AA}$ の値を得た。このことは、Rf基が表面に立ち並んでいるPAAF20では膜厚が厚く、Rf基が表面に寝ているPAAF5では膜厚が薄いことを示している。また、用いたRf基の長さよりも膜厚の差が少ないことから、膜中のPAA部分の厚さはPAAF5のほうがPAAF20より厚いことがわかる。

さらに、累積膜の表面状態を調べるため膜の臨界表面張力( $\gamma_c$ )をZismanプロットより測定した。その結果、PAAF20の1、3、5、7層累積膜の $\gamma_c$ 値はそれぞれ $16.4$ 、 $16.5$ 、

16.6、16.2、PAAF5の1及び7層累積膜の $\gamma$ 。値はそれぞれ18.5、18.6  $\text{dyn cm}^{-1}$ であり、 $\gamma$ 。値は累積数によらなかった。すなわち、ガラス基板上の累積数を増やしても、ほぼ同じ表面状態をもった累積膜が得られることがわかった。

ポリテトラフルオロエチレンの表面はジフルオロメチレン鎖( $-\text{CF}_2-$ )で覆われているが、この $\gamma$ 。値は18.5  $\text{dyn cm}^{-1}$ であることが知られている<sup>(\*)</sup>。PAAF5の $\gamma$ 。値が18.5とポリテトラフルオロエチレンと同じ値を示したことは、PAAF5の累積膜の表面がジフルオロメチレン鎖で覆われていることを意味しており、Rf基が膜表面に寝ていることを示している。

一方、ベルフルオロオクタン酸を基板上に垂直に並べた膜の表面はトリフルオロメチル基で覆われているが、この膜表面の $\gamma$ 。値は13.0  $\text{dyn cm}^{-1}$ であることが知られており<sup>(\*)</sup>、これはポリテトラフルオロエチレンより小さい値である。PAAF20の $\gamma$ 。値が約16.5とポリテトラフルオロエチレンの18.5より低い値を示したことから、PAAF20の累積膜の表面にRf基が配列し、少なくともその一部にRf基末端のトリフルオロメチル基が出ていることがわかる。Rf基当たりの極限面積から考えればRf基が膜表面に立ち並んでいると考えられるが、このPAAF20の $\gamma$ 。値はさきに示したベルフルオロオクタン酸の $\gamma$ 。値、13.0  $\text{dyn cm}^{-1}$ より大きい。ベルフルオロアルキルカルボン酸の単分子膜においては、膜表面のRf基の鎖が長くなると膜表面の $\gamma$ 。値が低い値を示すことから、膜表面が基板の影響を受けることが知られている<sup>(\*)</sup>。従って、PAAF20の場合も下層が膜表面に影響を及ぼしており、Rf基が立ち並んで膜表面がトリフルオロメチル基で覆われている



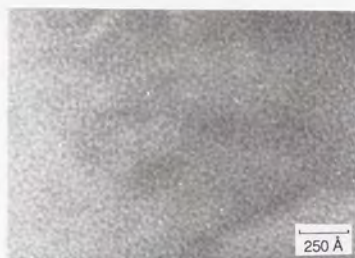


図 1 - 1 - 2 P A A F 膜の電子顕微鏡写真

ものの、R f 基の下側にある親水性の強い P A A 部分が膜表面に影響しているため、 $\gamma$  値が  $13.0 \text{ dyn cm}^{-1}$  より大きくなったと考えられる。

さて、ポリスチレンなどの疎水性の高分子の希薄溶液を水面上に展開すると、高分子鎖が広がらず、粒子状となることが知られているが<sup>(2, 3)</sup>、P A A F の場合は親水性の高分子主鎖に疎水性の R f 基が側鎖として付いているため、高分子主鎖が水側に、R f 基が空気側に配列するという構造をとっており、粒子状とはなっていないと考えられる。これを確認するため、P A A F 20 の 1 層累積膜の電子顕微鏡写真を撮影した。これを図 1 - 1 - 2 に示す。その結果、30 Å 程度の幅の微細な縞模様はみられるが、粒子状の構造をとっていないことが明かとなった。この微細な縞模様に関しては詳しいことはわかっていない。一つの可能性として、縞状に膜厚が変化していることが考えられる。P A A F 20 の累積膜では P A A 部分の上に R f 基が立ち並んでいると考えられるが、P A A 部分は高分子主鎖が折れ重なっている構造をとるために必ずしもいたるところで

厚さが一定になるとは限らない。この部分の厚さに波があれば、それが膜全体の厚さに影響を及ぼし、縞状に膜厚が変化することも考えられる。しかし、実際の触針法による膜厚測定ではこの縞の幅よりも大きい125 Åの先端半径の触針を用い、しかも多層累積した膜の膜厚を測定しているため、この微細な構造が膜厚の変化であるかどうか明らかにすることはできなかった。

以上のように、本節では、PAAにRf基をアミド結合で修飾した高分子PAAFを合成し、これを用いてLB手法により高分子超薄膜を作製できた。さらに、PAAF中のRf基の修飾率を変えることにより、膜表面のRf基の密度、膜厚、臨界表面張力、分子配列を制御できることを明らかにすることができた。

## 第2節 膜厚の非常に薄い膜の作製

第1節では、撥水撥油性などの優れた特性をもつRf基をPAAに修飾し、これをLB手法で薄膜化して含フッ素高分子超薄膜を得ることができた。さらに、高分子へのRf基の修飾率を変えることにより、膜の表面エネルギー、膜厚等を制御できることを明らかにした。

ここで得られた膜は1層当たりの膜厚が20～30 Åという超薄膜であるが、膜厚のさらに薄い、数Åの薄膜ができれば、より高性能化した精密材料の作製が可能となってくる。例えば、非常に薄い絶縁膜ができれば半導体デバイスの高性能化が可能となり<sup>(\*)</sup>、また、フロッピーディスクの表面コーティングを非常に薄くできれば、磁気ヘッドとディスク間の距離が短くなるため、高密度の記録が可能になると期待される。

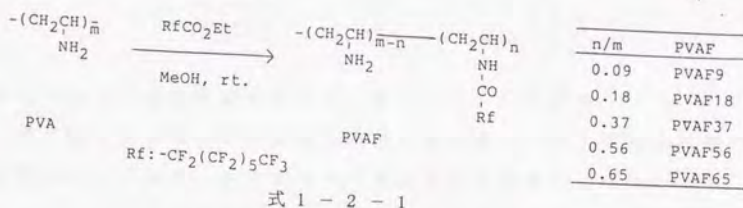
第1節で述べたPAA F20の膜の場合、高分子主鎖のPAA部分の上にRf基が立ち並ぶような配列をとっていると考えられる。分子模型からRf基は長さ約11 Åであり、PAA F20の膜厚が約27 Åであるから、PAA部分の厚さは約16 Åあることになる。従って、この高分子主鎖部分の厚さを薄くすることができれば、Rf基の特性を維持したままより薄い膜が得られると期待される。

以上のような考察から、親水性高分子主鎖部分を変えることにより膜厚を大きく変えることができるのではないかと考え、ポリビニルアミン(PVA)にRf基を修飾した高分子について検討を行った。

市販品のPVAは分子量が大きい(平均分子量: 約700000)



ため、Rf基をアミド結合で修飾すると不溶性の高分子となり、基質を溶媒に溶かして水面上に展開するLB手法の薄膜化はできなかった。このため低分子量のPVA（平均分子量：約7100）を合成して試みたところ、PVA中の56%をRf基で修飾した場合でもその修飾反応はメタノール中で均一に進行し、展開溶媒であるメタノール・ベンゼン混合溶媒にも可溶であった。しかし、それ以上に高い65%の修飾率でのRf基の修飾を行うと、不溶性の高分子が得られ、LB法による製膜はできなかった。また、PVAとペルフルオロオクタン酸エチルとの反応は、ポリアリルアミンの場合と同様に、用いるペルフルオロオクタン酸エチルの量を変化させることにより種々のRf基の修飾率の高分子を作製でき、修飾率9、18、37、56、65%の高分子（それぞれ、PVAF9、PVAF18、PVAF37、PVAF56、PVAF65とする）を作製した（式1-2-1）。



| n/m  | PVAF   |
|------|--------|
| 0.09 | PVAF9  |
| 0.18 | PVAF18 |
| 0.37 | PVAF37 |
| 0.56 | PVAF56 |
| 0.65 | PVAF65 |

PVAFの純水上のF-A曲線を測定した。この結果を図1-2-1に示す。いずれの場合もF-A曲線は表面圧55 mN m<sup>-1</sup>以上まで鋭く立ち上がり、水面上に安定な膜を形成することがわかった。これらのF-A曲線から、PVAF9、18、37、56のそれぞれの高分子のRf基単位、及びPVA中のビニルアミン（VA）単

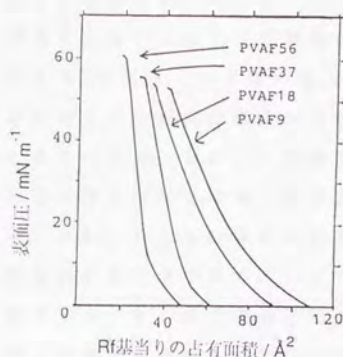


図 1 - 2 - 1 PVAF の F - A 曲線

表 1 - 2 - 1. PVAF の極限面積

| PVAF   | Å <sup>2</sup> /Rf unit | Å <sup>2</sup> /vinylamine unit |
|--------|-------------------------|---------------------------------|
| PVAF9  | 78                      | 7                               |
| PVAF18 | 64                      | 12                              |
| PVAF37 | 49                      | 18                              |
| PVAF56 | 35                      | 20                              |

位についての極限面積を算出し、表 1 - 2 - 1 に示す。

Rf 基の PVA への修飾率が増加するに従い、Rf 基単位の極限面積は小さくなり、膜表面の Rf 基密度が増加することがわかる。しかし、56% の高い修飾率の PVAF56 でも Rf 基単位の極限面積は直鎖の Rf 基の断面積  $28 \text{ Å}^2$  よりも大きい  $38 \text{ Å}^2$  となり、Rf 基は膜表面に寝た状態、または傾いた状態になっていることを示している。つまり、水面上に展開した場合、この表面の膜は Rf 基が集合して表面圧が生じるのではなく、PVA 部分が Rf 基の単位面積よりも広い集合状態をとり表面圧が生ずることがわかる。

V A 単位の極限面積を比較すると、P V A F 9 から P V A F 5 6 と R f 基の修飾率を増加させることにより極限面積は増加の傾向を示す。P V A F 9 では  $7 \text{ \AA}^2$  であり、R f 基の導入率が小さいために疎水基である R f 基の水面上での配向に限度があり、P V A が重なる構造をとっていると考えられる。しかし、膜表面における R f 基の存在率は低くこの部分の厚みがないので、後に述べる膜厚には影響を及ぼしてはいない。また、R f 基の導入率の高い 37 から 56 % の P V A F では極限面積の変化は少なく、いずれも約  $20 \text{ \AA}^2$  の値を示した。P V A は他のポリアミン系の高分子に比べて隣接基間相互作用が非常に大きいことが知られており<sup>\*)</sup>、P V A の分子内で隣接したアミノ基が水素結合で結ばれ、図 1-2-2 に示したような安定な六員環構造をとっていると考えられる。この六員環構造をとると仮定すると、分子模型から計算した六員環構造の占有面積は  $43 \text{ \AA}^2$  であり、V A 単位がふたつ水素結合で結ばれて六員環構造になることから、V A 単位の極限面積はその半分の約  $22 \text{ \AA}^2$  となる。測定した V A 単位の極限面積の値約  $20 \text{ \AA}^2$  はこれに近い値を示している。実際には六員環構造と六員環構造との間に V A 単位がひとつ取り残される場合も考えられるので計算値よりやや小さい  $20 \text{ \AA}^2$  にな

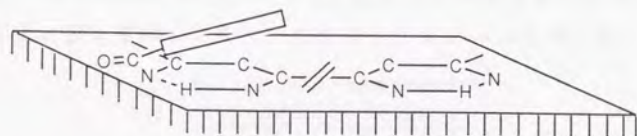


図 1-2-2 分子配列の模式図



ったことも理解できる。V A 単位の極限面積が、R f 基の修飾率の増加により、六員環構造のもつ占有面積に収束することは展開膜が六員環構造を有することを示唆している。

以上より、P V A F の場合においても P V A 部分は水面上で安定な六員環構造をとり、水面上に六員環が寝た状態で存在するために R f 基当たりの極限面積が広くなり、R f 基が寝た状態の超薄膜が得られたといえる。

これらの水面上の P V A F の展開膜をガラス基板上に表面圧  $20 \text{ mN m}^{-1}$  で累積したところ、Z 型の多層累積膜が得られた。

ここで、P V A F の 10 層累積膜を用いて X 線解析図を測定した。その結果、減衰した等間隔の干渉パターンとして膜の表面と基板（スライドガラス）との回折が約 2 と 3 ( $2\theta / \text{deg}$ ) の位置に観察され、B r a g g の式 ( $2d \sin \theta = n\lambda$ ) より膜厚を計算した。触針法による膜厚の測定から B r a g g の式中の  $n$  の値が予測され、膜厚として表 1-2-2 の結果を得た。これらの値は 10 層の P V A F 累積膜の厚さなので、1 層の厚さとしては  $6 \sim 8 \text{ \AA}$  となり、非常に薄い膜が生成したことを示している。これまで、基板に累積した膜を化学的に処理することによって膜厚約  $4 \text{ \AA}$  という膜を作製した例<sup>(\*)</sup>はあるが、今回はじめて、このような後処理をすることなく、基質を水面に展開して直接、膜厚  $6 \sim 8 \text{ \AA}$  という非常に薄い膜を作

表 1-2-2 P V A F 10 層累積膜の膜厚

| P V A F (10 Layers) | 膜厚 / $\text{\AA}$ |
|---------------------|-------------------|
| P V A F 9           | 64                |
| P V A F 18          | 84                |
| P V A F 37          | 80                |
| P V A F 56          | 80                |

製することができた。

触針法による膜厚の測定ではX線回折の結果よりも少し薄い1層当たり5~6 Åの膜厚を得た。つまり、P V A F 9では約55 Å / 10層、P V A F 37では約65 Å / 10層となった。触針法では触針荷重をかけるために、柔らかい高分子では10から20%実際よりも膜厚が小さ目に測定されることが知られており<sup>(8)</sup>、この場合も同じ理由で膜厚が小さ目に測定されたといえる。用いたR f基の長さが約11 Åであることを考えると、厚さが約6~8 Åという超薄膜が作製できたことは驚くべき結果である。R f基の長さより膜厚が薄いことから、R f基は膜の表面に寝た状態をとっていると考えられ、先に示した極限面積の値、すなわちR f基ひとつの占める面積が広いという結果と一致している。また、P V A部分は水面上で安定な六員環構造をとり、水面上に六員環が寝た状態で存在しなければ、このような超薄膜の生成は考えにくい。

次に、P V A F 9~56の1層及び3層累積膜について $\gamma_e$ 値を測定し、結果を表1-2-3に示した。1層累積膜では約17 dyn cm<sup>-1</sup>の値を示し、R f基が横に寝た場合、すなわちポリテトラフルオロエチレンの値18.5 dyn cm<sup>-1</sup>に近い値を示している。また、これはトリフルオロメチル基が膜表面に並んだ場合の値13.0 dyn cm<sup>-1</sup>よりも大きく、トリフルオロメチル基が少し膜表面に出た

表1-2-3 P V A F累積膜の臨界表面張力

| P V A F    | 臨界表面張力 ( $\gamma_e$ ) / dyn cm <sup>-1</sup> |      |
|------------|--|------|
|            | 1層   | 3層   |
| P V A F 9  | 16.9   | 14.9 |
| P V A F 18 | 16.9   | 14.9 |
| P V A F 37 | 16.4   | 14.8 |
| P V A F 56 | 13.9   | 13.1 |

状態に P V A F が配列していることを示している。このことから、膜表面の R f 基が少し表面方向に傾きながら、ほぼ寝た配列をしていると予想される。P V A への R f 基の導入率を増加させると  $\gamma$  値はほとんど変化しないが、56%と高い導入率になったときに急に減少することがわかった。また、3層の累積膜は1層の膜より  $\gamma$  値は低く、薄い1層累積膜の表面が親水処理したガラス基板の影響を受けていること<sup>(\*)</sup>がわかる。

以上のように、本節では、P V A に R f 基をアミド結合で修飾した高分子を合成し、これを用いて L B 手法で高分子超薄膜を作製することにより、一層当たりの膜厚が約 8 Å という非常に薄い含フッ素高分子超薄膜を得ることができた。



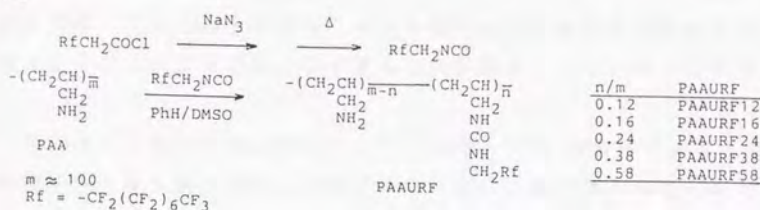
### 第3節 膜厚の厚い膜の作製

第1章第1節及び第2節ではPAA及びPVAにRf基をアミド結合で修飾し、LB手法によって薄膜化した。しかし、ペルフルオロカルボン酸アミドは炭化水素系のカルボン酸アミドより加水分解し易いため<sup>\*)</sup>、より加水分解しにくい尿素結合でRf基を修飾することを考えた。また、高分子鎖の化学的な構造をわずかに変えただけで膜中の分子配列が大きく変化したことから、この場合も分子配列や性質がこれまでと全く異なる膜が得られるのではないかと期待される。

ペルフルオロアルキルイソシアナートとアミンとの反応では、生じるペルフルオロアルキル尿素の $\alpha$ 位のフッ素とそれに隣接する窒素上の水素とがHFとして脱離してしまう<sup>\*)</sup>。このため、Rf基とイソシアナート基の間にメチレン基をはさんだ1, 1-ジヒドロペルフルオロアルキルイソシアナートを用いてPAAにRf基を導入することとした。

イソシアナートはアルコールと反応するため、反応溶媒としてジメチルスルホキシド・ベンゼン混合溶媒を用い、1, 1-ジヒドロペルフルオロノニルイソシアナートとPAAとの反応を行った。得られた含フッ素高分子はこの反応溶媒には溶けなかったが、2, 2, 2-トリフルオロエタノール・ベンゼン混合溶媒には可溶であった。そこで、用いる1, 1-ジヒドロペルフルオロノニルイソシアナートの量を変え、あるいはトリフルオロエタノールで可溶成分を抽出するなどして、種々の修飾率の高分子、(修飾率12、16、24、38、58%。それぞれ、PAAURF12、PAAURF16、

PAAURF 24、PAAURF 38、PAAURF 58 とする。) を合成し (式 1-3-1)、これらの高分子を 2、2、2-トリフルオロエタノール・ベンゼン混合溶媒に溶解して展開溶液を作製した。



式 1-3-1

PAAURF の純水上の F-A 曲線を測定した。この結果を図 1-3-1 に示す。いずれの場合も F-A 曲線は表面圧 50 mN m<sup>-1</sup> 以上まで鋭く立ち上がり、安定な膜を水面上に形成することがわかった。PAAURF 12、16、24、38、58 の Rf 基単位当たりの極限面積はそれぞれ 40、

28、14、13、12 であった。PAAURF 12 の極限面積は Rf 基の断面積 28 Å<sup>2</sup> より大きく、Rf 基が傾いた状態で配列していることを示している。PAAURF 16 の極限面積は Rf 基の断面積と等しく、Rf 基が密に立ち並んでいることを示している。すなわち、PAAURF 16 では Rf 基が凝縮状

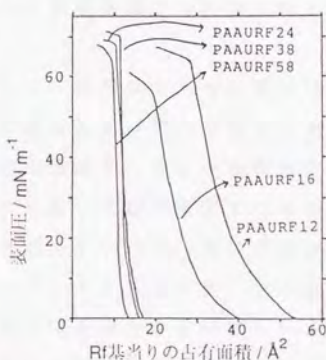


図 1-3-1 F-A 曲線

態となり、PAAURF12ではPAA部分が凝縮状態になると考えられる。

これに対して、より修飾率の高い高分子PAAURF24、38、58の極限面積はRf基断面面積よりさらに小さい。これはRf基が重なりあっている、すなわち、PAA部分の上にRf基が配列するのではなく、高分子全体として重なった構造をとっていることを示している。

Rf基の形状が剛直な棒状をしているため<sup>(9)</sup>、高分子へのRf基の修飾率が高い場合にはPAA鎖は多くのRf基に覆われてそのコンフォメーションを変えることが難しく、また、このためにPAA鎖と水面との親水的相互作用が妨げられると思われる。従って、Rf基の修飾率が高い高分子の場合は、水面上に展開されたときRf基が空気側に、PAA鎖が水側に配列するように高分子のコンフォメーションを変えることができず、高分子全体として重なり合ったままとするため、これが非常に小さい極限面積として表れたものと考えられる。

一方、炭化水素系の高分子の場合は、側鎖のアルキル基の修飾率の高い高分子では、高分子主鎖が水面上に延びて一平面上に並び、その上に側鎖のアルキル基が配列する構造をとることが報告されている<sup>(24, 25)</sup>。アルキル基はRf基と比較して鎖が剛直ではなく、またアルキル基の疎水性はRf基ほど強くないため、高分子鎖がアルキル基に覆われていても、そのコンフォメーション変化や水面との親水的相互作用はRf基で修飾されている場合ほど妨げられることなく、高分子主鎖が水面上に延びることができると考えられる。

次に、PAAURFの展開膜を表面圧 $20 \text{ mN m}^{-1}$ 、水温 $290 \text{ K}$



でガラス基板上に累積することを試みた。PAAURF16の場合はY型で、その他の場合はZ型で累積をすることができた。第1章第1節で述べたように、PAAFの場合、わずかな累積条件の違いにより、Y型とZ型の両方の累積膜を得ることができる。したがってこの場合も累積条件が膜の累積型に影響すると思われる。

第1章第2節と同様に累積膜の膜厚をX線回折及び触針法により求めた。その結果を表1-3-1に示す。X線回折から求めた膜厚は触針法により求めたものとほとんど一致している。PAAURF24の場合、触針法により求めた値はX線回折から求めた値よりやや小さいが、この場合には、触針法で求めた値は触針加重のため実際よりも小さい値が得られているものと考えられる<sup>\*)</sup>。

表1-3-1 PAAURF累積膜の1層当たりの膜厚

| PAAURF   | 1層当たりの膜厚/Å |        |
|----------|------------|--------|
|          | X線回折       | 触針法    |
| PAAURF12 | 30         | 20-30  |
| PAAURF16 | 35         | 20-35  |
| PAAURF24 | 70         | 30-50  |
| PAAURF38 | 80         | 70-120 |
| PAAURF58 | 80         | 80-110 |

表1-3-2 PAAURF累積膜の臨界面張力

| PAAURF   | 臨界面張力( $\gamma_c$ )/dyn cm <sup>-1</sup> |                    |
|----------|--|--------------------|
|          | 1層                                       | 3層                 |
| PAAURF12 | 16.6                                     | 15.5               |
| PAAURF16 | 16.3                                     | 15.1 <sup>a)</sup> |
| PAAURF24 | 16.1                                     | 15.3               |
| PAAURF38 | 15.9                                     | 14.8               |
| PAAURF58 | 15.5                                     | 14.5               |

a) 5層

PAAURF12と16の膜厚はそれぞれ30、35Åであり、これは、Rf基が立ち並んでいるPAAURF16のほうがRf基

が傾いている P A A U R F 1 2 より膜厚が厚くなることを示している。これに対して、修飾率の高い P A A U R F 2 4、3 8、5 8 は修飾率の低いものと比べ、膜厚が非常に厚い。この結果は、R f 基が重なりあっているという極限面積の考察から得られた結果と一致している。すなわち、P A A U R F 2 4、3 8、5 8 の膜では高分子鎖全体が折れ重なって膜厚が厚くなっているといえる。

次に、P A A U R F の 1 層及び 3 層 ( P A A U R F 1 6 の場合は 5 層 ) 累積膜について  $\gamma_e$  値を測定し、その結果を表 1 - 3 - 2 に示した。1 層累積膜の  $\gamma_e$  値は約  $16 \text{ dyn cm}^{-1}$ 、多層累積膜の  $\gamma_e$  値は約  $15 \text{ dyn cm}^{-1}$  であった。これらの値はポリテトラフルオロエチレンの値より小さく、R f 基の末端のトリフルオロメチル基が膜表面に存在していることを示している。また、多層累積膜は 1 層の膜よりも  $\gamma_e$  値は低い、これは 1 層累積膜は多層累積膜より薄いためにガラス基板の影響がより大きいことによると考えられる。

以上のように、本節では、P A A に R f 基を尿素結合で修飾した高分子を合成し、これを用いて L B 手法で高分子超薄膜を作製することにより、高分子への R f 基の修飾率が高い場合に高分子全体が折れ重なって膜厚約  $100 \text{ \AA}$  という非常に厚い含フッ素高分子薄膜が得られることを明らかにした。

#### 第4節 芳香族環構造を導入した含フッ素高分子のLB膜

第1、2、3節では、PAAあるいはPVAにRf基を修飾した高分子をLB手法で薄膜化することにより、種々の異なる配列をもった高分子超薄膜が得られることを明らかにした。

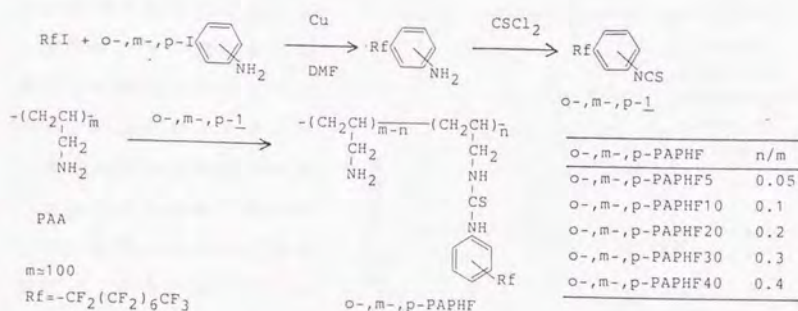
さて、このような含フッ素高分子超薄膜の実用化を考えた場合、高分子にさらに他の機能基を導入して多機能化を図る等のことが応用面で重要となってくる。しかし、このような機能基の導入により高分子の構造が変化すると、その高分子をLB手法で薄膜化した際、膜の分子配列に大きな影響が及ぶことが考えられる。しかもこの場合、Rf基のみでなくその機能基の配列状態が膜の性質に影響してくる。

そこで、ひとつのモデルとして芳香族環構造を高分子に導入することを考えた。液晶、発色団、光応答性分子等、機能性の原子団中に芳香族の環構造がある場合が多く、そのような機能性芳香族の環構造のモデルとして、単分子膜中の分子にベンゼン環を導入することが検討されている<sup>(\*)</sup>。また、ベンゼン環は棒状のRf基とは全く異なる対称性をもっているため、これを導入することにより、Rf基の配列状態も変化するものと思われる。ここでは、ベンゼン環を介してRf基をPAAに導入し、この高分子について検討を行った。

Rf基の導入試剤としてベンゼン環をもつ $o$ -,  $m$ -,  $p$ - (ペルフルオロオクチル) フェニルイソチオシアナートを対応するヨードアニリンからそれぞれ合成し、メタノール・ベンゼン混合溶媒中でこれとPAAとの反応を行った。このとき、用いるイソチオシアナートの量を変え、種々の修飾率の高分子、(修飾率5、10、2



0、30、40%、それぞれ、PAPHF5、PAPHF10、PAPHF20、PAPHF30、PAPHF40とする。また、フェニレン基の位置異性により、o-、m-、p-PAPHFとする。)を合成した(式1-4-1)。



式 1-4-1

Rf基の修飾率が低い場合、得られた含フッ素高分子は反応溶媒に溶けて均一な溶液を与えたが、修飾率が高い場合にはこの溶媒には不溶であった。しかし、修飾率が高い場合でも2、2、2-トリフルオロエタノール・ベンゼン混合溶媒には可溶であったため、これらの溶媒を用いて展開溶液を作製した。

PAPHFの純水上のF-A曲線を測定し、その結果を図1-4-1に示した。o-、m-、p-いずれの場合も、崩壊圧が40 mN m<sup>-1</sup>以上の安定な膜を水面上に形成することがわかった。各PAPHFのRf基当たりの極限面積を表1-4-1に示す。この結果から、いずれの異性体の場合も、Rf基の修飾率が高くなるほど極限面積が小さくなり、また、同じ修飾率の場合を比較するとo-

m-, p-異性体の順に極限面積が小さくなることがわかる。

ここで、膜中のベンゼン環の配列に注目すると、Rf基がベンゼン環を介して高分子に結合しているため、水面上の膜におけるベンゼン環当たりの占有面積はRf基当たりの占有面積に等しい。また、ベンゼン環は直径7.4 Å、厚さ3.4 Åの円盤状をしているとみなせる<sup>8,9)</sup>ので、その面積は約43 Å<sup>2</sup>、横方向からの断面積は約25 Å<sup>2</sup>である。o-PAPHFの場合、Rf基の修飾率が5%から40%と高くなるにしたがい極限面積87 Å<sup>2</sup>から45 Å<sup>2</sup>とは小さくなっているが、いずれもベンゼン環の面積43 Å<sup>2</sup>より大きい。すなわち、この結果はベンゼン環が寝た状態で配列している

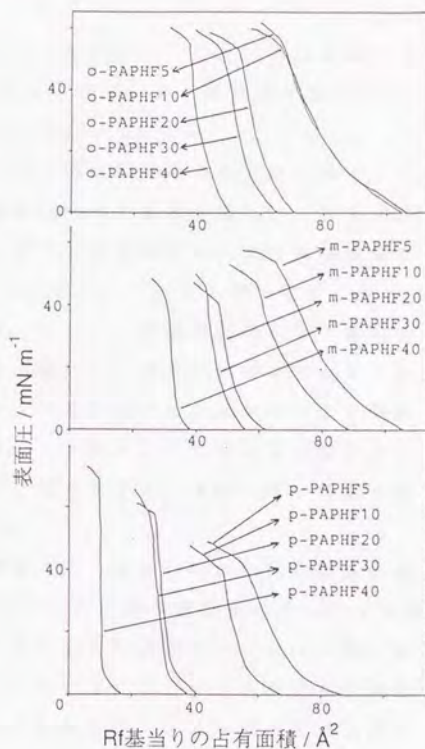


図1-4-1 F-A曲線

表1-4-1 PAPHFのRf基当たりの極限面積

| PAPHF   | 極限面積 / Å <sup>2</sup> (Rf unit) <sup>-1</sup> |    |    |
|---------|---|----|----|
|         | o-  | m- | p- |
| PAPHF5  | 87  | 88 | 71 |
| PAPHF10 | 87  | 74 | 57 |
| PAPHF20 | 63  | 54 | 32 |
| PAPHF30 | 57  | 48 | 31 |
| PAPHF40 | 45  | 33 | 11 |

ことを示している。また、Rf基の配列についても、極限面積がRf基の断面積 $28 \text{ \AA}^2$ より大きいことから、Rf基が横に寝ている、あるいは傾いて配列していることがわかる。

一方、m-PAPHFでは、同じ修飾率のものを比較すると、Rf基の修飾率が5%と低い場合を除いて、極限面積はo-PAPHFより小さい値を示している。特に、修飾率40%では極限面積は $33 \text{ \AA}^2$ とベンゼン環の面積より小さく、ベンゼン環が立ち上がった状態になっていることがわかる。また、この極限面積はRf基の断面積に近い値であり、Rf基が垂直に近い状態で配列していることを示している。従って、m-PAPHFはo-PAPHFより側鎖の(ペルフルオロアルキル)フェニル基が立ち並ぶような配列をとり易く、特に、修飾率が40%と高くなると、垂直に近い状態で配列するようになると考えられる。

p-PAPHFでは、修飾率が20、あるいは30%の場合に極限面積が32あるいは $31 \text{ \AA}^2$ というRf基の断面積に近い小さな値を示している。従って、p-PAPHFの場合はo-、m-異性体と比べてさらに(ペルフルオロアルキル)フェニル基が立ち並ぶような配列をとり易く、修飾率が20あるいは30%でほぼ立ち並んだ状態になることがわかる。また、さらにRf基の修飾率の高いp-PAPHF40の場合には、極限面積はベンゼン環の横方向からの断面積、Rf基断面積よりも小さく、第1章第3節で述べたPAURFと同様に、Rf基が重なりあう構造をとっている。

これらのPAPHFの展開膜をガラス基板上に表面圧 $20 \text{ mN m}^{-1}$ で累積したところ、Y型の多層累積膜が得られた。

第1章第2節と同様に、PAPHFの19層累積膜を用いて膜厚



表1-4-2 PAPHF累積膜の1層当たりの膜厚

| PAPHF   | 1層当たりの膜厚/Å |       |         |       |         |        |
|---------|------------|-------|---------|-------|---------|--------|
|         | o-PAPHF    |       | m-PAPHF |       | p-PAPHF |        |
|         | X線回折       | 触針法   | X線回折    | 触針法   | X線回折    | 触針法    |
| PAPHF5  | 27         | 21-24 | 21      | 13-18 | 20      | 13-15  |
| PAPHF10 | 19         | 18-22 | 24      | 18-23 | 35      | 38-54  |
| PAPHF20 | 18         | 5-9   | 22      | 16-24 | 22      | 20-45  |
| PAPHF30 | 17         | 14-17 | 21      | 19-23 | 22      | 19-37  |
| PAPHF40 | 17         | 15-19 | 16      | 13-22 | 57      | 37-100 |

表1-4-3 PAPHF累積膜の臨界表面張力

| PAPHF   | 臨界表面張力 $\gamma_c$ /dyn cm <sup>-1</sup> |      |         |      |         |      |
|---------|---|------|---------|------|---------|------|
|         | o-PAPHF                                 |      | m-PAPHF |      | p-PAPHF |      |
|         | 1層                                      | 3層   | 1層      | 3層   | 1層      | 3層   |
| PAPHF5  | 20.9                                    | 20.8 | 18.7    | 18.7 | 18.2    | 18.2 |
| PAPHF10 | 19.9                                    | 19.4 | 17.8    | 17.8 | 17.6    | 16.9 |
| PAPHF20 | 18.1                                    | 18.0 | 17.4    | 16.9 | 16.5    | 16.1 |
| PAPHF30 | 17.4                                    | 17.1 | 16.2    | 16.1 | 15.2    | 15.1 |
| PAPHF40 | 16.8                                    | 16.8 | 15.7    | 15.4 | 16.3    | 16.1 |

をX線回折及び触針法により求めた。その結果を表1-4-2に示す。p-PAPHF40の膜厚は他と比べて大きい値を示しているが、これはRf基が重なりあう構造をとっているためであるといえる。その他のPAPHFでは、同じ修飾率のものを比較すると、PAPHF5の場合を除き、p-、m-、o-の順に膜厚が薄くなる傾向を示している。さきに述べた極限面積の考察から、(ペルフルオロアルキル)フェニル基はこの順により横に寝るような状態で配列しているため、膜厚も同じ順番で薄くなっていると考えられる。PAPHF5の場合には、o-体がm-、p-体よりも膜厚が厚い。o-体の場合、側鎖と高分子との結合部分であるチオ尿素結合とRf基とがo-フェニレン基によって小さい角度に固定されている。このため、Rf基は密に詰まった状態で並ぶことはできず、したがって膜の密度は小さくなり、その分膜厚が厚くなったのではないか

と思われる。

次に、P A P H F の 1 層及び 5 層累積膜について  $\gamma$ 。値を測定した。この結果を表 1-4-3 に示す。1 層累積膜と 5 層累積膜の  $\gamma$ 。値はほぼ同じ値であり、高分子の修飾率が高くなるほど  $\gamma$ 。値は小さい値を示している。m-、p-P A P H F 5 の場合  $\gamma$ 。値はポリテトラフルオロエチレンの値  $18.5 \text{ dyn cm}^{-1}$  とほぼ同じであり、R f 基が寝た状態にあることがわかる。一方、o-P A P H F 5、10 では、 $\gamma$ 。値は  $18.5 \text{ dyn cm}^{-1}$  より大きい。この場合、ベンゼン環あるいは P A A 部分が表面エネルギーに影響しているものと思われる。同じ修飾率の高分子を比較すると、 $\gamma$ 。値は、o-、m-、p- の順に小さくなっており、これは R f 基がこの順に、より垂直に近い状態に立ち並んでいることを示している。

さて、L B 膜中の分子の配列を考察する手段として赤外吸収スペクトルの測定が行われている。すなわち、原子の振動による双極子モーメントの変化と入射光の電気ベクトルの振動方向が一致する場合に光の吸収が起こることを用いて、分子の配向が議論されている<sup>(3-58)</sup>。高分子 L B 膜の研究においても、赤外吸収スペクトルの測定から分子配列が検討されている<sup>(25, 35, 38, 42)</sup>。そこで、P A P H F についても赤外吸収スペクトルの測定を試みた。

p-P A P H F 30 と o-P A P H F 5 についてフッ化カルシウム上に 1 層（両面）累積した膜を作製し、透過赤外吸収スペクトルを測定した。図 1-4-2、及び図 1-4-3 に得られたスペクトルを対応するポリマーのバルク状態（K B r ペレット）でのスペクトルと比較して示す。累積膜の吸収は微弱であるため、 $2000 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$  の領域では光路上の水分の吸収の影響できれいな

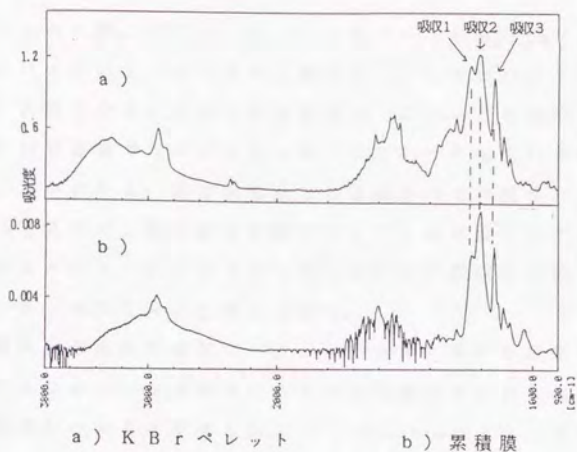


図 1-4-2 p-PAPHF30 の IR スペクトル

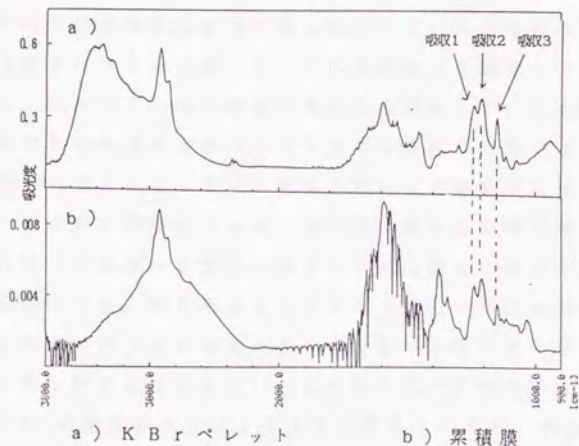


図 1-4-3 o-PAPHF5 の IR スペクトル



スペクトルは得られなかった。 $3800 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ の領域で累積膜とバルクのスペクトルを比較すると、いずれのポリマーでも、バルク状態での $3400 \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ にピークを持つN-H伸縮の吸収が累積膜では $3600 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ の幅広い吸収になっていることがわかる。膜は蒸留水上に展開されて作製されるが、蒸留水には空気中の二酸化炭素が溶けているために膜中のアミノ基が一部炭酸塩となり、このアンモニウムイオンの吸収のため、このようなスペクトルになったと考えられる。

累積膜の透過赤外吸収スペクトルでは膜に平行な振動の吸収が観測されるため、バルクのスペクトルと比較することにより膜内の分子の配向がわかると期待される<sup>28)</sup>。Schneiderらは、Rf基を持つ高分子LB膜について膜面に垂直な振動と水平な振動それぞれに対する吸収スペクトルを測定して、Rf基の領域の赤外吸収を帰属し、これらの吸収の強度と膜中で特に配向していない部分の吸収の強度との比較を行うことによって、Rf基の配向を議論している<sup>29)</sup>。すなわち、配向していない部分の吸収を基準にして、Rf基に由来するそれぞれの吸収が膜面に水平な方向と垂直な方向とどちらに大きく現れているかによってその吸収に対応する振動の双極子モーメント変化の方向を考察している。本研究の場合に同様な議論を行おうとすれば、この膜の中で配向がランダムな部分の吸収を帰属してこれを基準にとり、膜の透過スペクトル（膜面に平行な振動の吸収が観測される）とバルクのスペクトル（全ての吸収が均等に観測される）とを比較せねばならない。この膜では、PAA部分のNH<sub>2</sub>あるいはCH<sub>2</sub>の配向がランダムであると考えられるが、先にも述べたようにアンモニウムイオンと思われる吸収のためにバルクと膜の吸収

表1-4-4 PAPHFの赤外吸収強度

| 吸収  | 帰属 <sup>a)</sup>                          | p-PAPHF30           |             |                     |              |
|-----|---|---------------------|-------------|---------------------|--------------|
|     |   | KBr                 |             | 累積膜                 |              |
|     |   | 波数/cm <sup>-1</sup> | 吸光度(相対比)    | 波数/cm <sup>-1</sup> | 吸光度(相対比)     |
| 吸収1 | $\nu_s(\text{CF}_2), r(\text{CF}_2)$      | 1243                | 1.095(0.91) | 1239                | 0.0055(0.70) |
| 吸収2 | $\delta(\text{CCC}), \nu(\text{CC})$      | 1212                | 1.165(1.00) | 1202                | 0.0079(1.00) |
| 吸収3 | $\nu_s(\text{CF}_2), \delta(\text{CF}_2)$ | 1151                | 0.954(0.81) | 1151                | 0.0059(0.75) |

| 吸収  | 帰属 <sup>a)</sup>                          | o-PAPHF5            |             |                     |              |
|-----|---|---------------------|-------------|---------------------|--------------|
|     |   | KBr                 |             | 累積膜                 |              |
|     |   | 波数/cm <sup>-1</sup> | 吸光度(相対比)    | 波数/cm <sup>-1</sup> | 吸光度(相対比)     |
| 吸収1 | $\nu_s(\text{CF}_2), r(\text{CF}_2)$      | 1242                | 0.277(0.90) | 1240                | 0.0037(0.90) |
| 吸収2 | $\delta(\text{CCC}), \nu(\text{CC})$      | 1212                | 0.307(1.00) | 1211                | 0.0041(1.00) |
| 吸収3 | $\nu_s(\text{CF}_2), \delta(\text{CF}_2)$ | 1152                | 0.226(0.74) | 1152                | 0.0026(0.63) |

a) ref. 49による。

が異なり、これを基準にとることはできなかった。このため、Rf基の配列を詳しく議論することはできなかった。そこでここでは、Rf基に由来する吸収のみについて、その吸収強度を検討し、Schneiderらの報告との比較を行った。

Rf基に由来する主な吸収(波数の大きいほうから吸収1、2、3とする、図1-4-2、1-4-3参照)とその帰属と吸収強度を表1-4-4に示す。先述のSchneiderらの報告によると、吸収2、3と比較した吸収1の吸光度は、Rf基の配列によってバルクと累積膜で異なる。すなわち、膜の法線方向に対するRf基の傾きが小さければ、バルク状態と比較して累積膜の吸収1の強度は小さいが、Rf基の傾きが大きくなると累積膜における吸収1の強度は大きくなる傾向を示す。表1-4-4から、p-PAPHF30ではバルクと比較して累積膜の方が吸収1の強度が小さくなっているのに対し、o-PAPHF5ではそうでないことがわかる。F-A曲線、膜厚、臨界表面張力の結果からo-PAPHF5よりp-PAPHF30のほうがRf基の傾きが小さいことが示されており、この結

果はSchneiderらの結果と一致している。

赤外吸収スペクトルの結果からRf基の配列について以上のような考察ができる。一方、ベンゼン環部分の芳香族CH結合あるいは芳香環骨格などの吸収は他の吸収に隠れて帰属できないため、検討することはできなかった。また、高分子主鎖に関してもこの結果から配列状態を議論することはできなかった。これまでの報告でも、このようなベンゼン環あるいは高分子主鎖の配列を分光学的データから直接論じることは難しく、おもにアルキル鎖の配列を考察する上で間接的に議論されているのみである<sup>24, 25, 33, 34</sup>。

このように極限面積、膜厚、臨界表面張力、赤外吸収スペクトルの結果から、ベンゼン環の位置異性が分子配列に大きく影響を及ぼしていることが明かとなった。これは、フェニレン基に結合しているRf基と尿素結合の角度によるものであると考えられる。p-位の場合Rf基と尿素結合はほぼ直線上にあるが、m-位、o-位ではこの角度はより小さく固定されてしまう。このため、Rf基は垂直に立ち並びにくくなり、より傾いた状態で配列するものと思われる。

以上のように本節では、ベンゼン環を介してPAAにRf基を修飾し、この高分子をLB手法で薄膜化することにより、高分子の修飾率ばかりでなく、ベンゼン環における位置異性によっても膜中の分子配列や膜の性質を変えられることを明らかにした。

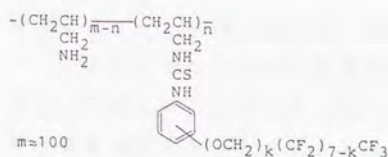


## 第5節 低表面エネルギー性に優れた膜の作製

L B手法は分子配列を制御する方法のひとつとしてたいへん有効な手段であり、分子の配列、特にその機能性部位の配列が制御できれば、分子のもつ特性自身がその材料素材の性質に反映するため、非常に優れた機能をもつ材料が得られると期待できる。しかし、もちろん、材料の示す性質はその分子の配列のみに依存しているわけではない。例えば、第1章第1節においても触れたが、ペルフルオロアルキルカルボン酸の単分子膜で、そのRf基が長くなると膜表面の表面エネルギーが低下することが知られている<sup>(1)</sup>。この場合、膜表面における機能性基の配列は変わらないが、基板が表面に影響を及ぼすために、表面と基板との距離が異なると表面エネルギーが変化する。このように、機能性部位の配列ばかりでなく、その分子自身のもつ構造が材料の機能に影響を及ぼしている。

ここでは、Rf基をエーテル結合を介して導入することにより、含フッ素高分子超薄膜の機能がどのように変化するか検討した。エーテル結合を介してRf基を導入すれば、Rf基がエーテル結合部分で自由に回転できるため、炭素-炭素結合を介して導入する場合と異なる特性が現れると期待される。このエーテル結合の効果を調べるため、図1-5-1のようなエーテル結合でRf基を結合したベンゼン環をもつ高分子(PAPEF)を合成し、第1章第4節で述べたPAPHFと比較することとした。

0-、p-(1,1-ジヒドロペルフルオロオクチルオキシ)フェニルイソチオシアナートをそれぞれ合成し、メタノール・ベンゼン混合溶媒中でこれとPAAとの反応を行った。このとき、用いるイソ

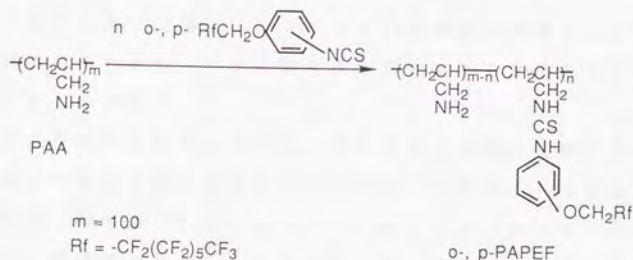


$k=0$  : o-, p-PAPHF(M) ;  $M = 100n/m$

$k=1$  : o-, p-PAPEF(M) ;  $M = 100n/m$

図 1 - 5 - 1

チオシアナートの量を変え、種々の修飾率の高分子、(修飾率 5、20、40%、それぞれ、PAPEF5、PAPEF20、PAPEF40とする。また、フェニレン基の位置異性により、o-、p-PAPEFとする。)を合成した(式 1 - 5 - 1)。



式 1 - 5 - 1

Rf 基の修飾率が低い場合、得られた含フッ素高分子は反応溶媒に溶けて均一な溶液を与えたが、修飾率が高い場合にはこの溶媒には不溶であった。しかし、修飾率が高い場合でも 2,2,2-トリフルオロエタノール・ベンゼン混合溶媒には可溶であったため、これらの溶媒を用いて展開溶液を作製した。

P A P E F の純水上の F - A 曲線を測定し、その結果を図 1 - 5 - 2 に示した。o -、p - いずれの場合も崩壊圧が  $40 \text{ mN m}^{-1}$  以上の安定な膜を水面上に形成することがわかった。各 P A P E F の R f 基当たりの極限面積を対応する P A P H F と比較して表 1 - 5 - 1 に示す。

これらの P A P E F の展開膜をガラス基板上に表面圧  $20 \text{ mN m}^{-1}$  で累積したところ、Y 型の多層累積膜が得られた。但し、p - P A P E F 20、40 の場合には、2 層目以降は均一に累積できなかった。後に述べるように、p - P A P E F 累積膜、特に、p - P A P E F 40 の場合は膜の臨界表面張力が小さいため、膜表面は滑り易くなっていると考えられる。このため、2 層目以降が均一に累積できなかったものと思われる。

第 1 章第 2 節と同様に、P A P E F の累積膜の膜厚を X 線回折及び触針法により求めた。その結果を対応する P A P H F と比較して表 1 - 5 - 2 に示す。

これらの表からわかるように、P A P E F の極限面積と膜厚は P A P H F の場合と同じ傾向を示している。すなわち、極限面積は修飾率が高くなるほど小さくなり、o - 体より p - 体のほうが小さい。膜厚は、修飾率 5 % のものを除いて、p - 体より o - 体のほうが薄い。このことから、P A P E F の累積膜中の分子配列は P A P H F の場合とはほぼ同じであることがわかる。つまり、o - 体の場合にはベンゼン環は寝た状態にあり、p - 体では、修飾率が高くなるほど、より垂直に近い状態になると考えられる。ただし、p - P A P E F 40 の場合には、p - P A P H F 40 と異なり、極限面積が R f 基断面積に等しく、R f 基が立ち並んだ状態にあることがわかる。



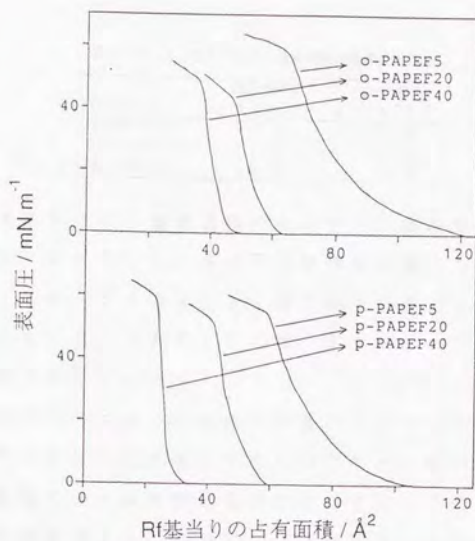


図 1-5-2 F-A 曲線

表 1-5-1 PAPEF と PAPHF の Rf 基当りの極限面積

| Rf 基修飾率 | $\text{Å}^2 (\text{Rf unit})^{-1}$ |    |       |    |
|---------|------------------------------------|----|-------|----|
|         | PAPEF                              |    | PAPHF |    |
|         | o-                                 | p- | o-    | p- |
| 5%      | 87                                 | 79 | 87    | 71 |
| 20%     | 56                                 | 46 | 63    | 32 |
| 40%     | 43                                 | 27 | 45    | 11 |

表 1-5-2 PAPEF、PAPHF 累積膜の 1 層当たりの膜厚

| Rf 基修飾率 | 1 層当たりの膜厚 / Å |       |         |       |         |       |         |        |
|---------|---------------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|--------|
|         | o-PAPEF       |       | p-PAPEF |       | o-PAPHF |       | p-PAPHF |        |
|         | X線回折          | 触針法   | X線回折    | 触針法   | X線回折    | 触針法   | X線回折    | 触針法    |
| 5%      | 37            | 26-32 | 18      | 14-17 | 27      | 21-24 | 20      | 13-15  |
| 20%     | 19            | 9-16  | 34      | -a)   | 18      | 5-9   | 22      | 20-45  |
| 40%     | 18            | 16-26 | 37      | -a)   | 17      | 15-19 | 57      | 37-100 |

a) 累積膜が均一に累積されなかったため、触針法では測定できなかった。

表1-5-3 PAPEF1層累積膜の臨界表面張力

| PAPEF   | 臨界表面張力 $\gamma_c$ / dyn cm <sup>-1</sup> |         |
|---------|--|---------|
|         | o-PAPEF                                  | p-PAPEF |
| PAPEF5  | 19.5                                     | 17.8    |
| PAPEF20 | 17.7                                     | 14.8    |
| PAPEF40 | 15.8                                     | 9.8     |

次に、PAPEFの1層累積膜について $\gamma_c$ 値を測定し、その結果を表1-5-3に示した。高分子の修飾率が高くなるほど $\gamma_c$ 値は低くなり、また、o-体よりp-体のほうが低い $\gamma_c$ 値を示している。特に、p-PAPEF40では、10 dyn cm<sup>-1</sup>未満の、非常に低い $\gamma_c$ 値を示している。

ここで、分子内のエーテル結合が表面エネルギーに与える影響を見るため、PAPHFとPAPEFについて $\gamma_c$ 値の比較を行った。 $\gamma_c$ 値は膜表面のRf基密度にも依存すると考えられるため、Rf基当たりの極限面積と $\gamma_c$ 値のプロットをとり、これらを比較することとした。

図1-5-3にp-PAPEFとp-PAPHFにおける極限面積- $\gamma_c$ 値プロットを示す。ただし、p-PAPHF40はRf基が重なりあう配列をとっており、他の膜とは構造が異なるので、ここでは除外してある。この図から明らかなように、同じ極限面積ではp-PAPEFのほうがp-PAPHFより $\gamma_c$ 値が小さい。しかも、極限面積が小さくなるほどこれらの $\gamma_c$ 値の差が大きい。

$\gamma_c$ 値は膜中のRf基の分子配列と密度に依存すると考えられるが、先に述べたようにp-PAPEFはp-PAPHFとほぼ同じ分子配列をとっており、また、極限面積が同じであればRf基密度も同じであるといえる。したがって、この $\gamma_c$ 値の差はp-PAPEF

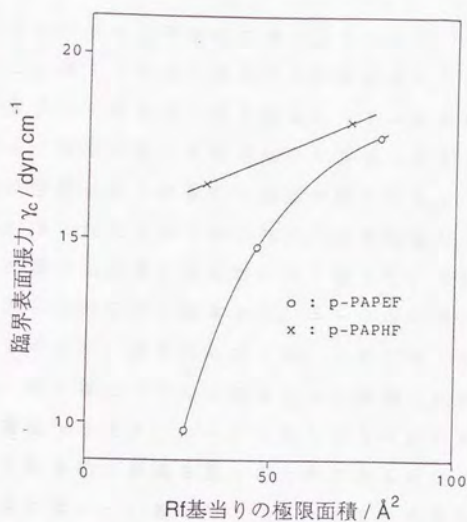


図 1 - 5 - 3 極限面積 -  $\gamma_c$  プロット (p -)

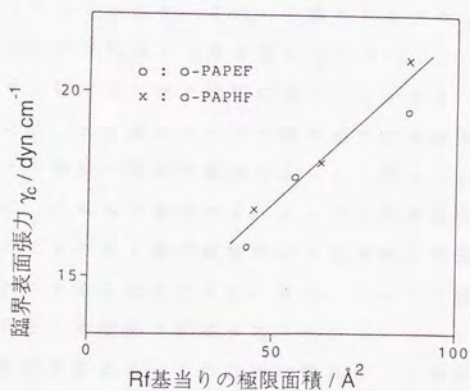


図 1 - 5 - 4 極限面積 -  $\gamma_c$  プロット (o -)



と  $p$ -PAPHF との分子構造の違い、すなわち、Rf 基がエーテル結合を介して導入されているかどうか起因していると考えられる。 $p$ -PAPEF の場合、Rf 基はエーテル結合部分で自由に回転できるため、表面の広い範囲を掃引できると考えられる。このため、Rf 基の性質がより効果的に表面特性に反映し、表面エネルギーの低い膜が得られたものと思われる。極限面積が大きい場合は、ベンゼン環が傾いた状態にあるため Rf 基も傾いた状態となり、エーテル結合回りの回転が阻害され、エーテル結合のない PAPHF とほとんど同じ  $\gamma_e$  値を示している。これに対して極限面積が小さい場合は、Rf 基とベンゼン環は立った状態で配列しているため Rf 基が膜表面側を向き、エーテル結合回りの回転が容易になって Rf 基がより効果的に表面を覆うことができるので  $10 \text{ dyn cm}^{-1}$  未満という非常に低い  $\gamma_e$  値を得ることができたと思われる。

図 1-5-4 に  $o$ -PAPEF と  $o$ -PAPHF における極限面積- $\gamma_e$  値プロットを示す。これらの高分子のプロットはほぼ直線上に乗り、エーテル結合の効果は現れていない。 $o$ -PAPEF の場合、ベンゼン環は横に寝た状態にあり、しかも  $o$ -置換基の立体障害もあるため、Rf 基のエーテル結合回りの回転が妨げられ、従って、エーテル結合の効果が発現できなかったと考えられる。

このように、これらの結果から、エーテル結合を介して Rf 基を導入することにより Rf 基の機能がより効果的に発現することを具体的に明らかにすることができた。また、エーテル結合部分での回転を束縛するとこの効果が消失することから、エーテル結合部分に回転の自由度があるためにこの効果が現れることが明かとなった。

以上のように本節では、エーテル結合で Rf 基を結合したベンゼ

ン環をもつ高分子をLB手法で薄膜化することにより、エーテル結合の効果を明らかにするとともに、 $10 \text{ dyn cm}^{-1}$ 未満の非常に低い臨界表面張力をもつ膜を作製することができた。ここで得られた知見は他の低表面エネルギー性機能材料の開発に役立つものと思われる。実際に、我々の発表の後、このエーテル結合の効果を利用したフッ素系界面活性剤の報告がなされており<sup>(9,10)</sup>、今後さらに、この効果を用いた機能材料の研究が発展することが期待される。

## 第6節 親水性高分子鎖部分の長さの影響

これまで、Rf基を修飾した高分子について検討を行い、これらの高分子からLB手法を用いて優れた表面特性をもつ累積膜が得られることを明らかにしてきた。

これに対して、Rf基をもつ低分子量の両親媒性化合物の場合は、基板の上に累積することが難しいという報告がなされている<sup>(15, 16)</sup>。このような化合物をLB手法で累積するために、金属イオンを含む水面上に展開して膜を作製し、含フッ素化合物の金属塩として累積する<sup>(17)</sup>、あるいはイオン性の高分子の水溶液上で膜を作製してポリイオンコンプレックスとして累積する<sup>(18, 19)</sup>といった方法が用いられている。このことは、Rf基を含む高分子をLB手法で製膜する上で、高分子鎖が重要な役割を果たしていることを示している。

ここで、この高分子鎖の効果を調べるため、種々の異なる鎖長をもつポリアミンにRf基を修飾し、このLB膜について検討した。

16原子の鎖長をもつペンタエチレンヘキサミン、7原子の鎖長をもつジエチレントリアミン、4原子の鎖長をもつエチレンジアミンにペルフルオロヘプチル基を一つあるいは二つ修飾した化合物（それぞれRN6Rf1、RN6Rf2、RN3Rf1、RN3Rf2、RN2Rf1、RN2Rf2とする；図1-6-1）の純水上のF-A曲線を測定し、その結果を図1-6-2に示した。最も長い親水性鎖をもつRN6Rf2とRN6Rf1は崩壊圧 $55 \text{ mN m}^{-1}$ 以上の安定な膜を水面上に形成するが、親水性部分の鎖長が短いRN3Rf1、RN3Rf2、及びRN2Rf1は崩壊圧が比較的低く、 $50 \text{ mN m}^{-1}$ 未満であった。



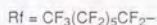
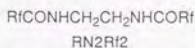
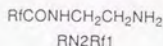
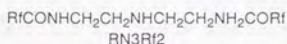
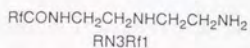
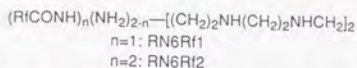


図 1 - 6 - 1

これらの Rf 基当たりの極限面積を表 1 - 6 - 1 に示す。最も親水性部分の鎖長が長い RN6Rf1 と RN6Rf2 では、Rf 基断面積  $28 \text{ \AA}^2$  より大きい極限面積を示している。これは、これまで述べてきた含フッ素高分子超薄膜における Rf 基の修飾率の低い場合と同様に、親水性部分の鎖長が長い場合、この部分が凝縮状態となり、Rf 基が傾いた状態で配列していることを示している。

これに対して親水性部分の鎖長が短い RN3Rf1、RN2Rf1、RN2Rf2 では極限面積は  $28 \text{ \AA}^2$  より小さく、分子が重なりあっていることを示している。これらの分子の場合、親水性部分が短いために、水面との親水性相互

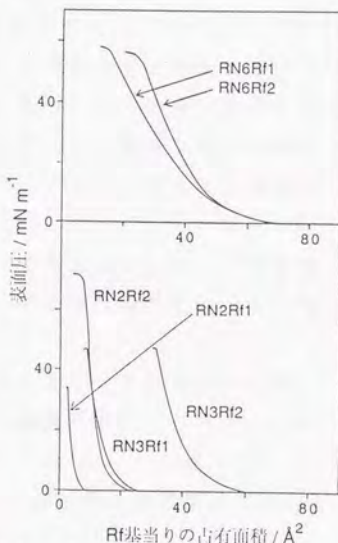


図 1 - 6 - 2 F - A 曲線

表 1 - 6 - 1 Rf 基当たりの極限面積

| RN x Rf y | 極限面積 / $\text{\AA}^2 (\text{Rf unit})^{-1}$ |
|-----------|---|
| RN6Rf1    | 44  |
| RN6Rf2    | 48  |
| RN3Rf1    | 15  |
| RN3Rf2    | 41  |
| RN2Rf1    | 5   |
| RN2Rf2    | 13  |

作用は比較的弱いと考えられる。これに対して、Rf基は強い撥水性をもっているため、水面との疎水的な反発力が親水性部分の水面との親和力に比べて非常に強くなって、安定な単分子膜が形成できなくなり、その結果、分子が重なりあうようになるものと考えられる。RN3Rf2の場合は親水性部分の鎖長が短いにもかかわらず、極限面積が $28 \text{ \AA}^2$ より大きく、分子は重なりあっているのではない。この理由は詳しくはわからないが、この分子が対称的な構造をしているため、親水基と疎水基のバランスが良くなり、単分子膜を形成し得るようになっているのかも知れない。しかしこの場合でも、崩壊圧はRN6Rf1やRN6Rf2より低く、これらに比べて膜はより不安定であるといえる。

次に、これらの展開膜をガラス基板上に表面圧 $20 \text{ mN m}^{-1}$ で累積したところ、RN6Rf1とRN6Rf2の場合はY型の、他の場合はZ型の多層累積膜が得られた。

この1層及び3層(RN6Rf1とRN6Rf2の場合は5層)累積膜について $\gamma_c$ 値を測定した。この結果を表1-6-2に示す。これらの $\gamma_c$ 値はポリテトラフルオロエチレンの値 $18.5 \text{ dyn cm}^{-1}$ より小さく、Rf基末端のCF<sub>3</sub>基が膜表面に存在していることがわかる。また、1層累積膜

は多層累積膜より $\gamma_c$ 値が大きく、ガラス基板の影響があることがわかる。

RN6Rf1はこれまで述べてきたPAAF、PVAF、PAAURF等の含フッ素高分子超薄膜

表1-6-2 臨界面張力

| RNxRfy | 臨界面張力 $\gamma_c$ /dyn cm <sup>-1</sup> |                    |
|--------|--|--------------------|
|        | 1層                                     | 3層                 |
| RN6Rf1 | 16.1                                   | 14.5 <sup>a)</sup> |
| RN6Rf2 | 11.8                                   | 9.3 <sup>a)</sup>  |
| RN3Rf1 | 11.5                                   | 10.5               |
| RN3Rf2 | 9.4                                    | 9.2                |
| RN2Rf1 | 17.0                                   | 16.0               |
| RN2Rf2 | — <sup>b)</sup>                        | — <sup>b)</sup>    |

a) 5層

b) Zismanプロットが直線上に乗らなかった。

と同程度の $\gamma$ 。値を示している。すなわち、これらの含フッ素高分子超薄膜と同様に、親水性部分が凝縮状態にあってその上にRf基が配列していることを示唆している。

これに対してRN6Rf2、RN3Rf1、RN3Rf2はRN6Rf1より低い $\gamma$ 。値を示している。RN6Rf2の場合、アミノ基に対するRf基の修飾率が高いため $\gamma$ 。値が低くなったと思われる。RN3Rf1、RN3Rf2に関しては、親水性鎖が短いため、Rf基が秩序正しく配列できると考えられる。しかも、RN3Rf1の場合は先にも述べたように分子が重なりあっているため、非常に低い $\gamma$ 。値になったのであろう。また、RN3Rf2の場合も、Rf基の修飾率が高いために非常に低い $\gamma$ 。値が得られたと思われる。

RN2Rf1の場合には、RN3Rf1、RN3Rf2と比べれば $\gamma$ 。値は余り低くない。また、RN2Rf2ではZismanプロットが直線に乗らなかったため $\gamma$ 。値が求められなかった。この結果は、親水性部分が短すぎるためにRf基の配列が乱れていることを示唆している。

以上のように、本節では、Rf基を含む両親媒性化合物の親水性部分が、この場合には、約20原子程度あれば、水面上に安定な膜を形成し、また、高分子超薄膜の場合と同様な特性を示すことがわかった。これに対して、親水性部分が短いと、安定な膜は得られず、分子が重なりあう構造をとり易いことも明かとなった。



## 第7節 長鎖のペルフルオロアルキル基とトリフルオロメチル基を修飾した高分子のLB膜

LB手法は親水基と疎水基を合わせもつ両親媒性化合物を水面上に展開し、その両者のバランスによって分子の配列を制御するものである。従って、そのバランスが崩れれば、分子配列の整った超薄膜を作製することはできない。例えば、アルキル基を疎水基としてもつ両親媒性化合物をLB手法で薄膜化する場合、通常炭素数が16～20程度の鎖長の長いアルキル基が用いられる<sup>11)</sup>。アルキル基の炭素数が10以下程度では、疎水性が弱く親水基と疎水基とのバランスが崩れてしまうため、また場合によっては水中に溶解してしまうため、安定な単分子膜を与えない<sup>12)</sup>。

一方、Rf基の場合は疎水性が非常に強いため、炭素数が7～10程度の比較的鎖長の短いものでもLB膜を作製でき<sup>13-17, 21, 22)</sup>、本研究でもこの程度の鎖長をもつRf基を用いてきたが、さらに鎖長の短いものでは疎水性が弱いためにLB手法での薄膜化はできないとされてきた。例えばトリフルオロメチル基をもつトリフルオロ酢酸は、これを水面上に展開しても安定な膜を形成しない。しかし、鎖長の短いRf基と鎖長の長い（この場合、炭素数7～10程度の）Rf基を同時に高分子に修飾すれば、安定な展開膜が作製でき、しかも鎖長の短いRf基が分子配列や膜の性質に影響を及ぼすと期待される。そこで鎖長の短いRf基としてトリフルオロメチル基を用い、長鎖のRf基とトリフルオロメチル基を修飾した高分子について検討した。

まず、トリフルオロメチル基のみを修飾した高分子と、トリフル

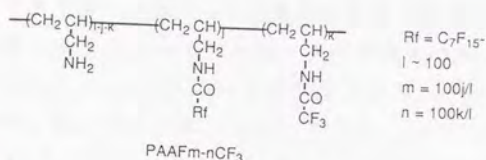


図 1 - 7 - 1

オロメチル基と長鎖の Rf 基を両方修飾した高分子との比較を行った。PAA とトリフルオロ酢酸メチルとの反応によりトリフルオロメチル基をもつ高分子 (PAAF0-20CF<sub>3</sub>、図 1-7-1) を、さらに、PAA とトリフルオロ酢酸メチルおよびベルフルオロオクタン酸エチルとの反応によりトリフルオロメチル基とベルフルオロヘプチル基をもつ高分子 (PAAF10-20CF<sub>3</sub>、図 1-7-1) を合成した。図 1-7-2 にこれらの高分子の純水上の F-A 曲線を示す。PAAF10-20CF<sub>3</sub> の膜は水面上で表面圧 60 mN m<sup>-1</sup> 以上まで安定であるのに

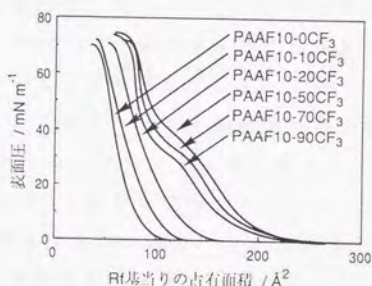


図 1 - 7 - 2

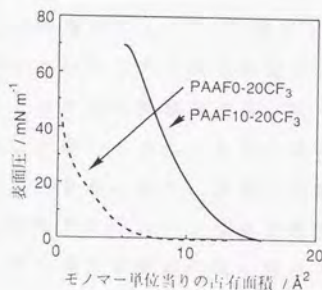


図 1 - 7 - 3

対し、 $\text{PAAFO}-20\text{CF}_3$ の場合は安定な膜は得られなかった。

次に、種々のトリフルオロメチル基の修飾率をもつ高分子 ( $\text{PAAFO}-n\text{CF}_3$ ,  $n=0\sim90$ ) を合成し、その純水上の  $\text{F}-\text{A}$  曲線を測定した。 $\text{PAAFO}-0\text{CF}_3$ 、 $10-10\text{CF}_3$ 、 $10-20\text{CF}_3$ 、 $10-50\text{CF}_3$ 、 $10-70\text{CF}_3$ 、 $10-90\text{CF}_3$  について  $\text{F}-\text{A}$  曲線を図 1-7-3 に示す。これより、トリフルオロメチル基の修飾率が分子配列に影響していることがわかる。

$n$  (トリフルオロメチル基の修飾率、図 1-7-1) が 50 以上の時、 $\text{F}-\text{A}$  曲線には表面圧  $30\text{ mN m}^{-1}$  付近にショルダーがあり、ここで分子配列の変化が起きていることを示している。このショルダーより表面圧の小さい領域で  $\text{PAA}$  のモノマー単位当たりの極限面積 ( $A_\infty(\text{PAA})$ ) を算出すると、 $\text{PAAFO}-50\text{CF}_3$ 、 $10-70\text{CF}_3$ 、 $10-90\text{CF}_3$  ではそれぞれ  $19$ 、 $18$ 、 $17\text{ \AA}^2$  となる。 $\text{PAA}$  の主鎖が水面上に延びた場合、 $\text{PAA}$  の分子模型から見積もると、アリルアミン単位当たりの面積は約  $18\text{ \AA}^2$  となる。また、水面上のポリビニルアルコールのビニル基単位当たりの極限面積は  $12\text{ \AA}^2$  であるという報告がなされており<sup>21, 22)</sup>、これからも  $\text{PAA}$  のアリルアミン単位当たりの面積は  $18\text{ \AA}^2$  と見積もられる。この値はショルダーより表面圧の小さいところでの極限面積に一致している。従って、トリフルオロメチル基の修飾率が高い場合は、 $\text{PAA}$  部分の親水性が弱く、表面圧が低いときには  $\text{PAA}$  鎖が水面上に延びるような配置をとると考えられる。また、表面圧が高くなると配列が変化して  $\text{PAA}$  部分が重なりあうようになると考えられる。これに対してトリフルオロメチル基の修飾率が低い場合には、 $\text{PAA}$  部分の親水性が強いため、高分子を水面上に展開すると  $\text{PAA}$



A 部分が水中に潜り込むような状態になり、PAA 部が延びるような配列はとらないと思われる。

表面圧  $40 \text{ mN m}^{-1}$  以上での分子配列における  $\text{CF}_3$  の影響を調べるため、この領域での  $\text{PAAF10-nCF}_3$  の極限面積  $A_0(\text{PAA})$  を算出し、これと  $n$  との関係をグラフに

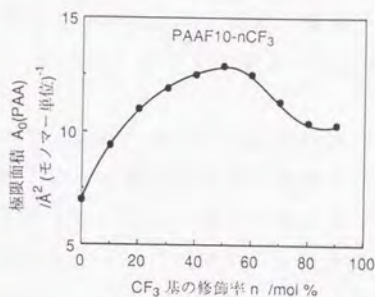


図 1-7-4

示した (図 1-7-4)。  $n$  が増加すると、  $A_0(\text{PAA})$  ははじめは増加し、最高値に達し、次に減少する。これは、  $n$  の増加に従い高分子鎖が延びていくが、ある程度まで  $n$  が大きくなると分子配列が変化し、  $A_0(\text{PAA})$  が減少することを示している。

水面上での分子配列を考えると、トリフルオロメチル基は鎖長は短い疎水基であるためペルフルオロヘプチル基とともに空気側に並び、従って、その修飾率が高くなるほど高分子鎖が延びていくと思われる。  $A_0(\text{PAA})$  の最大値は  $n = 50$  のときで  $13.3 \text{ Å}^2$  である。分子模型から計算するとトリフルオロメチル基の断面積は  $21 \text{ Å}^2$  である。  $\text{Rf}$  基の断面積が  $28 \text{ Å}^2$  であるから、  $n = 50$  のときに高分子のアリルアミン単位 10 個の占める面積 ( $130 \text{ Å}^2$ ) は、ペルフルオロアルキル基 1 個とトリフルオロメチル基 5 個が占める面積 ( $28 + 21 \times 5 = 133 \text{ Å}^2$ ) とほぼ一致する。すなわちこれは、  $n = 50$  の場合に膜表面上にペルフルオロヘプチル基とトリフルオロメチル基が立ち並んでいることを示唆している。さらにトリ

フルオロメチル基の修飾率が高くなると、第3節で述べたように、高分子鎖が延びるような配列をとることができなくなり、高分子全体が重なり合うようになってA。(PAA)が小さくなるものと思われる。

トリフルオロメチル基は鎖長が短いため、通常のLB膜ではこれが疎水基として水面上に安定に並ぶような配列は考えられないが、この場合には含フッ素高分子に支持されているために可能になったと考えられる。炭化水素系の場合でも、ベンゼン環はLB法を適用するには疎水基としては小さすぎるが、スチレンとN-ドデシルアクリルアミドのコポリマーとして高分子に導入すると、そのLB膜中ではドデシル基とともに高分子主鎖の上に立ち並ぶような配列をとり得ることが報告されている<sup>5,6)</sup>。

これらの展開膜をガラス基板上に表面圧 $20 \text{ mN m}^{-1}$ で累積したところ、Y型の多層累積膜が得られた。この1層及び5層累積膜について $\gamma_c$ 値を測定した。この結果を表1-7-1に示す。1層累積膜が5層累積膜より低い $\gamma_c$ 値を示す場合があるが、これは基板の影響であると考えられる。 $n$ が50の場合を除いて、 $\gamma_c$ 値はポリテトラフルオロエチレンの値 $18.5 \text{ dyn cm}^{-1}$ にはほぼ等しいか、あるいはこれより小さく、膜表面がペルフルオロヘプチル基で覆われ

表1-7-1 ペルフルオロヘプチル基単位当たりの極限面積と臨界表面張力

| PAAF10- $n\text{CF}_3$  | 極限面積 $A_\infty (\text{Rf}) / \text{\AA}^2$ | 臨界表面張力 $\gamma_c / \text{dyn cm}^{-1}$ |      |
|-------------------------|--|--|------|
|                         |  | 1層                                     | 3層   |
| PAAF10- $0\text{CF}_3$  | 70   | 18.4                                   | 16.3 |
| PAAF10- $10\text{CF}_3$ | 95   | 18.5                                   | 17.6 |
| PAAF10- $20\text{CF}_3$ | 111  | 19.0                                   | 18.6 |
| PAAF10- $50\text{CF}_3$ | 194  | 20.6                                   | 19.6 |
| PAAF10- $70\text{CF}_3$ | 186  | 18.8                                   | 18.7 |
| PAAF10- $90\text{CF}_3$ | 175  | 18.6                                   | 18.6 |

ていることがわかる。  $n$  が 50 のときは、PAA部分が一部膜表面にでているために  $\gamma_e$  値が大きくなっているものと思われる。

ペルフルオロヘプチル基当たりの極限面積 ( $A_0(Rf)$ ) を F-A 曲線から算出し、表 1-7-1 に示した。但し、 $n$  が 50 以上の場合は表面圧 30 mN

$m^{-1}$  以下の領域から求めた。 $n$  が 0 から 50 まで増加すると  $\gamma_e$ 、 $A_0(Rf)$  とともに増加するが、それ以上  $n$  が増加すると、 $\gamma_e$ 、 $A_0(Rf)$  は逆に減少する。

$\gamma_e$  値と  $A_0(Rf)$  の関係を調べるため、 $A_0(Rf) - \gamma_e$  (5 層) プロットを作製した。これを図 1-7-5 に示す。 $\gamma_e$  値は  $A_0(Rf)$  とともに増加するが、同時に  $n$  の影響も受けている。 $n$  が大きい場合には、 $A_0(Rf)$  が増加しても  $\gamma_e$  値があまり増加しないことがこの図からわかる。すなわち、この結果から、ペルフルオロヘプチル基が表面エネルギーに非常に大きな影響を及ぼしているが、トリフルオロメチル基もかなりの影響を及ぼしており、表面エネルギーを下げるような効果があることがわかる。

以上のように本節では、LB 手法によってトリフルオロメチル基と長鎖の Rf 基を含む高分子の超薄膜が作製できることを見だし、鎖長の短い Rf 基であるトリフルオロメチル基の修飾率を変えることにより、膜の分子配列と表面エネルギーを変化できることを明ら

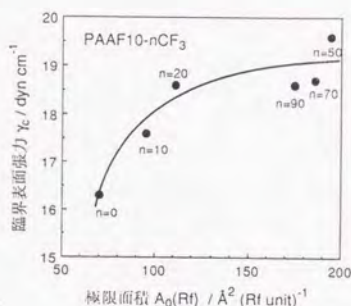


図 1-7-5





## 第2章 カルボン酸系含フッ素高分子の超薄膜

### 第1節 ポリアクリル酸にペルフルオロアルキル基を修飾した高分子のLB膜

第1章では、親水基としてアミノ基をもつ親水性高分子にRf基を修飾して両親媒性の高分子を合成し、LB手法を用いてこれらの高分子の超薄膜化を行った。また、これらの超薄膜ではRf基の配列が制御されて優れた表面特性を示し、用いる高分子の化学構造をわずかに変えることで膜の分子配列、膜厚、表面特性を大きく変えることができることを明らかにした。

さて、LB膜の研究においては、両親媒性化合物として脂肪酸が多く用いられているが、脂肪酸の溶液をカルシウムイオン等の金属イオンを含む水溶液上に展開すると、その脂肪酸塩のLB膜が得られることが知られており、このような脂肪酸塩のLB膜について多くの研究が行なわれている。脂肪酸の金属塩のLB膜を最初に作製したのはK. B. Blodgettであり、脂肪酸を金属イオンを含んだ水溶液上に展開することにより脂肪酸の金属塩の単分子膜が形成し、これは200層以上ガラス基板に累積できることが報告されている<sup>71)</sup>。また、ペルフルオロカルボン酸のLB膜に関したものでは、ペルフルオロカルボン酸自身の単分子膜は基板に累積することはできないが、アルミニウムイオンを含む水溶液を用いてLB膜を作製することにより、ペルフルオロカルボン酸のアルミニウム塩の形で膜が基板上に累積できることが報告されている<sup>72)</sup>。

これらのことから、カルボキシル基を親水基としてもつ両親媒性

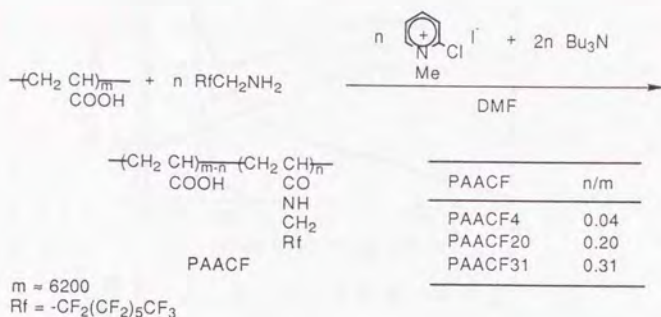
高分子の溶液を金属イオンを含む水溶液上に展開すれば、カルボキシル基が金属塩となった高分子の超薄膜が得られ、しかもそれはその高分子自身の膜とは異なる性質を示すことが期待される。しかし、これまでに水中の金属イオンがその上に展開された高分子の膜に及ぼす影響について研究されたことはない。特にフッ素系の高分子に関しては、親水基としてカルボキシル基をもつ高分子の超薄膜の報告もほとんどなく、二重結合をもつ含フッ素カルボン酸を水面上で重合して含フッ素高分子超薄膜を作製した報告<sup>(4)</sup>がなされているのみである。

そこで、カルボキシル基をもつ親水性高分子にRf基を修飾して両親媒性の高分子を合成し、これをLB手法で薄膜化することを検討した。

カルボキシル基をもつ高分子としてポリアクリル酸を用い、ヨウ化1-メチル-2-クロロビリジニウムとトリブチルアミンの存在下でポリアクリル酸と1,1-ジヒドロペルフルオロオクチルアミンとの反応<sup>(5)</sup>を行って、Rf基をアミド結合で修飾した高分子を合成した。Rf基の修飾率が低い場合にはこの高分子はベンゼン・エタノール混合溶媒に可溶であったが、修飾率が35%以上と高い場合には不溶性となり、展開溶液を作製できなかった。そこで用いる1,1-ジヒドロペルフルオロオクチルアミンの量を変え、あるいはエタノールで可溶成分を抽出して、修飾率の異なる高分子(修飾率4、20、31%、それぞれPAACF4、PAACF20、PAACF31とする)を合成し(式2-1-1)、ベンゼン・エタノール混合溶媒を用いて展開溶液を作製した。

PAACFの純水上のF-A曲線を測定し、図2-1-1に示し





式 2 - 1 - 1

た。いずれも崩壊圧  $60 \text{ mN m}^{-1}$  以上の安定な表面膜を形成し、Rf 基当たりの極限面積は PAACF 4、20、31 の場合にそれぞれ 66、39、5  $\text{\AA}^2$  であった。PAACF 4、20 では、極限面積は Rf 基断面積の 28  $\text{\AA}^2$  より大きく、Rf 基が傾いた状態で配列していることがわかる。また、PAACF 4 のほうが PAACF 20 よりも極限面積が大きいことから、PAACF 4 における Rf 基のほうがより傾いた状態にあることもわかる。一方、PAACF 31 の場合は、極限面積が Rf 基断面積より小さく、これは Rf 基が重なり合う配列をとっていることを示している。

次に、PAACF の希薄溶液を塩化カルシウム ( $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) と炭酸水素カリウム ( $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) を含む水溶液<sup>76)</sup>に展開し、F-A 曲線を測定した。その結果を図 2 - 1 - 2 に示す。Rf 基当たりの極限面積は PAACF 4、20、31 の場合にそれぞれ 96、39、5  $\text{\AA}^2$  であった。

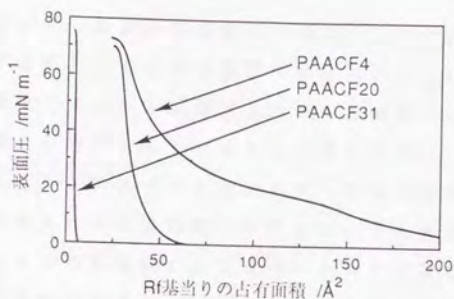


図 2 - 1 - 1 F - A 曲線 (純水上)

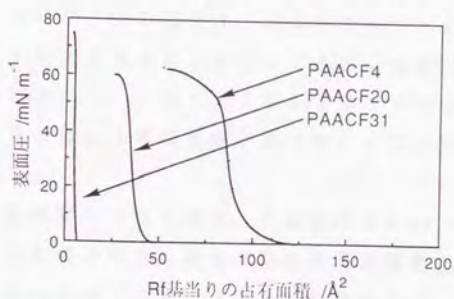


図 2 - 1 - 2 F - A 曲線 (塩化カルシウム水溶液上)

この結果から、水中にカルシウムイオンが存在するとその上に展開された膜の F - A 曲線の形状が変化し、特に P A A C F 4 の場合には極限面積までも変わってしまうことが明かとなった。これは、水中のカルシウムイオンにより高分子のカルボキシル基がカルシウム塩となったことを意味している。すなわち、カルシウム塩が生成すれば、カルシウムイオンは 2 価であるから、高分子内の二つのカルボキシル基を結合することになり、高分子の橋かけが起こる。こ

の橋かけにより、高分子の自由度は減り、このため、水面上において表面圧が上昇してもその表面積は変化しにくくなる。このような理由で、塩化カルシウム水溶液上の F-A 曲線のほうが純水上のものよりも傾きが急になっているものと思われる。

P A A C F 2 0 に比べて P A A C F 4 のほうがカルシウムイオンの有無による F-A 曲線の違いが大きい。P A A C F 4 のほうが P A A C F 2 0 よりも修飾されていないカルボキシル基、すなわち、橋かけできるカルボキシル基が多いため、P A A C F 4 の F-A 曲線のほうが橋かけによる変化が大きくなったと考えられる。これに対して P A A C F 3 1 の場合は、水中のカルシウムイオンが F-A 曲線に及ぼす影響は非常に小さい。これは、修飾されていないカルボキシル基が少なく、しかも R f 基が重なっているという、P A A C F 4、2 0 とは全く異なる分子配列をとっているためであると考えられる。

これらの展開膜をガラス基板上に表面圧  $20 \text{ mN m}^{-1}$  で累積したところ、純水上の膜の場合は全て Y 型の多層累積膜が得られた。これに対して、塩化カルシウム水溶液上では修飾率により累積型が異なり、P A A C F 4、2 0 では Z 型、P A A C F 3 1 では Y 型の多層累積膜が得られた。先に述べたように、P A A C F 3 1 は分子配列が他のものと異なるため、これが累積型にも影響していると思われる。

なお、塩化カルシウム水溶液上に展開した P A A C F 4 の展開膜をフッ化カルシウム基板上に 10 層（両面）累積し、赤外吸収スペクトルを測定した。その結果、 $1560 \text{ cm}^{-1}$  にカルボン酸陰イオンの吸収が観測され、カルシウム塩が生成していることが確認された。



表2-1-1 PAACF累積膜の1層当たりの膜厚

| PAACF   | 1層当たりの膜厚/Å |         |                         |         |
|---------|------------|---------|-------------------------|---------|
|         | 純水上        |         | CaCl <sub>2</sub> aq. 上 |         |
|         | X線回折       | 触針法     | X線回折                    | 触針法     |
| PAACF4  | 32         | 27-39   | 35                      | 26-40   |
| PAACF20 | 16         | 9-12    | 18                      | 10-18   |
| PAACF31 | 220        | 180-280 | 290                     | 240-440 |

表2-1-2 PAACF累積膜の臨界面張力

| PAACF   | 臨界面張力 $\gamma_e$ / dyn cm <sup>-1</sup> |      |                         |                    |
|---------|---|------|-------------------------|--------------------|
|         | 純水上                                     |      | CaCl <sub>2</sub> aq. 上 |                    |
|         | 1層                                      | 5層   | 1層                      | 5層                 |
| PAACF4  | 16.1                                    | 15.9 | 19.4                    | 18.8 <sup>a)</sup> |
| PAACF20 | 15.0                                    | 15.0 | 17.1                    | 16.8 <sup>a)</sup> |
| PAACF31 | 17.3                                    | 17.1 | 16.8                    | 17.3               |

a) 3層累積膜

これらの累積膜の膜厚を第1章第2節と同様に、X線回折及び触針法によって求めた。その結果を表2-1-1に示す。PAACF4はPAACF20より膜厚が厚い。F-A曲線の結果から、PAACF4はPAACF20よりRf基が傾いて配列しているため、この部分の厚さは薄いと考えられる。従って、ポリアクリル酸部分の厚さが厚いためにPAACF4の膜厚が厚くなっているといえる。また、PAACF31ではRf基が重なり合う構造をとるため、膜厚が非常に厚くなっていることもわかる。さらに、同じ修飾率の高分子で比較すると、塩化カルシウム上の膜は純水上の膜より膜厚が厚い。すなわちこの結果から、カルシウム塩となることにより、膜厚が増加することも明かとなった。

次に、PAACFの1層及び5層（塩化カルシウム水溶液上のPAACF4、20の膜については3層）累積膜について $\gamma_e$ 値を測定した。この結果を表2-1-2に示す。1層累積膜と5層累積膜の $\gamma_e$ 値はほぼ同じであった。純水上で作製した膜の場合、 $\gamma_e$ 値

はポリテトラフルオロエチレンの値  $18.5 \text{ dyn cm}^{-1}$  より小さく、Rf 基末端の CF<sub>3</sub> 基が表面に存在していることがわかる。PAA CF 20 の  $\gamma$ 。値は PAA CF 4 より小さく、これは Rf 基がより垂直に近い状態にあるためであると考えられる。PAA CF 31 の場合は他のものよりも  $\gamma$ 。値は大きい、これは Rf 基が重なり合い、配列が乱れているためであると思われる。

塩化カルシウム水溶液上で作製した場合は、水面上の場合より PAA CF 4、20 の  $\gamma$ 。値が大きく、このことから、カルシウム塩の形成が表面エネルギーに影響していることがわかる。おそらく、カルボキシル基がカルシウム塩となることによって高分子が橋かけして Rf 基の配列が乱れ、 $\gamma$ 。値が増加したものと思われる。一方、PAA CF 31 の場合は  $\gamma$ 。値は変化していない。この場合、Rf 基が重なり合う構造をしており、F-A 曲線の結果から示されたように、カルシウム塩が形成してもその分子配列への影響は小さいため、 $\gamma$ 。値がほとんど変化しないと考えられる。

以上のように本節では、ポリアクリル酸に Rf 基を修飾してカルボキシル基をもつ両親媒性の高分子を合成し、LB 手法によってこの高分子の超薄膜を作製することができた。さらに、製膜の際に金属塩の水溶液を用いることにより、カルボキシル基が金属塩となった高分子超薄膜を得ることができ、この金属塩が膜の性質に及ぼす影響を明らかにした。

## 第2節 親水基と高分子主鎖間の側鎖の長い高分子のLB膜

第1節ではカルボキシル基をもつ高分子としてポリアクリル酸にRf基を修飾した高分子の超薄膜について検討し、カルボキシル基部分をカルシウム塩とすることによって2価のカルシウムイオンが二つのカルボキシル基を結び付けるため高分子の橋かけが起こり、分子配列や膜の性質が変化することを明らかにした。この高分子ではカルボキシル基が高分子の主鎖に直接結合しているため、カルボキシル基部分で橋かけが起きると高分子の主鎖の配列に大きな影響が及ぶものと思われる。これに対して、カルボキシル基と主鎖の間にある程度の長さをもつ側鎖があれば、橋かけが主鎖の配列に及ぼす影響は小さくなり、このため、膜の分子配列や性質に及ぼす影響も変わってくると思われる。また、第1章で明らかにしたように、高分子の化学構造が変われば、膜の配列や特性が大きく変化することが期待される。そこで、高分子主鎖とカルボキシル基の間にある程度の長さの側鎖をもつ含フッ素高分子について検討を行った。

第1章第1節と同様にペルフルオロオクタン酸エチルを用いてPAAにRf基を修飾し、次いで無水コハク酸との反応を行い、残りのアミノ基の末端に、カルボキシル基をもつ側鎖を導入した。このとき、用いるペルフルオロオクタン酸エチルの量を変え、Rf基の修飾率の異なる高分子(Rf基の修飾率9、20、27%、それぞれPACF9、PACF20、PACF27とする)を合成した(式2-2-1)。

これらの高分子はメタノール・ベンゼン混合溶媒に可溶であり、これを用いて展開溶媒を作製した。





表2-2-1 純水上でのPACFの極限面積

| PACF   | 極限面積/ $\text{\AA}^2$ |                    |
|--------|----------------------|--------------------|
|        | $A_0(\text{Rf})$     | $A_0(\text{COOH})$ |
| PACF9  | 51                   | 5                  |
| PACF20 | 78                   | 20                 |
| PACF27 | 32                   | 12                 |

といえる。さらに、このような大きな $A_0(\text{Rf})$ にもかかわらずF-A曲線の傾きは急であり、表面圧が変化してもその面積があまり変わらない、すなわち、構造がしっかりした堅固な膜であるといえる。

この結果から、カルボキシル基をもつ側鎖が、広い占有面積と堅固な構造に寄与をしているものと考えられる。そこで、カルボキシル基をもつ側鎖の影響を調べるため、F-A曲線の占有面積をカルボキシル基をもつ側鎖当たりの面積に換算してカルボキシル基当たりの極限面積( $A_0(\text{COOH})$ )を求めた。これを表2-2-1に示す。PACF20の $A_0(\text{COOH})$ は $20 \text{ \AA}^2$ であり、これはアルキル基の断面積に等しい<sup>8,9)</sup>。従って、カルボキシル基をもつ側鎖が密に立ち並ぶような配列をとっており、このため表面積が大きく、また、堅固なしっかりした構造をとっていると考えられる。第1章第7節でも述べたように、LB手法でアルキル鎖の配列の制御を行う場合には長い鎖長が必要であるが、この場合には側鎖の長さが短いにもかかわらず、この側鎖が密に立ち並んだ配列をとっている。この高分子には疎水性の非常に強いRf基が含まれているため、この疎水性とカルボキシル基の親水性とのバランスがうまくとれ、このような配列となったものであろう。

PACF9の場合には、Rf基の修飾率が低いにもかかわらずP

ACF20より小さな $A_o(Rf)$ を示し、また、 $F-A$ 曲線の傾きは緩やかで、表面圧の上昇に対して表面積が変化し易い。さらに、 $A_o(COOH)$ はアルキル基断面積より小さい。PACF9はRf基の修飾率が低いため、カルボキシル基の親水性とのバランスがとれずにカルボキシル基をもつ側鎖が重なり合うような配列をとっており、このため表面積が小さく、また構造が柔らかく表面圧の影響を受け易いと考えられる。

PACF27では、 $A_o(Rf)$ はRf基断面積よりやや大きく、Rf基が少し傾いて立ち並ぶ配列をとっていることがわかる。

次に、PACFの希薄溶液を塩化カルシウム( $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ )と炭酸水素カリウム( $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ )を含む水溶液に展開し、 $F-A$ 曲線を測定した。その結果を図2-2-2

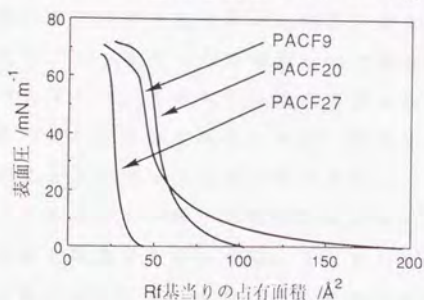


図2-2-2  $F-A$  曲線 (塩化カルシウム水溶液上)

表2-2-2  $\text{CaCl}_2\text{aq.}$  上でのPACFの極限面積

| PACF   | 極限面積/ $\text{\AA}^2$ |             |
|--------|----------------------|-------------|
|        | $A_o(Rf)$            | $A_o(COOH)$ |
| PACF9  | 55                   | 5           |
| PACF20 | 59                   | 15          |
| PACF27 | 30                   | 11          |



に示す。また、 $A_0(Rf)$  と  $A_0(COOH)$  を表 2-2-2 に示す。第 1 章第 1 節の P A A C F と同様、水中にカルシウムイオンが存在すると水面上の膜の F-A 曲線の形状が変化して傾きが急になり、極限面積が変化している。この場合も、水中のカルシウムイオンにより P A C F がカルシウム塩となり、高分子の橋かけが起こるため F-A 曲線が変化すると考えられる。特に P A C F 20 の場合は、同一のカルシウムイオンに塩として二つのカルボキシル基が結合すると、それを有する側鎖は自由度がなくなって密に立ち並ぶような配列をとれなくなり、幾分重なり合うようになるため、極限面積が減少すると思われる。

なお、比較として炭酸水素カリウム ( $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) のみを含むを含む水溶液上での P A C F 20 の F-A 曲線を測定したところ、純水上での場合とほぼ同じ結果が得られた。1 価の陽イオンであるカルシウムイオンも静電的引力で複数のカルボン酸陰イオンを引きつけ得るが、それよりも気水界面において親水基と疎水基が分子を配向する力のほうが強いいため、カリウムイオンが F-A 曲線に影響を及ぼさなかったものと考えられる。これに対して、カルシウムイオンはカルボン酸と不溶性の塩を作るため、二つのカルボキシル基を強く結合するといえる。ステアリン酸などの長鎖カルボン酸の L B 膜においても、水中にナトリウムイオン等のアルカリ金属イオンとカルシウム等の金属イオンが共存している場合、アルカリ金属の塩は得られず、カルシウム等の塩の L B 膜が得られることが知られている<sup>11)</sup>。

これらの展開膜をガラス基板上に表面圧  $20 \text{ mN m}^{-1}$  で累積したところ、純水上、塩化カルシウム水溶液上、いずれの場合も Y 型の多

層累積膜が得られた。さらに、これらの累積膜の膜厚を第1章第2節と同様に、X線回折及び触針法によって求めた。その結果を表2-2-3に示す。PACF20はPACF9、27より膜厚が薄い。PACF20は極限面積が広く、さらにPACF9、27の場合はカルボキシル基をもつ側鎖が重なり合い、この部分が厚くなっているために、PACF20の膜厚が最も薄くなったものと考えられる。特に、PACF27はA。(Rf)が小さく、Rf基がほとんど垂直に並んでいるため、膜厚がPACF9より厚くなっているのであろう。また、PAACFの場合と同様に、同じ修飾率の高分子で比較すると、塩化カルシウム上の膜は純水上の膜より膜厚が厚く、カルシウム塩となることにより膜厚が増加することがわかった。

次に、PACFの1層及び5層累積膜について $\gamma_c$ 値を測定した。この結果を表2-2-4に示す。1層累積膜と5層累積膜の $\gamma_c$ 値はほぼ同じであった。純水上で作製した膜の場合、PACF20、

表2-2-3 PACF累積膜の1層当たりの膜厚

| PACF   | 1層当たりの膜厚/A |       |                         |       |
|--------|------------|-------|-------------------------|-------|
|        | 純水上        |       | CaCl <sub>2</sub> aq. 上 |       |
|        | X線回折       | 触針法   | X線回折                    | 触針法   |
| PACF9  | 29         | 14-18 | 39                      | 6-13  |
| PACF20 | 23         | 11-19 | 30                      | 21-32 |
| PACF27 | 47         | 36-62 | 49                      | 47-99 |

表2-2-4 PACF累積膜の臨界面張力

| PACF   | 臨界面張力 $\gamma_c$ / dyn cm <sup>-1</sup> |      |                         |      |
|--------|---|------|-------------------------|------|
|        | 純水上                                     |      | CaCl <sub>2</sub> aq. 上 |      |
|        | 1層                                      | 5層   | 1層                      | 5層   |
| PACF9  | 19.3                                    | 18.8 | 18.9                    | 18.8 |
| PACF20 | 17.5                                    | 17.2 | 16.7                    | 16.5 |
| PACF27 | 15.6                                    | 15.6 | 17.1                    | 17.4 |

27の $\gamma$ 。値はポリテトラフルオロエチレンの値18.5 dyn cm<sup>-1</sup>より小さく、Rf基末端のCF<sub>3</sub>基が表面に存在していることがわかる。また、PACF27はA。(Rf)がPACF20より小さく、Rf基がより垂直に近い状態にあるため、より小さい $\gamma$ 。値を示していると考えられる。一方、PACF9はPACF20よりA。(Rf)が小さいにもかかわらず、 $\gamma$ 。値は大きい。膜を累積する際の、すなわち、表面圧20 mN m<sup>-1</sup>におけるRf基当たりの表面積はPACF9のほうが大きい(PACF9: 75 Å<sup>2</sup>、PACF20: 69 Å<sup>2</sup>)ため、これが累積膜のRf基の密度や配列に影響し、PACF9のほうが臨界表面張力が低くなったと思われる。

塩化カルシウム水溶液上で作製した場合は、PACF27の $\gamma$ 。値は水面上の場合より大きい。これは、PAACFと同様に、カルシウム塩による高分子の橋かけによりRf基の配列が乱れたためと思われる。一方、PACF9、20の場合は $\gamma$ 。値は変化していない。これらの表面圧20 mN m<sup>-1</sup>でのRf基当たりの表面積(それぞれ62、60 Å<sup>2</sup>)は純水上の場合に比べて小さくなっているため、これにより $\gamma$ 。値が減少する効果と、Rf基の配列が乱れることにより $\gamma$ 。値が増加する効果が打ち消し合って、 $\gamma$ 。値がほとんど変化しなかったものと思われる。

これらの結果から、PACFの分子配列について次のようなことがいえる。

Rf基の修飾率が低い場合はRf基が寝た状態をとり、この修飾率が高くなると、Rf基が立ち並ぶような傾向を示す。しかし、適度な修飾率ではRf基の疎水性とカルボキシル基の親水性のバランスがとれ、Rf基は表面に寝た状態をとるが、カルボキシル基をも



つ側鎖が立ち並ぶような配列をとる。カルシウムイオンを含む水溶液上でこの膜を作製すると、カルシウム塩が生成することにより二つのカルボキシル基同士が結合するため、この配列が乱れてしまう。

以上のように本節では、高分子の主鎖とカルボキシル基の間にある程度の長さの側鎖をもった含フッ素高分子をLB手法で薄膜化した。この高分子超薄膜では、適度な修飾率の場合に、この側鎖が立ち並ぶような配列をもち、極限面積が広く、堅固な構造をもった膜が得られることを明らかにした。

### 第3章 共有結合とイオン結合でペルフルオロアルキル基を修飾した高分子のLB膜

第1章、第2章において、親水性高分子にRf基を修飾し、これをLB手法で薄膜化して機能性の含フッ素高分子超薄膜を作製してきた。含フッ素高分子としてRf基をもつ種々の高分子を検討してきたが、Rf基の撥水撥油性のために、高分子に含まれるRf基の量が多くなるほど高分子の溶解性は低下する。従って、Rf基の修飾率が高くなると、この高分子が不溶性になるため展開溶液が作製できず、LB手法で製膜できなくなる。例えば、第1章第1節で述べたように、PAAFはアミノ基に対するRf基の修飾率が20%であればメタノールに溶解するが、30%を越えると溶解しなくなってしまふ。従って、このような場合にはRf基を多く含む高分子超薄膜は作製することができない。

Rf基を含む高分子LB膜のひとつとして、ポリイオンコンプレックス型のLB膜がある<sup>(46, 47)</sup>。この膜では、イオン性基をもった含フッ素化合物と高分子中のイオン性基とが陽・陰イオンでイオン対を形成し、高分子のイオン性基に対して高い割合まで含フッ素化合物を導入することが可能となる<sup>(48)</sup>。しかし、このように薄膜中にイオン結合でRf基を導入した場合、イオン結合の親水性のために膜の撥水性が低下すると考えられる。

これに対して、Rf基を共有結合で修飾した高分子に、さらにイオン結合でRf基を導入すれば、共有結合のみで修飾する場合より多くのRf基を修飾した高分子でも薄膜化でき、しかもポリイオンコンプレックス型の膜より高い撥水性が得られると期待される。そ

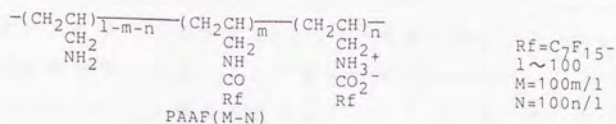


図 3 - 1

こで、含フッ素高分子 P A A F にさらにイオン結合で R f 基を修飾し、この高分子の超薄膜化を検討することとした。

まず、比較のため、P A A に R f 基をイオン結合のみで修飾した高分子について検討した。メタノール中で P A A とペルフルオロオクタン酸との反応を行って、種々の修飾率で R f 基をイオン結合で修飾した高分子 (P A A F 0 - n, n = 5, 20, 40, 図 3 - 1) を合成し、このメタノール・ベンゼン (1 : 1) 希薄溶液を純水上に展開して、F - A 曲線を作製した。P A A F 0 - n の F - A 曲線を図 3 - 2 に示す。R f 基当たりの極限面積 ( $A_0(\text{Rf})$ ) は  $n =$

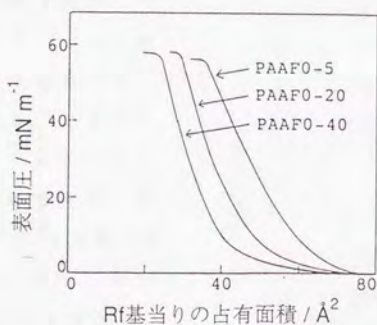


図 3 - 2 P A A F 0 - n の F - A 曲線



5、20、40についてそれぞれ54、46、38  $\text{\AA}^2$ であった。これらの水面上の膜を表面圧  $20 \text{ mN m}^{-1}$  で累積を試みたところ、Z型の多層累積膜が得られた。この1層及び5層累積膜について $\gamma$ 値を測定したところ、1層累積膜ではPAAF0-5、0-20、0-40についてそれぞれ17.1、16.9、16.2  $\text{dyn cm}^{-1}$ 、3層累積膜ではそれぞれ16.3、16.2、15.8  $\text{dyn cm}^{-1}$ であった。また、この膜の撥水性を水との接触角の測定で評価したところ、PAAF0-5、0-20、0-40の1層累積膜についてそれぞれ77、83、84度であった。

次に、PAAにペルフルオロオクタン酸エチルを用いてRf基をアミド結合で修飾し、さらにペルフルオロオクタン酸を加えて、アミド結合とイオン結合でRf基を修飾した高分子(PAAF10-n、図3-1)を合成した。イオン結合でのRf基の修飾率nが50%、すなわち全Rf基の修飾率が60%と高い場合でも、この高分子はメタノール・ベンゼン混合溶媒に可溶であり、この溶媒を用いて展開溶媒を作製できた。そ

こで、 $n = 0 \sim 50$ について純水上のF-A曲線を測定した。

PAAF10-0、10-5、10-15、10-40、10-50のF-A曲線を図3-3に示す。 $A_o(Rf)$ はそれぞれ75、67、52、35、26  $\text{\AA}^2$ であった。 $n$ が40までは、 $n$ が増加するに従い $A_o(Rf)$

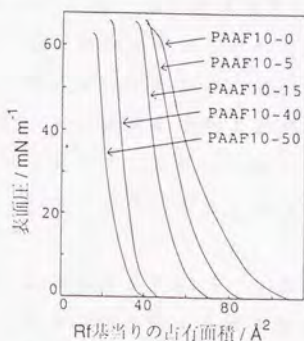


図3-3 PAAF10-nのF-A曲線

が減少し、Rf基の断面積  $28 \text{ \AA}^2$  に近づいていく。すなわちこれは、イオン結合で導入されたRf基が増加するに従い、Rf基の配列が寝た状態から立ち並んだ状態に次第に変化していくことを示している。また、PAA F10-50の場合はA。(Rf)はRf基の断面積より小さく、Rf基の修飾率が高すぎるとRf基が重なり合った配列をとることを示している。

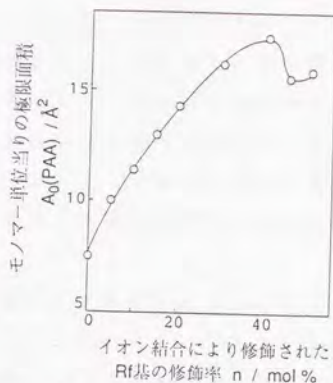


図3-4  $n$ - $A_0(\text{PAA})$ プロット

ここで、高分子主鎖の配列状態を調べるため、PAAのモノマー単位当たりの極限面積  $A_0(\text{PAA})$  を算出し、さらに、この  $A_0(\text{PAA})$  と  $n$  とのグラフを作製した。このグラフを図3-4に示す。この図から、 $n$ が増加すると  $A_0(\text{PAA})$  は初めは増加し、最高値に達するが、さらに  $n$  が大きくなると減少することがわかる。この結果から、イオン結合でRf基が導入されるに従い、高分子主鎖が次第に延びた状態になっていくが、ある程度までRf基の修飾率が高くなると、高分子主鎖はそれ以上延びることができなくなり、ついには配列が変化し、Rf基が重なり合うようになって極限面積が減少するものと考えられる。

これらの水面上の膜をガラス基板上に表面圧  $20 \text{ mN m}^{-1}$  で累積を試みた。PAA F10-0、10-5の場合はY型の多層累積膜が得られたが、PAA F10-15の場合には、基板を下降するとき

の膜の累積比が低くなった。PAAF10-40及び10-50では、基板を上昇するときのみ累積ができた、すなわちZ型の累積膜が得られた。この結果は、PAAFm-0、すなわちRf基がアミド結合で修飾された場合は、第1章第1項で述べたように、Y型の累積膜が得られ、また、先に述べたように、イオン結合のみで修飾されたPAAF0-nの場合にはZ型の累積膜が得られることと一致している。

これらの1層累積膜と多層累積膜(PAAF10-0、10-5、10-15については5層、PAAF10-40、10-50については3層)について $\gamma$ 値を測定した。この結果を、PAAF0-nの $\gamma_c$ 値と合わせて表3-1に示す。これらの $\gamma$ 値はポリテトラフルオロエチレンの値 $18.5 \text{ dyn cm}^{-1}$ より小さく、Rf基が膜表面上に配列し、CF<sub>3</sub>基が表面上に存在することを示している。 $\gamma$ 値は、nが増加するに従い小さくなっていく。これは、nが増加するに従い、Rf基の配列がより立ち並んだ状態へと変化することを示している。

PAAF10-nの撥水性をみるため、1層累積膜について水との接触角を測定した。この結果をPAAF0-nの結果と合わせて

表3-1 PAAFm-n累積膜における臨界面張力

| PAAF0-n   | 臨界面張力 $\gamma$ ./ $\text{dyn cm}^{-1}$ |      |
|-----------|--|------|
|           | 1層                                     | 5層   |
| PAAF0-5   | 17.1                                   | 16.3 |
| PAAF0-20  | 16.9                                   | 16.2 |
| PAAF0-40  | 16.2                                   | 15.8 |
| PAAF10-0  | 17.3                                   | 15.1 |
| PAAF10-5  | 16.6                                   | 14.6 |
| PAAF10-15 | 15.6                                   | 14.1 |
| PAAF10-40 | 14.3                                   | 14.1 |
| PAAF10-50 | 14.2                                   | 13.9 |



表3-2 PAAFM-n 1層累積膜における水との接触角

| PAAFO-n   | 水との接触角/deg |
|-----------|------------|
| PAAFO-5   | 77         |
| PAAFO-20  | 83         |
| PAAFO-40  | 84         |
| PAAFI0-0  | 102        |
| PAAFI0-5  | 105        |
| PAAFI0-15 | 108        |
| PAAFI0-40 | 104        |
| PAAFI0-50 | 99         |

表3-2に示す。この結果から、ポリイオンコンプレックス型のPAAFO-nの場合に比べ、共有結合で修飾したRf基を有するPAAFI0-nはより高い撥水性を示しているといえる。例えば、PAAFI0-5はPAAFO-20よりRf基の修飾率が低く、しかもA。(Rf)は大きい、すなわち、Rf基はより傾いて配列しており、その表面密度は低い。それにもかかわらず、PAAFI0-5における水との接触角は、PAAFO-20の場合よりも約20度も大きい。PAAFO-nの場合、Rf基がイオン結合で導入されているため、イオン結合の親水性がこの膜の撥水性を低下していると考えられる。これに対して、PAAFI0-nの場合はイオン結合ばかりでなく共有結合によってもRf基が導入されているために高い撥水性が維持されているものと考えられる。

また、PAAFI0-nの撥水性は、nが増加するに従い、初めは増加するが、あるところで最大値をとり、次には減少するという傾向を示している。nの増加により、Rf基は増加し、これは撥水性を向上するように働くが、一方でイオン結合が増大するため、これは撥水性を低下させる作用をもつ。これらのふたつの異なる効果が働いて、このような結果になったものと思われる。

以上のように本章では、Rf基を共有結合ばかりでなくイオン結合をも用いて修飾することにより、共有結合のみで修飾した場合に比べ、より高い修飾率でRf基を修飾した高分子の超薄膜を作製することができた。この薄膜では、イオン結合での修飾率を変えることにより、分子配列や膜の特性を変化させることができた。また、この薄膜は、ポリイオンコンプレックス型のものより、高い撥水性をもつことを明らかにした。

## 第4章 橋かけによる含フッ素高分子LB膜の不溶化

### 第1節 アミド結合でペルフルオロアルキル基を修飾した高分子超薄膜の不溶化

これまで、種々の含フッ素高分子を合成し、LB手法で高分子超薄膜を作製してきた。このようなLB手法で得られた膜は分子レベルで配列が制御されているため、優れた機能性材料となることが期待される。しかし一方で、LB手法は界面活性剤の溶液を水面に展開して製膜するという方法であるため、得られた膜は展開溶媒に可溶である。従って、実用的な見地からみた場合、これらの膜を機能性薄膜材料として利用するには、この膜を不溶化し、耐有機溶媒性を高めることが重要な課題となる。

これまで述べてきた含フッ素高分子超薄膜の場合でも、これらの超薄膜は展開溶媒に可溶と考えられる。そこで、この含フッ素高分子超薄膜の不溶化を検討した。

高分子の分子量が高い場合には高分子は一般的に不溶性になる。従って、高分子をLB手法で薄膜化した後に何らかの方法でさらに高分子量化すれば不溶性の超薄膜が得られるものと期待される。そこで、含フッ素高分子をLB手法で薄膜化し、その後橋かけにより高分子量化して膜の不溶化を行うことを考えた。

さて、ポリアリルアミンは熱処理により不溶化を起こすことが知られており、これは高分子鎖の橋かけが進行するためであるとされている<sup>17, 18)</sup>。これより、ポリアリルアミンを修飾した高分子は加熱することにより不溶化し、またこれをLB手法で薄膜化した後に



熱処理を行えば、不溶性の超薄膜が得られるものと考え、PAAFについて熱処理による薄膜の不溶化を試みた。

まず、PAAFについて熱重量測定を行い、熱分解の様子を調べた。減圧下80℃で8時間乾燥した種々の導入率のPAAFとPAAの熱重量測定を窒素中で行い、得られたTG曲線とその微分曲線(DTG曲線)を図4-1-1に示す。この結果、主に290℃～310℃、370℃～390℃、440℃～450℃の3ヶ所で重量の変化が認められた。これらの重量変化は、PAAFが分解して何らかの成分が揮発することによるものと考えられるので、これらをそれぞれ分解1、分解2、分解3とする。興味あることに、Rf基のPAAへの導入率の違いにより、分解1から3の分解量、すなわちDTG曲線でのそれぞれの分解による面積の比が大きく変化することがわかった。PAAF40からPAAF100では分解2のみが起り、Rf基の導入されていないPAAでは分解3のみが起

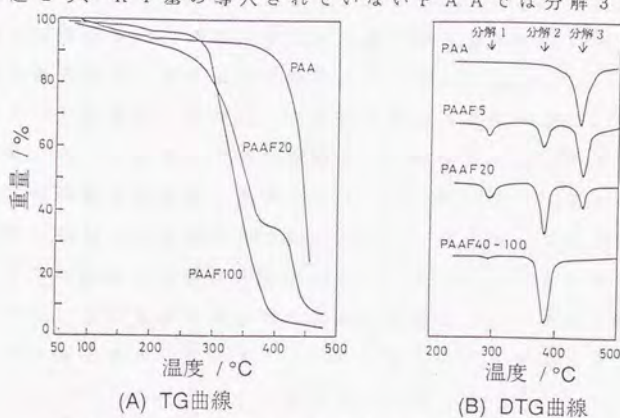


図4-1-1 PAAとPAAFの熱重量分析

こる。また、P A A F 5 及び P A A F 2 0 では分解 1 から 3 のすべてが認められ、その D T G 曲線の面積比は、R f 基の修飾率の高い P A A F 2 0 のほうが P A A F 5 より分解 2 が増加し、分解 3 が減少する結果となった。耐熱性に優れている長鎖の R f 基の導入により、より低温での分解が進行することは一見矛盾するようであるが、これは加熱により高分子の橋かけが進行するとすれば次のように説明できる。すなわち、P A A では T G 測定の温度上昇時に熱による橋かけが進行するために、高温での分解（分解 3）のみが認められる。これに対し、P A A F 4 0 から 1 0 0 では修飾率が高いために修飾されていないアミノ基が少なく、しかも長鎖の R f 基により P A A 鎖の接触が妨げられているために橋かけが進行せず、低温での分解（分解 2）が主体になったと考えられる。P A A F 5 及び 2 0 の場合には高温での分解 3 が認められており、これは P A A と同様に熱による橋かけが進行していることを示している。また、D T G 曲線の面積比から、橋かけ率は R f 基の導入量の少ない P A A F 5 のほうが P A A F 2 0 よりも大きいことがわかる。

P A A F を減圧下 8 0 °C で 8 時間乾燥した試料の他に、室温で減圧乾燥、あるいは室温で減圧乾燥後、空气中 9 0 °C で 1 2 0 分乾燥した試料の熱重量測定を窒素中で行った。その結果、R f 基の導入率が同じ試料では乾燥方法にかかわらず、ほぼ同じ T G 曲線が得られ、D T G 曲線の面積比も数%以内で一致した。つまり分解 1 と分解 2 の和、及び分解 3 の D T G 曲線の面積比は、P A A F 5 では 3 6 ~ 3 8 % と 6 4 ~ 6 1 %、P A A F 2 0 では 6 5 % と 3 2 %、P A A F 4 0 ~ 1 0 0 では 9 3 % と 0 % であった。

また、加熱による橋かけを行う試料の加熱条件に関しては、T G

曲線から分解1より低温で3%未満の分解が認められるので、その温度より低温の領域で熱処理を行えばよいことがわかった。この温度は窒素中では210℃であり、空気中では190℃であった。

次に累積膜の加熱による不溶化を検討した。まず、PAAF5及びPAAF20の累積膜を空気中、90℃で2、及び24時間熱処理をして、その前後での $\gamma$ 値を測定した。これらの結果を表4-1-1に示した。

PAAF20の加熱前の累積膜は $\gamma$ 値、約16 dyn cm<sup>-1</sup>であったが、加熱により $\gamma$ 値が18.0~18.5 dyn cm<sup>-1</sup>を示すようになり、約2 dyn cm<sup>-1</sup>の増加が認められた。PAAF5の累積膜では、加熱前の $\gamma$ 値は18.5 dyn cm<sup>-1</sup>、熱処理後の $\gamma$ 値は20.5 dyn cm<sup>-1</sup>であり、この場合も約2 dyn cm<sup>-1</sup>の増加が認められた。また、3層累積膜のほうが1層膜よりも0.5から1 dyn cm<sup>-1</sup>低い $\gamma$ 値を示した。2時間及び24時間の加熱時間による変化は認められなかった。

累積膜の熱処理により $\gamma$ 値が変化していることから、加熱によってRf基の配列が変化していることがわかる。Rf基をもつカルボン酸塩<sup>7,9)</sup>、あるいはRf基をもつ高分子<sup>4,9)</sup>のLB膜では、温度を高くするとRf基の配列が乱れてよりいっそう傾くようになるが、

表4-1-1 PAAF累積膜の臨界面張力、熱処理とメタノール処理の影響

| PAAF        | 臨界面張力 ( $\gamma_c$ ) / dyn cm <sup>-1</sup> |        |      |             |        |      |
|-------------|---|--------|------|-------------|--------|------|
|             | 非熱処理  | 90℃熱処理 |      | メタノールに24h浸漬 |        |      |
|             |   | 2h     | 24h  | 非熱処理        | 90℃熱処理 |      |
| PAAF5 (1層)  | 18.5  | 20.5   | 20.3 | spread      | 22.8   | 22.7 |
| PAAF5 (3層)  | 18.6  | 19.6   | 19.4 | 23.8        | 19.7   | 20.0 |
| PAAF20 (1層) | 16.4  | 18.5   | 18.6 | 18.8        | 18.4   | 18.7 |
| PAAF20 (3層) | 16.2  | 18.0   | 18.1 | 19.6        | 18.6   | 17.9 |



温度を下げるとその配列がもとに戻るということが最近報告されている。これに対して今回の結果は、加熱により R f 基の配列が変化するが同時に高分子の橋かけも進行するために、温度が下がっても R f 基の配列がもとに戻らなかったものと考えることができる。このとき  $\gamma$  値が  $2 \text{ dyn cm}^{-1}$  程度増加していることから、R f 基の傾きが増している、あるいは配列が若干乱れていることがわかる。

これらの累積膜の耐溶媒性を評価するため、熱処理していない膜及び熱処理した膜を L B 法による製膜時の展開溶媒 (P A A F 5 及び P A A F 2 0 の可溶性溶媒) であるメタノールに 24 時間浸し、その前後の  $\gamma$  値を測定した。この結果を表 4-1-1 に示す。

P A A F 5 の 1 層累積膜では、熱処理していない膜をメタノールに浸すと、膜がメタノール中に溶け出してしまい  $\gamma$  値は測定できなかったが、熱処理した膜は溶媒に不溶となり  $\gamma$  値が測定できた。このことは、この累積膜中でも橋かけが進行し、膜中の高分子がさらに高分子量化して溶媒に不溶になったことを示している。また、この橋かけは、用いた膜が 1 層累積膜であることから、一つの層内で橋かけしたことになる。

他の累積膜の場合、メタノールに浸した後の  $\gamma$  値を比べると、すべて、熱処理しないものより予め熱処理した膜のほうがメタノールに浸した後に低い  $\gamma$  値を与えた。この結果は、橋かけにより耐溶媒性が向上することを示している。3 層累積膜は Z 型であるため、P A A 層が R f 基の層で挟まれた形をしており、この層内で橋かけが進行しているといえる。

熱処理していない P A A F 累積膜の中で、P A A F 5 の 1 層膜以外が展開溶媒であるメタノールに溶け出さなかったのは、L B 手法

で製膜しているため膜表面に撥油性のRf基が密集しているためであると考えられる。熱処理により $\gamma$ 値が増加することは膜表面の撥油性が低下し、膜が溶媒にさらされ易くなったことを示しているが、それにもかかわらず対溶媒性が向上しているのは、膜中で橋かけが進行し、その分子配列が溶媒によって乱されにくくなったためであろう。

さらに、PAAF20の累積膜の熱処理及び非熱処理の試料の膜厚を、第1章第2節と同様にX線回折により求めた。その結果、熱処理した膜の1層当たりの膜厚は27.7 Å、熱処理していない膜では1層当たり25.6 Åであり、熱処理により膜厚は約7%ほど減少していることがわかった。

このように、熱重量測定及び累積膜の熱処理の結果からPAAF5、20について橋かけが進行することが示唆された。しかし、先にも述べたようにPAAが加熱により橋かけするとされているが、いかなる反応により橋かけするのかは明らかにされていない。そこで、橋かけのときに起きている反応について検討するために、PAAF5を90℃で3.5時間加熱し、その前後での赤外吸収スペクトルを測定した。しかし、スペクトルの変化は見られなかった。また、PAAF5とPAAF20について40から150℃の範囲で示差走査熱量測定(DSC)を行い反応熱を測定しようと試みたが、明かな発熱、吸熱、あるいは転移などは検出できなかった。

これらの測定からは橋かけの時にいかなる反応が進行しているか明らかにできなかったが、その可能性の一つとして次のようなことが考えられる。PAAは空気中の水分及び二酸化炭素を吸収しやすく<sup>(17, 18)</sup>、アミノ基の一部が炭酸水素塩あるいは炭酸塩となってい

ることが考えられる。このアミノ基の炭酸塩が加熱により脱水し、尿素結合になれば橋かけが起こる。ここで、このような橋かけ反応が進行するとして、そのときの反応熱をごく簡単に概算すると次のようなことがいえる。

炭酸水素アンモニウム、アンモニア(g)、水(g)、尿素の生成エンタルピーがそれぞれ $-849.4$ 、 $-46.1$ 、 $-241.82$ 、 $-333.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ である<sup>\*)</sup>ことから、次式の反応



の反応熱は $78.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  (吸熱) となる。そこで、高分子 P A A F 中のアミノ基二つが尿素結合となる反応の反応熱もこれと同じであると仮定する。また、高分子の一本の鎖のうち二ヶ所で橋かけが起これば多数の高分子鎖が連結して高分子量化することが可能であるから、このような仮定をすれば反応熱は次のようになる。P A A F 5 の重合度を 100 とすれば (第 1 章第 1 節、式 1-1-1 参照) この高分子の分子量は 7499 である。高分子の一本の鎖の二つのアミノ基で反応がおけるとすれば、反応熱としては高分子 1 分子当たりに上記の反応が 1 つ進行することに対応するため、重量当たりの反応熱  $\Delta H$  は

$$\Delta H (\text{P A A F 5}) = 78.2 \text{ kJ mol}^{-1} = 10.4 \text{ J g}^{-1}$$

となる。同様に計算すれば、P A A F 20 のばあいは

$$\Delta H (\text{P A A F 20}) = 6.1 \text{ J g}^{-1}$$

となる。いずれも非常に小さい値であり、D S C によりこれらを測定することは難しい。

上記の概算は、高分子中での尿素結合の生成反応が炭酸水素アンモニウムとアンモニアガスからの尿素の生成反応と同じ反応熱であ



ると仮定するなど、必ずしも正確なものではない。また、尿素結合の生成ではなく、酸化による窒素-窒素結合の生成等、他の反応により橋かけが進行している可能性もある。しかし、いかなる反応にせよ、高分子鎖一本あたりに二ヶ所程度の橋かけ反応が進行すればさらに高分子量化でき、しかもこの程度の反応が進行したとしても重量当たりの反応熱は極めて小さいと思われる。今回のDSCの測定でほとんど発吸熱が観測されなかったこと、また赤外吸収スペクトルの変化がみられなかったことも、このように高分子中での反応量が少ないためであろうと考えられる。

以上のように本節では、橋かけによる含フッ素高分子超薄膜の不溶化を検討し、PAAFの累積膜を熱処理することにより、累積膜中で高分子の橋かけが進行し、耐溶媒性に優れた含フッ素高分子薄膜を得ることができた。

## 第2節 尿素結合でペルフルオロアルキル基を修飾した高分子超薄膜の不溶化

前節において、高分子の橋かけを行ってPAAFの超薄膜を不溶化することができたので、同じポリアリルアミンにRf基を修飾した高分子であるPAAURFについて、熱処理による薄膜の不溶化を検討した。

PAAURF 12、16、24、58の熱重量測定を窒素中で行い、その結果得られたTG曲線とDTG曲線を図4-2-1に示した。PAAFの場合と同様、PAAURFの場合も約440℃での分解（PAAFの場合の分解3）が観測され、このことから、熱による橋かけが進行していることがわかった。しかし、PAAFの場合と異なり、この場合は高分子の修飾率が20%より高くてもこの分解が観測され、修飾率が高い高分子でも橋かけが進行することが明かとなった。PAAURFの場合にはRf基は五つの原子（ $-C-N-C-N-C-$ ）を介して高分子鎖と結合しているのに対し、PAAFの場合は三つの原子（ $-C-N-C-$ ）を介して結合している。従って、PAAURFのRf基はPAAFの場合に比べてより離れた位置にあり、このためPAA鎖同士の接触が容易となって修飾率の高い高分子でも橋かけが進行するものと思われる。また、DTG曲線の面積比から、Rf基の導入量の少ないほど橋かけ率が高いことがわかる。

次に、PAAURF累積膜の耐溶媒性をみるため、この累積膜をLB法による累積時の展開溶媒（PAAURFの可溶性溶媒）である2、2、2-トリフルオロエタノールに24時間浸し、その前後

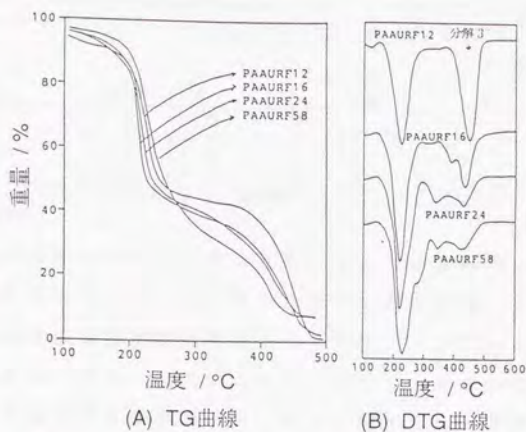


図 4 - 2 - 1 P A A U R F の 熱 重 量 分 析

の  $\gamma$  値を測定した。この結果を表 4 - 2 - 1 に示す。1 層累積膜の  $\gamma$  値はトリフルオロエタノールに浸漬しても変化しなかった。これは、LB 手法で製膜しているために R f 基が表面に密集し、その撥油性のために膜が溶け出さなかったことを示している。一方、3 層累積膜の場合は、トリフルオロエタノールに浸漬することにより  $\gamma$  値が変化した。P A A U R F 1 2 では Z i s m a n プロットが直線に乗らないため  $\gamma$  値が求められなかった。P A A U R F 1 6 と 2 4 の  $\gamma$  値は約  $2 \text{ dyn cm}^{-1}$  増加し、P A A U R F 5 8 の  $\gamma$  値は  $10 \text{ dyn cm}^{-1}$  未満という小さい値となった。多層膜では、表面層は R f 基の並ぶ第 2 層の上にある。従って、多層膜における表面層と第 2 層の間の相互作用は、1 層累積膜における膜とガラス基板表面との相互作用、すなわち高分子の P A A 部分とガラス表面との



表4-2-1 PAAURF 累積膜の臨界面張力、熱処理とトリフルオロエタノール処理の影響

| PAAURF   | 臨界面張力 ( $\gamma_c$ ) / dyn cm <sup>-1</sup> |                    |                                      |                    |  |                    |
|----------|---|--------------------|--------------------------------------|--------------------|--|--------------------|
|          |   |                    | CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH処理 |                    | 80℃熱処理<br>CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH処理 |                    |
|          | 1層  | 3層                 | 1層                                   | 3層                 | 3層   | 3層                 |
| PAAURF12 | 16.6  | 15.5               | 16.8                                 | — <sup>a)</sup>    | 15.7   | 17.5               |
| PAAURF16 | 16.3  | 15.1 <sup>b)</sup> | 16.4                                 | 16.7 <sup>b)</sup> | 15.2 <sup>b)</sup>                             | 15.1 <sup>b)</sup> |
| PAAURF24 | 16.1  | 15.3               | 16.3                                 | 17.4               | 15.6   | 15.5               |
| PAAURF58 | 15.5  | 14.5               | 15.9                                 | 9.7                | 14.2   | 14.9               |

a) Zismanプロットが直線上に乗らず、 $\gamma_c$ 値は測定できなかった。

b) Y型5層累積膜

親水性相互作用より弱いと考えられ、このため多層膜の表面層はより溶媒の影響を受け易くなっているものと思われる。PAAURF 12 の場合は表面層が部分的にトリフルオロエタノールに溶解してしまい、また、PAAURF 16 と 24 ではトリフルオロエタノールにより表面が乱れて表面エネルギーが増加したと考えられる。修飾率の高い PAAURF 58 の場合は、次のように考えられる。すなわち、フッ素を含む溶媒はフッ素原子との親和性のため Rf 基を表面に配列させるような作用をもち、Rf 基導入量の多い高分子では、この作用が膜表面を乱す作用よりも大きくなり、結果的に表面エネルギーが非常に低くなったと思われる。

さらに、熱処理が耐溶媒性に与える効果を検討するため、80℃で24時間熱処理したPAAURFの3層累積膜をトリフルオロエタノールに24時間浸して、その前後で $\gamma_c$ 値を測定した。その結果を表4-2-1に示す。熱処理した膜は熱処理していない膜とはほとんど同じ $\gamma_c$ 値を示す。PAAURF 12を除いて、これらの $\gamma_c$ 値はトリフルオロエタノール処理を行っても変化しなかった。PAAURF 12の場合でも、 $\gamma_c$ 値が2 dyn cm<sup>-1</sup>程度増加するにとどまった。このことは、累積膜中で橋かけが進行して膜中の高分子がより高分子量化し、耐溶媒性が向上したことを示している。この

結果は、修飾率の高いPAAURF58の場合でも橋かけした累積膜が得られることを示しており、これは熱重量分析の結果と一致している。

このように、PAAURFの場合でも、その累積膜を熱処理して不溶化することができた。これに対して、同じアミン系の含フッ素高分子であるPVAFでは、この高分子鎖部分のポリビニルアミンの熱による橋かけが起こることは報告されていない。また、実際に加熱したPVAF9の1層累積膜をメタノールで処理すると膜が溶解し、熱処理による不溶化はできなかった。

以上のように本節では、橋かけによるPAAURFの不溶化を検討した。その結果、PAAURFの場合はPAAFよりもRf基の修飾率が高い場合でも熱による橋かけが進行することが明かとなり、PAAURFの累積膜を熱処理して累積膜中で高分子の橋かけを行うことにより、耐溶媒性に優れた含フッ素高分子超薄膜を得ることができた。

## 第5章 機能性基を導入した含フッ素高分子超薄膜

### 第1節 シクロデキストリンを導入した含フッ素高分子LB膜

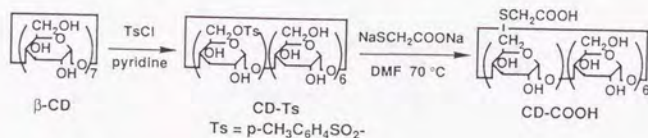
第1章から第4章まで、Rf基を修飾した高分子の超薄膜について、種々の基礎的な検討を行ってきた。しかし、この含フッ素高分子超薄膜を薄膜材料として実用化することを考えれば、さらにこの高分子超薄膜の応用面での検討が必要となろう。膜素材の高分子としても、より複雑な、また、Rf基以外に他の機能性部位を組み込んで多機能化をはかったような化合物の検討なども必要であろうと考えられる。そこで、この含フッ素高分子超薄膜の実用化へのアプローチとして、シクロデキストリンを含フッ素基以外の機能性基としてを導入することを試みた。

シクロデキストリンは環状のオリゴ糖であり、その形状は円筒状で、内部に空孔を有している。そして、この空孔内に種々の分子を取り込んでホスト-ゲスト錯体を形成することができる。この包接機能をもつために、シクロデキストリンは機能性分子として注目を集めている<sup>\*)</sup>。また、LB膜の分野でも、ホスト-ゲスト錯体を形成することにより機能性分子を取り込むことのできる超薄膜として、シクロデキストリンの誘導体のLB膜が報告されている<sup>\*)</sup>。このような機能をもつシクロデキストリンを含フッ素高分子中に導入しておけば、このシクロデキストリン部分にホスト-ゲスト錯体として別の機能性分子を導入することができるため、撥水撥油性等の含フッ素基の優れた機能を合わせもった新しい機能性超薄膜を作製できると期待される。



シクロデキストリンをもつ含フッ素高分子を導入する方法として、カルボキシル基をもつシクロデキストリン誘導体を合成し、この誘導体をイオン結合を用いて高分子に導入することを試みた。

まず、 $\beta$ -シクロデキストリンをモノトシル化した後、チオグリコール酸ジナトリウムを用いてカルボキシル基を一つ有するシクロデキストリン誘導体 (CD-COOH) を合成した (式 5-1-1)。



式 5-1-1

アミノ基をもつ含フッ素高分子として PAAFI0 (第 1 章第 1 節、式 1-1-1 を参照) を用い、これと CD-COOH をメタノール中で混合したところ、これらのポリイオンコンプレックスが溶解せずに析出してきた。このため、CD-COOH の水溶液の上に PAAFI0 の希薄溶液を展開し、気水界面上でポリイオンコンプレックスを形成することによって、この超薄膜を作製することを試みた。

CD-COOH の水溶液 ( $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ , pH 4.8) 上の PAAFI0 (PAAFI0/CD) の F-A 曲線を測定し、純水 (pH 5.9) 上の場合 (PAAFI0/-) と比較した。これらの F-A 曲線を図 5-1-1 に示す。いずれの場合も表面圧 60  $\text{mN m}^{-1}$  以上の安定な膜を水面上に形成した。Rf 基当たりの極限面積は PAAFI0/CD、PAAFI0/- についてそれぞれ 4.4、

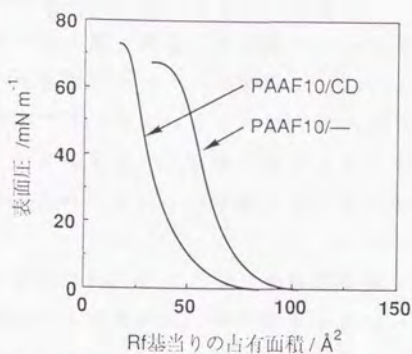


図 5 - 1 - 1 F - A 曲線

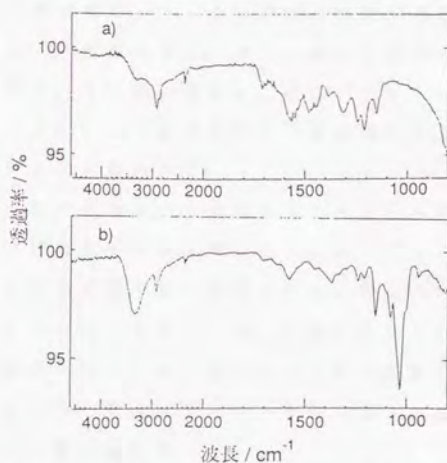
及び  $70 \text{ \AA}^2$  であった。

この結果から、水面上の膜の分子配列が水中の  $\text{CD}-\text{COOH}$  に依存していることがわかる。PAAF10/CD の場合は PAAF10/- の場合より膜が展開されている水溶液の pH が低いから、PAAF10/CD のほうが高分子中のアミノ基がより多くプロトン化を受けていると考えられる。さらに、PAAF10/CD の場合は、プロトン化により生じたアンモニウムカチオンと  $\text{CD}-\text{COOH}$  のカルボキシレートアニオンとの間でポリイオンコンプレックスが生成していると考えられる。これらのことが膜の分子配列に影響を及ぼしているものと思われる。

これらの膜を表面圧  $20 \text{ mN m}^{-1}$  でフッ化カルシウム基板、あるいはガラス基板上に累積を試みたところ、Y 型の多層累積膜が得られた。ここで、この膜に  $\text{CD}-\text{COOH}$  が導入されていることを確認

するため、この P A A F 1 0 / C D と P A A F 1 0 / - のフッ化カルシウム基板上の 19 層（両面）累積膜について赤外吸収スペクトルを測定した。得られたスペクトルを図 5-1-2 に示す。P A A F 1 0 / C D のスペクトルにはシクロデキストリンに由来する吸収（ $1150-1000\text{ cm}^{-1}$  の吸収、及び  $3342\text{ cm}^{-1}$  の O H 伸縮）が観測され、C D - C O O H が導入されていることが明かとなった。

第 1 章第 2 節と同様に、これらの 19 層累積膜を用いて膜厚を X 線回折及び触針法により求めた。その結果を表 5-1-1 に示す。P A A F 1 0 / C D は P A A F 1 0 / - より約  $20\text{ Å}$  膜厚が厚い。 $\beta$ -シクロデキストリンは直径  $15\sim16\text{ Å}$ 、高さ約  $8\text{ Å}$  の円筒状



a) P A A F 1 0 / -      b) P A A F 1 0 / C D

図 5-1-2 赤外吸収スペクトル



表5-1-1 累積膜の1層当たりの膜厚

| 高分子       | 1層当たりの膜厚/Å |       |
|-----------|------------|-------|
|           | X線回折       | 触針法   |
| PAAFI0/-  | 23         | 21-23 |
| PAAFI0/CD | 44         | 26-42 |

表5-1-2 累積膜の臨界面張力

| 高分子       | 臨界面張力 $\gamma_e$ /dyn cm <sup>-1</sup> |      |
|-----------|--|------|
|           | 1層                                     | 5層   |
| PAAFI0/-  | 18.5                                   | 16.4 |
| PAAFI0/CD | 19.4                                   | 17.2 |

をしており<sup>\*)</sup>、膜厚の差は主にシクロデキストリンのかさ高さによるものと考えられる。

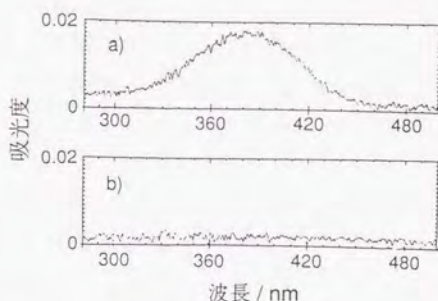
次にガラス基板上の1層または5層累積膜について $\gamma_e$ 値を測定した。この結果を表5-1-2に示す。膜厚が薄い1層累積膜は5層累積膜より $\gamma_e$ 値が大きく、ガラス基板の影響を受けていることがわかる。また、5層累積膜の $\gamma_e$ 値はポリテトラフルオロエチレンの値18.5 dyn cm<sup>-1</sup>より小さく、膜表面にRf基末端のCF<sub>3</sub>基が存在していることがわかる。

PAAFI0/-と比べてPAAFI0/CDは $\gamma_e$ 値が大きい。CD-COOHは多くの親水基をもつため、CD-COOHが膜に導入されると表面エネルギーが高くなると考えられる。さらに、シクロデキストリンはかさ高いため、これが膜に入り込むことによりRf基の配列が乱れ、これも表面エネルギーを高くする要因となる。これらのことから、PAAFI0/CDのほうが臨界面張力が高くなっていると考えられる。

先にも述べたように、この含フッ素高分子超薄膜にはシクロデキストリン部分の包接錯体としてゲスト分子を導入することができる

と期待される。そこで、*p*-ニトロアニリンをモデル化合物として用い、これを PAAF10 / CD に導入することを検討した。

PAAF10 の希薄溶液を、 $\text{CD}-\text{COOH}$  ( $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) と *p*-ニトロアニリン ( $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) を含む水溶液の上に展開し、得られた水面上の膜を表面圧  $20 \text{ mN m}^{-1}$  で石英基板の上に 1 層 (両面) 累積した。 *p*-ニトロアニリン ( $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) のみを含む水溶液上の展開膜も同様にして作製し、石英基板の上に 1 層 (両面) 累積した。これらの累積膜の紫外吸収スペクトルを測定して図 5-1-3 に示した。その結果、水中に  $\text{CD}-\text{COOH}$  を含む場合にのみ *p*-ニトロアニリンに由来する  $328 \text{ nm}$  の吸収が観測された。このことは、*p*-ニトロアニリンが  $\text{CD}-\text{COOH}$  のホスト-ゲスト錯体として取り込まれていることを示している。



- a)  $\text{CD}-\text{COOH}$  と *p*-ニトロアニリンを含む水溶液上で作製した膜の紫外吸収スペクトル  
 b)  $\text{CD}-\text{COOH}$  を含まない *p*-ニトロアニリンのみの水溶液上で作製した膜の紫外吸収スペクトル

図 5-1-3 紫外吸収スペクトル

以上のように本節では、カルボキシル基をもつシクロデキストリン誘導体の水溶液上に P A A F の溶液を展開することによって、シクロデキストリン部分を有した含フッ素高分子超薄膜を作製することができた。従来、シクロデキストリンを L B 手法で薄膜化するために長鎖のアルキル基で修飾してシクロデキストリン誘導体を用いていたが、今回初めてアルキル基で修飾することなくシクロデキストリンを L B 手法で薄膜化できた。またさらに、このシクロデキストリン部分にゲスト化合物を包接化合物として導入することに成功した。



## 第2節 光機能性含フッ素高分子LB膜の作製

第1節ではシクロデキストリンを有する含フッ素高分子超薄膜を開発し、このシクロデキストリン部分にゲスト分子を導入できることを明らかにした。ここで、ゲスト分子として機能性分子を導入し、新規な機能性含フッ素高分子超薄膜を作製しようと試みた。導入する分子としては光機能性をもつものを検討した。

光機能性薄膜は光学的記憶媒体や光スイッチングデバイス等の応用があるため注目されており、最近では、光機能性分子を用いたLB膜の研究も行われている<sup>14-16)</sup>。しかし実用化を考えた場合、LB膜には耐熱性や機械的強度の欠如等といった問題点がある。

このような問題点を解決する一つの方法として、Rf基をもつ高分子超薄膜に光機能性を導入できれば、Rf基のもつ優れた特性と高分子化合物のもつ耐熱性や機械的強度が備わり、幅広い範囲に応用ができる光機能性薄膜が得られると期待される。例えば、このような光機能性薄膜を光ディスクの表面コーティング膜に用いれば、この膜は光機能性をもつばかりではなく、Rf基に由来する低表面エネルギー性をもつため、ディスク表面が滑り易くなり、光センサーがディスクに接触して傷つくことを防ぐことができる。しかし、これまで光機能性をもつ含フッ素高分子薄膜について研究された例はほとんどなく、光機能性化合物と含フッ素高分子の混合物のキャスト膜が特許として報告されているのみである<sup>17)</sup>。

光機能性をもつ分子としてアゾベンゼン類の導入を検討した。アゾベンゼン類として、アゾベンゼン(AB)、p-メトキシアゾベンゼン(MAB)を用い、これを第5章第1節と同様の方法でPA

AAF10 / CD 中に導入することを検討した。PAAF10 の希薄溶液を、 $\text{CD}-\text{COOH}$  ( $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) とアゾベンゼン類 (アゾベンゼン:  $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 、あるいは、*p*-メトキシアゾベンゼン:  $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) を含む水溶液の上に展開し、F-A 曲線を測定した。この水溶液がアゾベンゼンを含む場合 (PAAF10 / CD / AB)、*p*-メトキシアゾベンゼンを含む場合 (PAAF10 / CD / MAB) の F-A 曲線を第 5 章第 1 節の PAAF10 / -、PAAF / CD と比較して図 5-2-1 に示す。PAAF10 / CD / AB と PAAF10 / CD / MAB の Rf 基当たりの極限面積は、PAAF10 / - や PAAF10 / CD の場合より大きく、それぞれ  $115$ 、 $151 \text{ \AA}^2$  であった。

この結果から、 $\text{CD}-\text{COOH}$  の水溶液中にアゾベンゼン類が存在していることにより、膜中の分子配列が大きく影響を受けることがわかる。PAAF10 / CD / AB と PAAF10 / CD / MA

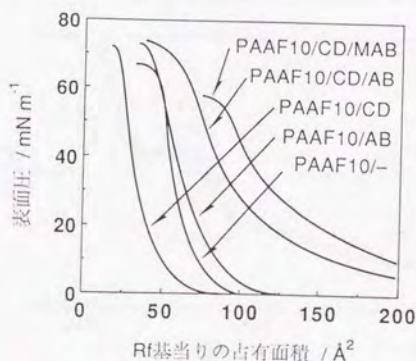


図 5-2-1 F-A 曲線

Bの場合この水溶液のpHはそれぞれ5、0、4、8であり、PAAF10/CDの場合(pH 4、8)とほとんど変わらないことから、アゾベンゼン類の有無による分子配列の違いは水溶液のpHによるものではないと思われる。また、アゾベンゼン( $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ )の水溶液上におけるPAAF10のF-A曲線(PAAF10/AB)を測定したところ、これは純水上の場合とほとんど変化がなかった(図5-2-1)。これより、水中のアゾベンゼン単独では分子配列にほとんど影響しないことがわかる。従って、水中でアゾベンゼン類とCD-COOHとのホスト-ゲスト化合物が生じ、このホスト-ゲスト化合物とPAAF10とのポリイオンコンプレックスが生成するため、これが分子配列に影響を与えているのではないかと思われる。

PAAF10/CD/ABの水面上の膜を表面圧 $20 \text{ mN m}^{-1}$ で石英板上に累積したところ、Y型の多層累積膜が得られた。この5層累積膜(両面)に $350 \text{ nm}$ の光を照射し、その紫外-可視吸収

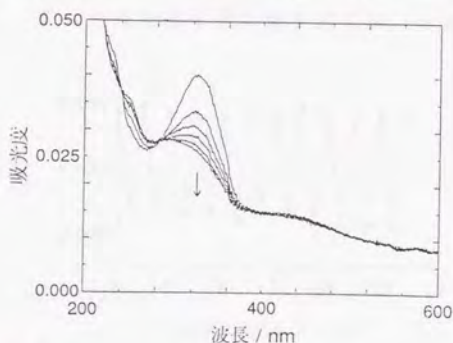


図5-2-2 PAAF10/CD/ABの紫外-可視吸収スペクトル変化



スペクトルの変化を測定した。この結果を図5-2-2に示す。図から明らかなように、アゾベンゼンの $\pi-\pi^*$ 遷移に由来する吸収が325 nmに観測された。この結果から、アゾベンゼンはCD-COOHとホスト-ゲスト化合物の形で膜に導入され则认为られる。一方、CD-COOHを含まないアゾベンゼンの水溶液上でPAA F10の展開膜を作製し、これを累積してスペクトルを測定したが、アゾベンゼンに由来する吸収は観測されなかった。

図5-2-2からわかるように、350 nmの光照射によりスペクトルが変化した。これはアゾベンゼンのトランスからシスへの異性化に対応している<sup>\*)</sup>。さらに、350 nmの光照射後、431 nmの光照射を行うことにより逆のシスからトランスへのスペクトル変化が起こり、光照射前のスペクトルに戻った。このように、PAA F10 / CD / ABの薄膜が光応答性を示すことが明かとなった。また、図5-2-3に示すように、この350 nmと431 nmの光照射によるスペクトル変化は、光照射を10回繰り返しても衰えることはなく、優れた繰り返し耐久性を示した。さらに、第4章で

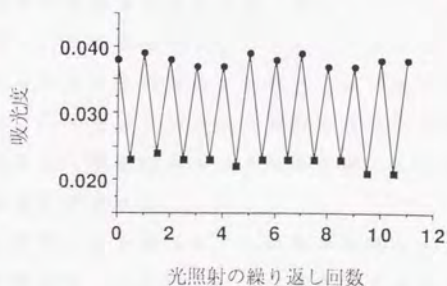


図5-2-3 光照射の繰り返しによる吸光度変化

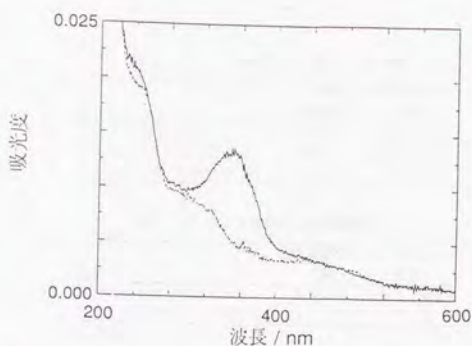


図 5-2-4 PAAFI0/CD/MAB の紫外 - 可視吸収スペクトル変化

述べたように、PAAFI0/CD/AB の薄膜を 90 度で加熱して橋かけした後、この膜をクロロホルムに 24 時間浸漬しても、光応答性は維持されていた。この結果は、この膜が優れた耐溶媒性をもつことを示している。

PAAFI0/CD/MAB の場合は、水面上の膜を表面圧 20  $\text{mN m}^{-1}$  で累積すると、Z 型の多層累積膜が得られた。この 3 層累積膜について光応答性を検討した結果、図 5-2-4 に示すように、350 (両面) nm の光照射によって、p-メトキシアゾベンゼンのトランスからシスへの異性化に対応するスペクトル変化がみられた。またさらに、433 nm の光を照射することにより、逆のスペクトル変化が生じ、照射前のスペクトルに戻った。すなわち、この場合にも光応答性が示された。

次に、第 1 章第 2 節と同様に、これらの累積膜を用いて膜厚を X 線回折及び触針法により求めた。その結果を PAAFI0/CD と比較して表 5-2-1 に示す。PAAFI0/CD/AB と PAA

表5-2-1 累積膜の1層当たりの膜厚

| 高分子           | 1層当たりの膜厚/A |         |
|---------------|------------|---------|
|               | X線回折       | 触針法     |
| PAAF10/CD     | 4.4        | 2.5-4.2 |
| PAAF10/CD/AB  | 4.6        | 3.6-4.0 |
| PAAF10/CD/MAB | 4.6        | 4.2-4.3 |

表5-2-2 累積膜の臨界面張力

| 高分子           | 臨界面張力 $\gamma_e$ / dyn cm <sup>-1</sup> |                    |
|---------------|---|--------------------|
|               | 1層                                      | 5層                 |
| PAAF10/CD/AB  | 18.1                                    | 17.4               |
| PAAF10/CD/MAB | 21.9                                    | 20.2 <sup>a)</sup> |

a) 3層

F10/CD/MABはPAAF10/CDとほぼ同じ膜厚であり、ゲスト分子が導入されても膜厚にほとんど変化はなかった。おそらく、ゲスト分子がシクロデキストリン部分の空孔内にはいるため、膜厚にはほとんど影響がなかったのではないと思われる。

PAAF/CD/AB、MABの1層または多層(AB:5層、MAB:3層)累積膜について $\gamma_e$ 値を測定した。この結果を表5-2-2に示す。いずれもおおよそ20 dyn cm<sup>-1</sup>以下という低い表面エネルギーを示しており、特に、PAAF/CD/ABの5層膜では $\gamma_e$ 値がポリテトラフルオロエチレンの値18.5 dyn cm<sup>-1</sup>より小さい。これらの低い $\gamma_e$ 値から、ゲスト分子が膜中に導入されても、Rf基が表面に配列していることがわかった。また、この場合も、膜厚が薄い1層累積膜は5層累積膜より $\gamma_e$ 値が大きく、ガラス基板の影響を受けていることがわかる。

以上のように本節では、PAAF/CDにシクロデキストリン部分の包接錯体としてアゾベンゼン類を導入し、光機能性をもつ含フッ素高分子超薄膜を作製することができた。さらに、この薄膜は光



機能性ばかりでなく、含フッ素基特有の優れた表面特性をもつことを明らかにした。

## 実験の部

### 一般的事項

赤外吸収スペクトルの測定はFTIR-4000あるいはFTIR-7000（いずれも日本分光株式会社製）を用いた。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの測定は核磁気共鳴装置R-40（日立製作所製）あるいはJNM-EX270（日本電子製）を用いた。フッ素の元素分析は、測定化合物の燃焼溶液をアルフッソン（ドータイト試薬）を用いて発色させる、アリザリンコンプレックス（ALC）法で行った。融点は未補正值を記載した。

## 第1章 アミン系含フッ素高分子の超薄膜

第1節 ベルフルオロアルキル基を共有結合で修飾した高分子のLB手法による薄膜化とその超薄膜の性質

### 試薬

ポリアリルアミン塩酸塩は日東紡績（株）のポリアリルアミン塩酸塩PAA-HCl-3Sを等量の水に溶かし、20倍量のメタノール中に加え、析出したポリアリルアミン塩酸塩をメタノールで洗浄し、減圧下、80℃で8時間乾燥して使用した。分子量は8500～11000である。

ペンタデカフルオロオクタン酸エチルはペンタデカフルオロオクタン酸とエタノールから、硫酸触媒を用いて常法により合成した<sup>\*)</sup>。

その他の試薬は市販品をそのまま用いた。

### 含フッ素高分子の合成

ペンタデカフルオロオクタン酸エチルとポリアリルアミンの反応。  
メタノール 15 ml に金属ナトリウム 0.23 ~ 0.25 g を加え、水素の発生がなくなつてからポリアリルアミン塩酸塩 0.94 g を加え、密閉下で攪拌する。析出した塩化ナトリウムを濾過して取り除き、メタノール 10 ml で洗浄し、洗液は濾液に戻した。この溶液にペンタデカフルオロオクタン酸エチルの規定量をメタノール 5 ml に溶かして一度に加え、5 時間攪拌した。加えたペンタデカフルオロオクタン酸エチルのポリアリルアミン中のアミノ基に対するモル比 (M%) が、M = 5、及び 20 の場合、反応溶液は均一であり、この溶液を薄めて展開膜作製の展開液とした。M = 40、60、80、100 の場合は生成した高分子の反応溶液からの析出が認められた。反応混合物は減圧下、溶媒を除去し、水洗、乾燥して生成物 (PAAF) をほぼ定量的な収率で得た。

生成物の赤外吸収スペクトルでは 1708、1555  $\text{cm}^{-1}$  にアミド結合の<sup>80)</sup>、1300 ~ 1100  $\text{cm}^{-1}$  に炭素-フッ素結合の強い吸収が観測された。

フッ素分析では、用いたペンタデカフルオロオクタン酸エチルの全量がポリアリルアミンに導入された値と 0.5% 以内で一致した。

### 展開膜の作製

合成の項で示した M = 5、及び 20 の均一な反応溶液を希釈して、ポリアリルアミン中に含まれるアミノ基の濃度が  $5.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  のメタノール・ベンゼン (1:1) 溶液を調製し、展開液とした。この溶液を水温 290 K の純水上に展開し、展開膜



を作製した。

展開膜の表面積と占有面積との関係曲線（F-A曲線）は、ラウダ社製のLB膜作製装置を用い自動計測した。

展開膜のガラス基板上への累積は表面圧  $20 \text{ mN m}^{-1}$  で行った。

#### 膜厚の測定

累積膜の膜厚はタリステップ（ランクテラー・ホブソン株式会社製）を用い、触針法で測定した<sup>8,9)</sup>。触針は先端半径  $125 \text{ \AA}$  のものを用いた。試料はガラス基板上に7層累積した累積膜を用い、一部累積膜をはがし、累積膜との段差を測定した。

#### 接触角の測定

接触角は協和接触角形CA-P型（協和科学株式会社製）を用いて測定した。Zismanプロットによる $\gamma_c$ の測定は畑、北崎の方法<sup>10)</sup>の飽和炭化水素液体（A系列）を用いた値、 $\gamma_c^*$ を測定し、 $\gamma_c$ とした。

#### 電子顕微鏡写真の撮影

電子顕微鏡写真はHU-12A（日立製作所株式会社製）を用いて倍率 $\times 200000$ 倍で撮影した。試料は、炭素支持コロジオン膜付きの銅グリッドにPAAF20を1層累積したものを用いた。

## 第2節 膜厚の非常に薄い膜の作製

### 試薬

低分子量のPVAは次の二段階の反応により合成した。まず、常法<sup>\*)</sup>によりアクリルアミドを重合し、ポリアクリルアミド(PAAM)とした。ただし、反応溶媒のイソプロピルアルコールを30倍量用い、重合開始剤として過硫酸アンモニウム、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ を10倍量用いた。得られたPMMAの分子量は精製後に粘度法 $[\eta] = 6.89 \times 10^{-4} \text{M}^{0.58}$ より求めたところ、平均分子量 $\text{MW} = 7100$ となり、重合度は約100であった。

さらに、このPAAMを常法<sup>\*)</sup>によりPVAの塩酸塩として単離した。

ペンタデカフルオロオクタン酸エチルは第1章第1項と同様の方法で合成した。

他の試薬は市販品をそのまま用いた。

### 含フッ素高分子の合成

メタノール15mlに金属ナトリウム0.06gを加え、水素の発生がなくなってから低分子量のPVA塩酸塩0.112gを加えた。ゆっくり攪拌するとPVA塩酸塩は溶解した。この溶液に、用いたPVA中のアミノ基に対し種々の割合でペンタデカフルオロオクタン酸エチルを規定量加えることにより、Rf基が種々の修飾率で修飾されたPVA(PVAF)を合成した。反応液のガスクロマトグラフィーにより、ペンタデカフルオロオクタン酸エチルが完全に消失したことを確かめ反応の終点とした。PVAF 9、18、3

7、56の合成では均一に反応が進行しこの溶液を薄めて展開膜作製の展開液とした。P V A F 6 5 の場合は反応中に一部高分子の析出が認められた。これらの反応混合物を減圧下で溶媒を留去したのち水洗により塩化ナトリウムを除去しようとしたが、高分子が水中に溶解込むために水洗することはできなかった。このため、高分子のフッ素分析から修飾率を求めることはできなかった。反応液中のペルフルオロオクタン酸エチルが完全に消失していることから、加えたペルフルオロオクタン酸エチルの量から高分子の修飾率を求めた。また、反応後、溶媒を留去して、赤外吸収スペクトルの測定を行ったところ  $1700\text{ cm}^{-1}$  にアミド結合の、 $1300\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  に炭素-フッ素結合の強い吸収が観測された。

#### 展開膜の作製

P V A F 9、18、37、56をベンゼン・メタノール混合溶媒に溶かし、P V A中に含まれるアミノ基の濃度が約  $3.5 \times 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の溶液を作製した。P V A F 9、18、37の場合にはベンゼンとメタノールの比2:1を用い、P V A F 56の場合には溶解度が低いため1:1の比の溶液を用いた。この溶液を290 Kの純水上に展開し、展開膜を作製した。F-A曲線の測定と、展開膜のガラス基板上への累積は第1章第1項の場合と同様にして行った。

#### X線回折図の測定

P V A Fの10層累積膜について、X線回折測定装置として理学電気株式会社製ガイガーフレックス型を用い、銅の  $K\alpha^1$ 、 $\lambda = 1$ 。



5 4 0 5 0、4 0 k v、3 0 m A、で X 線回折図を測定した。

#### 触針法による膜厚の測定

1 0 層累積膜を用い、第 1 章第 1 項の場合と同様にして行った。

#### 接触角の測定

1 層及び 3 層累積膜を用い、第 1 章第 1 項の場合と同様にして行った。

### 第 3 節 膜厚の厚い膜の作製

#### 試薬

ポリアリルアミン塩酸塩は日東紡績（株）のポリアリルアミン塩酸塩 P A A - H C l - 3 S を等量の水に溶かし、2 0 倍量のメタノール中に加え、析出したポリアリルアミン塩酸塩をメタノールで洗浄し、減圧下、2 5 °C で重量変化がなくなるまで乾燥して使用した。分子量は 8 5 0 0 ~ 1 1 0 0 0 である。

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ヘプタデカフルオロデカン酸（2,2-ジヒドロベルフルオロデカン酸）は、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ヘプタデカフルオロデカノールを常法に従いクロム酸酸化して合成した<sup>92)</sup>。3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ヘプタデカフルオロデカン酸クロリド<sup>93)</sup>（2,2-ジヒドロベルフルオロノナン酸クロリド）は常法<sup>94)</sup>に従い2,2-ジヒドロベルフルオロデカン酸から合成した。3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ヘプタデカフルオロノニルイソシアナート<sup>95)</sup>（1,1-

ジヒドロペルフルオロノニルイソシアナート)はCurtius反応<sup>9,10)</sup>により2,2-ジヒドロペルフルオロノナン酸クロリドとアジ化ナトリウムから合成した。

ジメチルスルホキシドは減圧下蒸留し、モレキュラーシーブMS 4Aで乾燥させたものを使用した。ベンゼンは共沸により水を除き、さらにナトリウムで乾燥させたものを使用した。

その他の試薬は市販品をそのまま用いた。

#### 含フッ素高分子の合成

メタノール30 mlに金属ナトリウム1.14 gを加え、水素の発生がなくなってからポリアリルアミン塩酸塩4.94 gを加え、密閉下で攪拌した。析出した塩化ナトリウムを濾過して取り除き、メタノール15 mlで洗浄し、洗液は濾液に戻した。さらにメタノールを加え、全体量を50 mlとした。この溶液5 mlをとり、減圧下で溶媒を留去した後、ジメチルスルホキシド20 mlとベンゼン12 mlを加えて溶かした。この溶液を激しく攪拌しつつ、1,1-ジヒドロペルフルオロノニルイソシアナート0.125 gをジメチルスルホキシド50 mlとベンゼン30 mlの混合溶媒に溶かして一度に加えた。このとき、高分子の反応溶液からの析出が認められた。反応混合物は減圧下、溶媒を除去し、水洗、乾燥して0.21 gの生成物(PAAURF)を得た。生成物の赤外吸収スペクトルでは1660、1585  $\text{cm}^{-1}$ に尿素結合の、1300~1100  $\text{cm}^{-1}$ に炭素-フッ素結合の強い吸収が観測された。フッ素分析からこの高分子のフッ素含有量は38.7%であり、これからこの高分子のRfの修飾率が16%であることを求めた。同様にして、ポ

リアリルアミンのメタノール溶液 3 ml と 1,1-ジヒドロペルフルオロノニルイソシアナート 0. 298 g から、修飾率 24% の高分子 (P A A U R F 24) を合成した。

その他の修飾率の高分子は、上記のようにして合成した高分子から可溶成分を溶媒で抽出して得た。また、それらの R f 基の修飾率はフッ素分析より決定した。

上記と同様にしてポリアリルアミンのメタノール溶液 5 ml と 1,1-ジヒドロペルフルオロノニルイソシアナート 0. 057 g から高分子を合成し、この高分子の 52. 5 mg から 100 ml の 2,2,2-トリフルオロエタノールで可溶成分を抽出して、修飾率 12% の高分子 (P A A U R F 12) 36. 3 mg を得た。

54. 1 mg の P A A U R F 24 を 2,2,2-トリフルオロエタノール 10 ml で洗浄して修飾率の低い成分を除去し、次に 2,2,2-トリフルオロエタノール 75 ml で可溶成分を抽出して、修飾率 38% の高分子 (P A A U R F 38) 22. 3 mg を得た。

ポリアリルアミンのメタノール溶液 2 ml と 1,1-ジヒドロペルフルオロノニルイソシアナート 0. 296 g から高分子を合成し、この高分子の 302. 5 mg から 250 ml の 2,2,2-トリフルオロエタノールで可溶成分を抽出して得られた高分子を、2,2,2-トリフルオロエタノール 10 ml とベンゼン 50 ml の混合溶媒で洗浄して修飾率の低い成分を除去して、修飾率 58% の高分子 (P A A U R F 58) 115. 4 mg を得た。

#### 展開膜の作製

P A A U R F をベンゼン・2,2,2-トリフルオロエタノール (3 :



2 ~ 2 : 1) 混合溶媒に溶かし、P A A U R F 中に含まれる R f 基の濃度が  $2.4 \sim 8.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の溶液を作製した。この溶液を 290 K の純水上に展開し、展開膜を作製した。F - A 曲線の測定と、展開膜のガラス基板上への累積は第 1 章第 1 項の場合と同様にして行った。

#### X 線回折図の測定

P A A U R F の 10 層 (P A A U R F 16 の場合は 19 層) 累積膜を用いて、第 1 章第 2 節と同様にして測定した。

#### 触針法による膜厚の測定

10 層 (P A A U R F 16 の場合は 19 層) 累積膜を用い、第 1 章第 1 項の場合と同様にして行った。

#### 接触角の測定

1 層及び 3 層 (P A A U R F 16 の場合は 5 層) 累積膜を用い、第 1 章第 1 項の場合と同様にして行った。

### 第 4 節 芳香環を導入した含フッ素高分子の L B 膜

#### 試薬

ボリアリルアミン塩酸塩は第 1 章第 3 節と同様にして調製した。銅粉は、硫酸銅水溶液に亜鉛粉末を加え、析出したものを水、エタノール、エーテルで洗浄し、減圧下で乾燥したものを用いた。ジメチルスルホキシドは減圧下蒸留し、モレキュラーシーブ M S 4 A で

乾燥させたものを使用した。ベンゼンは共沸により水を除き、さらにナトリウムで乾燥させたものを使用した。(ヘプタデカフルオロオクタール)アニリン及び(ヘプタデカフルオロオクタール)フェニルイソチオシアナートは、下記のようにして合成した。その他の試薬は市販品をそのまま用いた。

p-(ヘプタデカフルオロオクタール)アニリン

1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-ヘプタデカフルオロ-8-ヨードオクタン 817 mg (1.5 mmol) と p-ヨードアニリン 502 mg (2.3 mmol) をジメチルスルホキシド 2.5 ml に溶解し、これに銅粉 0.43 g (6.8 mmol) を加えて窒素雰囲気下 115 °C で 10 時間加熱攪拌した。水 30 ml とエーテル 25 ml を加え、不溶物を濾別した後、有機層を分離し、水層をさらにエーテルで 2 回抽出した。エーテル層を合わせて硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮し、粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、495 mg (65%) の目的物を得た。mp: 42-43 °C。

IR (KBr) 3500 (w)、3400 (w)、1632 (m)、1524 (w)、1302 (sh)、1208 (vs)、1148 (s)、1116 (sh)、940 (w)、842 (w)、658 (m)  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.85 (br, 2H)、6.63 (d,  $J=9\text{ Hz}$ , 2H)、7.35 (d,  $J=9\text{ Hz}$ , 2H)

フッ素分析, Calcd. for  $\text{C}_{17}\text{H}_8\text{F}_{17}\text{N}$ : 63.18%, Found: 62.41%

o- (ヘプタデカフルオロオクチル) アニリン

1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-ヘプタデカフルオロ-8-  
ヨードオクタン 10. 94 g (20 mmol)、o-ヨードアニリン 5. 74 g (26 mmol)、銅粉 6. 10 g (96 mmol)  
を用いて、p- (ヘプタデカフルオロオクチル) アニリンの場合と  
同様に反応を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精  
製し、7. 53 g (74%) の目的物を得た。mp: 48-49°C。  
IR (KBr) 3500 (w)、3400 (w)、1636 (m)、1501  
(m)、1462 (m)、1256 (sh)、1220 (vs)、1144 (s)、9  
42 (m)、760 (m)、662 (m)、650 (m)  $\text{cm}^{-1}$   
 $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  4. 18 (br, 2H)、6. 65-  
6. 87 (m, 2H)、7. 21-7. 43 (m, 2H)  
フッ素分析、Calcd. for C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>F<sub>17</sub>N: 63. 18%, Found: 64.  
07%

m- (ヘプタデカフルオロオクチル) アニリン

1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-ヘプタデカフルオロ-8-  
ヨードオクタン 11. 10 g (20 mmol)、o-ヨードアニリン 6. 79 g (31 mmol)、銅粉 6. 12 g (96 mmol)  
を用いて、p- (ヘプタデカフルオロオクチル) アニリンの場合と  
同様に反応を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精  
製し、6. 89 g (66%) の目的物を得た。mp: 34-35.  
5°C。  
IR (KBr) 3450 (w)、3360 (w)、1626 (m)、1498  
(w)、1466 (m)、1230 (sh)、1202 (vs)、1148 (s)、9



70 (m)、890 (m)、788 (m)、718 (m)、692 (m)、668 (m)  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.83 (br, 2H)、6.77–7.07 (m, 2H)、7.19–7.39 (m, 2H)

フッ素分析、Calcd. for  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{F}_{17}\text{N}$ : 63.18%, Anal: 64.11%

p-(ヘプタデカフルオロオクチル)フェニルイソチオシアナート

チオカルボニルジクロリド 100.4 mg (0.87 mmol)、炭酸ナトリウム 10.3 mg、水 2.0 ml、クロロホルム 0.5 ml の混合物を激しく攪拌し、これに p-(ヘプタデカフルオロオクチル)アニリン 254.1 mg (0.50 mmol) をクロロホルム 1.5 ml に溶解して、40 分かけて滴下した。この間、適宜、炭酸ナトリウム粉末を加えて水層の pH を 7 以上に保った。さらに 2 時間攪拌した後、クロロホルムで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、得られた粗生成物をヘキサンから再結晶して 119.0 mg (43%) の目的物を得た。mp: 57–58 °C

IR (KBr) 2130 (s)、1610 (m)、1510 (w)、1222 (vs)、1200 (sh)、1146 (s)、934 (m)、842 (m)、712 (m)、652 (m)  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.34 (d,  $J = 9\text{ Hz}$ , 2H)、7.61 (d,  $J = 9\text{ Hz}$ , 2H)

フッ素分析、Calcd. for  $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{F}_{17}\text{NS}$ : 58.38%, Found: 59.

17%

o - (ヘプタデカフルオロオクチル) フェニルイソチオシアナート

ト

チオカルボニルジクロリド 2, 13 g (18.5 mmol) 及び o - (ヘプタデカフルオロオクチル) アニリン 5, 11 g (10.0 mmol) を用いて p - (ヘプタデカフルオロオクチル) フェニルイソチオシアナートの場合と同様に反応を行い、カラムクロマトグラフィー及び減圧蒸留により精製して、目的物 3, 79 g (69%) を得た。bp: 127 / 2 mmHg, mp: 48 - 49 °C

IR (KBr) 2110 (s), 1600 (m), 1580 (m), 1492 (m), 1454 (w), 1240 (sh), 1216 (vs), 1154 (s), 944 (m), 762 (m)  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.36 - 7.73 (m, 2H)

フッ素分析、Calcd. for  $\text{C}_{18}\text{H}_4\text{F}_{17}\text{NS}$ : 58.38%, Found: 58.04%

m - (ヘプタデカフルオロオクチル) フェニルイソチオシアナート

ト

チオカルボニルジクロリド 2, 17 g (18.9 mmol) 及び m - (ヘプタデカフルオロオクチル) アニリン 5, 11 g (10.0 mmol) を用いて p - (ヘプタデカフルオロオクチル) フェニルイソチオシアナートの場合と同様に反応を行い、減圧蒸留により精製して、目的物 3, 95 g (71%) を得た。bp: 116 / 2 mmHg, mp: 40 - 41 °C

IR (KBr) 2150 (s)、1610 (w)、1482 (w)、1448 (m)、1374 (m)、1338 (w)、1308 (m)、1228 (sh)、1202 (vs)、1150 (s)、990 (w)、900 (m)、798 (m)、712 (m)、682 (m)、666 (m)  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.41–7.80 (m, 2H)

フッ素分析、Calcd. for  $\text{C}_{18}\text{H}_4\text{F}_{17}\text{NS}$ : 58.38%, Found: 58.39%

#### 含フッ素高分子の合成

メタノール 9 ml に金属ナトリウム 116 mg を加え、水素の発生がなくなってからポリアリルアミン塩酸塩 467 mg を加え、密閉下で攪拌した。この溶液に、メタノール 11 ml とベンゼン 5 ml を加えた後、p-(ヘプタデカフルオロオクチル)フェニルイソチオシアナート 139.3 mg をメタノール 4 ml とベンゼン 1 ml の混合溶媒に溶かして一度に加えた。これを室温で攪拌し、薄層クロマトグラフィーにより p-(ヘプタデカフルオロオクチル)フェニルイソチオシアナートが完全に消失したことを確認して反応の終点とした。この反応液は均一でそのまま製膜時の高分子溶液の原液として使用できる。この溶液を減圧下で溶媒を除去し、水洗、乾燥して PAA 中のアミノ基のうち 5% にチオ尿素結合で p-(ヘプタデカフルオロオクチル)フェニル基が修飾された高分子 (p-PAPHF5) 412 mg を得た。生成物の赤外吸収スペクトルでは、1300~1100  $\text{cm}^{-1}$  に炭素-フッ素結合の強い吸収が観測された。

同様の方法で、o-、m-、または p-(ヘプタデカフルオロオ



クチル) フェニルイソチオシアナートを用い、P A A のアミノ基に対して、5、10、20、30、40%のモル比で反応を行い、それぞれ修飾率5、10、20、30、40%の高分子化合物を得た。但し、修飾率30%以上の高分子は反応溶媒に溶けにくく、反応中に一部が析出した。

フッ素分析では、用いた(ヘプタデカフルオロオクチル)フェニルイソチオシアナートの全量がポリアリルアミンに導入された値と1%以内で一致した。

#### 展開膜の作製

P A P H F をベンゼン・メタノール(1:1)混合溶媒(p-P A P H F 5、10、20の場合)、またはベンゼン・トリフルオロエタノール(3:2~2:1)混合溶媒(その他のP A P H Fの場合)に溶かし、P A P H F中に含まれるR f基の濃度が $1.8 \times 10^{-4} \sim 1.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の溶液を作製した。この溶液を290 Kの純水上に展開し、展開膜を作製した。F-A曲線の測定と、展開膜のガラス基板上への累積は第1章第1節の場合と同様にして行った。

#### X線回折図の測定

P A P H Fの累積膜(7~19層)を用いて、第1章第2節と同様にして測定した。

#### 触針法による膜厚の測定

P A P H Fの累積膜(7~19層)を用い、第1章第1項の場合

と同様にして行った。

#### 接触角の測定

1層及び5層累積膜を用い、第1章第1項の場合と同様にして行った。

#### 赤外吸収スペクトルの測定

赤外吸収スペクトルは日本分光株式会社製のFT/IR-890を用いて測定した。試料として、フッ化カルシウム基板の両面に11層累積した膜を使用した。

### 第5節 低表面エネルギー性に優れた膜の作製

#### 試薬

ポリアリルアミン塩酸塩は第1章第3節と同様にして調製した。ジメチルスルホキシドは減圧下蒸留し、モレキュラーシーブMS4Aで乾燥させたものを使用した。(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ペンタデカフルオロオクタチルオキシ)フェニルイソチオシアナートは、下記のように、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ペンタデカフルオロオクタノールとニトロベンゾニトリルから4段階で合成した。その他の試薬は市販品をそのまま用いた。

#### p-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ペンタデカフルオロオクタチルオキシ)フェニルイソチオシアナートの合成

1. p-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ペンタデカフルオロ  
オクチルオキシ)ベンゾニトリルの合成<sup>97)</sup>

窒素雰囲気下、水素化ナトリウム 28.5 mmol とジメチルスルホキシド 10 ml を攪拌し、ここに 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ペンタデカフルオロオクタノール 11.0 g (27.5 mmol) をジメチルスルホキシド 30 ml に溶かして滴下した。20 分攪拌した後、p-ニトロベンゾニトリル 3.70 g (25 mmol) を粉末のまま加え、さらに 2 時間攪拌した。反応溶液を水 800 ml に加えて、生じた沈澱を濾別、五酸化リン上で減圧乾燥して、目的物をほぼ定量的に (13.0 g) 得た。得られた生成物は精製することなく次の反応に用いた。mp: 63–64 °C

IR (KBr) 2240 (w), 1610 (m), 1512 (m), 1460 (w), 1250 (sh), 1212 (vs), 1144 (s), 1078 (m), 1060 (m), 838 (m), 706 (m), 550 (w)  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6/\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  4.57 (t,  $J = 13 \text{ Hz}$ , 2H), 7.07 (d,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 2H), 7.68 (d,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 2H)

フッ素分析、Calcd. for  $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{OF}_{15}\text{N}$ : 56.86%, Found: 57.67%

2. p-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ペンタデカフルオロ  
オクチルオキシ)ベンズアミドの合成

上で得られた p-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ペンタデカフルオロオクチルオキシ)ベンゾニトリル 11.0 g (22 mmol) をエタノール 150 ml に溶解し、水酸化ナトリウム水溶液 (6



$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 2, 8 ml 及び 30% 過酸化水素水溶液 28 ml を加え、50℃で2時間攪拌した。反応混合物を5%希硫酸で中和した後、エタノールを減圧下留去して、沈澱を濾別、水洗し、五酸化リン上で減圧乾燥して目的物11. 1 g (97%)を得た。得られた生成物は精製することなく、次の反応に用いた。mp. 159-159. 5℃

IR (KBr) 3410 (m)、3190 (m)、1658 (s)、1620 (s)、1518 (w)、1402 (m)、1330 (w)、1236 (sh)、1208 (vs)、1144 (s)、1060 (m)、968 (w)、700 (m)、650 (m)  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6/\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  4. 84 (2H, t,  $J = 14 \text{ Hz}$ )、7. 11 (d,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 2H)、7. 93 (d,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 2H)、6. 8-8. 3 (br, 2H)

フッ素分析、Calcd. for  $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{F}_{18}\text{N}$ : 54. 89%, Found: 55. 82%

### 3. p-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ペンタデカフルオロオクチルオキシ)アニリンの合成

上で得られた p-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ペンタデカフルオロオクチルオキシ)ベンズアミド 9. 35 g (18 mmol) を1, 4-ジオキササン 110 ml に加熱して溶解し、水酸化ナトリウム水溶液 ( $4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 100 ml 及び臭素 3. 50 g (22 mmol) を加えて、80℃で6. 5時間攪拌した。反応混合物を水 1. 5 l に加え、エーテルで抽出した。抽出液を硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去し、ここからさらにクロロホル

ムで可溶成分を抽出し、これを減圧蒸留して目的物 4. 98 g (56%) を得た。bp. 120-121°C / 0.5 mmHg, mp. 42-44°C

IR (KBr) 3390 (w), 3310 (w), 1518 (s), 1250 (sh), 1206 (vs), 1122 (s), 1018 (m), 970 (w), 830 (w), 730 (w), 700 (w), 660 (m)  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.16 (br, 2H), 4.37 (t,  $J = 1.3 \text{ Hz}$ , 2H), 6.64 (d,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 2H), 6.80 (d,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 2H)

フッ素分析, Calcd. for  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{OF}_{18}\text{N}$ : 58.02%, Found: 58.90%

#### 4. p-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ペンタデカフルオロオクチルオキシ)フェニルイソチオシアナートの合成

チオカルボニルジクロリド 2.30 g (20 mmol), 炭酸ナトリウム 0.2 g, 水 20 ml, クロロホルム 20 ml の混合物を激しく攪拌し、これに p-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ペンタデカフルオロオクチルオキシ)アニリン 5.65 g (11.5 mmol) をクロロホルム 40 ml に溶解して、1時間かけて滴下した。この間、適宜炭酸ナトリウム粉末を加えて水層の pH を 7 以上に保った。さらに 2 時間攪拌した後、クロロホルムで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、得られた粗生成物をヘキサンから再結晶して 4.93 g (80%) の目的物を得た。mp: 66-67°C

IR (KBr) 2130 (m), 1506 (m), 1246 (sh), 1210 (vs), 1148 (s), 1018 (w), 970 (w), 930 (w), 82

6 (m)、7 0 0 (m)、6 6 8 (m)  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  4. 4 6 (t、 $J = 13 \text{ Hz}$ 、2 H)、  
6. 9 3 (d、 $J = 9 \text{ Hz}$ 、2 H)、7. 2 0 (d、 $J = 9 \text{ Hz}$ 、  
2 H)

フッ素分析、Calcd. for  $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{OF}_{15}\text{NS}$ : 53. 44 %、Found: 53.  
32 %

o-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ペンタデカフルオロオク  
チルオキシ) フェニルイソチオシアナートの合成

o-ニトロベンゾニトリルを出発原料としてp-体と同様にして  
合成した。以下に、中間段階の化合物、及び目的物の物性値を示す。

1. o-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ペンタデカフルオロ  
オクチルオキシ) ベンゾニトリル

mp: 58. 5 - 59  $^{\circ}\text{C}$

IR (KBr) 2230 (w)、1602 (m)、1498 (m)、1452  
(m)、1332 (m)、1204 (vs)、1146 (s)、1018 (m)、9  
66 (m)、856 (m)、760 (m)、700 (w)、662 (w)  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  4. 62 (t、 $J = 12 \text{ Hz}$ 、2 H)、  
6. 98 - 7. 28 (m、2 H)、7. 51 - 7. 75 (m、2 H)

フッ素分析、Calcd. for  $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{OF}_{15}\text{N}$ : 56. 86 %、Found: 57.  
75 %

2. o-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ペンタデカフルオロオ  
クチルオキシ) ベンズアミド



m p. 105 - 106 °C

IR (KBr) 3440 (m), 3210 (m), 1652 (s), 1600 (m), 1456 (m), 1396 (m), 1254 (sh), 1230 (vs), 1210 (sh), 1122 (s), 1060 (m), 760 (m), 712 (m)  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ /CDCl $_3$ )  $\delta$  3.15 (br, 2H), 4.74 (t,  $J = 14\text{ Hz}$ , 2H), 6.96 - 8.16 (m, 4H)

フッ素分析, Calcd. for  $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_2\text{F}_{18}\text{N}$ : 54.89%, Found: 55.61%

3. o - (2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ペンタデカフルオロオクチルオキシ) アニリン

b p. 115 - 118 °C / 1.5 mm Hg, m p. 43 - 44 °C

IR (KBr) 3490 (w), 3390 (w), 1620 (m), 1512 (m), 1462 (m), 1208 (vs), 1148 (s), 742 (m), 716 (w), 660 (w)  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl $_3$ )  $\delta$  3.78 (br, 2H), 4.48 (t,  $J = 12\text{ Hz}$ , 2H), 6.69 - 7.00 (m, 4H)

フッ素分析, Calcd. for  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{OF}_{15}\text{N}$ : 58.02%, Found: 57.21%

4. o - (2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ペンタデカフルオロオクチルオキシ) フェニルイソチオシアナート

b p: 126 - 127 °C / 0.7 mm Hg

IR (neat) 2050 (s), 1596 (w), 1498 (m), 1458 (m), 1240 (sh), 1210 (vs), 1150 (s), 748 (m)  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  4.56 (t,  $J = 13\text{ Hz}$ , 2H), 6.87–7.37 (m, 4H)

フッ素分析, Calcd. for  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{F}_{13}\text{NS}$ : 53.44%, Found: 53.08%

#### 含フッ素高分子の合成

メタノール 10 ml に金属ナトリウム 116 mg を加え、水素の発生がなくなってからポリアリルアミン塩酸塩 466 mg を加え、密閉下で攪拌した。この溶液に、メタノール 10 ml とベンゼン 5 ml を加えた後、p-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-ペンタデカフルオロオクチルオキシ)フェニルイソチオシアナート 134 mg をメタノール 4 ml とベンゼン 1 ml の混合溶媒に溶かして一度に加えた。これを室温で攪拌し、薄層クロマトグラフィーにより p-(ヘプタデカフルオロオクチル)フェニルイソチオシアナートが完全に消失したことを確認して反応の終点とした。この溶液を減圧下で溶媒を除去し、水洗、乾燥して PAA 中のアミノ基のうち 5% にチオ尿素結合で p-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-ペンタデカフルオロオクチルオキシ)フェニル基が修飾された高分子 (p-PAPeF5) 412 mg を得た。生成物の赤外吸収スペクトルでは、1300 ~ 1100  $\text{cm}^{-1}$  に炭素-フッ素結合の強い吸収が観測された。

同様の方法で、o-、または p-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,

8,8-ペンタデカフルオロオクチルオキシ)フェニルイソチオシアナートを用い、PAAのアミノ基に対して、5、20、40%のモル比で反応を行い、それぞれ修飾率5、20、40%の高分子化合物を得た。但し、修飾率40%の高分子は反応溶媒に溶けにくく、反応中に一部が析出した。

フッ素分析では、用いた(ペンタデカフルオロオクチルオキシ)フェニルイソチオシアナートの全量がPAAに導入された値と1%以内で一致した。

#### 展開膜の作製

PAP EFをベンゼン・メタノール(1:1)混合溶媒(o-PAP EF 5の場合)、またはベンゼン・トリフルオロエタノール(3:2~4:3)混合溶媒(その他の場合)に溶かし、PAP EF中に含まれるRf基の濃度が $3.3 \times 10^{-4} \sim 1.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の溶液を作製した。この溶液を290 Kの純水上に展開し、展開膜を作製した。F-A曲線の測定と、展開膜のガラス基板上への累積は第1章第1項の場合と同様にして行った。

#### X線回折図の測定

PAP EFの累積膜(7~19層)を用いて、第1章第2節と同様にして測定した。

#### 触針法による膜厚の測定

PAP EFの累積膜(7~19層)を用い、第1章第1項の場合



と同様にして行った。但し、p-PAP EF 20、40では、2層目以降の膜が均一に累積できなかったため、膜表面に起伏が生じ、触針法では測定できなかった。

#### 接触角の測定

1層累積膜を用い、第1章第1項の場合と同様にして行った。

#### 第6節 親水性高分子鎖部分の長さの影響

##### 試薬

ペンタデカフルオロオクタン酸エチルは第1章第1節と同様の方法で合成した。N-(ペンタデカフルオロオクタノイル)エチレンジアミン(RN2Rf1)及びN、N'-ビス(ペンタデカフルオロオクタノイル)エチレンジアミン(RN2Rf2)は、文献<sup>\*)</sup>の方法により、エチレンジアミンとペンタデカフルオロオクタン酸エチルから合成した。その他の試薬は市販品をそのまま用いた。

##### N-[2[(2-アミノエチル)アミノ]エチル]-2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ペンタデカフルオロオクタンアミド(RN3Rf1)の合成

ジエチレントリアミン1.03g(10.0mmol)をエーテル20mlに溶解し、これにペンタデカフルオロオクタン酸エチル4.42g(10mmol)をエーテル2mlに溶かして加えた。室温で4.5時間攪拌した後、溶媒を減圧下で留去し、さらに減圧蒸留して目的物2.52g(51%)を得た。b.p. 131-13

2 °C / 0. 7 mm Hg

IR (neat) 3310 (s)、2950 (w)、1712 (s)、1552 (m)、1422 (w)、1240 (sh)、1210 (vs)、1152 (s)  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1. 5 (br, 4 H)、2. 59 – 2. 96 (m, 6 H)、3. 44 (t,  $J = 6 \text{ Hz}$ , 2 H)

フッ素分析、Calcd. for  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{OF}_4\text{N}_2$ : 57. 08 %, Found: 57. 25 %

N, N'-(イミドジ-2,1-エタンジイル) ビス-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ペンタデカフルオロオクタンアミド) (RN3Rf2) の合成

ジエチレントリアミン 0. 51 g (4. 9 mmol) をエーテル 18 ml に溶解し、これにペンタデカフルオロオクタン酸エチル 4. 42 g (10 mmol) をエーテル 2 ml に溶かして加えた。生成物は溶解度が低く、反応中に析出が認められた。室温で1日攪拌した後、溶媒を減圧下で留去し、ベンゼン、次いでアセトニトリルで再結晶を行い、目的物 1. 70 g (38 %) を得た。mp. 92 – 94 °C

IR (neat) 3320 (w)、1694 (s)、1552 (m)、1240 (sh)、1204 (s)、1146 (s)  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6/\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3. 0 (br, 3 H)、2. 77 (t,  $J = 6 \text{ Hz}$ , 4 H)、3. 37 (t,  $J = 6 \text{ Hz}$ , 4 H)

フッ素分析、Calcd. for  $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{F}_{10}\text{N}_3$ : 63. 66 %, Found: 63.

64%

#### ペンタエチレンヘキサミンへのペンタデカフルオロオクチル基の修飾

ペンタエチレンヘキサミン1. 17 g (5. 0 mmol) をテトラヒドロフラン25 ml に溶解し、これにペンタデカフルオロオクタン酸エチルの規定量を一度に加えて1日攪拌した。得られた溶液を減圧下で溶媒を留去すると、生成物(RN6Rf1、あるいはRN6Rf2) がほぼ定量的に得られた。

生成物の赤外吸収スペクトルでは1696、1559  $\text{cm}^{-1}$  にアミド結合の、1300~1100  $\text{cm}^{-1}$  に炭素-フッ素結合の強い吸収が観測された。

フッ素分析では、用いたペンタデカフルオロオクタン酸エチルの全量がペンタエチレンヘキサミンに導入された値と1%以内で一致した。

#### 展開膜の作製

RN x Rf y をベンゼン・メタノール(1:1~2:1)混合溶媒、または酢酸エチル(RN2Rf2の場合)に溶かし、RN x Rf y 中に含まれるRf基の濃度が $5.0 \times 10^{-4} \sim 1.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の溶液を作製した。この溶液を290 Kの純水上に展開し、展開膜を作製した。F-A曲線の測定と、展開膜のガラス基板上への累積は第1章第1項の場合と同様にして行った。



### 接触角の測定

1層及び3層(RN6Rf1、RN6Rf2場合は5層)累積膜を用い、第1章第1項の場合と同様にして行った。

第7節 長鎖のペルフルオロアルキル基とトリフルオロメチル基を修飾した高分子のLB膜

### 試薬

ポリアリルアミン塩酸塩は第1章第3節と同様にして調製した。ペンタデカフルオロオクタン酸エチルは第1章第1項と同様の方法で合成した。トリフルオロ酢酸メチルは文献<sup>\*)</sup>に従い合成した。

他の試薬は市販品をそのまま用いた。

### 含フッ素高分子の合成

メタノール15mlに金属ナトリウム0.23~0.25gを加え、水素の発生がなくなってからポリアリルアミン塩酸塩0.94gを加え、密閉下で攪拌した。析出した塩化ナトリウムを濾過して取り除き、メタノール10mlで洗浄し、洗液は濾液に戻した。この溶液にペンタデカフルオロオクタン酸エチル及びトリフルオロ酢酸メチルを規定量加えることにより、Rf基及びトリフルオロメチル基が種々の修飾率で修飾された高分子 $\text{PAAFm-nCF}_3$ を合成した。反応液のガスクロマトグラフィーにより、ペンタデカフルオロオクタン酸エチル及びトリフルオロ酢酸メチルが完全に消失したことを確かめ反応の終点とした。この反応溶液は均一であり、この溶液を薄めて展開膜作製の展開液とした。 $\text{PAAFm-nCF}_3$ は第

1 章第 1 節の P A A F と同様に単離し、赤外吸収スペクトルの測定から  $1700\text{ cm}^{-1}$  にアミド結合の、 $1300\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  に炭素-フッ素結合の強い吸収が観測された。

フッ素分析では、用いたペンタデカフルオロオクタン酸エチルとトリフルオロ酢酸メチルの全量がポリアリルアミンに導入された値と 1 % 以内で一致した。

#### 展開膜の作製

P A A F m - n C F<sub>3</sub> をベンゼン・メタノール (1 : 1) 混合溶媒に溶かし、P A A 部分のモノマー単位の濃度が  $5.0\sim 5.3\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  (P A A F 0 - n C F<sub>3</sub> の場合)、あるいは高分子中に含まれるペルフルオロオクチル基の濃度が  $2.0\sim 5.1\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  (P A A F 10 - n C F<sub>3</sub> の場合) の溶液を作製した。この溶液を 290 K の純水上に展開し、展開膜を作製した。F - A 曲線の測定と、展開膜のガラス基板上への累積は第 1 章第 1 項の場合と同様にして行った。

#### 接触角の測定

1 層及び 5 層累積膜を用い、第 1 章第 1 項の場合と同様にして行った。

### 第 2 章 カルボン酸系含フッ素高分子の超薄膜

第 1 節 ポリアクリル酸にペルフルオロアルキル基を修飾した高分子の L B 膜

## 試薬

ポリアクリル酸はポリサイエンス社製の分子量約450000のものを使用した。ジメチルホルムアミドは減圧下蒸留し、モレキュラーシーブMS4Aで乾燥させたものを使用した。ヨウ化2-クロロ-1-メチルピリジニウムは文献<sup>10)</sup>に従って合成した。その他の試薬は市販品をそのまま用いた。

## 含フッ素高分子の合成

ジメチルホルムアミド24 ml に、ポリアクリル酸181 mg、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ペンタデカフルオロオクチルアミン200 mg、トリブチルアミン224 mgを溶解し、ここにヨウ化2-クロロ-1-メチルピリジニウム93 mgを固体のまま加えた。50℃で5.5時間攪拌した後、さらに室温で12時間攪拌し、減圧下で溶媒を留去した。得られた固体をメタノール5 ml に溶解し、これを5%塩酸50 ml に加えて再沈した。さらに、メタノール5 ml と水50 ml より再沈精製を行い、ポリアクリル酸のカルボキシル基のうち20%がアミド結合で2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ペンタデカフルオロオクチル基が修飾された高分子(PAFCF20)334 mgを得た。この高分子の修飾率は、フッ素分析よりフッ素の分析値が38.11%であることから確認された。また、生成物の赤外吸収スペクトルでは、1685、1550  $\text{cm}^{-1}$  にアミド結合の、1300~1100  $\text{cm}^{-1}$  に炭素-フッ素結合の強い吸収が観測された。

同様の方法で、ポリアクリル酸に対する含フッ素アミン、トリブチルアミン、及びピリジニウム塩のモル比を変えて反応を行い、修



飾率 4、及び 35% の高分子 (P A A C F 4、35) を得た。ただし、修飾率 35% の高分子は溶媒に溶けにくく、反応中に高分子の析出がみられた。

さらに、0.79 g の P A A C F 35 から 100 ml のエタノールを用い可溶性成分を抽出して修飾率 31% の高分子 (P A A C F 31) を得た。この高分子の修飾率はフッ素分析値から決定した。

#### 展開膜の作製

P A A C F をベンゼン・エタノール (1 : 1) 混合溶媒に溶かし、P A A C F 中に含まれる R f 基の濃度が  $2.0 \times 10^{-4} \sim 1.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の溶液を作製した。この溶液を 290 K の純水、あるいは塩化カルシウム ( $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) と炭酸水素カリウム ( $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) を含む水溶液上に展開し、展開膜を作製した。F-A 曲線の測定と、展開膜のガラス基板あるいはフッ化カルシウム基板上への累積は第 1 章第 1 項の場合と同様にして行った。

#### 赤外吸収スペクトルの測定

赤外吸収スペクトルは日本分光株式会社製の FT/IR-7000 を用いて測定した。試料として、フッ化カルシウム基板の両面に 10 層累積した P A A C F 4 の膜を使用した。

#### X 線回折図の測定

P A A C F の累積膜 (1 ~ 19 層) を用いて、第 1 章第 2 節と同様にして測定した。

#### 触針法による膜厚の測定

P A A C F の累積膜（1 ～ 19 層）を用い、第 1 章第 1 項の場合と同様にして行った。

#### 接触角の測定

1 層及び 5 層（但し、カルシウム塩水溶液上の P A A C F 4、20 の場合は 3 層）累積膜を用い、第 1 章第 1 項の場合と同様にして行った。

### 第 2 節 親水基と高分子主鎖間の側鎖の長い高分子の L B 膜

#### 試薬

ポリアリルアミン塩酸塩は第 1 章第 3 節と同様にして調製した。ジメチルホルムアミドは減圧下蒸留し、モレキュラーシーブ MS 4 A で乾燥させたものを使用した。ペンタデカフルオロオクタン酸エチルは第 1 章第 1 節と同様の方法で合成した。その他の試薬は市販品をそのまま用いた。

#### 含フッ素高分子の合成

エタノール 10 ml に金属ナトリウム 0. 12 g を加え、水素の発生がなくなってからポリアリルアミン塩酸塩 0. 12 g を加え、密閉下で攪拌した。析出した塩化ナトリウムを濾過して取り除き、エタノール 6 ml で洗浄し、洗液は濾液に戻した。この溶液にペンタデカフルオロオクタン酸エチル 467 mg をエタノール 5 ml に溶かして一度に加えた。これを室温で 5 時間攪拌した後、無水コハ

ク酸 0.85 g をジメチルホルムアミド 10 ml に溶かして加え、1 日攪拌した。得られた溶液を減圧下で溶媒留去し、クロロホルム、次いで水で洗浄して乾燥すると、ポリアリルアミン中の 20 % のアミノ基にペンタフルオロヘプチル基が、80 % のアミノ基に 2-カルボキシエチル基がアミド結合で結合した高分子 (PACF20) 1.1 g が得られた。

なお、クロロホルム洗液を溶媒留去し、NMR により解析したところ、高分子と反応しなかった無水コハク酸、及び溶媒のエタノールと無水コハク酸との反応生成物が確認された。また、その量から、Rf 基で修飾されなかった高分子中の全てのアミノ基が無水コハク酸と反応したことが確認された。さらにフッ素分析値もこの高分子の構造と合致した。生成物の赤外吸収スペクトルでは、1717、1557  $\text{cm}^{-1}$  に Rf 基の結合したアミド結合の、1655、1557  $\text{cm}^{-1}$  に 2-カルボキシエチル基の結合したアミド結合の、1717  $\text{cm}^{-1}$  にカルボキシル基の、さらに 1300 ~ 1100  $\text{cm}^{-1}$  に炭素-フッ素結合の吸収が観測された。

同様の方法で、用いるペンタデカフルオロオクタン酸エチルと無水コハク酸の量を変えて反応を行い、修飾率の異なる高分子 (PACF9、27) を得た。

#### 展開膜の作製

PACF をベンゼン・メタノール (1 : 1) 混合溶媒に溶かし、PACF 中に含まれる Rf 基の濃度が 1.2 ~ 5.1  $\times 10^{-4}$  mol  $\cdot$  dm $^{-3}$  の溶液を作製した。この溶液を 290 K の純水上、塩化カルシウム (4.0  $\times 10^{-4}$  mol  $\cdot$  dm $^{-3}$ ) と炭酸水素カリ



ウム ( $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) を含む水溶液、あるいは炭酸水素カリウムのみ ( $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) を含む水溶液を上に展開し、展開膜を作製した。F-A 曲線の測定と、展開膜のガラス基板上への累積は第1章第1項の場合と同様にして行った。

#### X 線回折図の測定

PACF の累積膜 (19 層) を用いて、第1章第2節と同様にして測定した。

#### 触針法による膜厚の測定

PACF の累積膜 (5 ~ 19 層) を用い、第1章第1項の場合と同様にして行った。

#### 接触角の測定

1 層及び 5 層累積膜を用い、第1章第1項の場合と同様にして行った。

第3章 共有結合とイオン結合でペルフルオロアルキル基を修飾した高分子のLB膜

#### 試薬

ポリアリルアミンは塩酸塩は第1章第3節と同様にして調製した。ペンタデカフルオロオクタン酸エチルは第1章第1節と同様の方法で合成した。その他の試薬は市販品をそのまま用いた。

### 含フッ素高分子の合成と展開膜の作製

メタノール 15 ml に金属ナトリウム 0.23 g を加え、水素の発生がなくなってからポリアリルアミン塩酸塩 0.89 g を加え、密閉下で攪拌する。析出した塩化ナトリウムを濾過して取り除き、メタノール 10 ml で洗浄し、洗液は濾液に戻す。この溶液にペンタデカフルオロオクタン酸エチル 0.42 g をメタノール 5 ml に溶かして一度に加え、5 時間攪拌する。さらに、規定量のペンタデカフルオロオクタン酸をメタノールに溶かして加えることにより、ペンタデカフルオロオクチル基をアミド結合とイオン結合で修飾した高分子 (PAAFn) のメタノール溶液を調製した。また、上記と同様にして得たポリアリルアミンのメタノール溶液に、ペンタデカフルオロオクタン酸エチルを加えることなく、ペンタデカフルオロオクタン酸を加えることにより、イオン結合のみで修飾した高分子 (PAAFn) の溶液を調製した。

このようにして得た PAAFn の溶液をメタノール及びベンゼンで希釈し、ペフルオロオクチル基の濃度が  $4.9 \times 10^{-4} \sim 1.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  のベンゼン・メタノール (1:1) 溶液を作製した。この溶液を 290 K の純水上に展開し、展開膜を作製した。F-A 曲線の測定と、展開膜のガラス基板上への累積は第 1 章第 1 項の場合と同様にして行った。

### 接触角の測定

1 層及び 5 層累積膜を用い、第 1 章第 1 項の場合と同様にして行った。

## 第4章 橋掛けによる含フッ素高分子LB膜の不溶化

第1節 アミド結合でペルフルオロアルキル基を修飾した高分子超薄膜の不溶化

### 含フッ素高分子の合成及び展開膜の作製

含フッ素高分子 P A A F の合成、及び、その累積膜の作製は、第1章第1節の場合と同様に行った。

### 含フッ素高分子の熱重量測定

P A A F の粉末を約 5 m g 用い、熱重量計 (メトラー T G 5 0) で窒素気流下 (流速  $200 \text{ ml min}^{-1}$ )、昇温速度  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  で測定し、T G 曲線及びその微分曲線を求めた。

### 含フッ素高分子の示差走査熱量測定

試料として P A A F 5、及び P A A F 20 の粉末を用い、示差走査熱量計 (セイコー電子工業、D S C 2 2 0 C) で窒素気流下 (流速  $50 \text{ ml min}^{-1}$ )、昇温速度  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  で測定し、D S C 曲線を求めた。

### 累積膜の熱処理及び溶媒処理

累積膜の熱処理は、累積膜を空气中  $90^\circ\text{C}$  で2時間または24時間加熱して行った。溶媒処理は、累積膜をメタノールに24時間浸漬して行った。



### 接触角の測定

接触角の測定は、第1章第1項の場合と同様に行った。

### X線回折図の測定

X線回折測定装置として理学電気株式会社製ガイガーフレックス、及びロータフレックス型を用い、銅の $K\alpha^1$ 、 $\lambda = 1.54050$ 、 $40\text{ kV}$ 、 $30\text{ mA}$ 、及び $40\text{ kV}$ 、 $100\text{ mA}$ でX線回折図を測定した。

第2節 尿素結合でペルフルオロアルキル基を修飾した高分子超薄膜の不溶化

### 含フッ素高分子の合成及び展開膜の作製

含フッ素高分子PAAURFの合成、及び、その累積膜の作製は、第1章第2節の場合と同様に行った。

### 含フッ素高分子の熱重量測定

PAAURFを用い、第4章第1節の場合と同様に行った。

### 累積膜の熱処理及び溶媒処理

累積膜の熱処理は、累積膜を空气中 $80^\circ\text{C}$ で2時間加熱して行った。溶媒処理は、累積膜を2、2、2-トリフルオロエタノールに24時間浸漬して行った。

### 接触角の測定

接触角の測定は、第1章第1項の場合と同様にして行った。

## 第5章 機能性基を導入した含フッ素高分子超薄膜

### 第1節 シクロデキストリンを導入した含フッ素高分子LB膜

#### 試薬

ポリアリルアミンは第1章第3節と同様にして調製した。ペンタデカフルオロオクタン酸エチルは第1章第1節と同様の方法で合成した。含フッ素高分子PAAFOは第1章第1節に述べた方法で、ポリアリルアミンとペンタデカフルオロオクタン酸エチルより合成した。 $6^A-O-p$ -トリルスルホニル- $\beta$ -シクロデキストリン(CD-Ts)は、文献<sup>10,11)</sup>に従い、 $\beta$ -シクロデキストリンとp-トリルエンスルホン酸クロリドより合成した。チオグリコール酸ジナトリウムは、エタノール中でチオグリコール酸とナトリウムエトキシドとの反応を行った後、溶媒を留去して調製した。ジメチルホルムアミドは減圧下蒸留し、モレキュラーシーブMS4Aで乾燥させたものを使用した。その他の試薬は市販品をそのまま用いた。

#### $6^A-(\text{カルボキシメチルチオ})-6^A\text{-デオキシ}-\beta\text{-シクロデキストリン(CD-COOH)}$ の合成

CD-Ts 2.43 g (1.9 mmol) をジメチルホルムアミド 40 ml に溶解し、この溶液にチオグリコール酸ジナトリウム 0.85 g (6.2 mmol) を加え、窒素雰囲気下 70 °C で 2 時間攪

拌した。水 3 ml を加えて減圧下で溶媒を留去した後、残滓を塩酸 ( $4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 10 ml に溶解し、これをエタノール 260 ml に加えた。得られた沈澱を濾取し、エタノール・水混合溶媒 (4 : 1) より再結晶して、目的物 1. 49 g (65%) を得た。

Mp. 216 °C (分解)

IR (KBr) 3404 (s)、2925 (w)、1717 (sh)、1645 (w)、1417 (w)、1157 (m)、1079 (sh)、1032 (s)  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ /CDCl $_3$ )  $\delta$  3. 00–4. 00 (m, 51H)、4. 89 (m, 7H)、5. 60 (br, 14H)

元素分析、Calcd. for  $\text{C}_{44}\text{H}_{72}\text{O}_{16}\text{S}$ : C, 43. 71%; H, 6. 00%; S, 2. 65%; Found: C, 43. 45%; H, 6. 10%; S, 2. 20%

### 展開膜の作製

Rf 基の濃度が  $5. 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の PAAFI0 のベンゼン・メタノール (1 : 1) 溶液を調製し、この溶液を 290 K の純水上、CD-COOH 水溶液 ( $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 上、あるいは CD-COOH 水溶液 ( $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) と p-ニトロアニリン ( $3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) を含む水溶液上に展開し、展開膜を作製した。これらの水溶液の pH はオリオン社製の pH/ISE マーター 920A 型を用いて測定した。F-A 曲線の測定と、展開膜のガラス基板、フッ化カルシウム基板、あるいは石英基板上への累積は第 1 章第 1 項の場合と同様に行った。



#### 赤外吸収スペクトルの測定

赤外吸収スペクトルは日本分光株式会社製のFT/IR-7000を用いて測定した。試料として、フッ化カルシウム基板の両面に19層累積した膜を使用した。

#### X線回折図の測定

19層累積膜を用いて、第1章第2節と同様にして測定した。

#### 触針法による膜厚の測定

19層累積膜を用い、第1章第1項の場合と同様にして行った。

#### 接触角の測定

1層及び5層累積膜を用い、第1章第1項の場合と同様にして行った。

#### 紫外可視吸収スペクトルの測定

紫外可視吸収スペクトルは島津製作所製のUV-3101PCを用いて測定した。試料として、石英基板の両面に1層累積した膜を使用した。

### 第2節 光機能性含フッ素高分子LB膜の作製

#### 試薬

ポリアリルアミンは第1章第3節と同様にして調製した。ペンタデカフルオロオクタン酸エチルは第1章第1節と同様の方法で合成

した。含フッ素高分子 P A A F 1 0 は第 1 章第 1 節に述べた方法でより合成した。C D - C O O H は第 5 章第 1 節で述べたようにして合成した。アゾベンゼンと p - メトキシアゾベンゼンはエタノールから再結晶して精製した。その他の試薬は市販品をそのまま用いた。

#### 展開膜の作製

R f 基の濃度が  $5.5 \sim 5.9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の P A A F 1 0 のベンゼン・メタノール (1 : 1) 溶液を調製し、この溶液を 290 K の純水上、C D - C O O H 水溶液 ( $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 上、アゾベンゼン水溶液 ( $3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 上、あるいは C D - C O O H ( $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) とアゾベンゼン類 (A B :  $3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、M A B :  $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) を含む水溶液上に展開し、展開膜を作製した。これらの水溶液の pH はオリオン社製の pH / I S E メーター 920 A 型を用いて測定した。F - A 曲線の測定と、展開膜のガラス基板、フッ化カルシウム基板、あるいは石英基板上への累積は第 1 章第 1 項の場合と同様にして行った。

#### 累積膜への光照射

光照射は、光源としてウシオ電機製の 500 W 高圧キセノンランプ U X L - 500 D を用い、光源からの光を島津製作所製モノクロメーター G R A T I N G 1350 を通して照射した。

#### 紫外可視吸収スペクトルの測定

紫外可視吸収スペクトルは島津製作所製の U V - 3101 P C を

用いて測定した。試料として、石英基板の両面に5層累積した膜を使用した。

#### X線回折図の測定

累積膜 (PAAFI0 / CD / AB : 5層、PAAFI0 / CD / MAB : 3層) を用いて、第1章第2節と同様にして測定した。

#### 触針法による膜厚の測定

累積膜 (PAAFI0 / CD / AB : 5層、PAAFI0 / CD / MAB : 3層) を用い、第1章第1項の場合と同様にして行った。

#### 接触角の測定

1層及び多層 (PAAFI0 / CD / AB : 5層、PAAFI0 / CD / MAB : 3層) 累積膜を用い、第1章第1項の場合と同様にして行った。



## 総括

本論文は、優れた特性をもつ新たな高分子超薄膜の開発を目的とする含フッ素高分子超薄膜の研究に関して述べたものである。

種々の特異な性質をもつ R f 基を L B 手法で配列制御することにより、優れた特性をもつ機能性高分子薄膜材料を作製するという試みは従来からなされていたが、共有結合で R f 基を修飾した高分子を用い、これを L B 手法で製膜するということは行われていなかった。第 1 章では、R f 基を部分的にアミン系の親水性高分子に共有結合で修飾し、これを L B 手法で薄膜化することを検討した。第 1 章第 1 節では、親水性高分子としてポリアリルアミンを用い、これに R f 基を部分的に修飾した高分子が L B 手法で薄膜化できることを明らかにした。また、この膜表面には R f 基が配列して優れた表面特性を示し、さらに R f 基の配列と膜の性質が高分子の修飾率に依存することを明らかにした。第 1 章第 2 節では、親水性高分子として隣接基間相互作用の大きいポリビニルアミンを用いることによって、ポリビニルアミン部分が 6 員環構造をとり、膜厚が約 8 Å と極めて薄い薄膜を得ることに成功した。第 1 章第 3 節では、R f 基をポリアリルアミンに尿素結合で導入することにより、修飾率が高い場合でも製膜でき、1 層当たり約 100 Å の極めて厚い膜を得ることに成功した。第 1 章第 4 節では、R f 基と高分子主鎖との間に芳香環を導入し、この芳香環の位置異性により分子配列と膜の物性を制御できることを見いだした。第 1 章第 5 節では、エーテル結合を介して R f 基を高分子に修飾することにより、従来からいわれてきた R f 基による表面改質等におけるエーテル結合の効果を明らか

にし、 $10 \text{ dyn cm}^{-1}$ 未満という極めて低い表面エネルギーをもつ膜の作製に成功した。第1章第6節では、親水基の鎖長の検討を行い、鎖長が十分に長ければ安定な膜を形成することを明らかにした。第1章第7節では、鎖長の長いRf基と鎖長の短いトリフルオロメチル基を修飾した高分子について検討し、トリフルオロメチル基の修飾率が分子配列や膜の物性に影響することを明らかにした。

以上のように第1章では、種々の構造をもつ高分子を用いて検討を行い、高分子の構造と膜の分子配列、及び膜の物性との関係を明らかにした。これにより得られた知見は、目的とする機能をもつ膜の分子設計に大きな寄与をするものであると考えられる。

第2章では、カルボキシル基を親水基としてもつ含フッ素高分子について検討を行った。第2章第1節では、カルボキシル基をもつ親水性高分子としてポリアクリル酸を用い、これにRf基を部分的に修飾した高分子がLB手法で薄膜化できることを明らかにした。さらに、カルボキシル基部分の塩として金属イオンを含む含フッ素高分子超薄膜の作製に成功した。第2章第1節では、カルボキシル基と高分子主鎖間にある程度の長さの側鎖を導入することにより、この側鎖が立ち並ぶような配列が可能であり、占有面積の広い膜が得られることを見いだした。

第3章では、Rf基を共有結合で修飾した高分子にさらにイオン結合でRf基を導入することを検討し、この高分子をLB手法で薄膜化することに成功した。この手法を用いることにより、共有結合のみの場合より高い修飾率でRf基を修飾することができ、しかもイオン結合のみで修飾した場合よりも高い撥水性を得ることができ、含フッ素基の含有率の高い高分子薄膜の作製法として有用

なものであると考えられる。

第4章では、高分子の橋かけによる耐溶媒性に優れた含フッ素高分子超薄膜の作製を検討した。第4章第1節では、ポリアリルアミンにアミド結合でRf基を修飾した高分子をLB手法で製膜し、得られた高分子超薄膜を加熱処理して膜中で橋かけすることにより、この薄膜の不溶化に成功した。第4章第2節では、ポリアリルアミンに尿素結合でRf基を修飾した高分子が、アミド結合でRf基を修飾した高分子に比べ、Rf基の修飾率がより高い場合でも熱により橋かけすることを明らかにし、この高分子の超薄膜を熱処理して耐溶媒性に優れた含フッ素高分子超薄膜を得ることができた。LB手法は基質を溶媒に溶かして製膜する方法であるため、得られた膜はこの溶媒に可溶であり、これが膜材料として使用する上での欠点の一つであった。従って、この方法はLB法により膜材料を作製する上で、非常に有効な手段になると期待される。

第5章では、LB手法で作製した含フッ素高分子超薄膜の応用面での検討として、含フッ素基以外の機能性基の導入を行った。第5章第1節では、包接機能をもち種々の化合物を取り込むことのできるシクロデキストリンを導入することを検討し、イオン結合でシクロデキストリンを導入した含フッ素高分子超薄膜の作製に成功した。第5章第2節では、このシクロデキストリンの部分にアゾベンゼンを導入することにより、Rf基の優れた表面特性を備えた光機能性高分子超薄膜を作製することに成功した。



引用文献

- 1) 日本化学会編、季刊化学総説No.5、アドバンストマテリアル—その設計思想、学会出版センター (1989).
- 2) 国武豊喜、高分子、38, 257 (1989).
- 3) H. Kuhn, Thin Solid Films, 178, 1 (1989).
- 4) K. Fukuda and Y. Shibasaki, Thin Solid Films, 68, 55 (1980).
- 5) K. Fukuda, Y. Shibasaki, and H. Nakahara, Thin Solid Films, 99, 87 (1983).
- 6) M. Hatada and M. Nishi, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 15, 927 (1977).
- 7) D. Naegele, J. B. Lando, and H. Ringsdorf, Macromolecules, 10, 1339 (1977).
- 8) J. P. Rabe, J. F. Rabolt, and J. D. Swalen, J. Chem. Phys., 84, 4096 (1986).
- 9) A. Laschewsky, H. Ringsdorf, and G. Schmidt, Polymer, 29, 448 (1988).
- 10) T. Miyashita, K. Sakaguchi, and M. Matsuda, Polymer Commun., 31, 461 (1990).
- 11) T. Miyashita, H. Yoshida, T. Murakata, and M. Matsuda, Polymer, 28, 311 (1987).
- 12) T. Miyashita, H. Yoshida, and M. Matsuda, Thin Solid Films, 155, L11 (1987).
- 13) T. Miyashita and M. Matsuda, Thin Solid Films, 168, L47 (1987).

- 14) B. Tieke and G. Lieser, *J. Colloid. Interface Sci.*, 88, 471 (1982).
- 15) G. Lieser, B. Tieke, and H. Wegner, *Thin Solid Films*, 68, 77 (1980).
- 16) B. Bubeck, B. Tieke, and G. Wegner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 86, 495 (1982).
- 17) B. Tieke and G. Lieser, *Macromolecules*, 18, 327 (1985).
- 18) 福田清成、杉道夫、雀部博之編、LB膜とエレクトロニクス、C M C (1986).
- 19) 広中清一郎、小山昌夫、上野実、目黒謙次郎、表面、10, 511 (1972).
- 20) 広中清一郎、小山昌夫、上野実、目黒謙次郎、表面、10, 592 (1972).
- 21) 小山昌夫、広中清一郎、上野実、目黒謙次郎、表面、10, 703 (1972).
- 22) 小山昌夫、広中清一郎、上野実、目黒謙次郎、表面、11, 1 (1972).
- 23) K. Oguchi, T. Yoden, Y. Kosaka, M. Watanabe, K. Sanui, and N. Ogata, *Thin Solid Films*, 161, 305 (1988).
- 24) M. Watanabe, Y. Kosaka, K. Oguchi, K. Sanui, and N. Ogata, *Macromolecules*, 21, 2997 (1988).
- 25) T. Miyashita, Y. Mizuta, and M. Matsuda, *Br. Polym. J.*, 22, 327 (1990).
- 26) T. Miyashita, M. Konno, M. Matsuda, and S. Saito, *Macromolecules*, 23, 3533 (1990).

- 27) T. Miyasita, T. Tatsue, Y. Mizuta, and M. Matsuda, *Thin Solid Films*, 179, 439 (1989).
- 28) T. Miyashita, T. Yatsue, and M. Matsuda, *J. Phys. Chem.*, 95, 2448 (1991).
- 29) T. Miyasihita, H. Saito, and M. Matsuda, *Chem. Lett.*, 1991, 859
- 30) P. Quian, T. Miyashita, Y. Tamai, S. Miyano, and M. Matsuda, *Polym. J.*, 23, 1393 (1991).
- 31) R. Elbert, A. Laschewsky, and H. Ringsdorf, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 4134 (1985).
- 32) A. Laschewsky, H. Ringsdorf, G. Schmidt, and J. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 788 (1987).
- 33) W. Frey, J. Schneider, H. Ringsdorf, and E. Sackmann, *Macromolecules*, 20, 1312 (1987).
- 34) M. B. Biddle, J. B. Lando, H. Ringsdorf, G. Schmidt, and J. Schneider, *Colloid Polym. Sci.*, 266, 806 (1988).
- 35) J. Schneider, H. Ringsdorf, and J. F. Rabolt, *Macromolecules*, 22, 205 (1989).
- 36) P. Hodge, E. Khoshdel, R. H. Tredgold, A. J. Vickers, and S. Winter, *Br. Polym. Sci.*, 17, 358 (1985).
- 37) R. H. Tredgold, *Thin Solid Films*, 152, 223 (1987).
- 38) S. J. Mumby, J. D. Swalen, and J. F. Rabolt, *Macromolecules*, 19, 1054 (1986).
- 39) 山辺正顕、松尾仁、有機合成化学協会誌、45, 526 (1987).
- 40) 里川孝臣、機能性含ふ素高分子、日刊工業新聞社 (1982).



- 41) 石川延男監修、フッ素化合物の合成と機能、CMC (1987).
- 42) フッ素製品の市場展望、CMC (1991).
- 43) E. F. Hare, E. G. Shafrin, W. A. Zisman, J. Colloid Sci., 58, 236 (1954).
- 44) a) R. Elbert, T. Folda, and H. Ringsdorf, J. Am. Chem. Soc., 106, 7678 (1984). b) A. Laschewsky, H. Ringsdorf, and G. Schmidt, Thin Solid Films, 134, 153 (1985).
- 45) N. Higashi and T. Kunitake, Chem. Lett., 1986, 105.
- 46) N. Higashi, T. Kunitake, and T. Kajiyama, Polym. J., 19, 289 (1987).
- 47) 藤平正道、西山勝彦、ペトロテック、12, 971 (1989).
- 48) M. Kakimoto, M. Suzuki, T. Konishi, Y. Imai, M. Iwamoto, and T. Hino, Chem. Lett., 1986, 823.
- 49) 筆者の研究発表の後、筆者らの研究とは構造が異なるが、Rf基を共有結合で修飾した高分子のLB膜について他の研究者から報告があった。この論文では分光学的手法によりRf基の配列を考察し、Rf基の傾きについて議論がなされているが、Rf基が寝るような配列の膜は得られていない。: J. Schneider, C. Erdelen, H. Ringsdorf, and J. F. Rabolt, Macromolecules, 22, 3475 (1989).
- 50) 喜多正義、山田裕、立松良一、尾崎新平、油化学、29, 514 (1980).
- 51) 日本化学会編、新実験化学講座、18、界面とコロイド、第6章 (1977).
- 52) T. Takenaka and H. Fukuzaki, J. Raman Spectrosc., 8, 151 (1979).

- 53) D. L. Allara and J. D. Swalen, *J. Phys. Chem.*, 86, 2700 (1982).
- 54) W. G. Golden, C. D. Snyder, and B. Smith, *J. Phys. Chem.*, 86, 4675 (1982).
- 55) J. F. Rabolt, F. C. Burns, N. E. Schlotter, and J. D. Swalen, *J. Chem. Phys.*, 78, 946 (1983).
- 56) P.-A. Collet, J. Messier, and C. Rosilio, *J. Chem. Phys.*, 64, 1042 (1976).
- 57) H. E. Ries, Jr. and H. D. Cook, *J. Colloid Sci.*, 9, 535 (1954).
- 58) 炭化水素系の高分子 L B 膜でも高分子主鎖が折れ重なるような配列をとるものが報告されている。ref. 24, 32) を参照。
- 59) Y. Mizuta, M. Matzuda, and T. Miyashita, *Macromolecules*, 24, 5459 (1991).
- 60) 北崎寧昭、表面、14, 116 (1976)。
- 61) 三矢宗久、谷口彬雄、材料技術、2, 485 (1984)。
- 62) J. Parker and J. L. Shereshefsky, *J. Phys. Chem.* 58, 850 (1954)。
- 63) J. Kumaki, *Macromolecules*, 19, 2258 (1986)。
- 64) S. Kobayashi, K. Suh, and Y. Shirokura, *Macromolecules*, 22, 2363 (1989)。
- 65) 小水秀夫、田中基雄、川端康治郎、本田皓一、高分子論文集、43, 649 (1986)。
- 66) H. Newman, *J. Org. Chem.*, 30, 1287 (1965)。
- 67) D. A. Barr and R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* 1956, 3428。
- 68) N. Tillman, A. Ulman, J. S. Schildkraut, and T. L. Penner, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 6136 (1988)。

- 69) H. Sawada, Y. Gong, Y. Minosita, T. Matsumoto, M. Nakayama, M. Kosugi, and T. Migita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 537.
- 70) M. Abe, K. Morikawa, and K. Ogino, *Langmuir*, 8, 763 (1992).
- 71) H. Nakahama, S. Miyata, T. T. Wang, and S. Tasaka, *Thin Solid Films*, 141, 165 (1986).
- 72) A. Takahara, N. Morotomi, S. Hiraoka, N. Higashi, T. Knitake, and T. Kajiyama, *Macromolecules*, 22, 617 (1989).
- 73) D. J. Crisp, *J. Colloid Sci.*, 1, 161 (1946).
- 74) K. B. Blodget, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1007 (1935).
- 75) E. Bald, K. Saigo, and T. Mukaiyama, *Chem. Lett.*, 1975, 1163.
- 76) B. J. Bagg, M. B. Abramson, M. Fichman, M. D. Harber, and H. P. Gregor, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2759 (1964).
- 77) 原田 享、機能材料、5, 29 (1985).
- 78) 原田 享、高分子加工、33, 21 (1984).
- 79) C. Naselli, J. D. Swalen, and J. F. Rabolt, *J. Chem. Phys.* 90, 3855 (1989).
- 80) 日本化学会編、化学便覧、基礎編II、改訂3版、第9章 (1984).
- 81) M. L. Bender and M. Komiyama, "Cyclodextrin Chemistry," Springer Verlag, New York (1978).
- 82) H. Niino, H. Miyasaka, A. Ouch, Y. Kawabata, A. Yabe, H. Nakahara, K. Fukuda, T. Miyasaka, and W. Tagaki, *Chem. Lett.*, 1990, 1121, 及びここに引用されている文献を参照。
- 83) W. Saeger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 19, 344 (1980).
- 84) E. E. Polymeropoulos and D. Möbius, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 83, 1215 (1979).



- 85) A. Yabe, Y. Kawabata, H. Niino, M. Matsumoto, A. Ouchi, H. Takahashi, S. Tamura, W. Tagaki, H. Nakahara, and K. Fukada, *Thin Solid Films*, 160, 33 (1988).
- 86) K. Nishihama, M. Kurihara, and M. Fujihira, *Thin Solid Films*, 179, 477 (1989).
- 87) 杉山徳英、須賀淳雄、公開特許公報、平3-9344 (1991); *Chem. Abstr.*, 115, 94089d (1991).
- 88) P. Bortolus and S. Monti, *J. Phys. Chem.*, 91, 5046 (1987).
- 89) C. Kimura, K. Kashiwaya, M. Kobayashi, and M. Watanabe, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61, 105 (1984).
- 90) W. R. Sorenson and T. W. Campell, 高分子合成実験法、東京化学同人、p. 157 (1962).
- 91) a) 田中造雄、千手諒一、高分子論文集、33, 309 (1976). b) H. Tanaka and R. Senju, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 2821 (1976).
- 92) E. Schuierer, A. Becher and S. Rebsdats, *Ger. Patent* 1916669; *Chem. Abstr.*, 72, 110809q.
- 93) H. Bathelt, *Ger. Patent* 2558728; *Chem. Abstr.*, 87, 117597n.
- 94) R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, 1950, 2789.
- 95) T. S. Reid, *U. S. Patent* 2706733; *Chem. Abstr.*, 50, 2661h.
- 96) M. Sander, *Monatsh. Chem.*, 95, 609 (1964).
- 97) J. P. Idoux, J. T. Gupton, C. K. MacCurry, A. D. Crews, C. D. Jurss, C. Colon, and R. C. Rampi, *J. Org. Chem.*, 48, 3771 (1983).
- 98) 喜多正義、山田裕、立松良一、油化学、32, 41 (1983).
- 99) C. A. Bunton and T. Hadwick, *J. Chem. Soc.*, 1958, 3248.

100) K. Saigo, M. Usui, K. Kikuchi, E. Shimada, and T. Mukaiyama,  
Bull. Chem. Soc. Jpn., 50, 1863 (1977).

101) Y. Matsui, T. Yokoi, and K. Mochida, Chem. Lett., 1976, 1037.

報文目録

1. Langmuir-Blodgett Films of Polyallylamine Modified by Fluorocarbon, Akira Sekiya, Hiroyasu Ishida, Masanori Tamura, and Masako Watanabe, Chem. Lett., 1987, 1593
2. Thermal Cross Linking of Polyallylamine Modified by Perfluoroacylation as Langmuir-Blodgett Films, Akira Sekiya, Masanori Tamura, Masako Watanabe, and Hiroyasu Ishida, Chem. Lett., 1988, 527.
3. Langmuir-Blodgett Films of Polyvinylamine Modified by Perfluoroacylation. Preparation of Super Thin Films, Akira Sekiya, Masanori Tamura, Hiroyasu Ishida, and Masako Watanabe, Chem. Lett., 1988, 1223.
4. Langmuir-Blodgett Films of Polyallylamine Modified with Long Perfluoroalkyl Chains by Urea Bonds. Novel LB Films of Highly Fluorinated Polymer, Masanori Tamura, Hiroyasu Ishida, and Akira Sekiya, Chem. Lett., 1988, 1277.
5. Langmuir-Blodgett Films of Polyallylamine Modified with (Perfluoroalkyl)phenyl Groups, Masanori Tamura and Akira Sekiya, Chem. Lett., 1989, 231.
6. Langmuir-Blodgett Films of Polyallylamine Modified with Long Perfluoroalkyl Chains by Urea Bonds, Masanori Tamura, Hiroyasu Ishida, and Akira Sekiya, Thin Solid Films, 178, 373 (1989).



7. Surface Property of the Langmuir-Blodgett Films of Polymers Modified with Perfluoroalkyl Groups by Ether Bonds, Masanori Tamura and Akira Sekiya, Chem. Lett., 1989, 2201.
8. The Effect of Chain Length of Hydrophilic Group on the Langmuir-Blodgett Films Containing Perfluoroalkyl Groups, Akira Sekiya and Masanori Tamura, Chem. Lett., 1990, 707.
9. Langmuir-Blodgett Films of Polymers Modified with Perfluoroalkyl Groups by Covalent and Ionic Bonds, Masanori Tamura Akira Sekiya, and Bong-Keun Song, Chem. Lett., 1990, 1027.
10. Langmuir-Blodgett Films of Polyacrylic Acid Modified with Perfluoroalkyl Groups, Masanori Tamura and Akira Sekiya, Chem. Lett., 1991, 399.
11. Thin Films of Polymer Containing Perfluoroalkyl Groups Spread on the Water Surface. The Film Having Large Limiting Area of Perfluoroalkyl Group, Masanori Tamura and Akira Sekiya, Chem. Express, 1991, 399.
12. The Thin Films of Fluorine-containing Polymer Having Cyclodextrin Prepared by Langmuir-Blodgett Technique, Masanori Tamura and Akira Sekiya, Chem. Lett., 1992, 1313.

13. New Type Thin Films of Polymer Modified with Trifluoromethyl and Long Chain Perfluoroalkyl Groups Spread on the Water Surface, Masanori Tamura, Rungthip Chaiwattananone and Akira Sekiya, Polym. J., 24, 1307 (1992).
14. The Thin Film of Fluorine-containing Polymer Having Cyclodextrin Prepared by Langmuir-Blodgett Technique and its Application to Photochromic Thin Film, Masanori Tamura and Akira Sekiya, Bull. Chem. Soc. Jpn., 66, 1356 (1993).

## 謝 辞

本研究を行うに当たり、終始ご指導、またご鞭撻いただきました物質工学工業技術研究所有機合成化学部フッ素化学研究室長、関屋章博士に深く感謝いたします。

また、実験を進めるに当たり、ご指導、有益な助言をいただきました元化学技術研究所主任研究官石田紘靖氏、渡邊昌子氏、LB手法に関してご指導いただきました故川端康治郎博士、触針法に関してご指導いただきました物質工学工業技術研究所主任研究官小水秀男氏、電子顕微鏡に関してご指導いただきました物質工学工業技術研究所主任研究官山崎信助氏、精力的に実験を行ってくれたJ A I C A 研修生宋鳳根氏、Rungthip Chaiwattananone氏、ならびに物質工学工業技術研究所有機合成化学部フッ素化学研究室内の皆様に感謝いたします。

さらに、ご多忙の中にもかかわらず、論文の審査を引き受けて下さいました東京大学教授井上祥平博士に深くお礼申し上げます。



