

博士論文

論文題目 動的ポリマーブラシの構造とダイナミクス

氏名 犬束 学

目次

1	序論	1
1.1	動的ポリマーブラシ	1
1.1.1	ブロックコポリマーの界面偏析	1
1.1.2	ポリマーブラシ	2
1.1.3	動的ポリマーブラシ系の特徴	3
1.2	高分子鎖の形態	5
1.2.1		5
1.2.2		9
2	実験方法	15
2.1	コポリマー	15
2.2	試料の作製	17
2.2.1	基板の疎水化	17
2.2.2	マトリックスの作製	18
2.3	中性子反射率測定法	20
2.3.1	測定原理	20
2.3.2	装置	29
2.4	接触角測定法	32
2.4.1	測定原理	32
2.4.2	装置	34
2.5	X線光電子分光	36
2.5.1	測定原理	36
2.5.2	装置	37

3	構造	39
3.1	X線光電子分光法による表面の組成分析	39
3.2	中性子反射率測定法による水界面の構造解析	41
3.3	自由エネルギー計算による考察	53
3.3.1	高密度ポリマーブラシ	53
3.3.2	島状構造	56
3.4	構造の環境応答	58
3.4.1	温度応答	58
3.4.2	溶媒応答	61
3.5	まとめ	63
4	ダイナミクス	65
4.1	静止接触角の時間変化	66
4.2	モデルによる考察	70
4.2.1	欠乏層モデル	70
4.2.2	閾値モデル	75
4.2.3	長時間側の挙動	79
4.3	まとめ	83
5	結論	85

謝辞

論文目録

参考文献

1. 序論

1.1. 動的ポリマーブラシ

1.1.1. ブロックコポリマーの界面偏析

異なる化学種の部分鎖が結合した高分子はブロックコポリマーと呼ばれ、マイクロ相分離構造[1]に代表されるボトムアップ的なナノスケールの構造形成の手段として多くの研究者に注目されてきた。その特徴的な挙動のひとつが、表面あるいは界面への偏析現象である。2つの領域 A、B の界面 (A ホモポリマーと B ホモポリマー、あるいはホモポリマーと空気など) を持った系にブロックコポリマーが添加され、かつコポリマーが系内を自由に拡散できる場合には、ちょうど界面活性剤のようにそれぞれの領域に親和性の高いブロックが集合しようとした結果、界面にコポリマーが偏析する[2-7]。例えば Iyengar らは、ポリスチレン (PS) 中にフッ素化ブロックと PS ブロックからなるジブロックコポリマー (PF-*b*-PS) を添加したフィルムを作製し、これを PS のガラス転移点 (T_g) 以上である 160 °C でアニールすることによって、より表面エネルギーの低いフッ素ブロックを空気界面に偏析させた系を報告している[8]。フッ素樹脂でコーティングされたフライパンの例に代表されるように、フッ素ポリマーによる被覆は撥水・撥油性、タンパク質の非吸着特性、耐腐食性、有機溶媒耐性、低摩擦特性などの有用な物性を材料表面に付与することが知られている。ブロックコポリマーの表面偏析現象を利用すれば、ホモポリマー中に僅かな量のブロックコポリマーを添加しておくだけで、このような機能性表面を自発的に形成させることができる。また、この系ではブロックコポリマーはアニールしている間だけ拡散および表面偏析することができ、PS の T_g 以下の温度では凍結される。従って、もし物理的な損傷によって表面のフッ素化ブロックが剥がれてしまったとしても、再び PS の T_g 以上の温度でアニールすれば、再びバルク中のコポリマーが空気界面を覆い、表面を自己修復することができる。

このように疎水的なブロックの空気界面への偏析に関する研究は報告例があるのに対して、コポリマーの表面偏析現象を利用した親水表面の形成については、疎水成分を付与して本来空気表面を避けるはずの親水ブロックを巧妙に偏析させた横山らの報告[9-12]しかない。今まで親水ブロックの水界面への偏析に関する研究が行われなかった理由は、一つは水接触時にコポリマーが運動性を持てる (すなわち T_g が 100 °C 以下である) マトリックスおよびコポリマーを用意する必要があるからであり、もう一つは高分子/水界面の構造を観察する手法がごく限られていたためである。

本研究ではゴムをマトリックスとし、これに添加した疎水性ブロックと親水性ブロックから構成される両親媒性ジブロックコポリマーのゴム/水界面への偏析を利用して、“動的ポリマーブラシ”と呼ばれる新しい表面構造を創成した。 T_g が低く、室温においても易動度の高いポリマーの架橋体であるゴムをマトリックスとしたことで、ブロックコポリマーは外場に応じて系中を拡散し、常に系全体の自由エネルギーを最小にするような分布をとることができる。この試料が空気中に置かれている場合、表面エネルギーの高い親水ブロックは、表面エネルギーの低いゴムと空気との界面は避けてバルク中に潜り、試料表面は疎水的なままである。ところが表面が水に覆われた場合、界面エネルギーの利得が駆動力となって親水ブロックがゴム/水界面に偏析し、親水ブロックが水中に突き出ているものの、疎水ブロックがアンカーとなって水側には溶出しない状態で界面を覆う(図 1.1)。このような平面上に片末端が拘束された高分子鎖による層は、一般にポリマーブラシ[13]と呼ばれる。

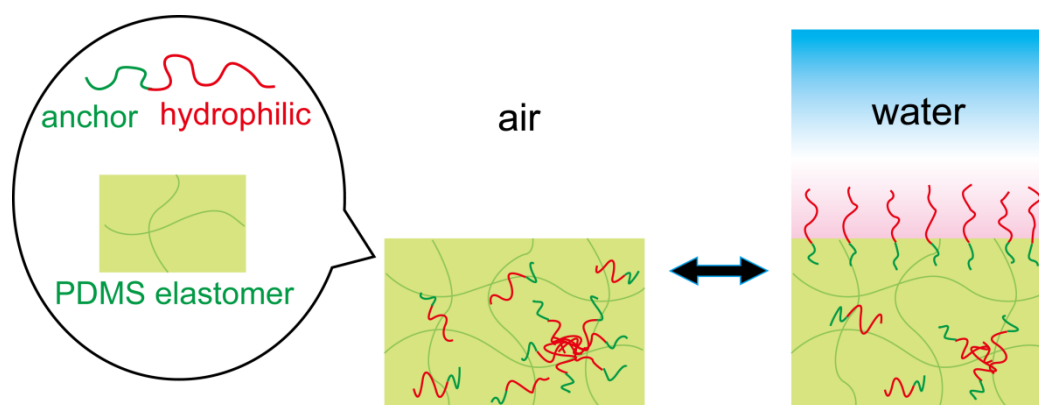


図 1.1 動的ポリマーブラシの模式図

1.1.2 ポリマーブラシ

後述するように、面密度の高いポリマーブラシ鎖は隣接する鎖との間で反発し合い、末端拘束のない溶液中での糸毬状態と比べて垂直方向に引き延ばされた形態をとることが知られている。このような高伸長度のポリマーブラシによる被覆は、防汚性や抗血栓性などの非吸着特性[14–17]、コロイドの分散[18]、低摩擦性 [19–21]、非圧縮性[22,23]などの特異な物性を材料表面に付与する有用な手法として注目されてきた。

従来の研究におけるポリマーブラシの作製方法は、主に以下の 2 つに大別される。一つは片末端に反応性官能基または表面吸着部位を持った高分子鎖を表面に化学的または物理的に結合させていく “grafting-to 法” である (図 1.2(a), (b)) [24,25]。grafting-to 法は比較的簡易であり汎用性も高いが、表面への高分子鎖の結合が進むにつれて既にグラフトされた鎖の立体障害が新たに表面に結合しようとする高分子鎖の接近を妨げるので、一般的には高密度のブラシを得ることができない。面密度が $0.1 \text{ chains nm}^{-2}$ を超えるような高密度ポリマーブラシは、“grafting-from 法” (図 1.2(c)) [26]が開発されてから本格的に作製・研究されるようになる。この手法では、ブラシ鎖は表面上の開始点から一斉に同じ速度で重合される。この際隣接鎖同士がブラシ鎖の成長を妨げないので、高い密度のポリマーブラシが得られるが、反応条件の管理や不純物の除去等の比較的高度な技術を必要とし、また重合できるブラシ鎖の化学種も限定される。

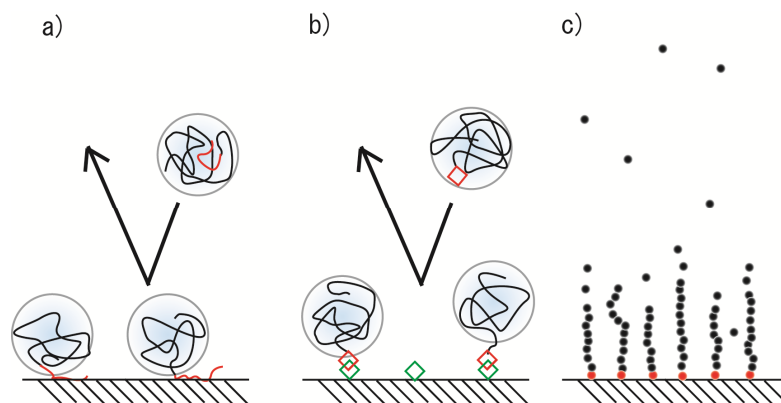


図 1.2 a)物理吸着および b)化学結合による grafting-to 法、c)grafting-from 法の模式図

1.1.3 動的ポリマーブラシ系の特徴

本研究で扱う動的ポリマーブラシ系は、ブロックコポリマーの表面偏析を応用した第3の手法であり、従来の **grafting-to** 法および **grafting-from** 法で作製されたポリマーブラシにない性質を持っている。その一つは、本系が温度、pH、溶媒組成等の外部環境の変化に応じて、ブラシ鎖の伸長度だけでなくグラフト密度も変化させることができる点である（図1.3）。グラフト点が固定された従来のポリマーブラシでは、環境に応じてブラシ鎖の伸長度が変化することが知られている。一方、ブロックコポリマーの偏析によって形成された動的ポリマーブラシ系では、バルク中とブラシ層の間でコポリマーを交換することで、ブラシ鎖の伸長度だけでなく、単位面積あたりのブラシ鎖の本数も調節して常に最も自由エネルギーの低い状態をとり続けることができる。このように自由度が一つ多いという特徴が、後述する高密度ブラシの自発形成、温度および溶媒の変化に対する構造の応答、および島状構造の形成といった動的ポリマーブラシ系の挙動の原因となっている。

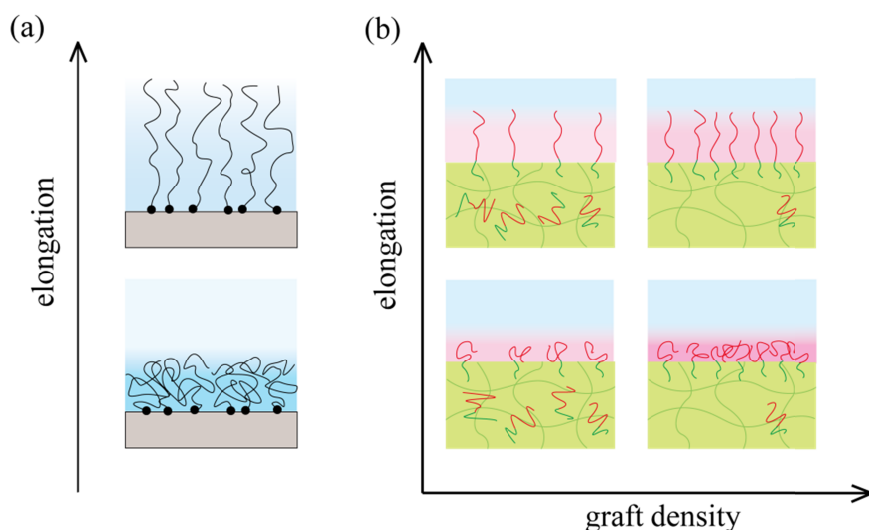


図 1.3 (a)従来のポリマーブラシおよび(b)動的ポリマーブラシの環境に対する構造変化

動的ポリマーブラシ系のもう一つの大きな特徴は、自己修復機能を持つことである（図1.4）。この系では、もし表面に形成されたブラシ層が摩耗や剥離などの物理的な損傷で失われたとしても、バルク中にコポリマーが残ってさえいれば直ちに偏析させてブラシ層を作り直すことができる。このような機能は従来法で作製されたポリマーブラシでは得られず、また熱アニールなしに室温で自己修復が可能であるという点でも先行研究[8]とは大きく異なる。また、水接触さえしていればマトリックス表面はもれなくブラシ層で覆われるはずなので、バルク中に十分な量のコポリマーが存在する限りこのブラシ系は原理的に欠陥が存在しない。以上のような性質は、タンパク質等の非吸着特性、生体適合性および抗血栓性が求められる医療用材料[27,28]への応用にとって非常に有用である。例えば人工血

管やマイクロ化学チップの内壁をポリマーブラシで覆う場合、わずかな剥離や欠陥が血栓や流路の閉塞を生じさせ、致命的な事故につながる恐れがある。自己修復性を持ち原理的に欠陥のない動的ポリマーブラシ系を応用すれば、このような事態を防ぐとともに、デバイスの長寿命化も期待できる。また、本研究はゴムに界面活性物質を添加し自発的に偏析させることによって表面物性の制御を目指すという点で、水界面に限らずゴム材料の表面改質一般に資するものである。

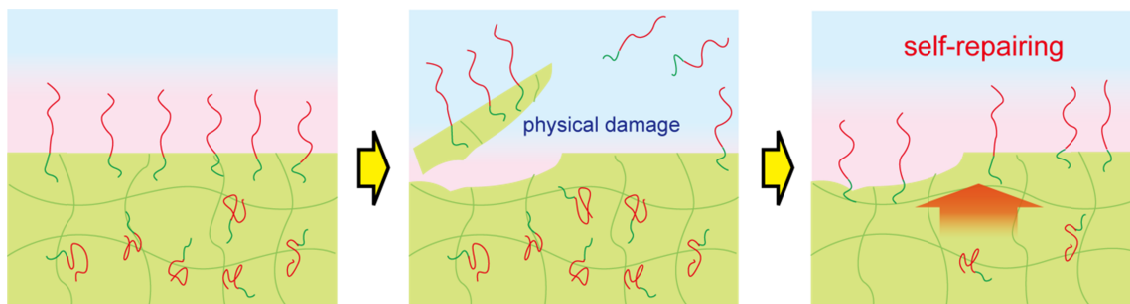


図 1.4 動的ポリマーブラシ系の自己修復機能の模式図

1.2. 高分子鎖の形態

高分子 (polymer) が、モノマー (monomer) と呼ばれる繰り返し単位の共有結合で構成された鎖状の分子であるという説は、1926 年に Staudenger によって提案された。高分子が折れ曲がり絡み合う紐であるという描像は、その後 1930 年代から 60 年代に確立された高分子物理学の基礎となった。

本節では、高分子が紐状の分子であるという概念から出発し、溶液中の高分子鎖の形態およびポリマーブラシの構造に関する既存のモデルについて説明する。

1.2.1 溶液中での高分子鎖の形態

理想鎖

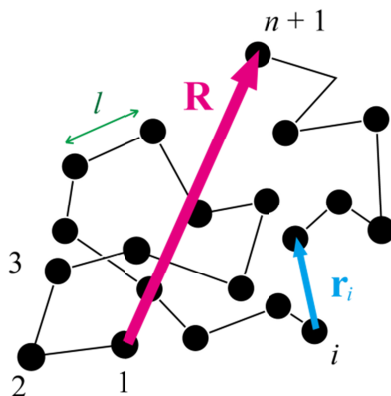


図 1.5 理想鎖モデル

高分子は溶液中ではブラウン運動によって不規則に折れ曲げられ、溶媒中を糸毬状に緩く広がった形態をとることが知られている。このような描像を示す最もシンプルなモデルとして、結合長 l で繋がった $n+1$ 個のモノマーから構成される自由連結鎖を考えると、両末端間を結ぶベクトル \mathbf{R} を高分子の溶液中での大きさを示す特徴的な長さとして扱うことができる (図 1.5)。熱平衡状態では末端間ベクトルが \mathbf{R} である確率と $-\mathbf{R}$ である確率は等しく、 $\langle \mathbf{R} \rangle = 0$ となってしまうので、 \mathbf{R} の二乗平均 $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ を考えることにする。 i 番目のモノマーと $i+1$ 番目のモノマーとを結ぶベクトルを \mathbf{r}_i とすれば、

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \quad (1.1)$$

と書けるので、

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = R^2 = \sum_{i=1}^n \langle \mathbf{r}_i^2 \rangle + 2 \sum_{i=2}^n \sum_{j=1}^{i-1} \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle \quad (1.2)$$

ここで \mathbf{r}_i と \mathbf{r}_j に相関がないと仮定すれば、 $\langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle = 0$ ($i \neq j$) となるので、

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = nl^2 \quad (1.3)$$

となる。このモデルでは、末端間距離 $R \equiv \langle \mathbf{R}^2 \rangle^{1/2}$ はモノマー数 n の 1/2 乗に比例する。

より実在の高分子に近いモデルとして、隣接するベクトル \mathbf{r}_i と \mathbf{r}_{i+1} の角度が一定の値 θ に固定された自由回転鎖モデル、更に結合の内部回転に対して *trans*、*gauche* などの立体配座を反映したポテンシャルを仮定した束縛回転鎖モデルなども考えられるが、隣接するモノマーとの相関のような近距離相互作用を考える限りでは、これらの制約の効果は適当な係数 C_∞ を用いて

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = C_\infty nl^2 \quad (1.4)$$

と書いて、やはり \mathbf{R} はモノマー数 n の 1/2 乗に比例する。ここで、高分子鎖の分子量が十分大きいとき、化学的な繰返し構造の最小単位には拘らずに、 n 個のモノマーを適当な数ずつまとめて同じ高分子鎖を結合長 b (Kuhn 長) の N 個のモノマー (Kuhn モノマー) から構成されている等価な自由連結鎖を考える。伸びきり鎖長 R_{\max} を

$$R_{\max} = Nb \quad (1.5)$$

として

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = Nb^2 = bR_{\max} = C_\infty nl^2 \quad (1.6)$$

とかけるので、

$$N = \frac{R_{\max}^2}{C_\infty nl^2} \quad (1.7)$$

$$b = \frac{C_\infty nl^2}{R_{\max}^2} \quad (1.8)$$

とすればよい。以上のように、近距離相互作用を考える限りでは高分子鎖は自由連結鎖として扱えることがわかる。一般的な高分子の C_∞ 、 b および Kuhn モノマーの分子量 M_0 の数値例を表 1.1 に示す。

表 1.1 高分子の形態のパラメータ[29]

polymer	C_∞	$b / \text{\AA}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$M_0 / \text{g mol}^{-1}$
1,4-polyisoprene (PI)	4.7	8.4	0.830	120
1,4-polybutadiene (PB)	5.5	9.9	0.826	113
polypropylene (PP)	6.0	11	0.791	183
poly(ethylene glycol) (PEG)	6.7	11	1.064	137
poly(dimethyl siloxane) (PDMS)	6.8	13	0.895	381
polyethylene (PE)	7.4	14	0.784	150
poly(methyl methacrylate) (PMMA)	8.2	15	1.13	598
atactic polystyrene	9.5	18	0.969	720

自由連結鎖は、歩幅 b で動くランダムウォークの軌跡であるとみなすことができる。モノマー数 N が十分大きい時、 \mathbf{R} の x 成分 R_x の確率分布はガウス分布

$$P(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{(X - \langle R_x \rangle)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (1.9)$$

に従う。 $\langle R_x \rangle = 0$ 、 $\sigma^2 = \langle R_x^2 \rangle - \langle R_x \rangle^2 = 1/3Nb^2$ を代入して、

$$P_x(R_x) = \frac{1}{\sqrt{2/3\pi b^2}} \exp\left[-\frac{3R_x^2}{2Nb^2}\right] \quad (1.10)$$

よって \mathbf{R} の確率分布は

$$P(\mathbf{R}) = P_x(R_x)P_y(R_y)P_z(R_z) = \left(\frac{2\pi Nb^2}{3}\right)^{\frac{2}{3}} \exp\left[-\frac{3\mathbf{R}^2}{2Nb^2}\right] \quad (1.11)$$

と求められる。

実在鎖

理想鎖の議論では、高分子鎖に沿って離れたモノマー間の相互作用（遠距離相互作用）を無視したが、実際的高分子はモノマー同士が同じ空間を占めることができないため、式 (1.8) で表わされる末端間距離よりも広がった形態をとる。例えばモノマーが半径 b の剛体球であると仮定すると、半径が \mathbf{R} 程度の球の中でモノマー i はモノマー j が占める空間 $v = 4/3\pi b^3$ から排除されることになる。この v を排除体積と呼ぶ。更に、モノマーと溶媒分子との相互作用による高分子鎖の形態の変化もこの排除体積を用いて取り扱う事が出来る。

実際の高分子溶液中において、モノマーと溶媒分子との親和性がモノマー同士より高い場合、見かけ上モノマー間に斥力がはたらき高分子鎖は式 (1.8) よりも引き延ばされる。この場合、 $v > 0$ となり、このような溶媒は良溶媒と呼ばれる。逆にモノマーと溶媒分子との親和性がモノマー同士よりも低い場合はモノマー間に引力が働き、この効果は負の排除体積 $v < 0$ として考える事が出来る。このような溶媒は貧溶媒と呼ばれ、この中では高分子は潰れた形態をとる。また、モノマー同士の反発と溶媒分子との斥力がちょうど釣り合った溶液では高分子鎖は前節で考えた理想的な自由回転鎖とみなせて、 $v = 0$ となる。このような溶媒を θ 溶媒と呼ぶ。

以上のような排除体積効果を取り入れると、良溶媒中の高分子鎖の末端間距離が \mathbf{R} であるときの排除体積による自由エネルギーは排除体積によるモノマー間反発と高分子鎖のエントロピー弾性との均衡によって決定されることになる。排除体積による自由エネルギー密度 F/V は、浸透圧との類似性からビリアル展開で表わす事ができ、 c をモノマーの数密度、 T を温度、 k_B をボルツマン定数、 w を 3 体間相互作用係数として、

$$\frac{F}{V} = \frac{k_B T}{2} (vc^2 + wc^3 + \dots) \approx k_B T \left(v \frac{N^2}{R^6} + w \frac{N^3}{R^9} + \dots \right) \quad (1.12)$$

のように書ける。式(1.12)右辺の第 2 項以降は 3 体間以上の相互作用を示しており、これらを見捨てる、 $V \approx R^3$ であるので、末端間距離が \mathbf{R} であるときの排除体積による自由エネルギーは

$$F_{\text{int}} \approx k_B T v \frac{N^2}{R^3} \quad (1.13)$$

となる。

一方、高分子鎖のエントロピー弾性による自由エネルギーは、 \mathbf{R} の確率分布から導かれるエントロピーを計算することから求められる。高分子鎖の形態エントロピー $S(N, \mathbf{R})$ は、状態数 Ω を用いて

$$S(N, \mathbf{R}) = k_B \ln \Omega \quad (1.14)$$

とかける。これと

$$P(N, \mathbf{R}) = \frac{\Omega(N, \mathbf{R})}{\int \Omega(N, \mathbf{R}) d\mathbf{R}} \quad (1.15)$$

より、

$$S(N, \mathbf{R}) = k_B \ln P(N, \mathbf{R}) + k_B \ln \left[\int \Omega(N, \mathbf{R}) \right] \quad (1.16)$$

式(1.11)を代入して

$$S(N, \mathbf{R}) = -\frac{3}{2} k_B \frac{\mathbf{R}^2}{Nb^2} + \frac{3}{2} k_B \ln \left(\frac{3}{2\pi Nb^2} \right) + k_B \ln \left[\int \Omega(N, \mathbf{R}) \right] \quad (1.17)$$

右辺の第2項以降は \mathbf{R} によらないので $S(N, 0)$ とまとめると、

$$S(N, \mathbf{R}) = -\frac{3}{2} k_B \frac{\mathbf{R}^2}{Nb^2} + S(N, 0) \quad (1.18)$$

以上より、ヘルムホルツの自由エネルギー F は

$$\begin{aligned} F(N, \mathbf{R}) &= U(N, \mathbf{R}) - TS(N, \mathbf{R}) \\ &= -\frac{3}{2} k_B \frac{\mathbf{R}^2}{Nb^2} + F(N, 0) \end{aligned} \quad (1.19)$$

となる。よって、

$$F_{ent} \approx k_B T \frac{R^2}{Nb^2} + \text{Const} \quad (1.20)$$

と書ける。式(1.13)、式(1.20)より、全体の自由エネルギーは

$$F = F_{int} + F_{ent} \approx k_B T v \frac{N^2}{R^3} + k_B T \frac{R^2}{Nb^2} + \text{Const} \quad (1.21)$$

となる。式(1.21)を R で微分して極小値を求めると、

$$R_F \approx v^{\frac{1}{5}} b^{\frac{2}{5}} N^{\frac{3}{5}} \quad (1.22)$$

が得られる。 $v \approx b^3$ とすれば

$$R_F \approx b N^{\frac{3}{5}} \quad (1.23)$$

となり、理想鎖とは異なり N の $1/2$ 乗ではなく $3/5$ 乗に従うことがわかる。 N の指数を ν とおけば、より一般的に高分子鎖の末端間距離について

$$R \approx b N^\nu \quad (1.24)$$

が成り立つ。 ν の値は θ 溶媒中では 0.5 、良溶媒中では 0.6 となるが、実験的には 0.588 と求められている[29]。

1.2.1 ポリマーブラシ鎖の形態

良溶媒中でのポリマーブラシの構造については、グラフト密度が最も重要なパラメータであることが知られている。ブラシの面密度が低く、末端の固定がない場合の \mathbf{R} よりもブラシ間の距離が大きい場合には、ブラシ鎖の形態は溶媒中のランダムコイルとあまり変わらない。このような構造は”マッシュルーム”と呼ばれる (図 1.6(a))。一般に高分子の物理吸着や ”grafting-to” と呼ばれる高分子鎖の片末端と表面上の活性官能基との化学結合による作製法でポリマーブラシを作る場合、溶液中では高分子鎖は糸毬状に嵩高く折りたたまれているので、既にグラフトされたブラシによる立体障害から表面に新しい分子鎖が近づく事ができなくなり、このようなマッシュルームを彷彿とさせる低密度のポリマーブラシしか

作ることができない。これに対し、“grafting-from”と呼ばれる表面上の開始点から高分子鎖をリビング重合する手法をとると、ブラシ鎖間の立体障害がグラフトの成長を妨げることがないのでより高い面密度のポリマーブラシを作ることができる。このようなポリマーブラシでは隣接する高分子鎖同士で反発しあい垂直方向に引き延ばされることになり（図 1.6(c)）、これに伴う特異な表面物性を付与することが可能である。例えばポリマーブラシ表面にタンパク質等のコロイド粒子が接近すると、高度に延伸された高分子鎖を押しつぶしてエントロピー的に非常に不利になるので吸着できない。このような理由から、ポリマーブラシを形成させることによって表面に防汚性や抗血栓性等の非吸着特性を付与することができる[14–17]。またコロイド粒子表面にポリマーブラシを生やしておくと、粒子が接近したときお互いに反発力がはたらき、液体中で凝集しやすいコロイド粒子を分散させることも可能である[18]。この技術は物質中に微粒子を添加する際に非常に重要な技術である。近年では表面からの重合技術が向上し、濃厚ポリマーブラシと呼ばれる 0.1 chains /nm^2 を超える面密度を持ったポリマーブラシの作製が可能となった[26]。このような高密度のポリマーブラシでは、鉛直方向の圧縮にたいして強い反発力を示し、非圧縮性を示す事が報告されている[22,23]。例えば高密度のポリマーブラシで修飾した表面同士をこすり合わせた場合、ブラシ鎖同士の相互貫入は大きなエントロピーの損失を伴うので起こらず、表面間の相互作用は小さくなる。このような濃厚ポリマーブラシを用いれば、潤滑剤を用いなくても低摩擦特性を得る事が可能であるといわれている。

以上に挙げたポリマーブラシの特異な物性は、グラフトされた高分子鎖のコンフォメーションに大きく関係している。この節では主にステップ状の分布を仮定した Alexander らによるモデル[30]と Semenov, Milner, Witten らの自己無撞着場を用いた計算によるパラボリックな分布モデル[31,32]を紹介する。

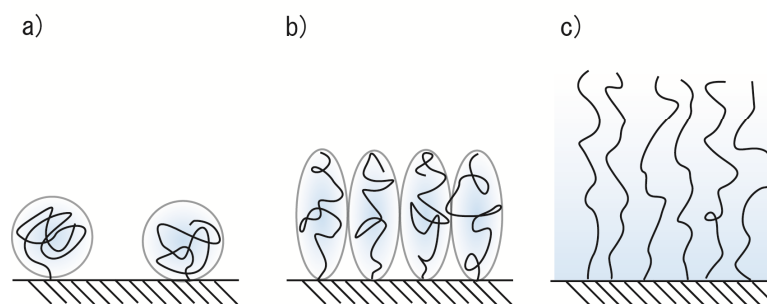


図 1.6 (a)マッシュルーム、(b)準ポリマーブラシ、および(c)ポリマーブラシの構造

Alexander-de Gennes モデル[30]

高分子鎖 (モノマー数 N 、モノマーの大きさ b) の末端が全て基板から高さ H に分布し、ブラシ層が鎖間の距離と同じ大きさのブロッブで占められていると仮定する。このブロッブ内では高分子鎖は末端固定の影響を受けずランダムコイルとしてふるまい、グラフトによる伸張はブロッブの垂直方向の配列で表わされる。ブラシの面密度を Σ 、ブロッブの大きさを ξ 、1つのブロッブにモノマー数 g が含まれるとして、ブロッブ内では

$$\xi \approx b g^\nu \quad (1.25)$$

と書けて、一方鎖間距離がブロッブサイズと等しいので

$$\xi \approx \frac{1}{\sqrt{\Sigma}} \quad (1.26)$$

以上の 2 式より

$$g \approx \Sigma^{-\frac{1}{2\nu}} b^{\frac{1}{\nu}} \quad (1.27)$$

よって、

$$h \approx \xi \frac{N}{g} \approx N \Sigma^{\frac{1-\nu}{2\nu}} b^{\frac{1}{\nu}} \quad (1.28)$$

と求められる。このモデルではブラシ層の高さ H がモノマー数 N の 1 乗に比例することになり、溶液中よりも大きく引き伸ばされた形態を持つことがわかる。また、ブラシ層中の高分子の体積分率の分布については

$$\phi \approx \begin{cases} b^3 g / \xi^3 \approx (\Sigma b^2)^{\frac{3\nu-1}{2\nu}} & \text{for } z < H \\ 0 & \text{for } z > H \end{cases} \quad (1.29)$$

というステップ状の関数で表わされている。

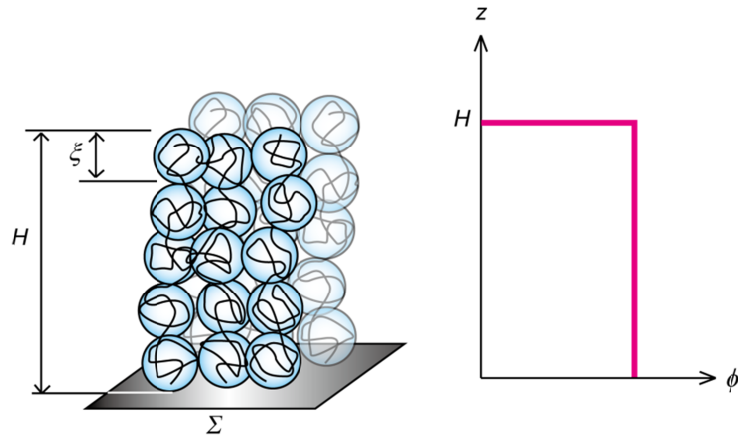


図 1.7 ステップ状の分布を仮定した Alexander モデル

Semenov-Milner-Witten モデル[31,32]

Alexander-de Gennes モデルではブラシの自由末端が全てグラフト面から一定の高さ H に存在していると仮定したが、自由末端に分布を許したモデルが **Semenov** による自己無撞着場理論を元に **Milner** らによって提案されている。このモデルでは高分子のモノマー濃度分布はステップ状ではなく 2 次関数で表わされる。中性子反射率測定などから実験的に得られたポリマーブラシのモノマー濃度分布は、この 2 次関数モデルを基本としてフィッティングできることが知られている。

モデルとして、図 1.8 のような面積 A のグラフト表面に面密度 Σ で片末端を固定されたモノマー数 N の $K = A\Sigma$ 本の高分子鎖によるポリマーブラシを考える。 i 本目の高分子鎖の N 個のモノマーを自由末端側から $0, 1, 2, \dots, n \dots, N$ と名付け、モノマー n の位置を $\mathbf{r}_i(n)$ とする。

この系の自由エネルギー F については

$$e^{-F(K)} = \sum_{\mathbf{r}_i(n)} e^{-(T+W)} \quad (1.30)$$

が成り立つ。ただし T は高分子鎖が引き延ばされることによる自由エネルギー、 W は排除体積による自由エネルギーであり、それぞれ

$$T_i = \int_0^N dn \frac{1}{2} \left(\frac{d\mathbf{r}_i}{dn} \right)^2 \quad (1.31)$$

$$W = \frac{1}{2} \int dV v \phi^2(\mathbf{r}) \quad (1.32)$$

と表わされる。以上のような条件設定の下に $\langle\phi\rangle$ について自己無撞着場による計算を行えば濃度分布が得られるが、仮想的な粒子の運動との類推からより直感的に 2 次関数状の体積分率を得ることもできる。

溶液中での高分子鎖の広がり歩幅 b で動く N ステップのランダムウォークとみなせることについては既に述べた。この系では各高分子鎖の自由末端からのモノマー番号 n を時間とみなすと、ブラシ鎖の形態は速度:モノマー間のベクトル $d\mathbf{r}/dn$ でポテンシャル場 $U(\mathbf{r}) = -v\langle\phi(\mathbf{r})\rangle$ 中を自由末端の位置 \mathbf{p} からグラフト表面まで運動する K 個の仮想的な粒子と類推できる。まず、初速度は 0 とする。

$$\frac{d\mathbf{r}}{dn}(\mathbf{p}, n=0) = 0 \quad (1.33)$$

また、 x, y 方向には等方的な系であるからポテンシャル場は z 方向だけ考えればよい。

$$U(\mathbf{r}) = U(z) \quad (1.34)$$

この系を考察するにあたって、どの高分子鎖もモノマー数が N であることは非常に重要な意味を持つ。すなわち、粒子をどの初期位置 \mathbf{p} から落としても、 N 秒後には必ずグラフト面に着地することになる。このような条件を満たすポテンシャルとしては調和振動子が連想できるので、 $U(z)$ が z の 2 次関数であると仮定する。

$$U(z) = -(A - Bz^2) \quad (1.35)$$

ここで、 B についてはばね定数 k 、質量 m 、周期 T の調和振動子を連想して

$$B = \frac{1}{2}k \quad (1.36)$$

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}} \quad (1.37)$$

この 2 式と、時間 N が周期 T の 1/4 であること

$$T = 4N \quad (1.38)$$

から、

$$B = \frac{\pi^2}{8N^2} \quad (1.39)$$

と求められる。一方 A はブラシ鎖の高さ h の関数であると考えられるので

$$A = A(h) \quad (1.40)$$

と書ける。

以上から、モノマー濃度分布 $\phi(z)$ について

$$U(z) = -v\phi(z) \quad (1.41)$$

から、

$$\phi(z) = \frac{1}{v}(A(h) - Bz^2) \quad (1.42)$$

と書ける。更に、モノマー数の総和が $N\Sigma$ であるので

$$N\Sigma = \int_0^h dz \phi(z) \quad (1.43)$$

が成り立たなければならない。式(1.43)、式(1.44)より $A(h)$ の形が具体的に書けて、

$$A(h) = \frac{N\Sigma v}{h} + \frac{Bh^2}{3} \quad (1.44)$$

となる。ブラシ層の高さ h については、 $z=h$ でグラフト面から 2 次関数的に減少してきた ϕ が 0 になることから

$$\phi(h) = A(h) - Bh^2 = 0 \quad (1.45)$$

を解いて

$$h = \left(\frac{12\Sigma v}{\pi^2} \right)^{\frac{1}{3}} N \quad (1.46)$$

と求められる。このモデルでもブラシ層の高さ h は N の 1 乗に比例し、高分子鎖が末端のグラフト面上への拘束により引き延ばされているが、モノマー密度の分布は Alexander-de Gennes モデルと異なり 2 次関数で表わされる。

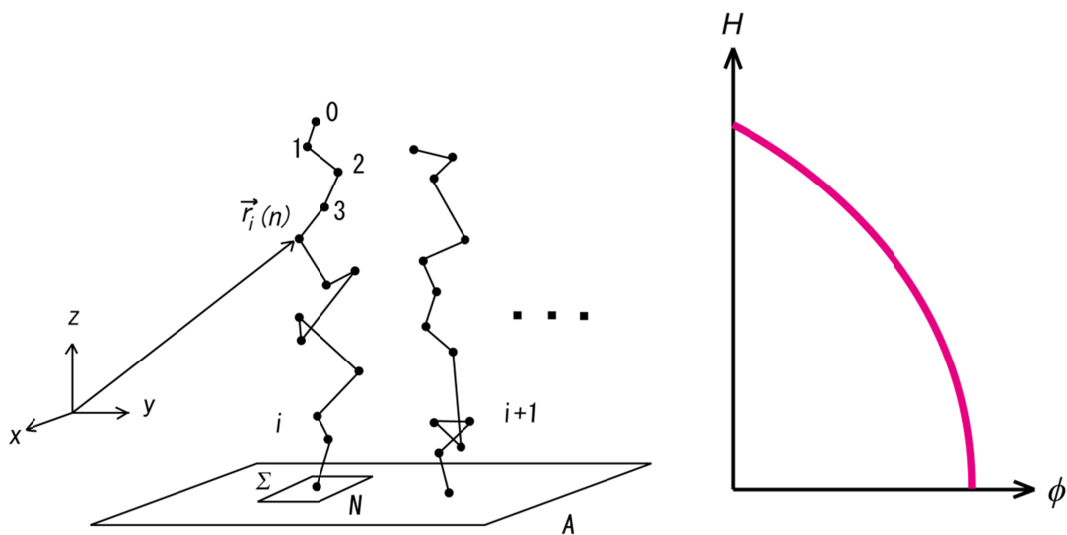


図 1.8 SCF 理論による Milner のモデル

2. 実験方法

2.1. コポリマー

本実験では両親媒性ブロックコポリマーとして poly(ethylene glycol)(PEG)-*b*-poly-(dimethylsiloxane) (PDMS) および poly[tri(ethylene glycol) methyl ether methacrylate] (PME3MA)-*b*-PDMS を使用した(図 2.1)。PEG-*b*-PDMS は Polymersource, Inc. から購入した。また、PME3MA-*b*-PDMS については共同研究者である東京工業大学大学院石曾根研究室で合成されたものを使用した。合成ではアニオン重合した各ブロックをカップリング反応により結合させ、排除体積クロマトグラフィー (SEC) で分取することで精製した。PME3MA はポリメタクリル酸メチル (PMMA) の主鎖にトリエチレングリコールの側鎖を伴った構造を持ち、水溶性であるが 52 °C に LCST を持つことが知られている[33]。従って、PME3MA-*b*-PDMS でポリマーブラシを形成させた場合、温度に応答した構造変化が期待される。

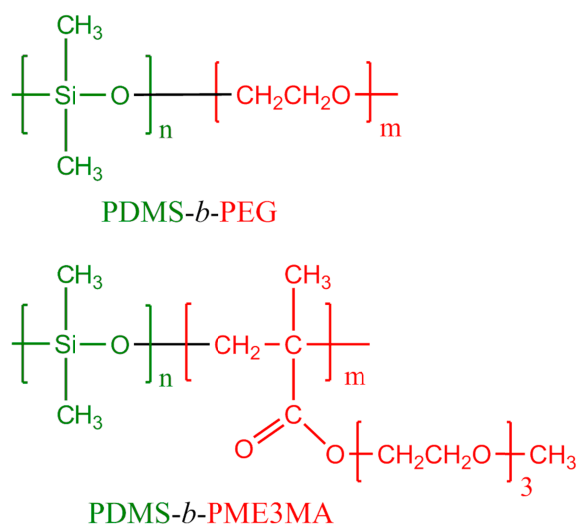


図 2.1 両親媒性ジブロックコポリマーの構造

表 2.1 コポリマーリスト

Molecular Weight	abbreviation	solvent	source
PEG-<i>b</i>-PDMS			
2100-1000	EGD2-1	Toluene, THF, Chloroform	Polymersource, Inc.
2100-5000	EGD2-5	Toluene, THF, Chloroform	Polymersource, Inc.
1000-600	EGD1-06	Toluene, THF, Chloroform	Polymersource, Inc.
PME3MA-<i>b</i>-PDMS			
12700-5400	E3D12-5	THF	Ishizone lab.
12000-11000	E3D12-11	THF	Ishizone lab.

2.2. 試料の作製

2.2.1 基板の疎水化

本研究では試料フィルムの支持基板としてシリコン（水接触角測定、XPS）および水晶基板（中性子反射率測定）等を使用した。これらを UV-オゾン洗浄処理して試料フィルムを製膜すると、Si-OH 基等によって親水的になった基板と試料フィルムとの界面にブロックコポリマーが偏析し、水接触させた際にこの界面に水が入り込み試料フィルムが剥がれるという現象がみられた。このため基板表面を化学修飾し、ブロックコポリマーが偏析しないような疎水性を付与する必要がある。この表面処理について以下に手順を説明する。各基板を 10 分間紫外線処理し、表面の有機物を取り除くとともに基板表面のケイ素またはアルミニウム原子を酸化しヒドロキシル基を形成させた後、シランカップリング剤としてビニルトリメトキシシラン (Vinyltrimethoxysilane) の 15 wt%トルエン溶液に 60 °C で 6 時間程度浸して表面にビニル基を修飾した。反応の進行は基板表面に水滴を垂らしたときの静止接触角で確認でき、紫外線処理後のほぼ 0 °からカップリング後は 50 °程度に増加する。尚、この反応は大気中の水分を触媒として進行する。カップリング反応後の基板をトルエンで十分濯いだ後、両末端を水素化したポリジメチルシロキサン (Hydride terminated poly(dimethyl siloxane):H-PDMS, 分子量 $\approx 62,700$) の 5 %トルエン溶液に白金触媒 (Platinum-divinyltetramethyldisiloxane complex, 2% in Xylene) を 0.05%程度加えたものに 60 °C で 6 時間程度浸した。これにより基板表面に存在するビニル基と H-PDMS の片末端或いは両末端の Si-H 基とのヒドロシリル化反応が起こり、基板表面に PDMS のポリマーブラシ層が形成される。この処理により水の静止接触角が 90 °程度まで増加するので、表面が疎水化されている事が確認できる。一連の化学反応は図 2.2 に示す。

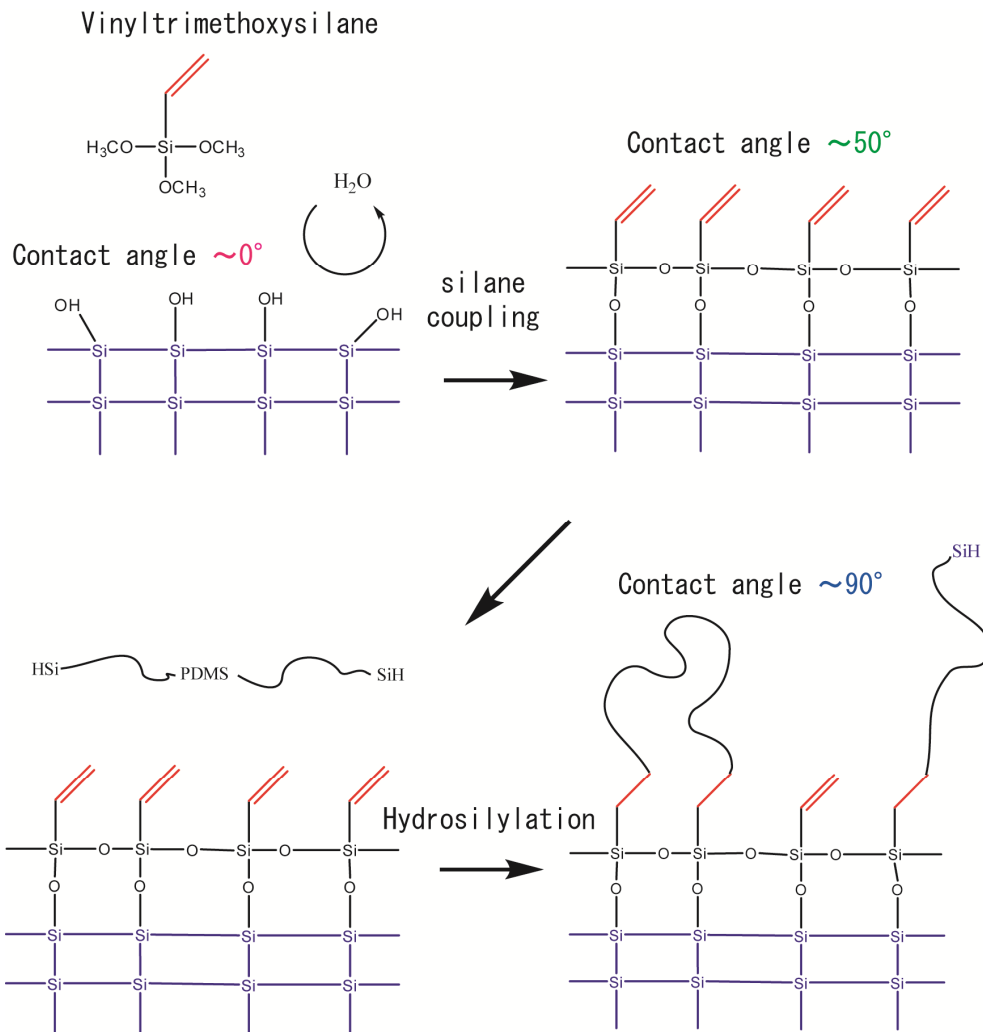


図 2.2 基板の疎水化処理

2.2.2 マトリックスの作製

H-PDMS およびビニルメチルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体 (Vinylmethylsiloxane-Dimethylsiloxane Copolymers, trimethylsiloxyterminated : PVDMS, 分子量 $\approx 30,000$, Vinylmethylsiloxane Mole% $\approx 7\%$) (図 2.3) を重量比 9:1 で使用し、これらの PDMS ホモポリマーに対して両親媒性ブロックコポリマーを重量% が 2–20 % となるように足したものをマトリックスとコポリマーを合わせた全ポリマーの重量% が 2.5–10 % となるように テトラヒドロフラン (THF) またはトルエンに溶解させた溶液を作製した。この溶液に白金触媒 (Platinum-divinyltetramethyldisiloxane complex, 2% in Xylene) を全液量に対して 0.05% 加えて 2000 ~ 3000 rpm で基板上にスピコートし、試料フィルムを作製した。スピコート中に溶媒が揮発していく過程で溶液のポリ

マー濃度および触媒濃度が急激に高まり、H-PDMS の Si-H 基と PVDMS のビニル基間でのヒドロシリル化反応によってホモポリマーの架橋が進む設計である。フィルムの厚さは調製する溶液濃度によって 150 nm ~ 2 μm と大きく変化させる事が出来るが、薄すぎるとスピコート時間内に架橋反応が終わらず粘性液体であるホモポリマーが基板から弾かれてしまい、また濃すぎると反応速度が速すぎて触媒を加えてから数分で溶液がゲル化してしまうため適切な濃度範囲内に収める必要がある。またスピコートによる製膜では膜厚が回転数の 1/2 乗に反比例するという経験則があるので、回転数によっても膜厚の微調整は可能である。また触媒を加えた溶液は数時間から数日経つと粘性が上がってくるので、触媒はスピコート直前に加えるのが望ましい。製膜した試料は 70 °C、真空中でアニールし、後述する測定に使用した。

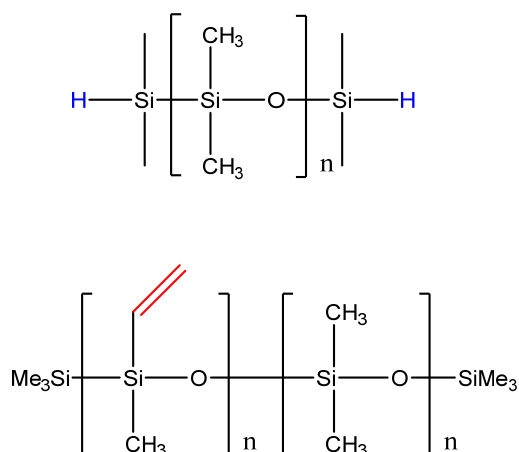


図 2.3 ホモポリマーPDMS

2.3. 中性子反射率測定法

2.3.1 測定原理

物質の表面あるいは界面の構造は、可視光や X 線、中性子線等の表面での反射率を解析することによって調べることができる。例えば表面が平滑であれば良く反射し、ラフネスがあれば反射率が低下する。また、深さ方向に層構造があればその上下の界面での反射波による干渉のため、層の厚みに対応した反射強度の振動が起こる。反射率測定法は、反射率の散乱ベクトル（波長、入射角）に対する依存性を解析することによって物質界面での層構造など深さ方向の組成分布を求める手法である。特に、プローブに中性子線を使用した反射率測定法は中性子反射率測定法 [34–38] と呼ばれる。中性子反射率測定法は Å オーダーの分解能を持ち、軽元素に対する感度が高く、更に試料の一部を重水素化することによりラベリングが可能であることから、高分子のマイクロ相分離構造、偏析や拡散を観測するための手法として優れている。また、X 線等に比べて透過力が高いため本研究で扱っているような液体と高分子の界面あるいは高分子同士の界面などの ”埋もれた界面” [39–43] を観測するほとんど唯一の手法である。

平滑な界面での反射

平滑な物質界面での反射を図 2.4 に示す。屈折率 n_0 の媒質 0 から波数ベクトル $\mathbf{k}_{in} = \mathbf{k}_0$ で入射した中性子の一部が屈折率 n_1 の媒質 1 に波数ベクトル \mathbf{k}_1 で透過し、残りが \mathbf{k}_{out} で反射される。入射角 = 反射角 = θ_0 、透過角 = θ_1 とすると、

$$|\mathbf{k}_{in}| = |\mathbf{k}_{out}| = |\mathbf{k}_0| = k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (2.1)$$

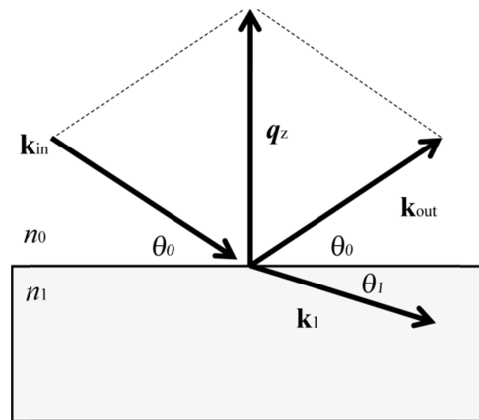


図 2.4 平滑な界面での反射

より、反射による波数ベクトルの変化分すなわち散乱ベクトル \mathbf{q} について

$$|\mathbf{q}| = q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (2.2)$$

が成り立つ。入射角と反射角が等しいので、この \mathbf{q} は反射面に対して垂直方向を向く。

$$q = q_z \quad (2.3)$$

中性子は空気中または真空中でエネルギー

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.4)$$

を持った波であるが、媒質中では更にポテンシャル V を受ける。この V について、Fermi の擬ポテンシャルの積分より

$$V = \frac{1}{v} \int V(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} = \frac{2\pi\hbar N_n b}{m} = \frac{2\pi\hbar\rho}{m} \quad (2.5)$$

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar}{m} b \delta(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

と書ける。ただし、 m は中性子の質量、 N_n は原子の数密度、 b は散乱長であり、 $N_n b$ を散乱長密度 (SLD) ρ と定義した。

この媒質中の中性子の Schrödinger 方程式は、 Φ を波動関数として

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \Phi + V \Phi = E \Phi \quad (2.7)$$

とかける。これは

$$k_1^2 = \frac{2m(E - V)}{\hbar^2} \quad (2.8)$$

とおけば、

$$\frac{d^2}{dz^2} \Phi + k_1^2 \Phi = 0 \quad (2.9)$$

と表わすことができる。

屈折率は

$$n_1^2 \equiv \frac{k_1^2}{k_0^2} \quad (2.10)$$

と定義されるので、式 (2.1) と式 (2.8) および式 (2.5) より、

$$n_1^2 = \left(1 - \frac{V}{E}\right)^{\frac{1}{2}} \approx 1 - \frac{V}{2E} = 1 - \lambda^2 \frac{\rho}{2\pi} \quad (2.11)$$

と書ける。試料による中性子の吸収がある場合は、

$$n_1 = 1 - \lambda^2 \frac{\rho}{2\pi} + i\lambda \frac{N_n \sigma_a}{4\pi} \quad (2.12)$$

となるが、Li、B、Cd、Gd 等の元素を含まない限りは $\sigma_a \approx 0$ と考えてよい。物質ごとの屈折率を決める散乱長の値は元素によって異なり元素周期に関係なくランダムに変化する。入射波、反射波及び透過波の波動関数を

$$\Phi_j = a_j \exp(ik_j z) \quad (j = \text{in, out or } l) \quad (2.13)$$

とすると、界面における Φ と Φ' の連続性から

$$a_1 = a_{in} + a_{out} \quad (2.14)$$

$$a_1 \mathbf{k}_1 = a_{in} \mathbf{k}_{in} + a_{out} \mathbf{k}_{out} \quad (2.15)$$

と書ける。式 (2.15) の界面に対する平行成分および垂直成分から、

$$a_1 k_1 \cos \theta_1 = a_{in} k_{in} \cos \theta_{in} + a_{out} k_{out} \cos \theta_{out} \quad (2.16)$$

$$-a_1 k_1 \sin \theta_1 = -a_{in} k_{in} \sin \theta_{in} + a_{out} k_{out} \sin \theta_{out} \quad (2.17)$$

が得られる。式 (2.16) と式 (2.14)、 $\theta_{in} = \theta_{out} = \theta_0$ 、および式 (2.10) をまとめるとスネルの法則が導かれる。

$$n_0 \cos \theta_0 = n_1 \cos \theta_1 \quad (2.18)$$

ここで媒質 0 を空気とすると、 $n_0 = 1$ として式 (2.18) は

$$n_1 = \frac{\cos \theta_0}{\cos \theta_1} \quad (2.19)$$

となる。一般に中性子に対する物質の屈折率は 1 より小さくなるので ($n_1 < 1$)、入射角を小さくしていくと臨界角 θ_c 以下で全反射が起こる。このときに $\theta_1 = 0$ となるので

$$\cos \theta_c = n_1 \quad (2.20)$$

とかけて、式 (2.12) より

$$\theta_c = \lambda \left(\frac{\rho}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.21)$$

と書ける。これより臨界値での散乱ベクトルが求められる。

$$q_c = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta_c = 4(\pi\rho)^{\frac{1}{2}} \quad (2.22)$$

次に界面での反射率を考える。式 (2.17) より、

$$(a_{in} + a_{out})n_1 \sin \theta_1 = (a_{in} - a_{out})n_0 \sin \theta_0 \quad (2.23)$$

媒質 0 を空気とすると ($n_0 = 1$)、フレネルの反射係数について

$$r_{0,1} = \frac{a_{out}}{a_{in}} = \frac{k_0 \sin \theta_0 - k_1 \sin \theta_1}{k_0 \sin \theta_0 + k_1 \sin \theta_1} \approx \frac{k_0 - k_1}{k_0 + k_1} \quad (2.24)$$

と書けて、反射率は

$$R = r_{0,1} r_{0,1}^* \approx \left(\frac{k_0 - k_1}{k_0 + k_1} \right)^2 \quad (2.25)$$

と求められる。

図 2.4 より、 k_0 について

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta_0 = \frac{1}{2} q_0 \quad (2.26)$$

$$k_1 = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta_1 = \frac{1}{2} q_1 \quad (2.27)$$

が成り立つので、反射率を散乱ベクトル q で書き直すと

$$R(q) = \left(\frac{q_0 - q_1}{q_0 + q_1} \right)^2 \quad (2.28)$$

と書ける。 q_1 は q_0 と q_c を用いて

$$q_1 = \sqrt{q_0^2 - q_c^2} \quad (2.29)$$

と表わされるので、これを式 (2.28) に代入して

$$R(q) = \left(\frac{q_0 - (q_0^2 - q_c^2)^{\frac{1}{2}}}{q_0 + (q_0^2 - q_c^2)^{\frac{1}{2}}} \right)^2 \quad (2.30)$$

となり、更に $q_0 \gg q_c$ では

$$R(q) \approx \frac{16\pi^2 \rho^2}{q_0^4} \sim q_0^{-4} \quad (2.31)$$

と書ける。これは、平滑な界面では反射率 R が q の -4 乗に従って減少することを表わしている。平滑な界面での中性子反射率の一例として、水晶と重水との平滑な界面での中性子反射率の計算値を図 2.5 に示す。 q に対して Rq^4 をプロットすると、 q_c 付近で極大値 (q_c^4) を取った後、一定の値 $16\pi^2 \rho^2 = 7.4 \times 10^{-5} \text{ nm}^{-4}$ に漸近する。

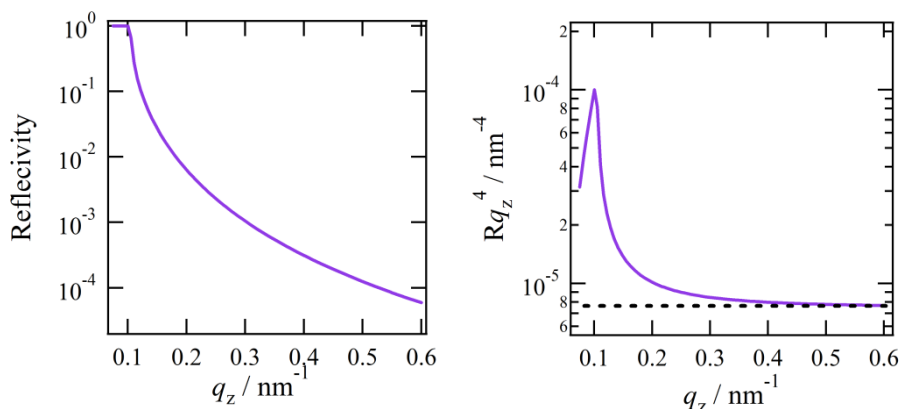


図 2.5 平滑な界面での反射率（左）、および Rq_z^4 （右）

単層膜での反射

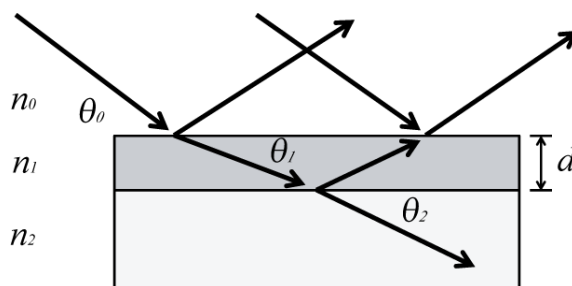


図 2.6 単層膜での反射

次に、図 2.6 に示すような基板上に形成された厚さ d の単層膜での反射を考える。多重反射を考慮しなければ、反射振幅の和 \tilde{r}_{01} は、主に媒質 0（空気）と媒質 1（薄膜）で反射係数 r_{01} で反射された波と、反射されずに透過係数 t_{01} で媒質 0 から媒質 1 に透過し、媒質 1 と媒質 2 の界面において反射係数 r_{12} で反射され、更に媒質 1 から媒質 0 に t_{10} で透過した波の足し合わせで表わされる。

$$\tilde{r}_{01} = r_{01} + t_{01} r_{12} t_{10} \exp(2ik_1 d) \quad (2.32)$$

ただし、

$$k_1 = -\frac{2\pi}{\lambda} n_1 \sin \theta_1 \quad (2.33)$$

であり、 $\exp(2ik_1 d)$ は位相差による干渉を表わしている。実際には透過係数はほとんど 1 なので、式 (2.32) は

$$\tilde{r}_{01} = r_{01} + r_{12} \exp(2ik_1 d) \quad (2.34)$$

と書いてよい。この式から、反射係数および反射率が干渉により中性子の入射角と波長すなわち q の変化に対応して振動することがわかる。従って、一般に単層膜での中性子の反射率は 図 2.7 のようになる。このような反射強度の振動は Kiessig フリンジと呼ばれる。

Bragg の干渉の式

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.35)$$

と q の定義 (式 (1.85)) から、薄膜の厚み d は Kiessig フリンジの幅 Δq と

$$d = \frac{2\pi}{\Delta q} \quad (2.36)$$

の関係があることが分かる。よって、測定した反射率のフリンジ幅から薄膜の膜厚を求めることができる。多重反射を考慮した単層膜の反射係数 r_{01}' は、Parratt による計算 [44] により

$$r_{01}' = \frac{r_{01} + r_{12} \exp(2ik_1 d)}{1 + r_{01} r_{12} \exp(2ik_1 d)} \quad (2.37)$$

と求められている。

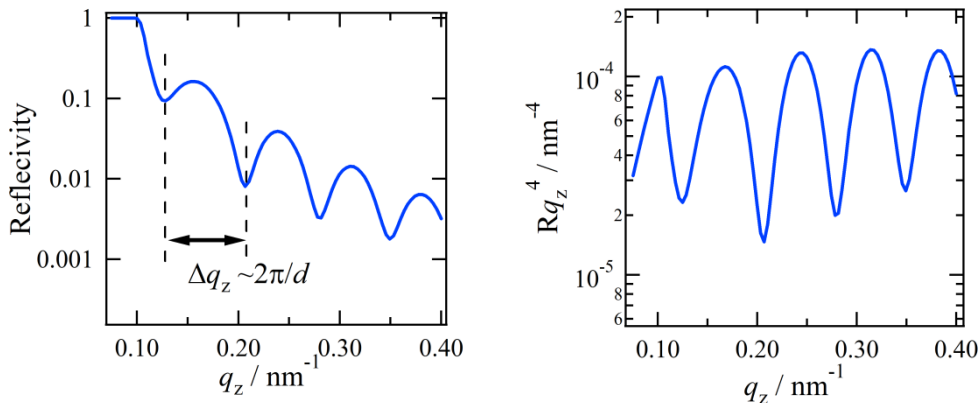


図 2.7 単層膜での反射率 (左) と Rq_z^4 (右)

多層膜での反射

式 (1.120) を参考にして、媒質 0 (空気)、媒質 1 (層 1)、 \dots 、媒質 $m+1$ (層 $m+1$) から構成される多層膜の場合は、多重反射を考慮した $i-1$ 層目と i 層目の界面による反射係数は以下のように書くことができる。

$$r'_{i-1,i} = \frac{r_{i-1,i} + r_{i,i+1} \exp(2ik_i d_i)}{1 + r_{i-1,i} r_{i,i+1} \exp(2ik_i d_i)} \quad (2.38)$$

この $r'_{i-1,0}$ を用いれば、同様にして $i-2$ 層と $i-1$ 層の界面での反射係数も求めることができる。よって、 $i=1, 2, \dots, m$ それぞれについて漸化式 (2.38) を基板側から順に計算して

いくことによって、この多層膜の多重反射を考慮した反射係数 $r'_{L,0}$ を得ることができ
る。実際に観測される反射率は

$$R = r'_{01} r'_{01}^* \quad (2.39)$$

で求められる。この時、 Rq^4 は $\text{high-}q$ 側で一定値 $16\pi^2 \sum_{ij} (r_i^2 - r_j^2)$ に漸近する。
実際の反射率の計算には、

$$\kappa_i = n_i \sin \theta_i \quad (2.40)$$

とにおいて、層毎の光学的な特徴を表わすマトリックス

$$c_i = \begin{bmatrix} \cos k_i d_i & -\frac{i}{\kappa_i} \sin k_i d_i \\ -i \kappa_i \sin k_i d_i & \cos k_i d_i \end{bmatrix} \quad (2.41)$$

を使った Abeles の計算法がよく使用される。この場合、

$$M = \prod_{i=0}^m c_i = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \quad (2.42)$$

を用いて反射率は以下のように表わされる。

$$R = \left| \frac{(M_{11} + M_{12} \kappa_{m+1}) \kappa_0 - (M_{21} + M_{22}) \kappa_{m+1}}{(M_{11} + M_{12} \kappa_{m+1}) \kappa_0 + (M_{21} + M_{22}) \kappa_{m+1}} \right|^2 \quad (2.43)$$

層界面のラフネス

ラフネスのある界面での反射を考える (図 2.8)。一般に、照射体積 V からの散乱強度は
Born 近似では以下のように書ける。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = N^2 b^2 \int_V d\mathbf{r} \int_V d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \quad (2.44)$$

これはガウスの定理より、

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{N^2 b^2}{(\mathbf{q} \cdot \mathbf{A})^2} \iint_S (d\mathbf{S} \cdot \mathbf{A})(d\mathbf{S}' \cdot \mathbf{A}) d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \quad (2.45)$$

とかける。 $\mathbf{r}(x, y, z)$ について、座標 (x, y) の界面の高さが $z(x, y)$ と書けるとして、

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{N^2 b^2}{q_x^2} \int_{S_0} \int dx dy \int_{S_0} \int dx' dy' \exp\{-q_z [z(x, y) - z(x', y')]\} \exp\{-i[q_x(x - x') + q_y(y - y')]\} \quad (2.46)$$

相対距離を $x' - x = X$ 、 $y' - y = Y$ として、 $z(x, y) - z(x', y')$ が X 、 Y のみの関数であると仮定する。統計平均関数 $g(X, Y)$ について

$$g(X, Y) = \langle [z(x, y) - z(x', y')]^2 \rangle \quad (2.47)$$

と置き、 z の分布がガウス分布であると仮定すると、

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{N^2 b^2}{q_x^2} S_0 \int_{S_0} \int dX dY \exp\{-q_z^2 g(X, Y)/2\} \exp\{i(q_x X + q_y Y)\} \quad (2.48)$$

と書ける。

凹凸に相関がない場合、

$$g(X, Y) = \langle [z(x, y) - z(x', y')]^2 \rangle = 2\langle z^2 \rangle - 2\langle z(0, 0) \rangle \langle z(X, Y) \rangle = 2\langle z^2 \rangle \quad (2.49)$$

となるので、 $\sigma = \langle z^2 \rangle^{1/2}$ とおけば

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{N^2 b^2}{q_x^2} S_0 \exp(-q_z^2 \sigma^2) \int_{S_0} \int dX dY \exp\{i(q_x X + q_y Y)\} \\ &= \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^F \exp(-q_z^2 \sigma^2) \end{aligned} \quad (2.50)$$

とかける。ここで $(d\sigma/d\Omega)^F$ は Fresnel 散乱微分断面積であり、ラフネスの影響でこれに $\exp(-q_z^2 \sigma^2)$ が掛かる。すなわち、 q_z が大きい側では q_z^{-4} よりも早く反射率が減衰することになる。

一方、凹凸に相関がある場合、 $C(X, Y)$ を z の相関関数として、

$$g(X, Y) = 2\langle z^2 \rangle - 2\langle z(0, 0) \rangle \langle z(X, Y) \rangle = 2\sigma^2 - 2C(X, Y) \quad (2.51)$$

と書くと、

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{N^2 b^2}{q_x^2} S_0 \exp(-q_z^2 \sigma^2) \int_{S_0} \int dX dY [1 + (\exp\{q_z C(x, y)\} - 1)] \exp\{i(q_x X + q_y Y)\} \\ &= \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^F \exp(-q_z^2 \sigma^2) + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{\text{diffuse}} \end{aligned} \quad (2.52)$$

となる。式(2.52)において、第一項は specular 成分であり、凹凸に相関がない場合の結果

である式(2.50)と同一である。これに対して第二項は off-specular 成分を表し、鏡面条件以外の角度にも分布する。 C の具体的な形は、 $R = (x^2 + y^2)^{1/2}$ 、高さの相関長を ξ として

$$C(R) = \sigma^2 \exp \left[- \left(\frac{R}{\xi} \right)^{2h} \right] \quad (2.53)$$

というモデルがよく使用される。ここで h ($0 < h < 1$) は Hurst パラメータとよばれ、0 に近いほど荒れた界面、1 に近いほど規則的な表面を示す。

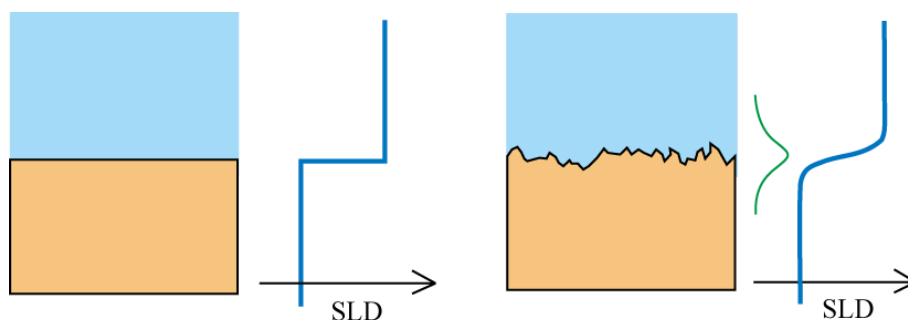


図 2.8 平滑な界面（左）と荒れた界面（右）の模式図および SLD プロファイル

散乱長密度

高分子の測定の場合、 $\sum b_i$ をモノマーを構成する各原子の散乱長の和、 D_m を高分子の密度、 N_A をアボガドロ数、 M_m をモノマーの分子量として、散乱長密度 ρ は以下の式で表わされる。

$$\rho = \frac{\sum b_i D_m N_A}{M_m} \quad (2.54)$$

主な軽元素の散乱長の値を表 2.2 に示す。

表 2.2 各元素のコヒーレント散乱長[45]

element	b
^1H	-3.7406
D	6.671
C	6.6460
O	5.803
N	9.36
Si	4.1491
F	5.654
Cl	9.654

表 2.2 に示したように、高分子を構成する軽元素では散乱長に大きな差がないので、異なる高分子間でもあまり散乱長密度のコントラストがつかない。しかし、軽水素 H と重水素 D では散乱長が大きく異なるため、ポリマー同士或いは同種のポリマーでも重水素化することによって他の物性を殆ど変えずに散乱長密度の差を作ることができる。例えば、Anastasiadis らはポリスチレン(PS)と重水素化したポリメチルメタクリレート(dPMMA)から構成されている対象なジブロックコポリマーの薄膜について中性子反射率測定を行い、PS が空気界面に、dPMMA が基板界面に偏析したことにより形成されたラメラ状のマイクロ相分離構造を解析した[39]。

2.3.2 装置

中性子反射率計は日本原子力研究開発機構 (JAEA) と高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の共同運営研究施設である J-PARC の ARISA-II[46]および SOFIA[47,48](MLF BL-16) を利用した。J-PARC は 2008 年に稼働を始めてからまだ間もない施設であり、本研究の中性子反射率の測定結果は ARISA-II および SOFIA で得られた最初のデータである。ARISA-II および SOFIA は国内唯一のパルス型中性子反射率計であり、25 Hz で中性子源からやってくる中性子の飛行時間から散乱ベクトル q を定める。角度スキャンが必要ないので、幅広い q レンジを一度に測定することができる。また、高い出力の線源を使用しているため従来の中性子反射率計と比べて測定時間が短く済み、数分程度の時分割測定も可能であるといった特徴がある。装置の概略を図 2.9 に示す。中性子線源は 400 MeV のリニアックと 3 GeV のシンクロトロンによって加速した 25 Hz、出力 100 kW 以上の陽子ビームを水銀ターゲットに照射し、核破砕反応によって発生した中性子を超臨界水素モデレータに集めて減速させて使用している。ARISA-II に導かれた 25 Hz のパルス中性子は、まずこの周波数と同期したチョッパーによって長波長側が切り取られ、ミラーによってチョッパーを突き抜けた短波長の中性子がふるい落とされた後、スリットによって大きさが整えられ、測定する q 領域に対応した角度で試料表面に入射される。本研究では、光学研磨した厚さ 10 mm、直径 3 インチの単結晶水晶基板を疎水処理した後、この上にスピコーティングによって厚さ 200 nm ~ 1 μ m の試料フィルムを製膜し、試料面を下にして試料面を重水のプールに浸け、中性子線を水晶基板の側面を通して試料フィルム/重水界面に入射した。反射されたビームは基板の側面を抜け、バックグラウンドを除くためスリットを通った後、0 次元検出器または ZnS/6LiF シンチレータを利用した 2 次元検出器によって検出される。測定は広い q 空間を測定するため入射角度を 0.3 $^\circ$ 、0.75 $^\circ$ または 0.80 $^\circ$ 、2.0 $^\circ$ または 2.2 $^\circ$ の 3 点で固定し、それぞれで $2.5 < \lambda < 8.8 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲で反射率の波長依存性を測定した。測定時間は加速器の出力が 100 kW の時でそれぞれの角度で約 5 分、10 分および 100 分程度であったが、近年の高出力化に伴い 1 サンプルを 30 分程度で測定で

きるようになった。得られた反射率は水晶基板の透過中性子強度で割り、全反射強度で規格化した。

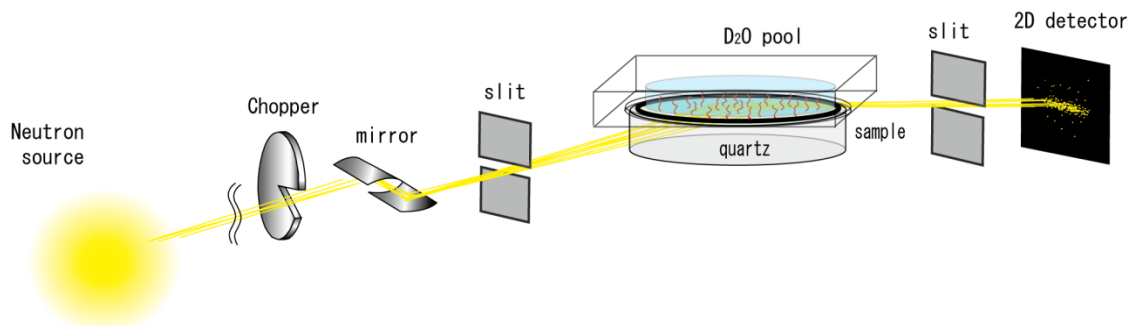


図 2.9 パルス型中性子源を用いた反射率計の模式図

解析方法

解析はフリーのフィッティングソフトである Parratt32[49]および多層膜モデルによるモンテカルロ法を用いたフィッティングプログラムによって行った。フィッティングに際しては、水晶基板、PDMS フィルム、重水の SLD をそれぞれ $\rho_{\text{quartz}} = 4.2 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$, $\rho_{\text{PDMS}} = 0.06 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$, $\rho_{\text{D}_2\text{O}} = 6.37 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ とした (それぞれの物質の SLD の値は、NIST の Web サイト[45]を利用して計算できる)。図 2.10 に示すように、PEG と PDMS でほとんど SLD にコントラストがないことから、中性子では両者を見分けることはほとんどできない。従って、偏析したコポリマーがブラシ層等の構造を形成した場合、PDMS ゴム/重水界面に SLD の分布ができる。

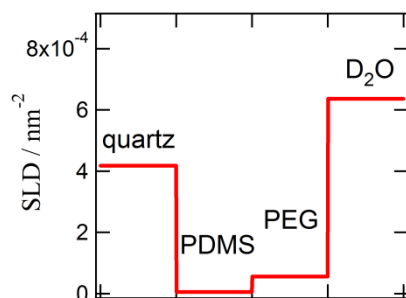


図 2.10 水晶基板、PDMS、PEG および重水の SLD

偏析層のモデル化には、以下のいずれかを使用した。

単層モデル

偏析層をある特定の SLD と厚みを持った単層とみなし、この SLD と厚み、および偏析層の上下の界面のラフネス σ をフィッティングパラメータとする。

単調減少モデル

偏析層内のポリマーの体積分率は、通常 PDMS 側から重水側に向かって単調減少すると考えられる。そこで、コポリマーの表面偏析によって PDMS と重水との間に形成されるブラシ層を、それぞれ PDMS 側から重水側まで $0.1 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$, $0.2 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$, ..., $6.36 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ のように $0.1 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ 刻みの SLD を持った 63 層のサブレイヤーとしてモデル化する。それぞれのサブレイヤーでの SLD とポリマーの体積分率の関係は

$$\rho_{\text{sublayer}} = \rho_{\text{PEG}}\phi + \rho_{\text{D}_2\text{O}}(1-\phi) \quad (2.55)$$

と表現される。このモデルではサブレイヤーの厚みがフィッティングパラメータであり、PDMS 層から重水層までの SLD の単調な増加、すなわちポリマー体積分率の単調な減少が保証されている。序論で示したように、既報の研究ではポリマーブラシの鉛直方向の体積分率はラフネスを持った単層膜や 2 次関数で表現されることが多いが、本研究で用いた多層モデルは単調減少する限りどのような分布でも表現できる。

2.4. 接触角測定法

2.4.1 測定原理

静的接触角測定

物質表面が疎水性であるか親水性であるかは、その表面上に置いた水滴（または表面張力が既知の液滴）の輪郭線と表面との角度すなわち接触角で表現される。接触角は、液滴と雰囲気との界面エネルギー γ_{LV} 、液滴と試料の界面エネルギー γ_{SL} および試料と雰囲気との界面エネルギー γ_{SV} の釣り合いによって定められる。界面エネルギーはその界面の面積を単位面積だけ広げるために必要なエネルギー（ J/m^2 ）と定義されるが、これは幅が単位長さの帯状の界面の張力（ N/m ）とも考えることができるので表面張力とも呼ばれている。

基板上に置かれた液滴について、図 2.11 に示すような状態で界面張力の平衡が達成されているとする。この平衡状態から固液界面の面積が ΔA だけ増加したとすると、固気界面は ΔA だけ減少し、気液界面は $\Delta A \cos(\theta + \Delta\theta)$ だけ増加するので、自由エネルギーの増加について、

$$\Delta G = \gamma_{SL} \Delta A - \gamma_{SV} \Delta A + \gamma_{LV} \Delta A \cos(\theta + \Delta\theta) \quad (2.56)$$

と書ける。式 (2.56) について

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta G}{\Delta A} \right) = 0 \quad (2.57)$$

とすると、Young の式が導かれる。

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{SL} \quad (2.58)$$

従って γ_{LV} 、 γ_{SV} および γ_{SL} を求められれば接触角が決まる。Fowkes らは、 γ が London 分散力などの非極性項 γ^d と極性項 γ^p および水素結合項 γ^h の和であるとした。このとき物質 1 と物質 2 の界面エネルギーは

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} - 2\sqrt{\gamma_1^h \gamma_2^h} \quad (2.59)$$

と書ける。例えば水と PDMS および PEG については表 2.3 のように各値が知られている[50]ので、これらの値を式 (1.136) に代入して各界面エネルギーを計算し、Young の式 (2.58) に代入すると、 $\theta_{\text{water-PDMS}} = 109.1^\circ$ 、 $\theta_{\text{water-PEG}} = 61.5^\circ$ とそれぞれ求められる。

表 2.3 水、PDMS および PEG の界面張力[50]

material	γ^d	γ^p	γ^h	γ
water	29.1	1.3	42.4	72.8
PDMS	18.1	1.8	0	19.9
PEG	29.9	0.1	13.5	43.5

以上のように、表面上の水滴の接触角から表面の親水性・疎水性を評価できる。

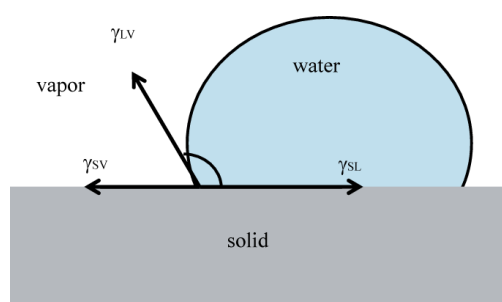


図 2.11 固体基板上的液滴での接触角と界面張力のつり合い

本研究で扱う系では、ブロックコポリマーの重水界面への偏析によって γ_{SL} が時間とともに小さくなり、その結果接触角が図 2.12 に示したように変化すると考えられる。この際水界面でのみ親水化が起こるため、固気界面の界面張力 γ_{SV} は小さいまま、気液界面の界面張力 γ_{LV} は大きいまま変化しない。

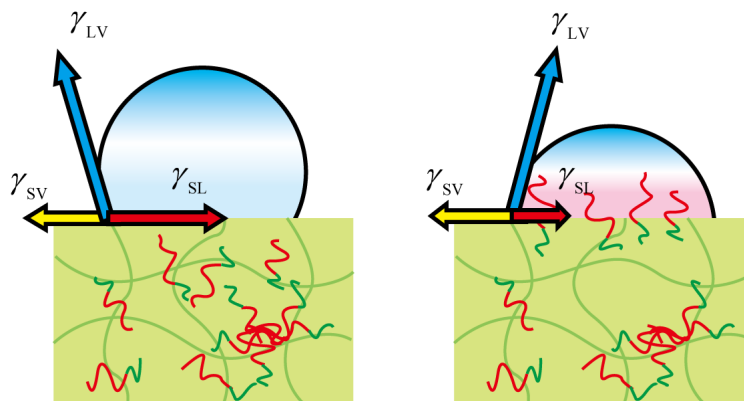


図 2.12 ブロックコポリマーの偏析による静止接触角の変化

疎水的な表面が水接触を引き金として親水的な表面に再構成されるような系では、試料上の水滴の接触角変化は以下の式で書けることが知られている[51]。

$$\theta(t) = \theta_0 + A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - kt \quad (2.60)$$

ここで、 θ_0 は初期状態の疎水的な表面での接触角、第二項は表面の再構成による親水化が緩和時間 τ を持つ指数関数的で書けることを表す。第三項は蒸発による効果であり、 k は定数である。

動的接触角測定

シリンジを介して試料表面上の水滴の液量を増減させ、水滴を拡張および収縮させた際の接触角を前進角および後退角と呼ぶ。動的ポリマーブラシにおける動的接触角測定の模式図を図 2.13 に示す。拡張時には接触点付近でまだ親水ブラシ層が形成されていないため、前進角は PDMS とほとんど変わらない。これに対して、水滴が収縮していく際には接触点近傍は親水ポリマーブラシに覆われており、 γ_{SL} が小さくなるだけでなく γ_{SV} が大きくなるため、液滴の接触角は静止接触角の時よりも更に小さくなる。

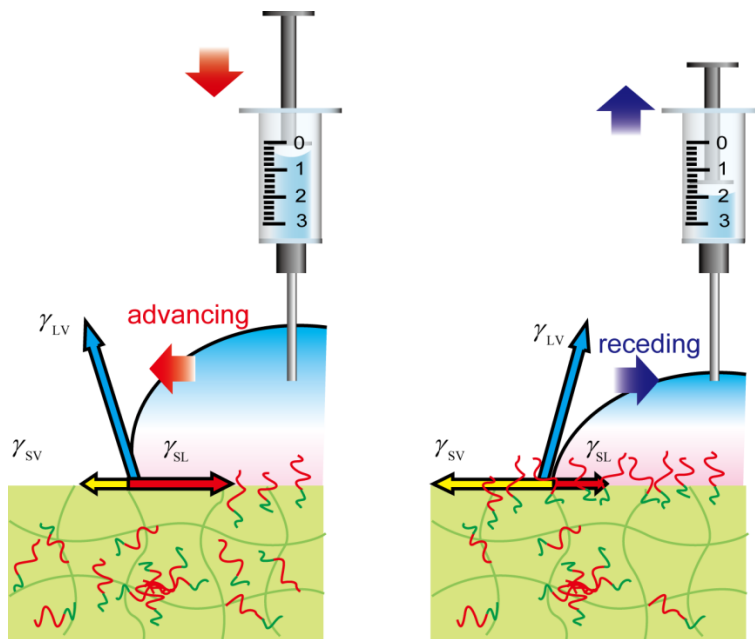


図 2.13 動的ポリマーブラシにおける動的接触角測定の模式図

2.4.2 装置

静止接触角測定には CA-V (Kyowa) を用いた。測定では、10 μL 程度の超純水（抵抗 18.2 Ω 以上）の水滴を試料フィルム上に接触させ、接触直後からの液滴の形状を CCD カメラで撮影し、接触角を求めた。画像の取り込みは 1000 ms ごとに 180 秒間行った。

動的接触角測定では、OCA15+ (dataphysics) を用いた。測定では、5 μL 程度の超純水の液滴を試料フィルム上に接触させ、そこから更にシリンジを介して液量を 5–10 μL 増加および減少させた際の前進角および後退角を、液滴の輪郭を CCD カメラで捉えることによって測定した。

2.5. X線光電子分光

2.5.1 測定原理

X線光電子分光法 (XPS)は、試料にX線を照射し放出された光電子のエネルギー分布を解析する手法であり、主に元素分析などに利用される[52]。物質にX線を照射すると、光電効果により物質を構成する原子の内殻から電子が放出される。この電子が持つ運動エネルギー E_k は、照射したX線のエネルギーから試料内部の束縛エネルギーを差し引いたものになるので、

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \quad (2.61)$$

となる。ここで、 E_b は内殻準位のエネルギーである。 ϕ は試料内部の仕事関数であるが、測定はフェルミレベルから行われるとしてここでは無視する。入射X線に $AlK\alpha$ などの特性X線を利用すれば $h\nu$ は一定であるので、 E_k は E_b に対応した値となる。 E_b は元素に固有な値をとるので、検出される光電子の E_k およびそのカウント数から試料を構成する元素の種類とその割合がわかる。また、 E_b は原子の化学的な環境によっても変化するので、化学シフトを調べることによりその原子の化学結合状態も判別できる。例えばある原子が電子求引基と結合している場合、価電子が原子から電子求引基側に移ることにより内殻電子は原子核の電荷をより強く感じるため E_b は大きくなる。このようにして、同じ元素でも化学結合の状態によって E_b が増減する。

XPSのもう1つの特徴は、表面分析が可能である点である。照射X線は試料の奥深くにまで透過するが、試料の深い位置で放出される光電子の多くは表面にたどりつく前に非弾性散乱を受けてエネルギーを失ってしまう。発生した光電子が試料内部で非弾性散乱を受けてから次に再び非弾性散乱を受けるまでの平均自由行程を λ とおくと、微小距離 dz を移動した電子が非弾性散乱を受ける確率は dz/λ となる。よって、 N 個の電子が dz 移動した際の電子数の変化 dN について

$$dN = -\frac{dz}{\lambda} N \quad (2.62)$$

と書ける。この式より、距離 z を走った時に一度も非弾性散乱されずに済む電子の数 $N(z)$ は

$$N(z) = N_0 \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right) \quad (2.63)$$

と書けて、深さ z からエネルギー E_k を全く失わずに表面まで移動できる電子の数は指数関数的に減少することがわかる。元素の内殻準位エネルギーの情報を持って検出器に届く光電子は λ 程度の深さより表面に近い原子から放出されたものに限られるため、XPSによる測定は表面分析となる。一般的に λ の値は0.3 ~ 3 nm程度とされる[53]。また、非弾性散

乱を受けていくらかエネルギーを失いつつ表面に到達した光電子は、バックグラウンドとして検出されることになる。

2.5.2 装置

装置は Quantum 2000 (ULVAC-PHI 社製、独立法人産業技術総合研究所) または JPS-90SX (日本電子製、東京大学応用化学科共通利用機器) を使用した。Quantum 2000 を使用した測定では、試料はシリコン基板上にスピコーティングによりサンプルフィルムを膜厚 400 nm および 1 μm 程度で製膜した。この試料に 10^{-8} Torr 程度の超高真空下で Al K α 線 (20W、ビームサイズ約 100 μm) を照射し、表面から放出される電子のエネルギー分布から C、O および Si 各元素の強度を求めた。測定は 1 サンプルにつき 3 点で行い平均化した値を採用した。JPS-90SX を使用した測定では、同様にスピコートにより製膜した試料を 10^{-7} Pa 程度の真空下で、Al K α を用いて測定した。ターゲット印加電圧は 8 kV、照射電流は 10 mA とした。

3. 構造

3.1. X線光電子分光法による表面の組成分析

PEG-*b*-PDMS

コポリマーの親水ブロックはマトリックスである PDMS よりも表面エネルギーが高いため、空気中では表面を避けてバルク中に潜ると考えられる。このことを確認する実験として X 線光電子分光法 (XPS) で EGD2-1 および EGD2-5 を 20 % 含む試料の真空中での表面組成を測定したところ、PEG 由来の C1s のシグナルは検出されなかった (図 3.1)。また、EGD2-1 および EGD2-5 を 10 % 添加した試料を水中に 1 時間浸けた後で測定しても、PEG は検出されなかった。このことから、空気中ではコポリマーは表面近傍には存在せず、水接触後に初めて表面に偏析してブラシ層 (次節) を形成し、その後表面が再び空気中に戻ると一度偏析したコポリマーが表面から失われることが確認された。

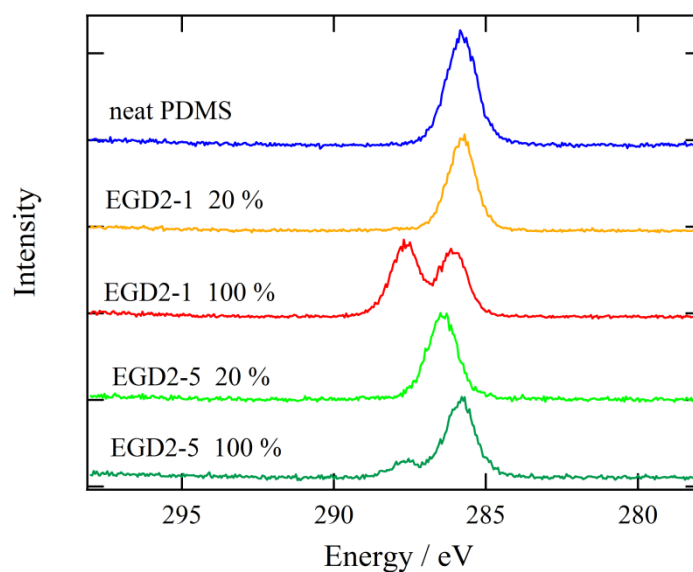


図 3.1 EGD2-1 および EGD2-5 についての XPS 測定の結果

PME3MA-*b*-PDMS

PME3MA-*b*-PDMS でも同様の測定を行ったが、やはり親水ブロックの PEG 側鎖に由来する C1s のピークは検出されなかった (図 3.2)。先行研究である PME3MA-*b*-PS/PS の系では、この系で最も低い表面エネルギーを持つ PME3MA 側鎖末端のメチル基に引っ張られて、本来表面エネルギーが高くバルク中に潜るはずの PME3MA ブロックが空気界面に偏析することが報告されている[9]。本研究で使用した PDMS マトリックスは PS よりも表面エネルギーが低いため、このような挙動が確認されなかったものと考えられる。

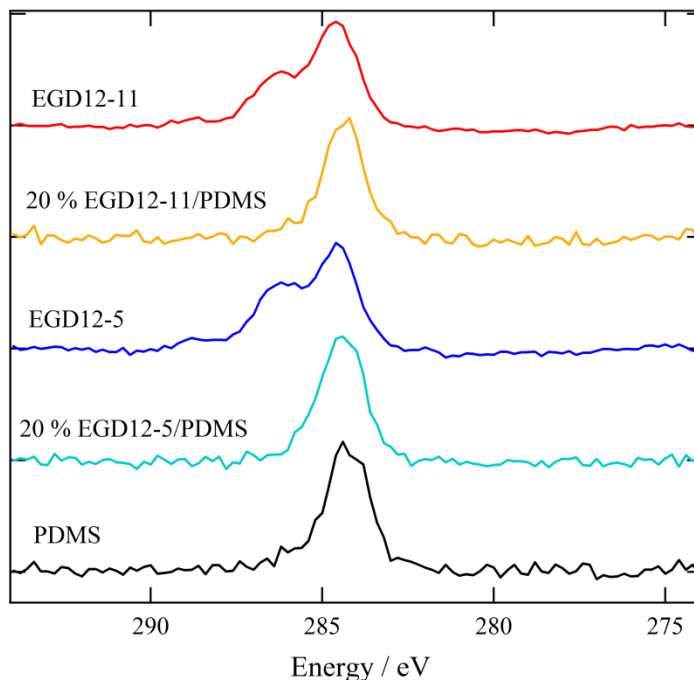


図 3.2 EGD2-1 および EGD2-5 についての XPS 測定の結果

3.2. 中性子反射率測定法による水界面の構造解析

偏析によってエラストマー表面に形成されるブラシ層の構造が、コポリマーのブロック比、濃度、フィルムの厚さ、温度および溶媒組成などの条件でどのように作り分けられるのかという点は、学術的にも応用的にも非常に興味深い問題である。本研究では、親水ブロックの化学種、コポリマーの各ブロックの分子量比、コポリマー濃度、試料膜厚および温度等の条件を変えて中性子反射率測定による構造観察を行い、形成されるブラシ層の構造を説明するモデルを構築した。

水晶基板の平滑性

PDMS 試料を測定する前に、水晶基板表面のラフネスの評価のため基板/重水界面での中性子反射率を測定した (図 3.3)。得られた反射率曲線は完全に平滑な水晶/重水界面のモデルで極めて良くフィッティングできたことから、実験で使用した水晶基板がサブナノメートルのスケールで平滑であることが確認できた。また、再研磨等で基板表面にラフネスが生じた場合は、その効果を取り入れたモデルでフィッティングを行った。

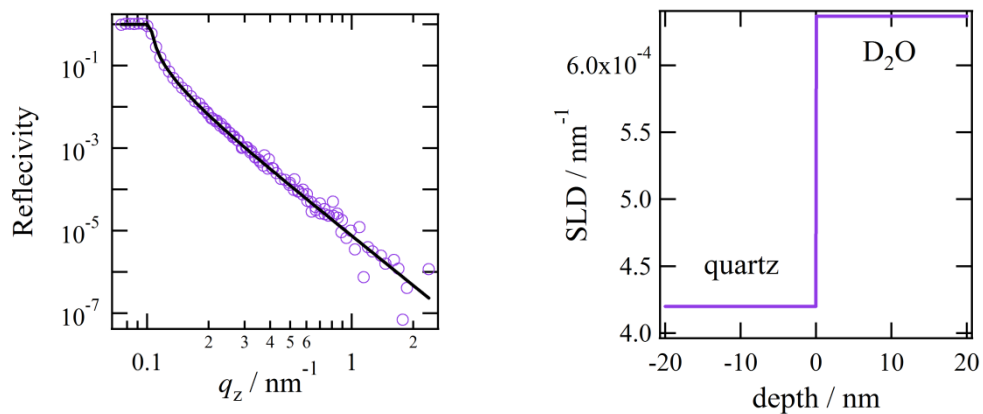


図 3.3 水晶基板/重水界面での中性子反射率 (左) および SLD プロファイル (右)

neat PDMS

コポリマーを含まない neat PDMS (フィルム厚み 300 nm) と重水との界面での中性子反射率では、PDMS 層の上下の界面でそれぞれ反射された中性子線の干渉に由来する細かい周期のフリンジのみが観察され、その他の層構造や界面のラフネス等は認められない (図 3.4)。単調減少モデルを用いたフィッティングを行っても得られた SLD プロファイルにおける重水との界面のラフネスは 1 nm 程度の範囲内であり、水接触時においても平滑な界面構造が維持されていることがわかる。

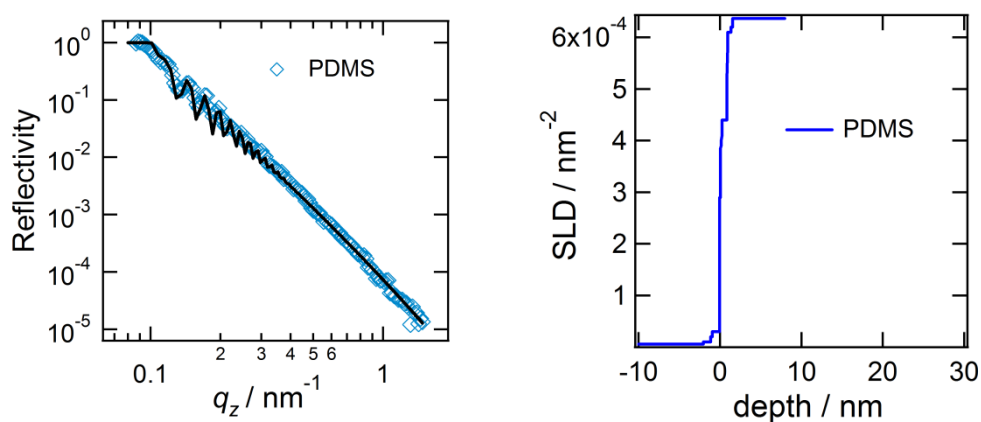


図 3.4 水晶基板/neat PDMS/重水界面での中性子反射率 (左) および SLD プロファイル (右)

EGD2-1

neat PDMS の反射率が平滑な界面を示したのに対して、EGD2-1 を 20 wt% 添加した厚み 160 nm のサンプルの反射率では、 $q = 0.4 \text{ nm}^{-1}$ 付近のフリンジが観察され、コポリマーの偏析による重水とポリマーの明確な混合層の形成が示された (図 3.5 左)。この反射率曲線について同様に多層モデルでフィッティングを行ったところ、ステップ状の分布が得られた (図 3.5 右)。このような明確な界面をもった層の形成から、コポリマーの偏析によって形成された表面構造が、ブラシ層であると考えられる。多層モデルでは 2 次関数を含めあらゆる分布が可能であるにも関わらず、このようなほぼ単層のプロファイルに収束した点は特徴的である。得られた SLD プロファイルから層の厚みは 15 nm 程度であることが分かり、これは PEG の Kuhn モノマー長を 1.1 nm、Kuhn モノマー分子量を 137[29] として計算した分子量 2100 の PEG ブロックの伸びきり鎖長 17.0 nm の 88 % に相当する。また、単層膜とみなした時の SLD の値から PEG の体積分率は 0.6 程度、面密度は 2.8 chains / nm² と計算された。これらの結果から、この試料では非常に高伸長率かつ高面密度のブラシ層が重水との界面に自発的に形成されたことが示される。この模式図を図 3.6 に示す。尚、neat PDMS では確認された全膜厚に対応する細かいフリンジはこの反射率では認められない。これは、偏析によりフィルムに厚みに分布が生じたためと推測される。フィッティングに際しては Resolution を 23 % まで上げることで対応したが、このような細かいフリンジはブラシ構造の計算にはあまり影響しない。

コポリマー濃度が 10 % 以下の試料の反射率 (図 3.5 左) では、ブラシ層を示すフリンジは観察されないものの、 $q_z = 0.1\text{--}0.2 \text{ nm}^{-1}$ での全反射が不明瞭であるなど neat PDMS で見られたような平滑な界面 (図 3.4) と異なる反射率を示した。また、高 q_z 側の反射率の低下は、10 %、5 %、2 % の順でいずれも q_z^{-4} より急激であり、これは試料の界面が荒れていることを示している。いずれもフィッティングには成功しなかった。これらのコポリマー濃度に対する反射率の変化は、偏析したコポリマーが島状のブラシ構造を形成し、界面のラフネスが大きくなったためであると推測される (図 3.7)。この仮説では、20 % では十分重水界面を覆っていた PEG ブラシが、10 % ではコポリマーの絶対量が足りないためまばらにしか界面を覆うことができず、部分的に比較的高い密度のブラシ層を形成した“島”部分と、比較的低い密度 (あるいは PDMS マトリックスがむき出し) の“海”部分に分かれる。この時、界面のラフネスは島の面積と海の面積が同程度になるときに最大となる (図 3.7(b))。5 %、2 % とコポリマー濃度が減少するに従って界面のラフネスが減少しているように見えるのは、この濃度領域では海部分が広いためであろう (図 3.7(c))。このような推測を検証するためには非鏡面反射 (off-specular reflection) 成分の解析が有用であるが、図 3.5 で示したデータは ARISA-II に 2 次元ディテクターが導入される以前のものであり、このデータの off-specular 成分を解析することはできなかった。また、島状構造の直接的な証拠として、水中での原子間力顕微鏡 (AFM) による観察も試みたが、柔らかい PDMS マトリックスが

下地となるため測定が難しく、成果は得られなかった。

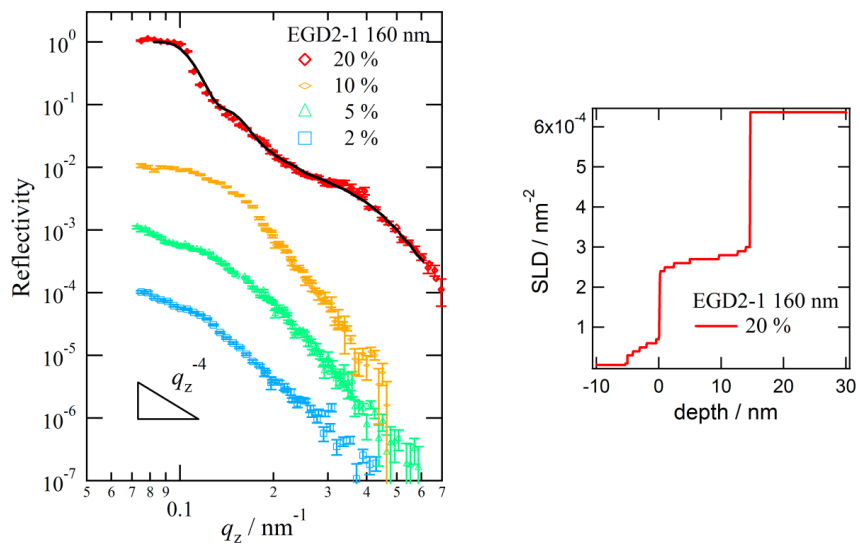


図 3.5 水晶基板 / EGD2-1+PDMS (160 nm) / 重水界面での中性子反射率 (左) およびフィッティングにより得られた SLD プロファイル (右)

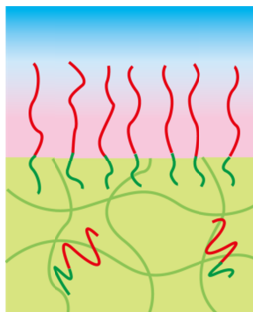


図 3.6 20 % EGD2-1+PDMS (160nm)が形成するブラシ界面の模式図

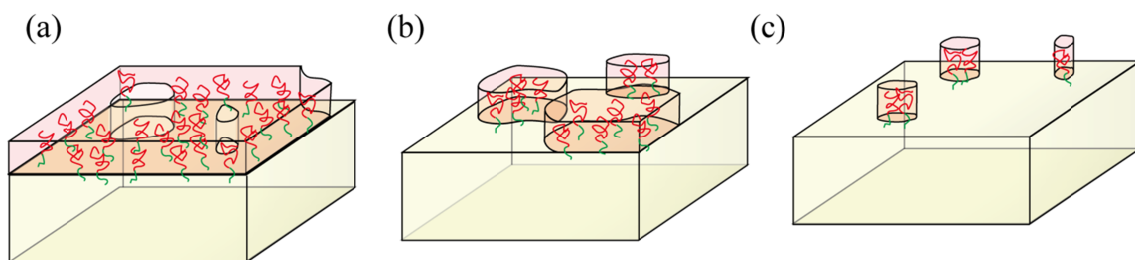


図 3.7 低コポリマー濃度サンプルで形成される島状構造の模式図

各濃度の結果について、添加コポリマー量とブラシ形成に使用されたコポリマー量のバランスを考察する。系に添加した単位面積あたりのコポリマーの PEG ブロック量 d_{PEG} は、フィルム thickness d 、コポリマー濃度、各ブロックの分子量 M_{PEG} および M_{PDMS} を用いて以下のように書ける (図 3.8)。

$$d_{\text{PEG}} = dc \frac{M_{\text{PEG}}}{M_{\text{PEG}} + M_{\text{PDMS}}} \quad (3.1)$$

水接触後にブラシ層を形成した単位面積当たりの PEG ブロック量 d_{brush} は、中性子反射率の解析から得られたブラシの厚み L および体積分率 ϕ から、次式で表される。

$$d_{\text{brush}} = L\phi \quad (3.2)$$

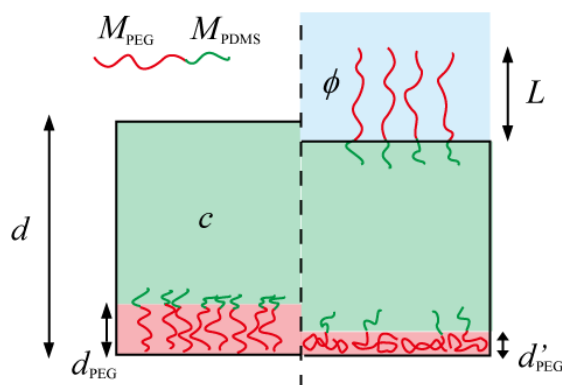


図 3.8 水接触前 (左) および水接触後 (右) のコポリマーの物質収支

以上から膜厚 160 nm、コポリマー濃度 20 % の試料について計算すると、 $d_{\text{PEG}} = 22 \text{ nm}$ 、 $d_{\text{brush}} = 9.2 \text{ nm}$ と求められ、添加したコポリマーの半分近くがブラシ層の形成に使われたことが示される。また、同じ偏析量を 10 % の試料で達成しようとする、ほぼ全てのコポリマーを偏析させなければならず、5 % および 2 % ではそもそも系中に十分なブラシ層を形成させるだけのコポリマー量がないことがわかる。

コポリマーの絶対量の不足がブラシの構造に影響しない厚さの試料として、膜厚 1.1 μm で同様のコポリマー濃度の試料を作製し、中性子反射率測定を行った結果を図 3.9 に示す。この膜厚の試料では、コポリマー濃度がわずか 2 % の試料でも明確なフリンジが確認できる。添加した PEG ブロック量は単位面積あたり 15 nm と計算されるので、160 nm、20 % の試料で形成されたような高密度ポリマーブラシを形成させるためには全コポリマー量の 61 % を偏析させればよいことになる。この割合は、5 % の試料では 25 %、10 % の試料では 12 %、20 % の試料では 6 % にまで下がる。フリンジの形状から、これらの試料でも 160 nm、20 %

の試料と同様のブラシ層が形成されているものと推測されるが、いずれもフィッティングには成功せず、詳細な構造は不明である。これについては、膜厚が大きい試料であるため中性子線の PDMS フィルム中の光路が長く、非干渉性散乱が起こったためと推測される。

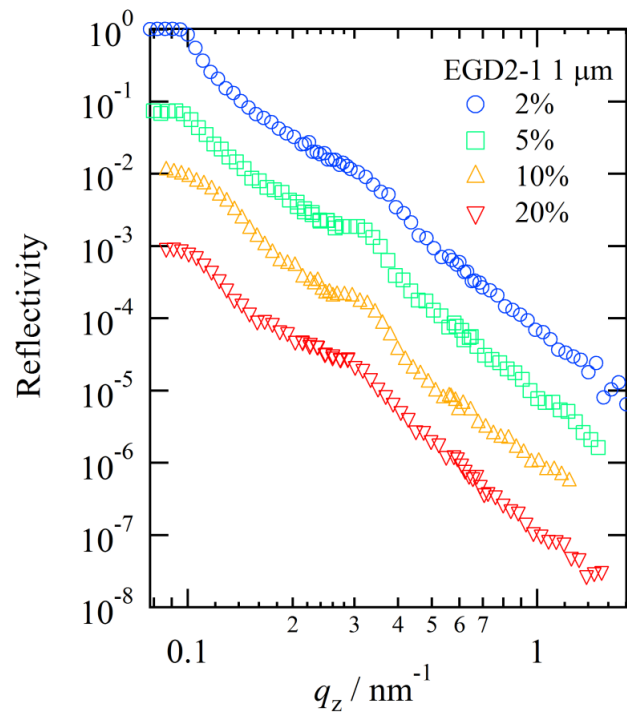


図 3.9 水晶基板 / EGD2-1+PDMS (1.1 μm) / 重水界面での中性子反射率

EGD2-5

EGD2-1と同じPEGブロックとより分子量が大きいPDMS鎖からなるEGD2-5を20%添加した試料(膜厚は300 nm)の反射率では、EGD2-1で観察されたものよりも大きい周期のフリンジが確認された(図3.10)。これは、EGD2-1より薄い層構造の形成を示している。多層モデルによるフィッティングは良好ではないものの、ブラシ厚み7.7 nm, 体積分率0.51から、伸長度は45%、面密度は1.2 chains/nm²であると計算され、EGD2-1よりは低伸長度・低密度のブラシ層の形成が確認された。アンカー鎖がより長くなったため、ブラシ層を形成する際の高分子鎖の伸長エネルギーが余計にかかることが低密度化の理由であると考えられる。しかしながら、単層膜とみなした時のブラシ層の体積分率はEGD2-1とあまり変わらない。10%の試料の反射率も20%とよく似たフリンジを示しているが、フリンジの振幅は少しなまったように見える。これは、ブラシ厚みは20%と同程度であるもののブラシ密度が低く、SLDのコントラストが弱くなったためと考えられる。多層モデルによるフィッティングで得られたSLDプロファイルからは、ブラシ厚み8.2 nm, 体積分率0.43から、伸長度は48%、面密度は1.1 chains/nm²であると計算された。これらの値から推定されるブラシ構造の模式図を図3.11に示す。以上の結果は、アンカーとなるPDMS鎖の分子量でブラシ密度が制御できることを示している。

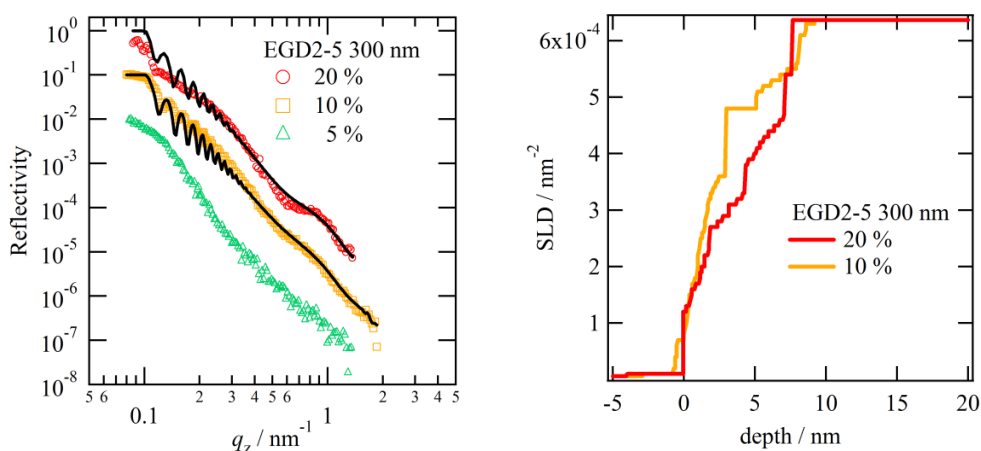


図 3.10 水晶基板 / EGD2-5+PDMS (300 nm) / 重水界面での中性子反射率 (左) およびフィッティングにより得られた SLD プロファイル (右)

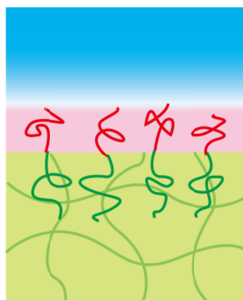


図 3.11 20 % EGD2-5 + PDMS (300 nm)が形成するブラシ界面の模式図

コポリマー濃度 5 %の試料の反射率では ED2-1 の低濃度サンプルと同様に全反射が不明確であり、特に低 q_z 側での落ち込みが -4 乗よりも急激である。これは、界面にラフネスがあることを示している。図 3.12 (左) に測定時の 2D デテクターでのカウント数を中性子の飛行時間 (TOF) に対してプロットした図を示す。20 %および 10 %の試料では、反射中性子線中に $Y = 0$ の位置での specular 成分しか確認できないのに対して、5 %の試料では $Y = 0$ から外れた off-specular 成分が認められる。これは、 q_x 方向の面内不均一性によって中性子線が鏡面方向以外に散乱されたことを示している。更に、それぞれの濃度での反射中性子の q_x 分布を図 3.12 (右) に示す。20 %、10 %では specular 反射を示す $q_x = 0$ の成分が強く、ピークは Lorenz 関数

$$f(x) = \frac{A}{B + (x - x_0)^2} \quad (3.3)$$

でフィッティングすることができる。一方、5 %のデータは Off-specular 成分のため、ピークの形状が Lorenz 関数から外れる。以上の結果は、5 %の試料の重水界面において、中性子線のコヒーレント長程度の大きさの面内不均一性 (島状構造) が形成されていることを示している。島状構造が形成される原因については、次節で検討する。

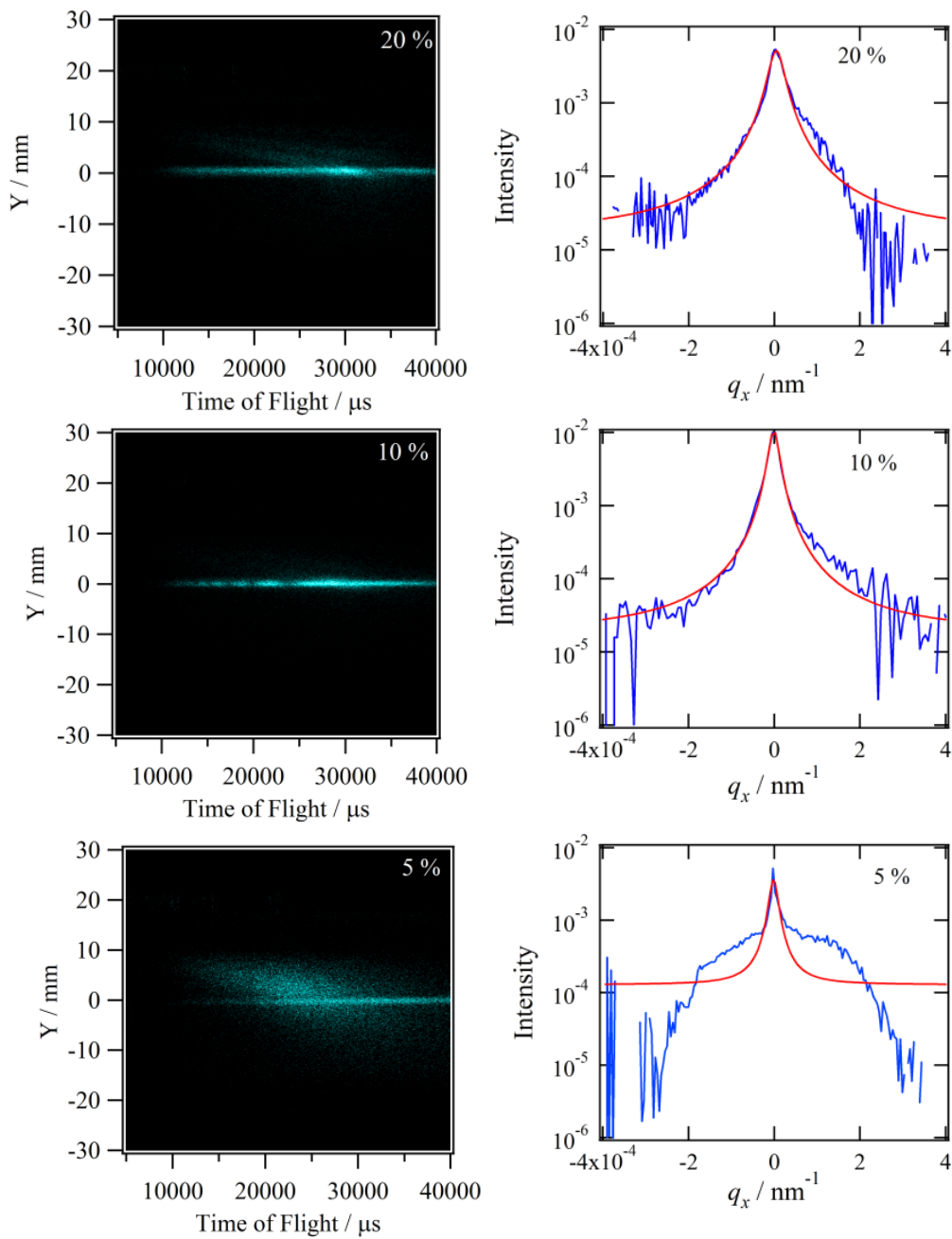


図 3.12 各コポリマー濃度での水晶基板 / EGD2-5+PDMS (300 nm) / 重水界面での反射中性子の 2D ディテクター内での検出強度 (左列) および得られた q_x プロファイル (右列)

EGD1-06

EGD1-06 の反射率 (図 3.13) では、ごくわずかなフリンジしか確認できない。これは、偏析層内でポリマーの体積分率緩やかに変化し、明確な界面が作られていないことを表している。単調減少モデルによるフィッティングで得られた SLD プロファイルは、EGD2-1 および EGD2-5 で見られたステップ状の分布とは異なり、なだらかな PDMS/重水界面が確認できる。層全体の厚みは 22 nm 程度と PEG ブロックの伸びきり鎖長よりも厚いが、これは分子量分布の効果の他にもコポリマーが一部重水方向に抜け出したような構造をとっている可能性がある。ブラシ構造の模式図を図 3.14 に示す。

抜け出し成分も含めて EGD2-1 等と同様に計算すると、このブラシ層の平均体積分率は 0.17、ブラシ密度は 2.4 chains/nm^2 と求められた。

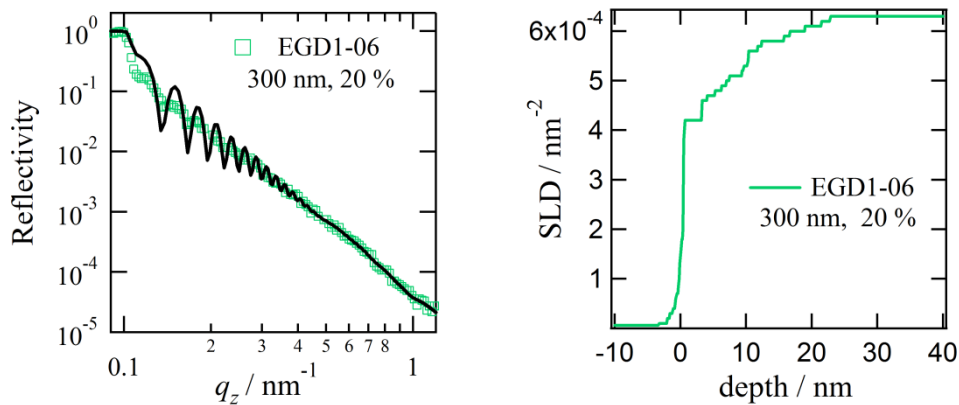


図 3.13 水晶基板 / EGD1-06+PDMS (300 nm) / 重水界面での中性子反射率 (左) およびフィッティングにより得られた SLD プロファイル (右)

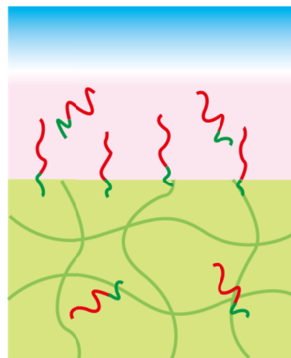


図 3.14 20 % EGD1-06+PDMS (300 nm) が形成するブラシ界面の模式図

E3D12-11

E3D12-11 を含む試料の中性子反射率および単層モデルを用いたフィッティングで得られた SLD プロファイルを図 3.15 に示す。膜厚が 300 nm の試料では、コポリマー濃度 10 % の反射率が重水のポリマー層への浸み込みによりなまりつつ比較的シャープな界面を示しているのに対し、20 % の反射率では重水側で疎なブラシ層が形成しているのが確認された。このブラシ層の厚みは 10–15 nm であり、これは分子量 12000 のコポリマーの伸びきり鎖長程度である。更に、膜厚が 500 nm ・コポリマー濃度 20 % の試料ではよりポリマーと重水が混合した層が広がり、ポリマー層への重水の浸入とブラシ層の両方が確認できる。これらのプロファイルから推定される構造の模式図を図 3.16 に示す。

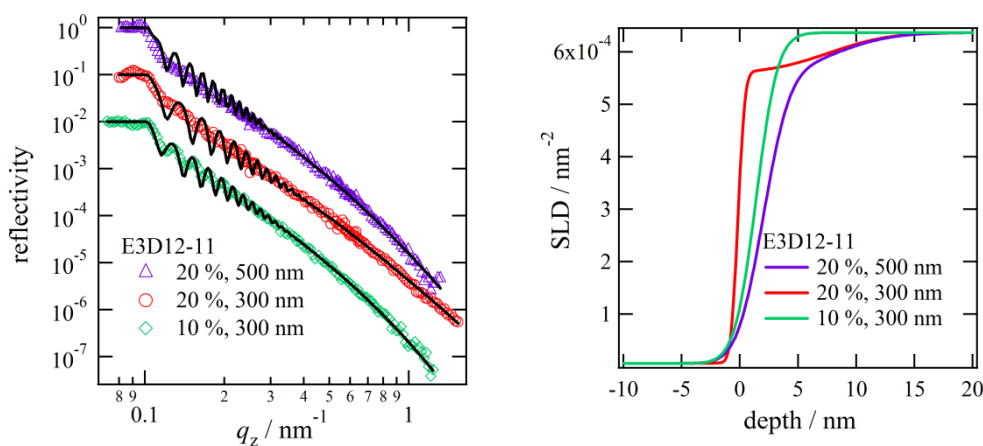


図 3.15 水晶基板 / E3D12-11+PDMS / 重水界面での中性子反射率 (左) およびフィッティングにより得られた SLD プロファイル (右)

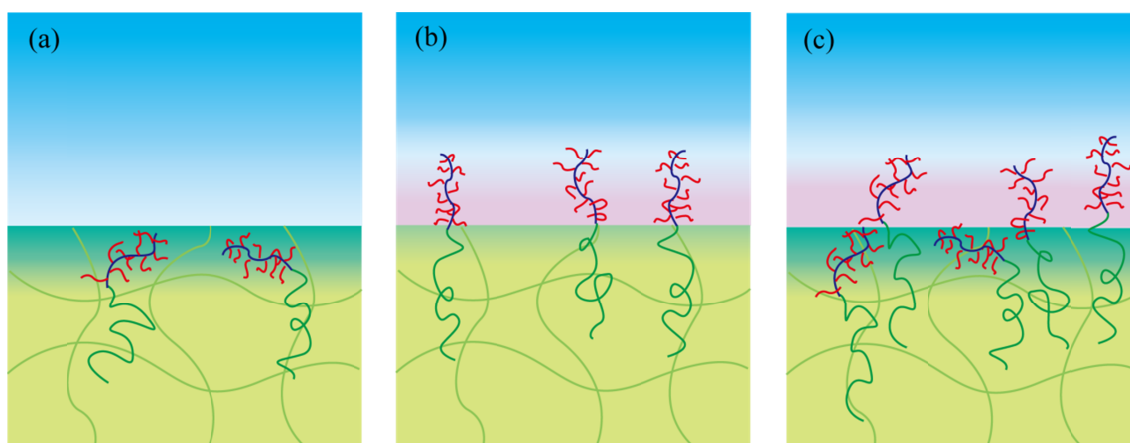


図 3.16 E3D12-11 が形成するブラシ界面の模式図
(a) 300 nm, 10 %、(b) 300 nm, 20 %、(c) 500 nm, 20 %

E3D12-5

E3D12-5 を添加した試料での中性子反射率測定の結果を図 3.17 に示す。厚さ 300 nm の試料の重水界面では重水側にブラシ層および PDMS 側に重水の浸み込みが確認でき、これらの層の厚みはやはり PME3MA ブロックの伸びきり鎖長 (15 nm) 程度である。この模式図を図 3.18 に示す。一方、厚さ 500 nm の試料ではこのような明確なブラシ層および浸水層はなく、わずかなラフネスしか観察されない。なぜフィルムの厚さによってこのような差異が生じたのかは不明である。

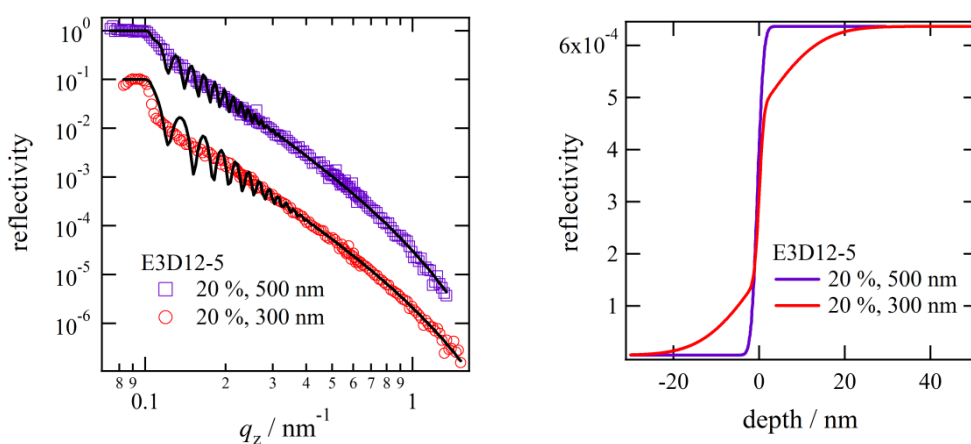


図 3.17 水晶基板 / EGD12-5+PDMS / 重水界面での中性子反射率 (左) およびフィッティングにより得られた SLD プロファイル (右)

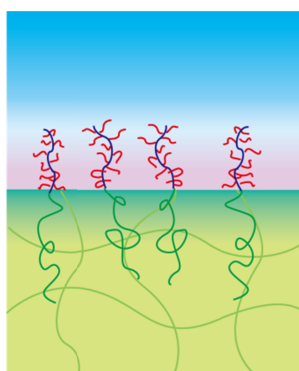


図 3.18 E3D12-5 が形成するブラシ界面の模式図

3.3. 自由エネルギー計算による考察

3.3.1 高密度ポリマーブラシ

EGD2-1 で観察されたような高密度のポリマーブラシでは、高分子鎖の伸長エネルギーが大きくなるため、このような構造が自発的に形成されたことは意外にも思える。しかしながら、PEG ブラシの形成によって PEG の水和エネルギーの大きな利得がある場合には、ブラシ鎖をなるべく引き伸ばし、かつ面密度を高くした方が単位面積あたりのエネルギー利得は大きくなる。

このような効果を評価するため、ブラシ形成による界面の単位面積あたりの自由エネルギー変化を、PEG ブロックが水中に突き出ることによる水和エネルギーと、PEG ブロックおよび PDMS ブロックがブラシ中で鉛直方向引き伸ばされることによる伸長エネルギーの和であると仮定して計算し、中性子反射率測定で観察されたような高密度ポリマーブラシが最も自由エネルギーの低い状態として存在し得るのかを検討した。

PEG の水和エネルギーについては、分子量 2000 の PEG の 20 °C および 70 °C での水和エネルギーを実験的に測定した Faraone らのデータ [54] を使用した (図 3.19)。

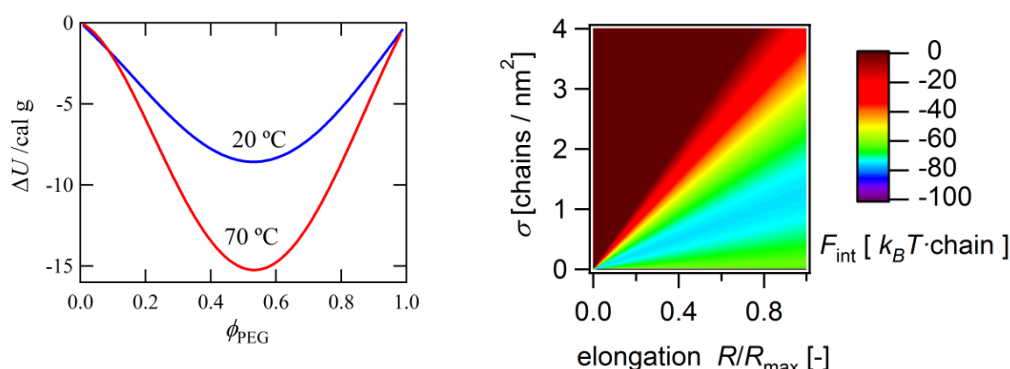


図 3.19 混合物 1 g あたりの PEG と水の混合エネルギー [54] (左) とそのマップ (右)

伸長エネルギーについては、伸びきり効果も含めた高分子鎖の伸長度 R/R_{max} と応力 f の関係が以下の Langevin 関数で記述できると仮定した [29]。

$$\frac{R}{R_{\text{max}}} = L\left(\frac{fb}{k_B T}\right) = \coth\left(\frac{fb}{k_B T}\right) - \left(\frac{fb}{k_B T}\right)^{-1} \quad (3.4)$$

ここで、 b は式 (1.7) で用いた Kuhn モノマーの大きさ、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。Langevin 関数の概形を図 3.20 に示す。この図において、低伸長領域では伸長度に対する応力の関係はほぼ直線であり、これは高分子鎖が Hook の法則に従うバネとみなせることを表している。また、高伸長領域での応力の急激な立ち上がりは、高分子の伸びきり

効果を表現している。伸長エネルギーは、Langevin 関数の逆関数を積分することにより得られる。

$$F_{ent} = k_B T N \left[\frac{R}{R_{max}} L^{-1} \left(\frac{R}{R_{max}} \right) - \ln \left\{ \sinh L^{-1} \left(\frac{R}{R_{max}} \right) \right\} + \ln \left\{ L^{-1} \left(\frac{R}{R_{max}} \right) \right\} \right] \quad (3.5)$$

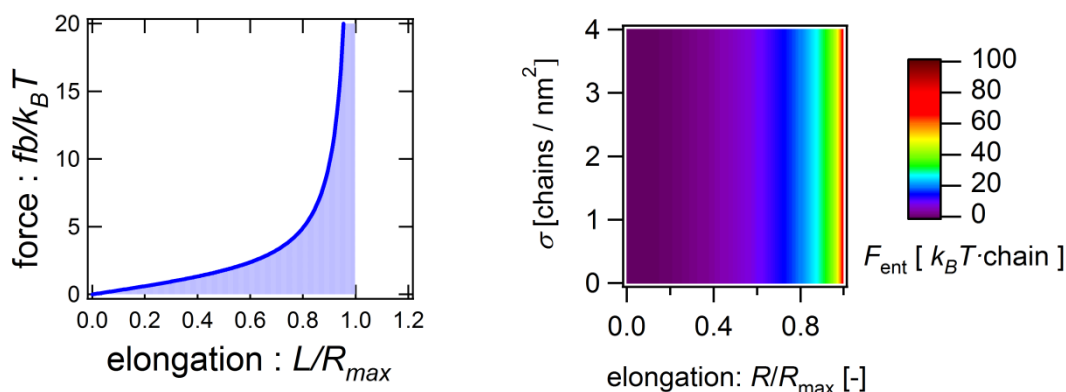


図 3.20 高分子の伸長度に対する応力 (左) とそのマップ (右)

PDMS ブロックの伸長度については中性子反射率測定から知ることはできないので、以下の計算では PDMS の伸長度が PEG ブラシ鎖と同じであると仮定した。EGD2-1 では、PEG ブロックの Kuhn モノマー数が 15.3 であるのに対して PDMS ブロックの Kuhn モノマー数はたかだか 2.6 であり、PDMS ブロックの伸長エネルギーの寄与は比較的小さい。一方、EGD2-5 では PDMS 部分の Kuhn モノマー数が 13.1 と大きくなるため、この仮定の導入による不確かさは大きくなる恐れがある。

以上の和として計算された単位面積あたりのブラシ形成による自由エネルギー変化；

$$\Delta F = \sigma (F_{stretch} + F_{hydration}) \quad (3.6)$$

をブラシ鎖の伸長度およびグラフト密度に対してマッピングした図を図 3.21 に示す。

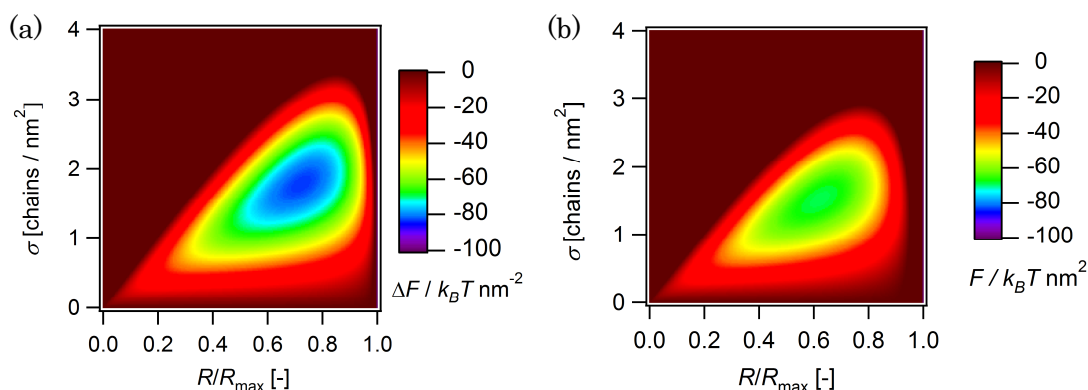


図 3.21 (a) EGD2-1 および(b) EGD2-5 の自由エネルギーマップ

図 3.21 において、**graft-to** および **graft-from** などの従来の手法で作製されたポリマーブラシではグラフト密度が固定されているため、溶媒中では伸長さのみが変化し局所的な安定点にしか到達できない。これに対し、動的ポリマーブラシではグラフト密度と伸長さの両方を変化させて最安定な状態を自発的に実現することができる。マッピングの結果から、この最安定状態は EGD2-1 では伸長率が 72%、面密度が 1.8 chains / nm² というかなり高伸長さ・高密度な状態であると予測され、中性子反射率の結果から導かれた高密度・高伸長さポリマーブラシが自発的に形成するという描像を裏付けることができた。一方、EGD2-5 の自由エネルギーマップでは、長い PDMS ブロックの伸長エネルギーの効果から最安定点が EGD2-1 よりもより低伸長さ・低面密度側にシフトしている（伸長さ 0.61、体積分率 0.47、面密度 1.5 chains/nm²）。これは、PDMS ブロックの伸長エネルギーが EGD2-1 よりも余計にかかるためである。

以上の計算では、その単純さにも関わらず実験結果（伸長さ 88%、面密度 2.8 chain / nm²）を半定量的に説明できていると考えられる。計算と測定値の差異については、以下の要素の寄与が考えられる。

- (1) 水和によるエネルギー利得の過小評価。計算では PEG 単体および水単体を混合した際のエネルギーの変化が測定されているが、実際には PEG にとっては単体中よりも居心地の悪い PDMS 内から重水中に移動した時のエネルギー利得が駆動力となる。また、PEG の水和については、水素結合に起因する特殊な挙動が知られており [55,56]、通常の溶液中とブラシ中では水和によるエネルギー利得が異なることも考えられる。
- (2) 速度論的な効果。EGD2-5 では、長いアンカー鎖が新たなコポリマーのブラシ層への偏析を妨害する可能性がある。この場合、平衡論的に計算された自由エネルギー

マップの予測よりも実際のブラシ密度が低くなる。

3.3.2 島状構造

PEG の水和エネルギー利得が強力な駆動力となるというアイデアは、前述したコポリマー濃度が低い試料表面での島状構造の形成についても重要な解釈を与える。コポリマーの絶対量が界面を覆い尽くすのに足りない場合、単位面積当たりのブラシ鎖の本数は最大値に固定され、系は足りないブラシ鎖で最安定状態を作らなければならない。この時の最安定状態とは、（もはやブラシの面密度は決まっているので）PEG 鎖一本が最も水和エネルギーを稼げる状態である。Faraone らのデータを基に、PEG 鎖一本あたりの水和エネルギー利得を PEG 体積分率に対してプロットしてみると、体積分率が 0.25 程度の時に利得が最大となることが示される（図 3.22）。面内に均一にばらけたマッシュルーム状のブラシ鎖が個々にこの理想的な体積分率を実現するためには、大きな伸長エネルギーの代償を払って縮まなければならない（図 3.23(a)）。しかし、もしそれぞれのブラシ鎖が集まって相互に貫入すれば、形態エントロピーを失うことなく最適な体積分率で水和できる（図 3.23(b)）。こうしてブラシ鎖は面内で不均一化し、島状構造が形成されると説明できる。

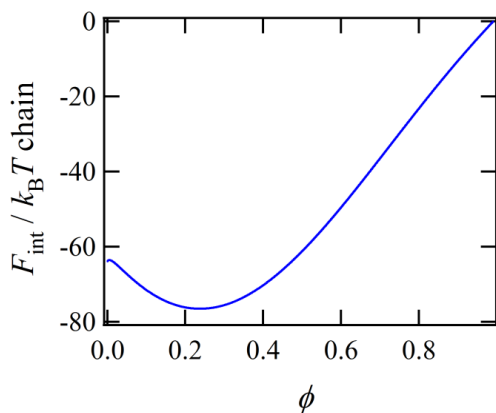


図 3.22 PEG ブロック 1 本あたりの水和エネルギー[54]

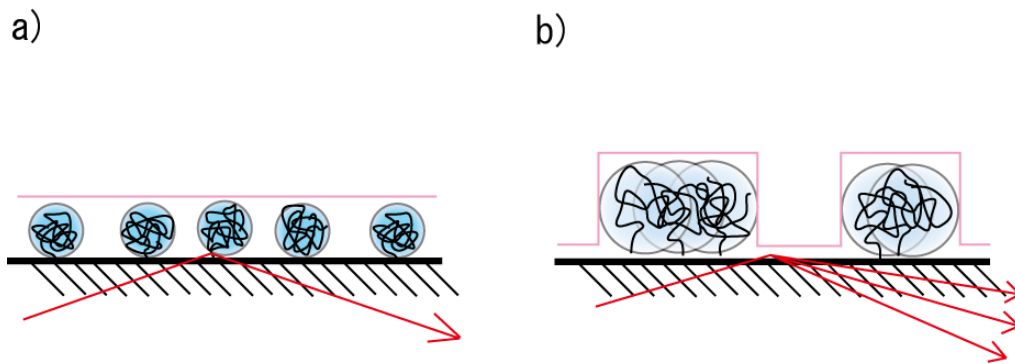


図 3.23 a) 均一に偏析したブラシ鎖が個々に収縮して体積分率を上げる場合、および b) 隣接鎖と相互に貫入して体積分率を上げる場合の模式図

以上に挙げた高密度ポリマーブラシの自発形成、アンカー鎖の分子量によるブラシ密度の変化、低コポリマー濃度での島状構造の形成などの現象は、いずれもブラシの面密度が可変であるという動的ポリマーブラシの特徴の結果である。

3.4. 構造の環境応答

3.4.1 温度応答

温度変化に対するブラシの構造変化観察として、EGD2-5 を 5 % 添加した試料フィルム（膜厚 $\sim 1 \mu\text{m}$ ）の室温および 70°C での重水界面での反射率を図 3.24 に示す。測定は同一のサンプルで、室温 $\rightarrow 70^\circ\text{C}$ \rightarrow 室温の順で行われた。

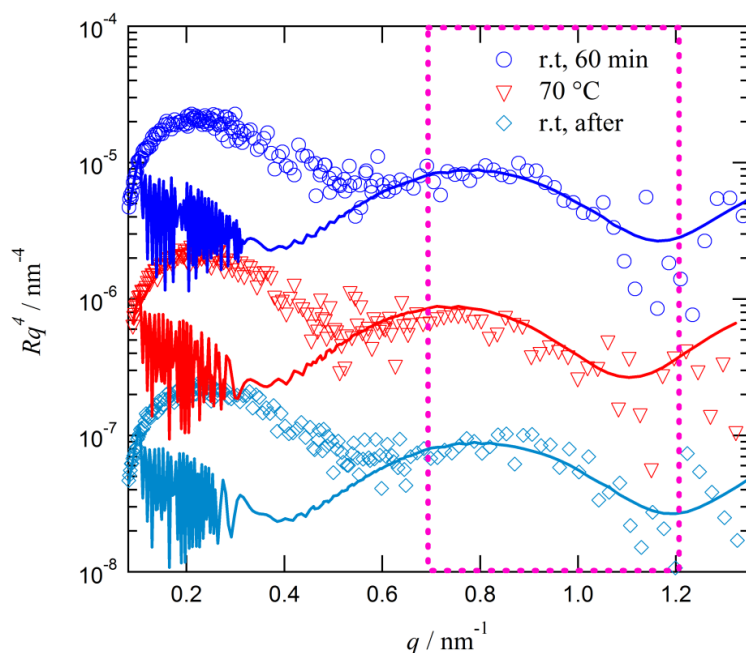


図 3.24 室温（約 20°C ）および 70°C で測定した EGD2-5 を含む試料の中性子反射率

まず水接触後 60 分後に室温で測定された反射率曲線（r.t, 60 min）では、 $q_z = 0.65 - 1.2 \text{ nm}^{-1}$ に明瞭なフリンジが認められることから、ブラシ層の形成が確認できる。続いて 70°C での測定では、このフリンジがわずかに低 q 側にシフトしており、ブラシ層の厚みが増加したことを示している。更に、この後室温に戻して測定したデータは、昇温前の室温のデータとほぼ一致する。このことは、 70°C で測定したデータが単なる経時変化ではない事の確認となる。

各温度での反射率曲線について多層モデルによるフィッティングを試みたが、低 q_z 側での反射率が全反射強度を超えるなどしたため成功しなかった（この原因については、試料フィルムが厚くフィルム中を通る光路長が長くなったため、軽水素を多く含む PDMS 中で中性子線の非弾性散乱が起こったためと考えられる）。そこで、全 q_z 領域でのフィッティングをあきらめ、フリンジ付近のみでのフィッティングを行った。恣意性を排除するため、ブラシ層は最も単純なモデルとして界面にラフネスを持たない単層でモデル化し、この層の厚みと SLD のみをパラメータとした。このモデルでフィッティングした結果えられた

SLD プロファイルおよび各パラメータの値を図 3.25 および表 3.1 に示す。まず昇温前の室温での測定時には、伸長度 46 %、面密度 1.3 chains/nm²、体積分率 0.55 のブラシ層が形成されていることがわかる。これは、フィルム厚みが 300 nm、コポリマー濃度が 20 %の試料で形成されたブラシ層（伸長度 45 %、面密度が 1.2 chains/nm²、体積分率 0.51）とほとんど同じ構造である。重水中に抜け出てしまうコポリマーはないと仮定し、添加したコポリマー量からブラシ層を形成しているコポリマーを引いた量がバルク中に存在するとして、バルク中のコポリマー濃度を計算すると、200 nm, 20 %の試料では 4.0 %であるのに対して、1 μm, 5 %の試料では 1.0 %となる。バルク中のコポリマー濃度が異なるにも関わらず形成されるブラシ層の構造が変わらないという点については、既に臨界ミセル濃度以上に達していて濃度変化が化学ポテンシャルの変化に結びつかないか、或いはバルク中の化学ポテンシャルがブラシの構造を決定する要因ではないなどの理由が考えられる。次に、このブラシ層を 70 °C に昇温すると、ブラシの体積分率を保ったまま 50 %まで伸長する。この時、ただ個々のブラシ鎖がそのまま伸長しただけではなく（それだけではブラシ層内の体積分率が下がってしまうので）、新たにバルク中からブラシ鎖を偏析させることによって体積分率を保っているという点に、本系の動的ポリマーブラシとしての特徴が表れている。更に、このポリマーブラシを再び室温に戻した際に構造がほぼ元に戻っていることから、70 °C で観察された構造変化が単なる経時変化ではないことが確認できる。

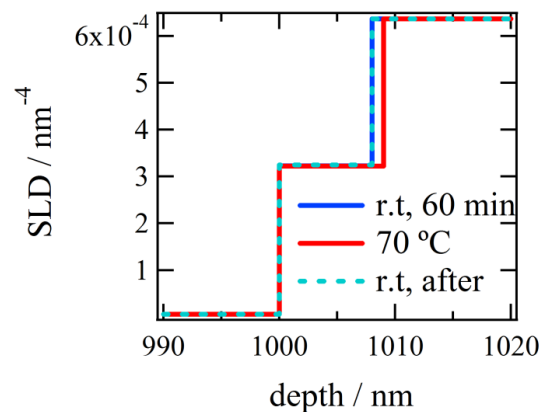


図 3.25 EGD2-5 が各温度で形成するブラシ構造のプロファイル

表 3.1 室温、70 °C、および

	elongation ratio	volume fraction	area density / chains nm ⁻²
r.t	0.46	0.55	1.3
70 °C	0.50	0.55	1.4
r.t	0.47	0.55	1.3

以上のような温度変化に対応したブラシの構造の変化は、自由エネルギーモデルで説明することができる。系の温度が $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ へ温度変化した場合、伸長エネルギーは式(3.5)より $343\text{ K} / 293\text{ K} \sim 1.2$ 倍程度しか増加しない。これに対して、Faraone らのデータ (図 3.19) より PEG の水和エネルギー利得は最大で 1.8 倍程度に増大する。すなわち $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ より $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ の時の方が、ブラシ形成の駆動力となる水和エネルギー利得の効果がより効くことになる。これは、自由エネルギー計算においては図 3.26 のように表される。すなわち、温度の上昇に伴って、最安定点は低温での位置から水和エネルギー利得が最大となる体積分率を保ったまま高伸長度・高面密度側に移動する。この計算では、昇温の前後で体積分率は $0.47 \rightarrow 0.49$ とあまり変わらず、伸長度は $0.61 \rightarrow 0.73$ と 12 %程度高くなり、ブラシ密度は $1.5 \rightarrow 1.9\text{ chains/nm}^2$ 程度高くなると予想されている。実験値の変化はこの計算ほど大きくはなかったが、体積分率を保ちつつ伸長度と面密度を同時に高くしてより水和エネルギーを稼ごうとする挙動は確認された。

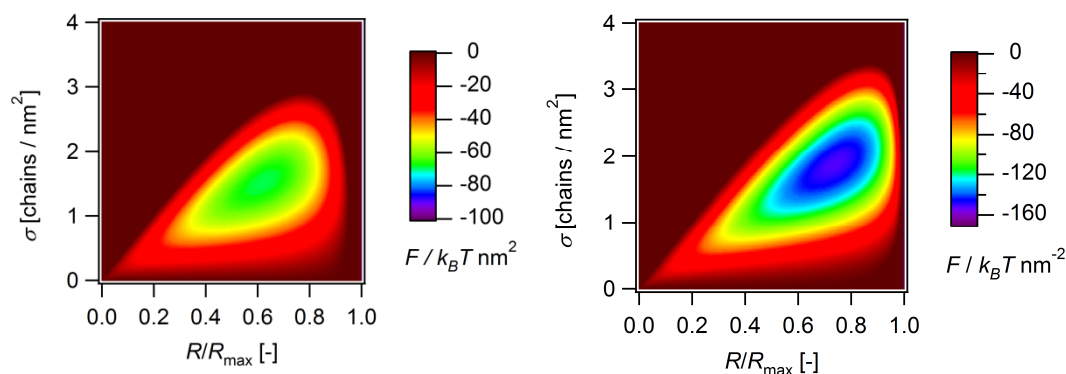


図 3.26 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (左、再掲) および $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (右) での PEG の水和エネルギー[54]から計算された EGD2-5 の自由エネルギーマップ

更なる高密度ポリマーブラシの形成を期待し、室温で極めて高密度・高伸長度のポリマーブラシ層を形成した ED2-1 を用いて同様の実験を試みた。ED2-1 を 5 % 添加した試料 (膜厚 $1\text{ }\mu\text{m}$) の重水界面での中性子反射率を室温 $\rightarrow 70\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow$ 室温の順で測定した結果を図 3.27 に示す。室温では $q_z = 0.35\text{ nm}^{-1}$ 付近にブラシ層の形成を表す明確なフリンジが観察されるが、 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ での測定ではこのフリンジが消滅し、続けて室温に戻して測定した結果でもフリンジが回復しない。これは、昇温により PEG の水和エネルギー利得が大きくなった結果、コポリマーが重水中に抜け出てしまったためと考えられる。尚、いずれの反射率曲線もフィッティングには成功しなかった。試料が厚いため中性子線の軽水素を含む PDMS 中の光路が長く、非弾性散乱の影響が顕著に現れたためと考えられる。

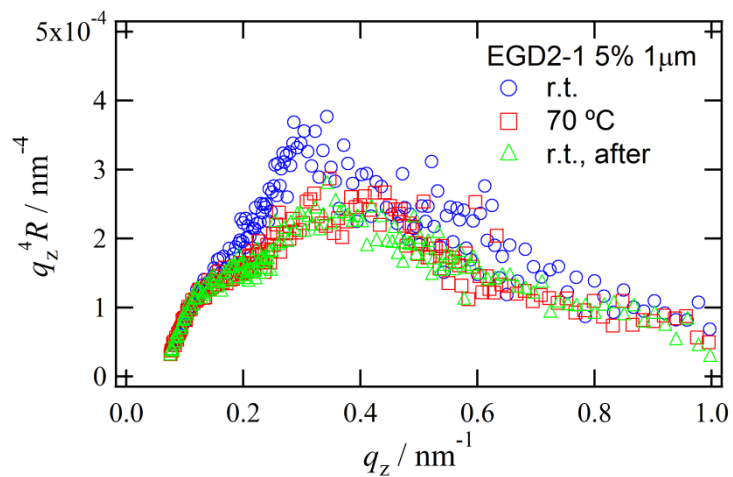


図 3.27 室温（約 20 °C）および 70 °C で測定した EGD2-1 を含む試料の中性子反射率

3.4.2 溶媒応答

PDMS はメタノールには不溶だが、PEG はメタノールに可溶であり、水とメタノールで PEG との溶媒和エネルギー利得が異なれば、形成されるブラシ構造にも違いが生じるはずである。

EGD2-5 が形成したポリマーブラシについて、同一のサンプル (EGD2-5, 300 nm, 20 %) を重メタノールと接触させた際の反射率およびフィッティングによるプロファイルを図 3.28 に示す。重水界面での反射率で確認されていたフリンジが、重メタノール中では消失していることが確認できる。また、このサンプルを再び重水に接触させた界面ではブラシ構造が再生していることから、この変化が単なる経時変化ではない事が確認できる。メタノール中での反射率のフィッティングには成功しなかった。

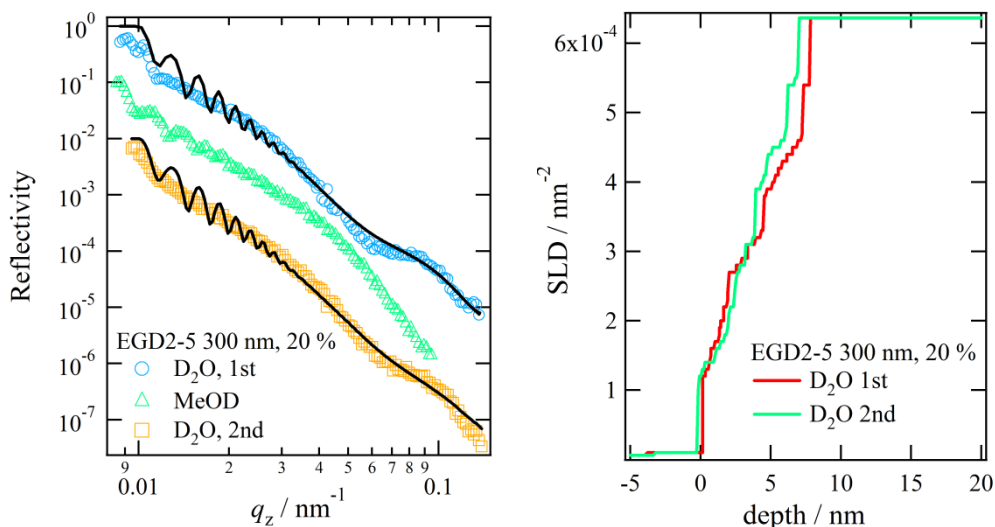


図 3.28 EGD2-5 が重水中およびメタノール中で形成する表面構造

Lakhanpal らの報告[57]によると、PEG のメタノール中での溶解熱は図 3.29 のように表される。このデータから、メタノール中への PEG の溶解では図 3.19 に示した水中への溶解と比べてわずかな溶媒和エネルギーしか得られないので、ブラシ層を形成していたコポリマーは再びエラストマー中に潜ったものと推測される。

組成比を変化させた重水と重メタノールの混合溶媒を用いて実験を行うことで、形成されるブラシの構造と溶媒和エネルギー利得との関係についての知見を得られるはずである。

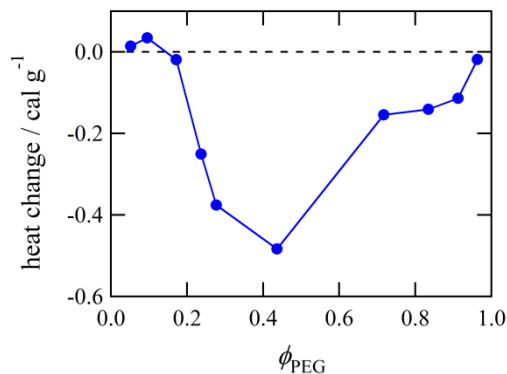


図 3.29 PEG (分子量 355) をメタノールに溶解させた時の混合物 1 g あたりの混合エネルギー [57].

3.5. まとめ

動的ポリマーブラシ系の構造について検討し、以下の知見を得た。

両親媒性ブロックコポリマーを添加した PDMS ゴムの真空中の表面組成を XPS によって調べたところ、PEG-*b*-PDMS および PME3MA-*b*-PDMS のいずれの試料でも PEG に由来する C1s のピークは検出されなかった。この結果から、いずれのコポリマーも空気中では表面を避けてバルク中に潜っていることが確認された。

コポリマーを添加した PDMS ゴム試料の重水界面の構造を中性子反射率測定法により調べたところ、コポリマーの分子量および分子量比によって様々なポリマーブラシ構造が形成される事を確認した。特に、EGD2-1 を添加した試料では 2.8 chains/nm² 程度の高密度のポリマーブラシの形成が確認された。また、EGD2-5 を添加した試料では 1.2 chains/nm² 程度の比較的低密度のポリマーブラシ構造が観察され、アンカーとなる PDMS ブロックの分子量によって形成されるポリマーブラシの構造をコントロールできることが示唆された。

EGD2-1 で観察されたような高密度ポリマーブラシの自発形成は、PEG が水中に突き出すことによる水和エネルギーがブラシ形成の駆動力であるとして自由エネルギーを計算することにより説明することができた。更にこの自由エネルギーモデルを用いて、温度や溶媒などの環境の変化に対する構造の変化についても解釈できた。

4. ダイナミクス

前章では、中性子反射率測定の結果から両親媒性ジブロックコポリマーの水界面への偏析によって形成されたポリマーブラシの構造が明らかとなった。これらの表面再構成がどのようなプロセスを経てどのくらいの時間スケールで起こるのかという点は、動的ブラシ系を理解し、応用していく上で非常に重要である。

水接触直後のまだ偏析が起こっていない状態から、ブラシ形成に伴う界面の構造変化を中性子反射率の時分割測定で観察しようという試みは、ブラシ形成のダイナミクスが時分割測定の時間よりも短いため、今のところ成功していない。EGD2-1 を 20 % 添加したサンプルフィルム（膜厚 200 nm）について、水接触の 8 分後から 5 分ごとに中性子反射率を測定した結果を図 4.1 に示す。ブラシ層を示すフリンジは 8 分後の反射率曲線で既に認められ、その後 2 時間経過しても有意な変化がない。この結果は、ブラシ層形成のタイムスケールが数分程度より速い事を示している。更に同様の時分割測定を EGD2-5 や EGD4-1 等でも行ったが、いずれも数分オーダーでの有意な時間変化は確認できなかった。

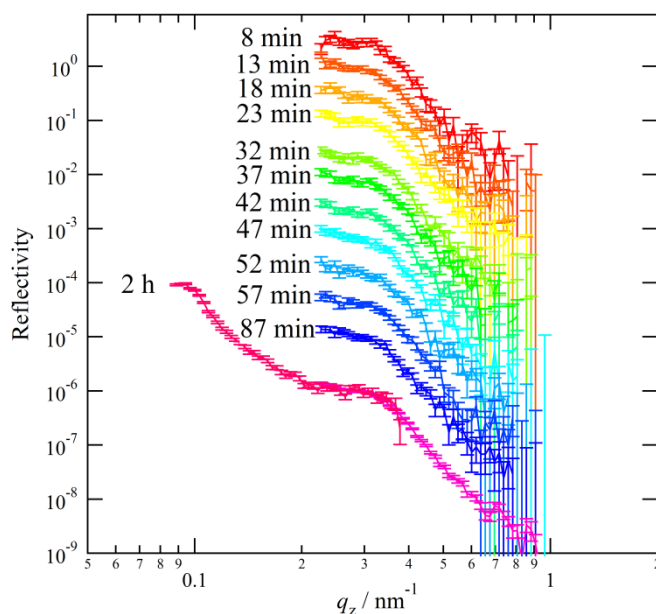


図 4.1 EGD2-1 を 20 wt% 添加したサンプルの中性子反射率の時分割測定の結果

そこで中性子反射率による構造変化の直接的な観察ではなく、試料フィルム上に置かれた水滴の接触角の時間変化から、ブラシ形成のダイナミクスについて検討した。

4.1. 静止接触角の時間変化

両親媒性ジブロックコポリマーを比較的高濃度添加した PDMS 架橋体フィルムでは、フィルム上に置かれた水滴の接触角変化が肉眼でも確認でき、変化量および時間スケールはコポリマーの種類によって変わるものの、おおむね $0\text{--}50^\circ$ および数秒から数十秒程度であった (図 4.2)。

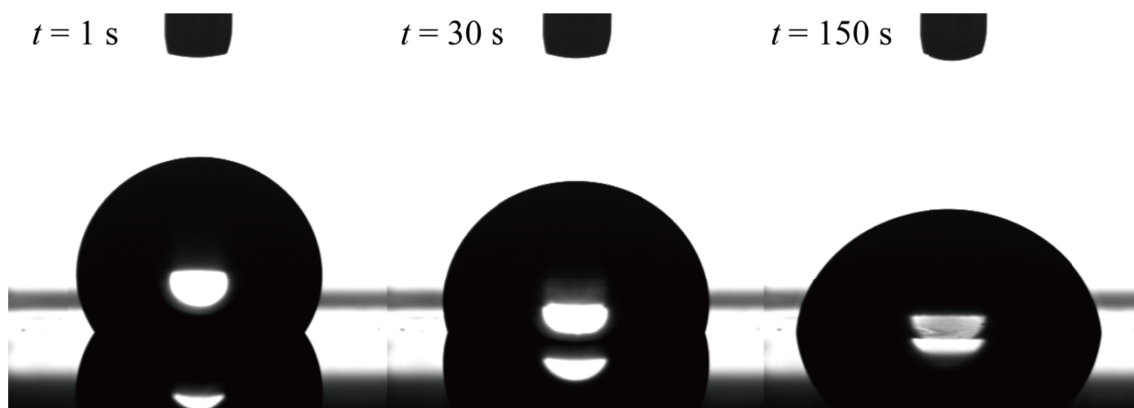


図 4.2 静止接触角の時間変化例 (EGD2-1 20%, 145 nm)

この親水化の挙動について、試料フィルム上に置かれた水滴は数秒～数十秒大きな接触角を保ち、その後指数関数状に小さくなるという特異な挙動が複数種類のコポリマーで確認された (図 4.3)。最も明瞭な変化を示した EGD1-06 を添加した試料について、系統的に静止接触角測定を行った結果を図 4.4 および 4.5 に示す。これらの遅延時間および指数関数 (式(2.60)) でフィッティングした際の緩和時間について、添加したコポリマーの濃度およびフィルムの膜厚に対して図 4.6 にプロットした。高コポリマー濃度・高膜厚側では、遅延時間・緩和時間ともにほぼ一定であり、低濃度・低膜厚になるにつれて増大する傾向があるが、明確な傾向は見いだせない。

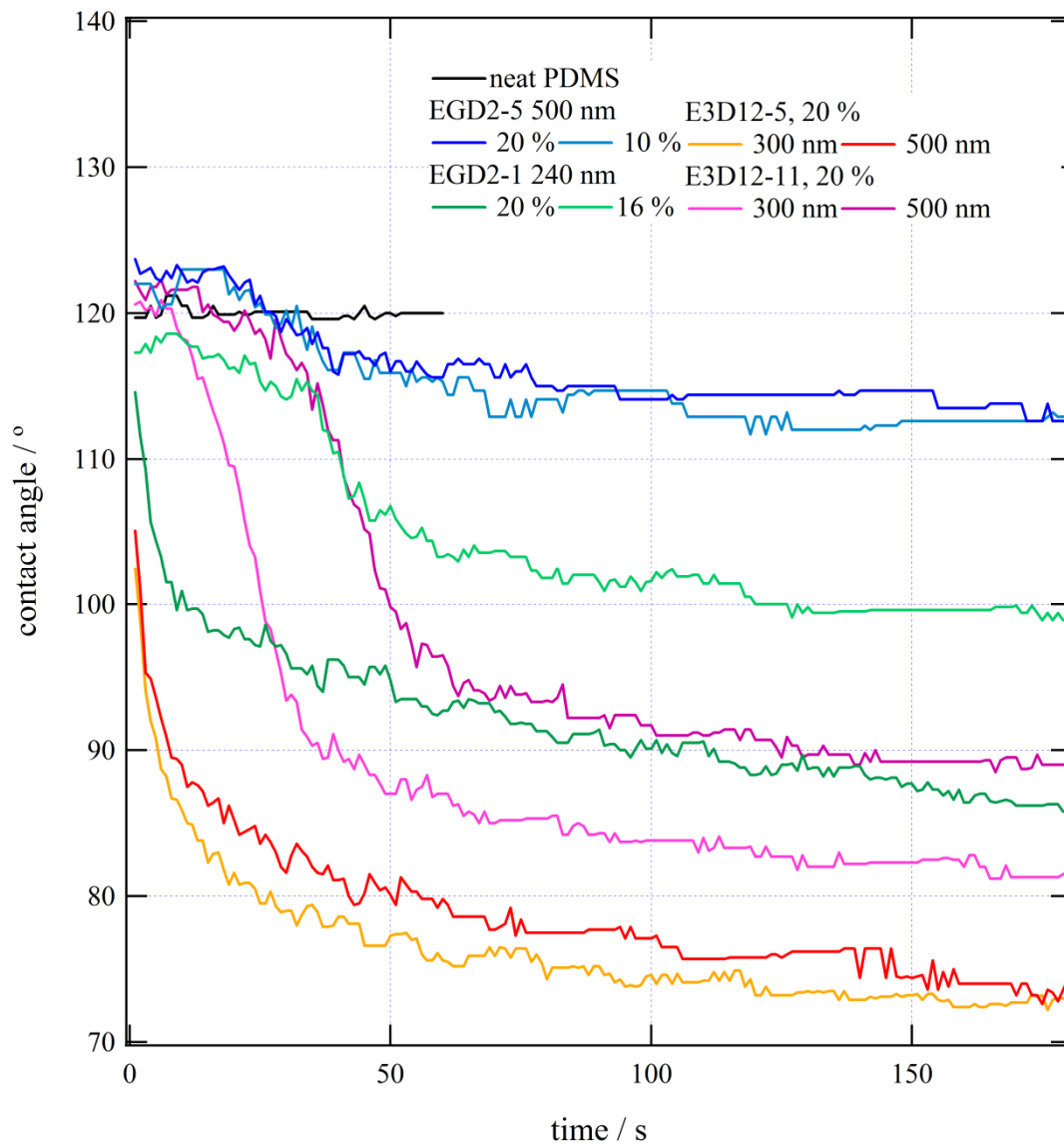


図 4.3 静止接触角の時間変化例

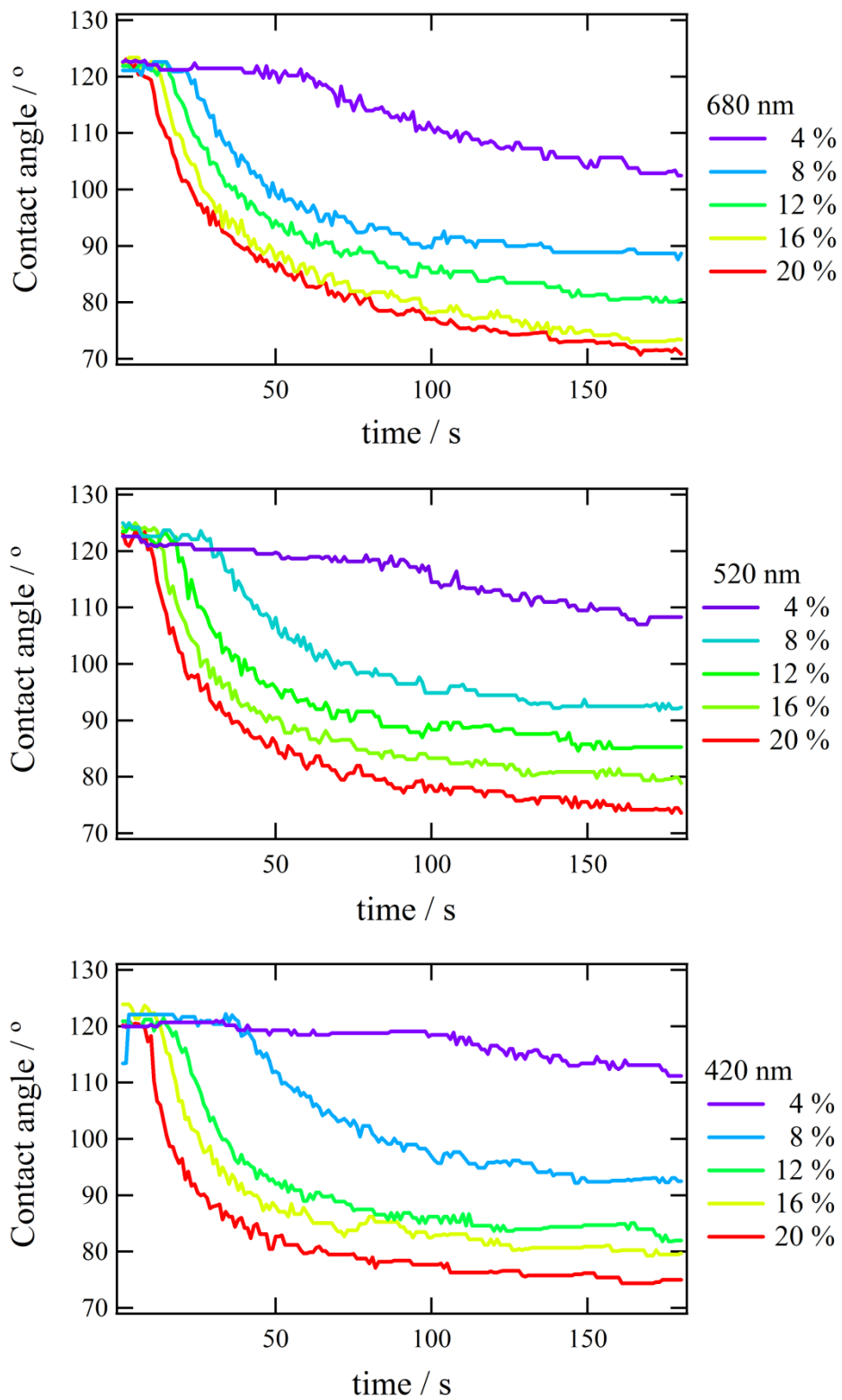


図 4.4 EGD1-06 を添加した試料の接触角変化 (平均膜厚 680–420 nm)

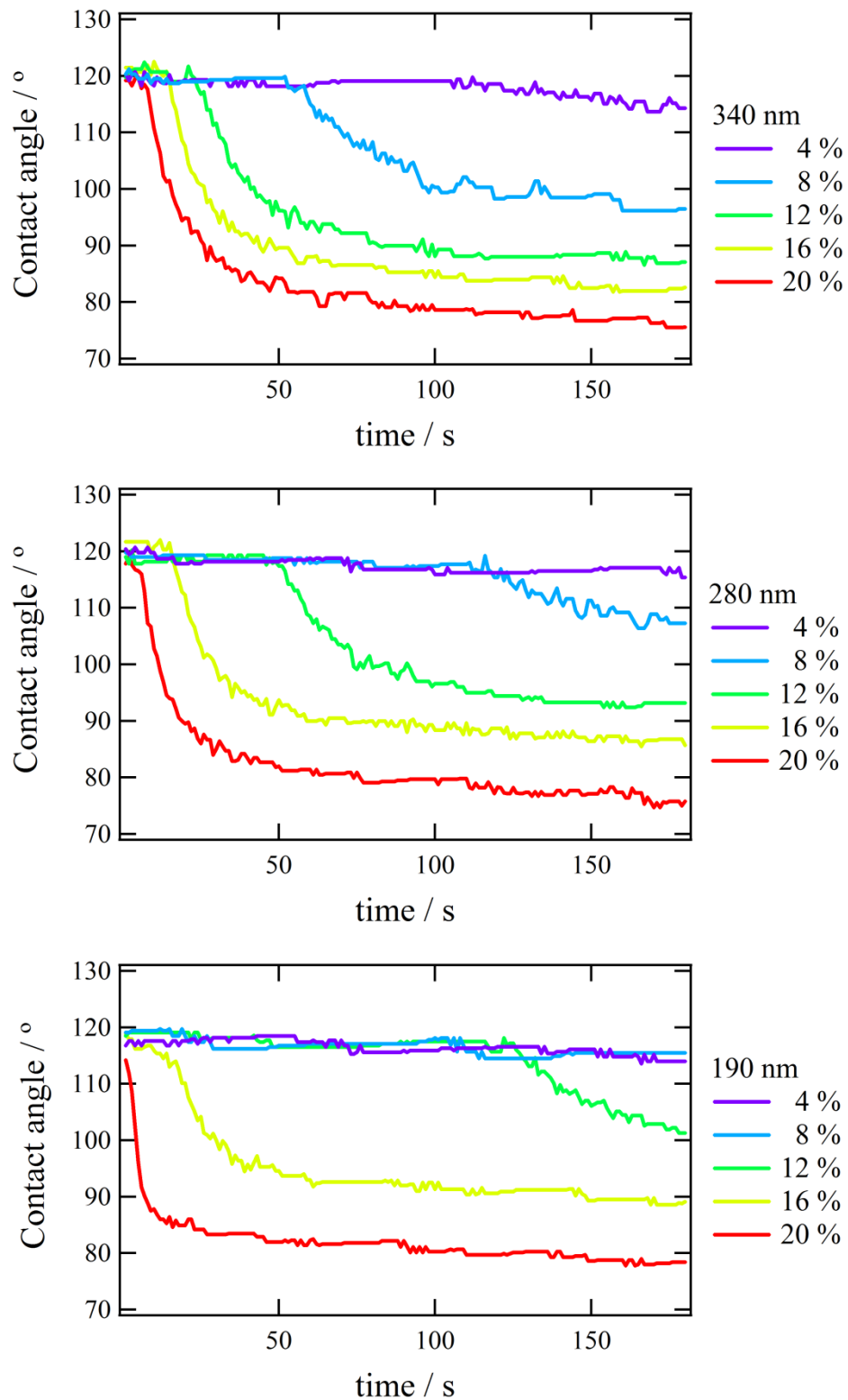


図 4.5 EGD1-06 を添加した試料の接触角変化 (平均膜厚 680–420 nm)

4.2. モデルによる考察

水接触により表面の再構成が起こるような他の系では、接触角の変化は一般に式(2.60)のような指数関数的な挙動を示し、本系で観察されるような遅延時間は報告されていない[51,58,59]。また、本質的には本系と同じコポリマーの表面偏析である Iynegar の報告[8]でも、偏析量の変化にこのような遅延時間は観察されていない。従って、前節で示した接触角の挙動は本系の何等かの特徴を反映していると考えられる。

本節では、遅延時間の原因として①欠乏層モデル、および②閾値モデルを検討し、遅延時間および接触角変化について解析を行った。

4.2.1 欠乏層モデル

コポリマーの親水ブロックはマトリックスである PDMS よりも表面エネルギーが高いため、空気中では表面を避けてバルク中に潜ると考えられる。実際に、X線光電子分光測定では EGD2-1 および EGD2-5 を含む試料では真空下での表面において PEG 由来の C1s のシグナルは検出されなかった (図 3.1 および 3.2)。C1s 由来の光電子(285 eV)の PDMS 内の平均自由行程は 2 nm 程度と計算される[53]ので、初期状態として少なくともこれ以上 (コポリマー1分子のスケールである数 nm 程度) の厚みのコポリマーが存在しない欠乏層が存在すると推測される。この系の界面が水に覆われると、先ず欠乏層にバルクからコポリマーが拡散して欠乏層の解消が起こり、次いでブラシ層の形成が起こる。このような 2 段階のプロセスを考え、それぞれの過程の時間スケールについて検討した。

バルク中のコポリマー濃度が C_0 [mol/m³]であるとき、任意の量 σ [mol/m²]を偏析させるためには、表面から深さ l [m]までに含まれるコポリマーを偏析させればよい。従って、 t 秒後の偏析量 σ について以下の式が成り立つ。

$$\sigma = lC_0 \approx \sqrt{D(t-t_{0,d})}C_0 \propto t^{1/2} \quad (4.1)$$

ただし、 $t_{0,d}$ は欠乏層を解消するのにかかる遅延時間である。これについても同様に、欠乏層の厚み l_d をコポリマーが拡散によって移動するのにかかる時間と考えて

$$l_d \approx \sqrt{Dt_{0,d}} \quad (4.2)$$

となる。

実際に図 4.4 および 4.5 に示した接触角のデータから $t^{1/2}$ に対して σ をプロットすると、図 4.6 および図 4.7 のようになる。それぞれの接触角の時のブラシ密度については、成分 A と成分 B の面積比が $\phi:1-\phi$ である表面での接触角が Cassie-Baxter の式[60]を参考に

$$\cos\theta = \phi\cos\theta_A + (1-\phi)\cos\theta_B \quad (4.3)$$

で記述されるとして、以下の式で書けると仮定した。

$$\sigma = \frac{\cos\theta_{\text{PDMS}} - \cos\theta}{A} \quad (4.4)$$

ここで、 θ_{PDMS} は neat PDMS の接触角、 A は定数とする。膜厚 340 nm、コポリマー濃度 20 % の試料の静止接触角の平衡値と思われる $\theta = 75^\circ$ のときのブラシ密度が、中性子反射率の測定結果から得られた 2.4 chains/nm² すなわち 3.9×10^{-6} mol/m² であると仮定すると、 A が決定される。

図 4.6 および 4.7 において偏析量 σ は偏析の初期では $t^{1/2}$ に対して直線的に増加しており、これは式(4.1)と一致する（しかし、この直線は前述した遅延時間のため原点を通過しない）。また、偏析量がだいたい 2 mol m⁻² を超える領域では実験値は直線から外れ、式(4.1)で表されるような単純な拡散では偏析量が記述できなくなる。これは、ブラシ密度が高くなるとコポリマーの偏析が阻害される効果ははたらき、偏析量がコポリマーの拡散だけでは記述されなくなるためと考えられる。各膜厚・コポリマー濃度のデータのうち偏析量が少ない領域の数点を直線でフィッティングした傾きからコポリマーの拡散係数が計算され、いずれも 10^{-16} m² s⁻¹ 程度であった（図 4.8）。この値は、同程度の分子量の PDMS ホモポリマーの PDMS 中の自己拡散係数として報告されている 10^{-10} m² s⁻¹ 程度[61] よりもかなり小さい。この理由としては、コポリマーの拡散挙動がホモポリマーの拡散のようなラウスモデルおよびレプテーションモデルでは記述されず、ミセル間のホッピング過程が支配的であるためと推測される。

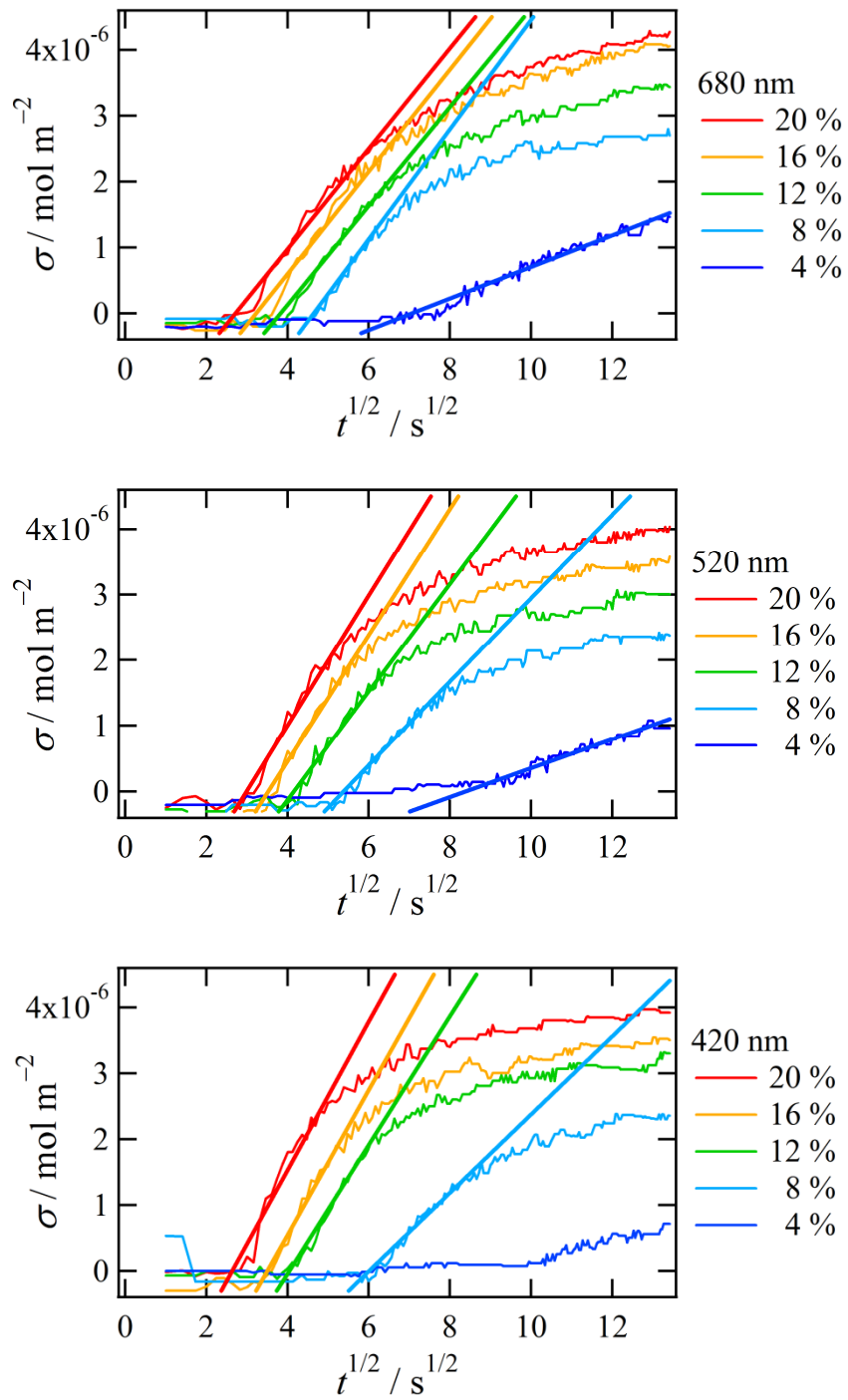


図 4.6 偏析量の時間依存性 (膜厚 680–420 nm)

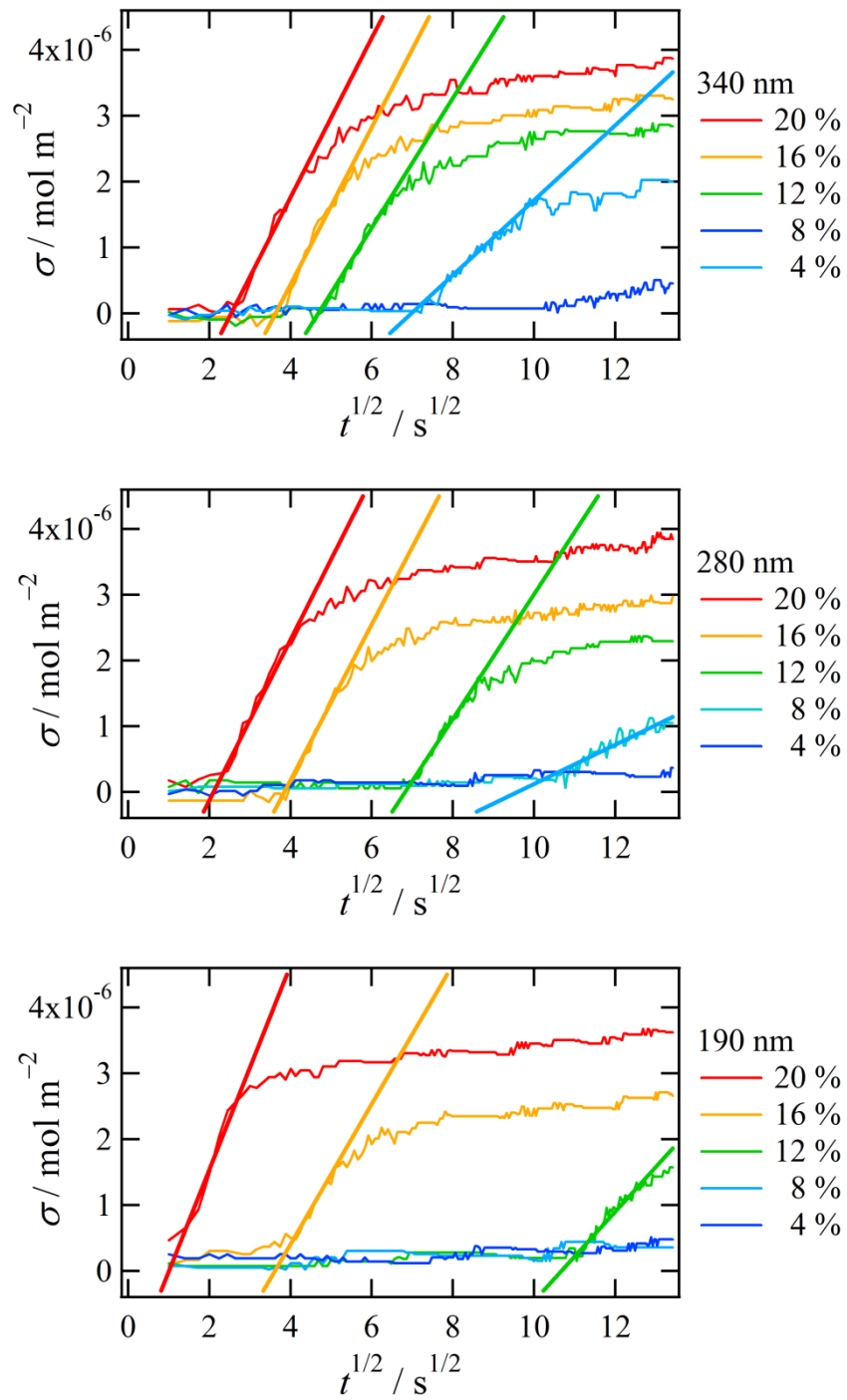


図 4.7 偏析量の時間依存性 (膜厚 340–190 nm)

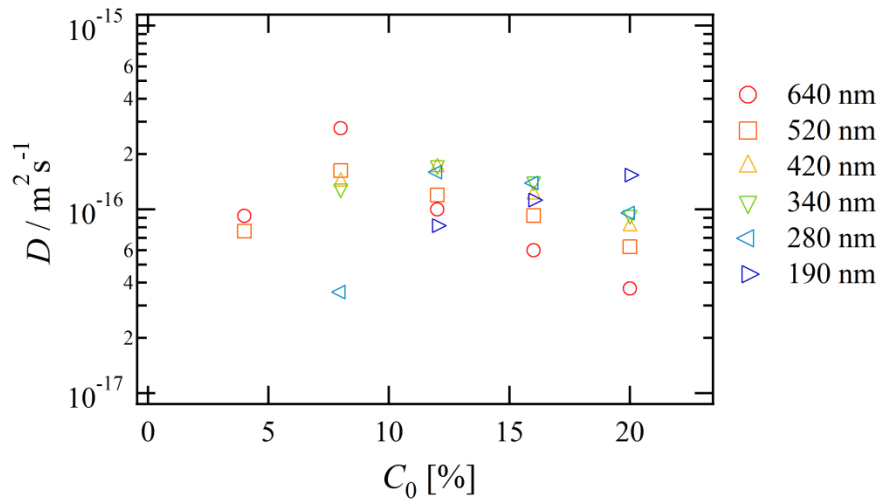


図 4.8 それぞれの試料の接触角変化から推定されるコポリマーの拡散係数

図 4.6 および 4.7 の傾きから得られた拡散係数と遅延時間から計算される欠乏層の厚み l_d を図 4.9 に示す。いずれも 20–80 nm の範囲であり、またコポリマー濃度が濃くなるにしたがって薄くなっている。欠乏層の厚みはせいぜいマトリックス中のコポリマーのサイズ (~ 3 nm) 程度が妥当と考えられるので、この結果は欠乏層の存在だけでは遅延時間を説明できないことを示している。

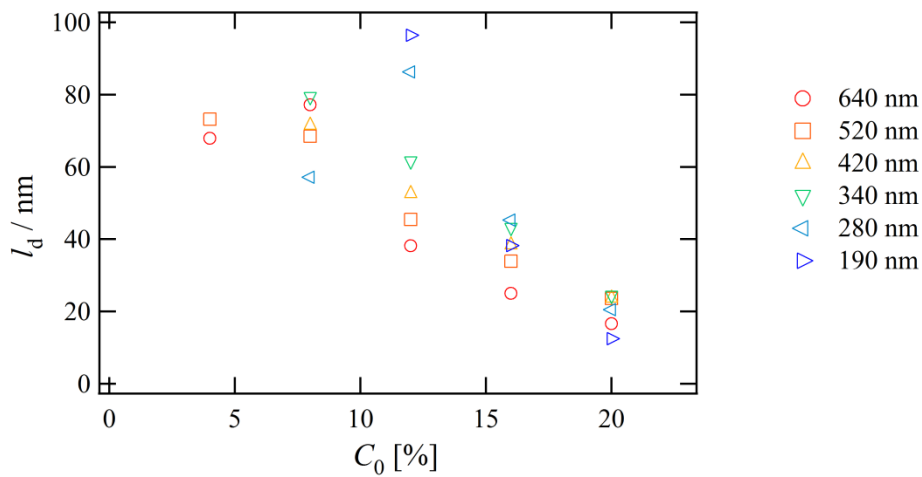


図 4.9 EGD1-06 を各濃度で添加した試料での推定される欠乏層の厚さ

4.2.2 閾値モデル

遅延時間を説明するもう一つのアイデアとして、偏析量がある一定の閾値を超えない限り水滴の接触線が動かないというモデルを提案する。試料フィルムに体積 V の水滴が置かれた場合、円形（半径を r_0 、面積を A_0 とする）の接触面にコポリマーの偏析が起こり始めるが、ブラシがまばらにマッシュルーム状に生えているうちは、水滴の形状は変わらない（図 4.10(a)）。偏析が進み、接触面がだいたいマッシュルームに密に覆われるようなブラシ密度が閾値となる（図 4.10(b)）。これ以上の偏析は、ブラシ鎖間の斥力からブラシ密度を上昇させるのではなく接触面を広げる方に消費されるようになり、このときはじめて接触線が動く。従って、以降の水滴の接触角は、Young の式(2.58)ではなく“偏析したブラシ鎖で覆うことができる接触面の面積”で決定されるようになる。

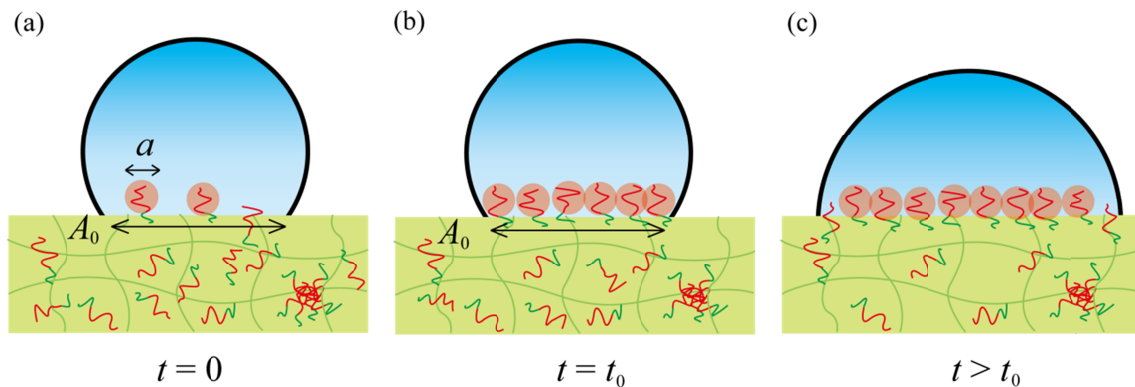


図 4.10 (a) 閾値モデルにおける水接触直後、(b) 遅延時間後、および (c) 遅延時間以降の系の模式図

このような現象は、接触角の“ピン止め効果”で説明できる。図 4.11 にこの系での接触角の模式図を示す。この図において水の表面エネルギー γ_{LV} は大きく、これに比べて疎水的な固体面と空気の界面の界面張力 γ_{SV} および親水的な固体面と水との界面の界面張力 γ_{SL} は小さい（図 4.11(a)）。もし接触線が水滴側に動いた場合、固気界面に取り残された親水ブラシ鎖のため γ_{SV} が大きくなり、接触線を空気側に戻す方向に作用する（図 4.11(b)）。また逆に接触線が空気側に動いた場合にも同様に、水中に取り残された疎水的な PDMS 表面のため γ_{SL} が大きくなり接触線を水滴側に戻す方向に作用する（図 4.11(c)）。ピン止め効果の結果、この系では固液界面の界面張力が小さくなり Young の式が崩れたとしても接触線は動きにくい。

水滴が試料表面上に置かれると、その面積 A_0 をマッシュルームで埋め尽くすのに $t_{0,t}$ 秒かかり、その後接触線が動き始めると考える。水接触後の単位面積当たりの偏析量については、欠乏層モデルと同様に拡散距離を考えて $\sigma(t) = C_0 D^{1/2} t^{1/2}$ [mol m⁻²] と書けるとする。

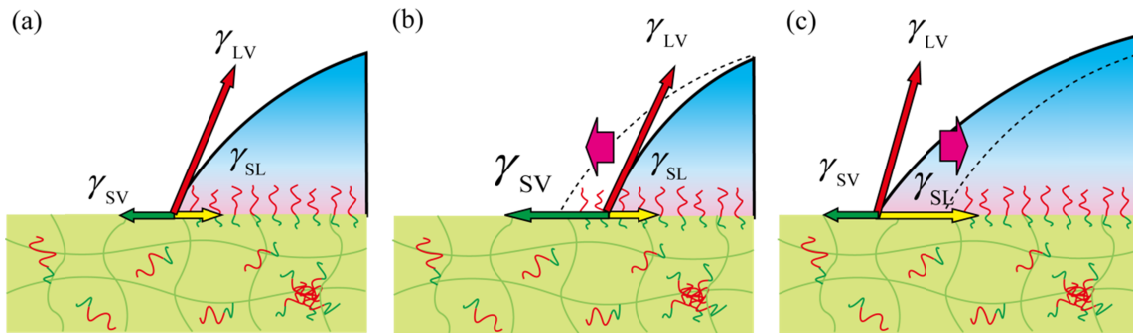


図 4.11 ピン止め効果

まず $t = t_{0,t}$ のとき、つまり接触面積がちょうどマッシュルームで埋め尽くされたときには

$$A(t_0) = A_0 = aA_0C_0D^{1/2}t_{0,t}^{1/2} = \pi r_0^2 \quad (4.5)$$

よって

$$t_{0,t} = \frac{1}{a^2C_0^2D} \quad (4.6)$$

となる。ここで、 $A(t)$ は t 秒後の接触面の面積である a はマッシュルーム 1 mol が占める面積であり、式(1.6)から $5 \times 10^6 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ 程度と計算される。式(4.6)から、遅延時間 t_0 は $1/C_0^2$ に比例し、その比例定数から拡散係数 D が求められるはずである。しかし、実際に実験値をプロットしてみると、図 4.12 のようにデータは直線状になるものの、式(4.6)のように原点は通らない (C_0 が無限大のときでも t_0 は 0 にならない) ことがわかる。

実験結果に合わせるため、欠乏層に由来する切片 $t_{0,d}$ を導入する。実験的に得られる遅延時間 t_0 は、ピン止め効果による閾値の寄与 $t_{0,t}$ と欠乏層の寄与 $t_{0,d}$ の和となる。

$$t_0 = t_{0,t} + t_{0,d} = \frac{1}{a^2C_0^2D} + t_{0,d} \quad (4.7)$$

式(4.7)を用いてフィッティングすると、傾きから $D = 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 程度と求められる。この値と $t_{0,d} = 8.5 \text{ s}$ から欠乏層の厚み l_d は $\sim 3 \text{ nm}$ と計算され、ちょうどコポリマーのサイズ程度の大きさとなることがわかる。

$t > t_0$ では、接触角は偏析したマッシュルームの面積で決定される。

$$A(t) = aA_0C_0D^{1/2}(t - t_{0,d})^{1/2} = \pi r^2 \quad (4.8)$$

式(4.8)から、接触面の半径 r の時間依存性が求められる。

$$r(t) = \left(\frac{aA_0C_0D^{1/2}}{\pi} \right)^{1/2} (t - t_{0,d})^{1/4} \quad (4.9)$$

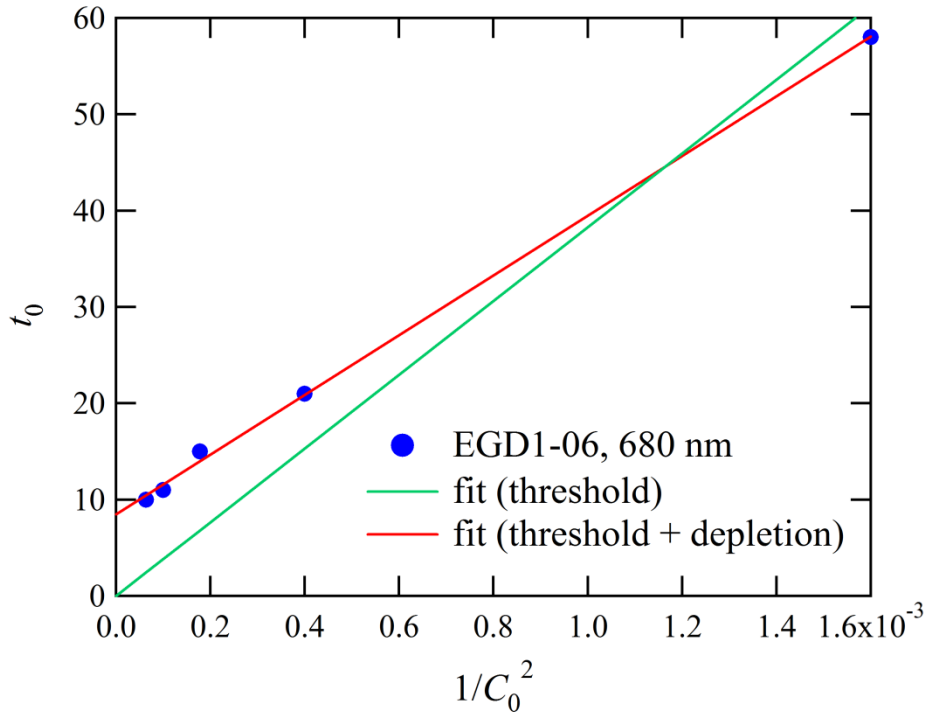


図 4.12 遅延時間のコポリマー濃度依存性

r と接触角 θ との関係については、水滴を基板にめり込んだ球体の曲面の一部と仮定して考える (図 4.13)。時間が経過すると、水滴の体積 V を保ったまま R 、 r が大きくなり、 θ が小さくなる。 V について、

$$V = \int_{R \cos \theta}^R \pi(R^2 - z^2) dz = \pi R^3 \left(\frac{2}{3} - \cos \theta + \frac{1}{3} \cos^3 \theta \right) \quad (4.10)$$

とかけるので、これと

$$\frac{r}{R} = \sin \theta \quad (4.11)$$

から

$$r = \left[\frac{V \sin^3 \theta}{\pi \left(\frac{2}{3} - \cos \theta + \frac{1}{3} \cos^3 \theta \right)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (4.12)$$

とかける。

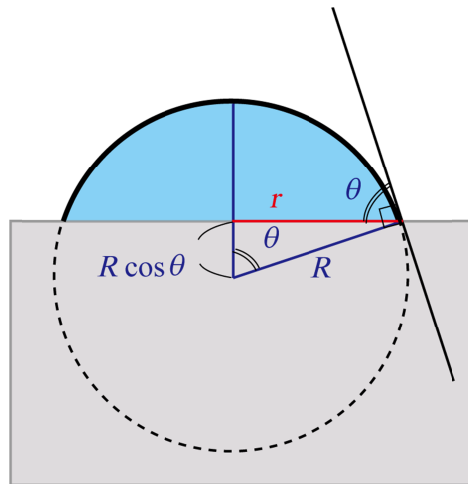


図 4.13 基板上的水滴の球による近似

式(4.9)、(4.12)より、 t と θ の関係が求められる。

$$t - t_{0,d} = \frac{\pi^2}{a^2 A_0^2 C_0^2 D} \left[\frac{V \sin^3 \theta}{\pi \left(\frac{2}{3} - \cos \theta + \frac{1}{3} \cos^3 \theta \right)} \right]^{\frac{4}{3}} \quad (4.13)$$

実験条件から $V = 10^{-8} \text{ m}^3$ 、 $\theta(t=0) = 120^\circ$ として、式(4.13)を図 4.21 にプロットした。このモデルにより、拡散係数 D と欠乏層による遅延時間 $t_{0,d}$ の2つのパラメータのみで、すべての濃度について遅延時間およびその後の接触角の時間依存性が偏析の初期においては記述することができる。

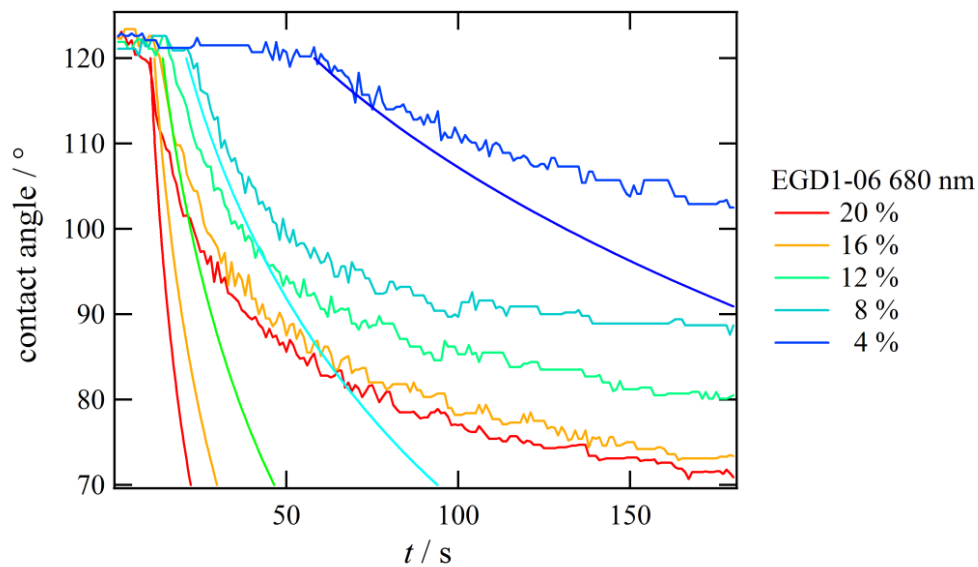


図 4.14 遅延時間補正後の閾値モデル

4.2.3 長時間側の挙動

前節では閾値モデルと欠乏層モデルを組み合わせることにより、遅延時間およびその後の接触角の変化を妥当なパラメータ D および l_d のみで定量的に説明することができた。しかしながらこのモデルではコポリマーの偏析が続く限り接触面の面積が際限なく拡大することになるので、長時間側の接触角の変化は説明することができない。実際には偏析が進行するにしたがって、接触面が広がるだけでなくブラシ密度も上昇する (a が小さくなる) ため、接触面積の拡大は式(4.8)よりも鈍化する。更に長時間側では、既に偏析したコポリマーが新しいコポリマーの偏析を阻害するため、ブラシの形成はより遅れることになる。この時、コポリマーの表面への移動ではなくブラシの形成段階が律速となる。最終的にはブラシ形成速度が 0 となり、平衡に達する。

偏析量と接触角がどのように関係するかはとりあえず置いておいて、本節では既に偏析したコポリマーが新しいコポリマーの表面への偏析を阻害する効果を考慮したモデルによる数値計算を試みた。アイデアを図 4.12 に示す。このモデルでは、バルク層中のコポリマーの拡散は微小厚みを持ったサブレイヤー間のコポリマーの移動で表され、流束 J は Fick の法則

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} = -D(C_j - C_{j-1}) \tag{4.4}$$

で表される。またバルク最表面とブラシ層とのコポリマーの交換は、Langmuir の吸着等温式[60]で考えられるような、有限のサイト数 σ_{\max} を持ったブラシ層へのコポリマーの吸着 (速度定数 k_a) および脱着 (速度定数 k_d) で表現できるとした。尚、このモデルではブラシ層から水側へのコポリマーの抜け出しは考慮しないものとする。

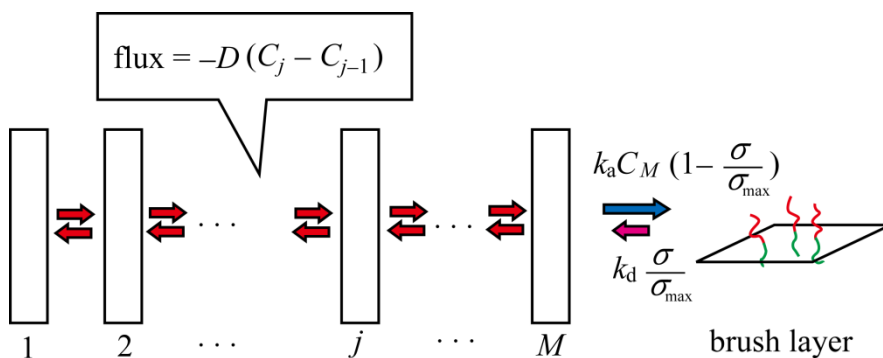


図 4.15 偏析ダイナミクスの計算に用いた離散的な多層拡散モデル

このモデルにおける水接触時間毎のコポリマーの分布について、模式図を図 4.16 に示す。水接触前の初期状態として、コポリマーは空気界面近傍の欠乏層を避けてステップ状の分布をとっているとする (図 4.16 上)。水接触直後からコポリマーは欠乏層へ拡散していき、

バルク最表面（第 M 層）に到達したもののからブラシ層に移動する。

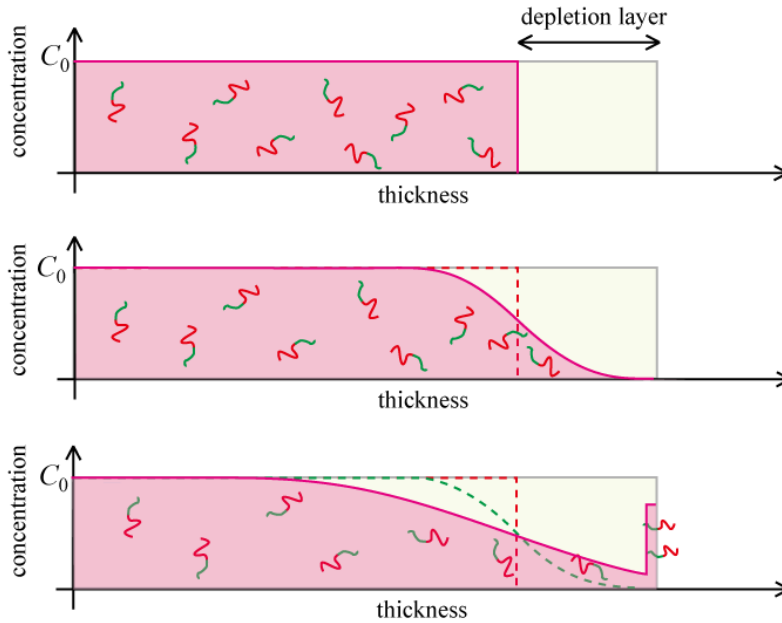


図 4.16 コポリマー偏析過程の模式図。水接触前の初期状態（上）で存在した欠乏層がまず解消され（中）、続いてブラシ層が形成され始める（下）。

接触角測定の結果から得られた拡散係数および欠乏層厚みを元にブラシ密度の時間変化を再現した計算結果の例を図 4.17 に示す。この計算では、接触角変化測定から得られた実験値を参考に $D = 1 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、欠乏層の厚みを 3 nm とした。また、その他のパラメータについては実験的に値を求めることはできないので、 $\sigma_{\max} = 7.8 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ 、 $k_a = 0.8 \text{ m s}^{-1}$ 、 $k_b = 0.21 \text{ m s}^{-1}$ と適当な値を用いたが、他の値を用いてもグラフの形状自体は変わらない。ブラシ形成の初期では、欠乏層に由来するコポリマー添加濃度によらない一定の遅延時間 $t_{0,d}$ があり、この後式(4.1)に従って偏析量 σ が上昇する。更に $t_{0,t}$ 秒後、偏析量が図 4.17 中の点線で示した閾値を超えた時点から接触角の変化が始まる。一方長時間側では、バルク中のコポリマーの拡散ではなくバルク最表面層からブラシ層への移動が律速段階となり、偏析量は σ_{\max} 、 k_a および k_b などのパラメータで決定されるようになる。尚、長時間側での偏析量と接触角との関係は前節で述べたように自明ではないが、偏析量が十分多い平衡状態では、図 4.18 に示すような Young の式(2.58)で $\gamma_{SL} = 19.9$ 、 $\gamma_{LV} = 72.8$ 、 $\gamma_{SV} = 0$ としたときの接触角 $\theta = 74^\circ$ 程度に落ち着くものと考えられ、実際のデータもそのようなになっている（図 4.4, 4.5）。ただし、蒸発により液滴の体積が減少した場合は、この値よりも小さい接触角もあり得る。

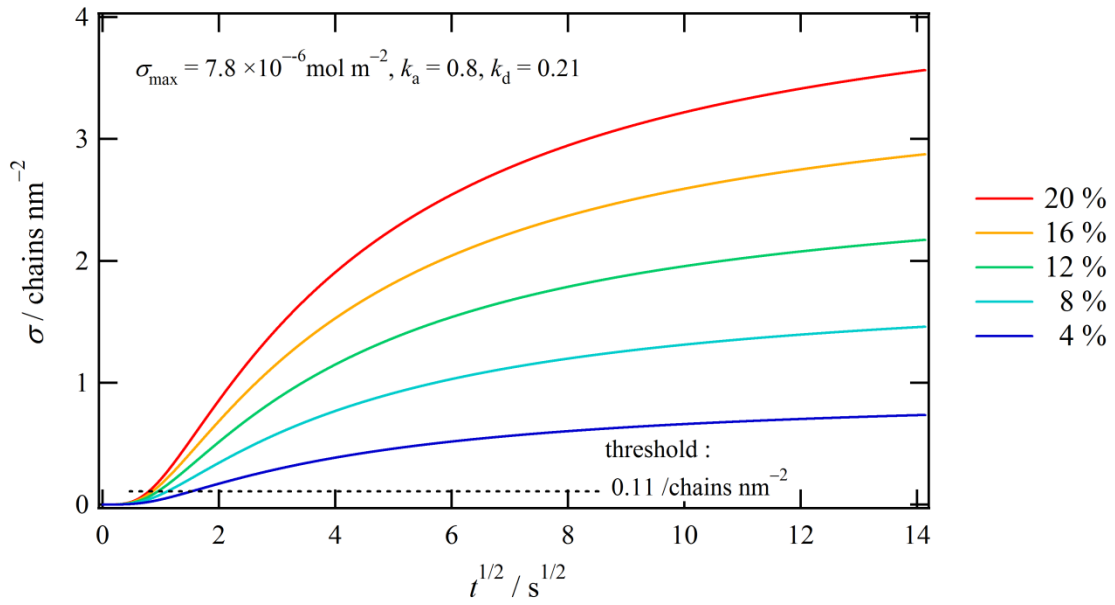


図 4.17 拡散モデルを用いた計算例

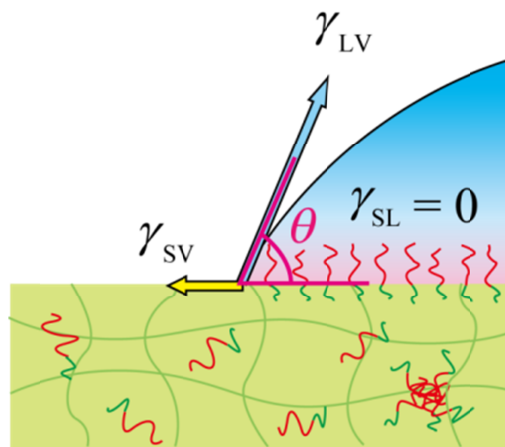


図 4.18 静止接触角の最低値

同様のモデルでフィルムの膜厚に対する偏析量の挙動を計算した結果を図 4.19 に示す。この計算では、同じコポリマー濃度・欠乏層厚みを持った 600、400、200 nm の膜厚のフィルムを想定した。偏析量を時間の 1/2 乗に対してプロットしたところ、いずれの膜厚に対しても全く同じ曲線が得られ、特に 200 nm の計算では基板界面付近のコポリマー濃度まで低下しているにもかかわらず、この計算上は膜厚に対する依存性は全くないという結果が得られた。従ってこのモデルでは、接触角測定で観察されたような膜厚依存性を再現することができない。おそらく欠乏層の厚みがフィルムの膜厚に対して変化するという点と、今までの考察で無視した基板界面への吸着等の成分によるリザーバー効果がコポリマーの絶対量が少ない薄い膜厚の試料でより顕著に効くためであると推測される。

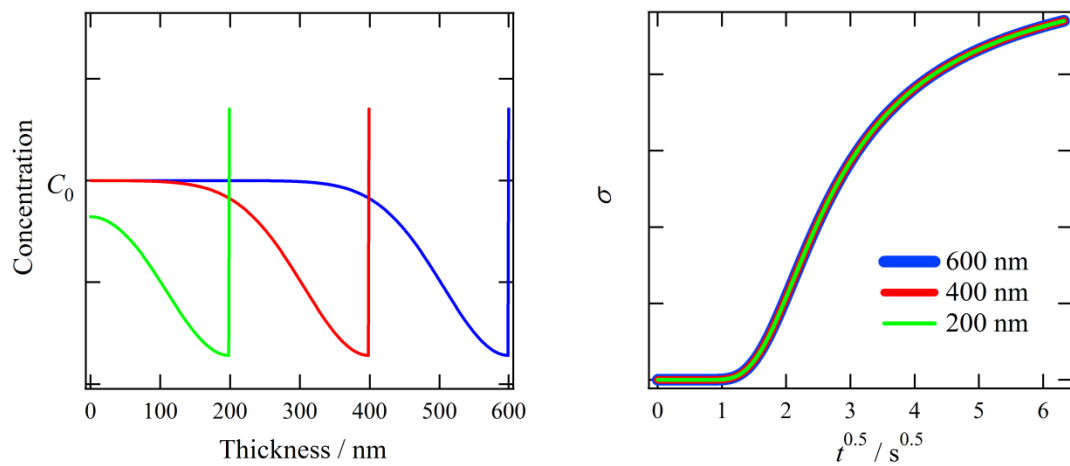


図 4.19 拡散モデルを用いて計算されたフィルム内のコポリマーの分布 (左) と偏析量 (右)

4.3. まとめ

両親媒性ジブロックコポリマーを添加した PDMS ゴム試料上の水滴の接触角測定を行ったところ、水接触後数秒から数十秒間大きな接触角を保ち、その後減少するという特異な挙動が観察された。この遅延について、欠乏層モデルおよび閾値モデルを用いて説明を試みた。

初期状態として空気界面付近にコポリマーの欠乏層が存在し、水接触後にこの欠乏層が解消してからブラシが形成されはじめるという 2 段階のプロセスを仮定した欠乏層モデルでは、フィッティングからコポリマーの拡散係数 ($\sim 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) を求めることができたが、各濃度での欠乏層の厚みはコポリマーのサイズよりも大きくなり (20 ~ 80 nm)、遅延時間を欠乏層だけで説明できないことが明らかとなった。

閾値モデルでは、動的ブラシ系の特徴から“ピン止め効果”が起こり、水滴の接触角が Young の式ではなく接触面の面積すなわち偏析ブラシが覆うことができる面積によって決まるという仮定を元に解析を行った。このモデルだけでは遅延時間のコポリマー濃度依存性が再現できなかったが、欠乏層モデルと組み合わせて補正することにより、偏析の初期においては実験値を定量的に再現することができた。拡散係数は $10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、欠乏層厚みは 3 nm 程度と求められた。

長時間側では、コポリマーのバルク中での移動ではなくブラシ層の形成段階が律速となるため、以上のモデルでは対応できない。そこで、バルク最表面層とブラシ層の間のコポリマーの交換について Langmuir の吸着等温式と同様の吸着過程を仮定した数値計算により、偏析量の時間依存性を再現した。偏析量と観測される接触角の関係は自明ではないが、偏析量が十分高い場合では Young の式において $\gamma_{sv} = 0$ としたときの接触角 74° に落ち着くのではないかと考えられる。

5. 結論

本研究では、ブロックコポリマーの自己組織化を応用した動的ポリマーブラシ系を創成した。この系では、温度や溶媒組成などの周囲の環境の変化に応じて、ブラシの伸長度だけでなく面密度も動的に最適化される。この特徴から、本系は自己修復性、環境応答性などの有用な機能を有する欠陥のないポリマーブラシを簡便かつ安価に実現することができ、特に高い信頼性が要求される医療材料などへの応用が期待できる。

本研究では更に、中性子反射率測定法による構造解析、および静止接触角の時間変化観察などの実験から、本系が動的なポリマーブラシである事に起因する興味深い挙動を確認された。また、これらの実験結果を半定量的に説明する基本的なモデルを確立した。

中性子反射率測定から、添加するコポリマーの分子設計に対応した様々なブラシ構造が自発的に形成されることを確認した。更に、高密度ポリマーブラシの形成、アンカー鎖の分子量によるブラシ密度の変化、島状構造の形成、温度変化および溶媒の変化に対する構造の変化などの挙動が観察された。自由エネルギー計算から、これらのユニークな挙動が PEG の水和による大きなエネルギー利得をブラシ形成の駆動力とすること、およびブラシの面密度が可変であることという動的ブラシ系の特徴によるものであることが示された。

接触角測定では、数秒から数十秒程度の遅延時間の後に水滴の接触角が変化するという挙動を示すことが確認された。これについては、初期状態として表面にコポリマーの欠乏層が存在するモデル、および水滴の接触角が変化するのにある閾値となる量の偏析量が必要であるというモデルで検討し、2つのモデルを組み合わせることで接触角変化の挙動を定量的に説明することに成功した。更に、長時間側の挙動については吸着モデルを用いた数値計算により再現することができた。

謝辞

本研究を行うにあたり、多くの方々からお力添えを頂きました。横山英明准教授には研究テーマの設定、学会発表での資料のチェック、実験計画から論文作成、モデルの構築、フィッティングプログラムの作成に至るまで研究全般に渡って熱心なご指導を頂きました。また、いつ居室に押しかけても快くディスカッションに付き合ってくださいました。伊藤耕三教授には、多忙な中貴重な時間を割いて学会発表の指導やディスカッションをして頂きました。報告会での鋭いコメントや質問の数々は、研究を進めていく上でとても良い刺激となりました。酒井康博助教には装置関連で非常に頼りにさせていただきました。私が当研究室に来てパソコンを2回、接触角計を1回壊しましたが、いつも助けて頂きました。加藤和明特任助教には、特に NMR 測定や試料調製、コポリマーの合成に関して相談に乗って頂きました。高エネルギー加速器研究機構の山田悟史氏には、5年間で計10回にもおよぶ中性子反射率実験で測定から解析まで多大なご指導を頂き、測定に問題が起これば深夜でも助けに来て頂きました。東工大の石曾根隆准教授、栢菅崇氏、網野友哉氏、洪玲氏にはコポリマーの合成に貴重な時間と労力を割いて頂き、また研究に関する助言を頂きました。SNSのJohn Ankner氏およびISISのJohn Webster氏には、両施設での中性子反射率実験の際に大変お世話になりました。当専攻の佐々木岳彦研究室(NMR)、メディカルゲノム専攻の和田猛研究室(NMR)、独立行政法人産業技術総合研究所(XPS)、工学系研究科応用化学専攻の水野研究室(XPS)および野地研究室(BSAの吸着実験)では実験装置を使用させていただき、また非常に丁寧にサポートして頂きました。当研究室卒業生の眞弓皓一氏、板東晃徳氏には、輪読等でお世話になりました。物理に疎い私にとって、物理系出身の先輩方の存在は大変貴重でした。中尾宏一郎氏、尾方泰幸氏、白川征人氏、上松天氏、高橋祥子氏にはJ-PARCでの実験で協力していただきました。ビームタイムの直前はいつもバタバタしてしまいましたが、何とか今まで無事に実験を行ってこられました。当研究室秘書の飯田薫氏には事務手続等で大変お世話になりました。書類を提出するのが遅かったり、流しを壊したりといろいろご迷惑をお掛けしました。この論文とは別の内容の共同研究者である当研究室卒業生の酒井葵氏、アドバンスト・ソフトラテリアルズ株式会社の井上勝成氏、林佑樹氏、物質系専攻佐々木裕次研究室の松下祐福氏、当研究室の井上一真氏、岡晨一郎氏にも、サンプルの提供や測定、ディスカッションなどでご協力いただきました。その他にも、この場にお名前を挙げきれない多くの皆様のご協力により、本論文を完成させることができました。この場を借りて心よりお礼を申し上げます。また、9年間におよぶ大学生活を支えてくれた、ビートルズ研究会「東大アビーロード」、草野球チーム「多摩境 Gorgeous」その他の友人たちと両親に感謝の意を表します。

論文目録

“High Density Polymer Brush Spontaneously Formed by the Segregation of Amphiphilic Diblock Copolymers to the Polymer/Water Interface”

Macro Letters 2巻 (3号) 265 ~ 268 頁

参考文献

- [1] Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1990, 41, 525–557.
- [2] Leibler, L.: Makromol.Chem., *Macromol. Symp.* 1988, 16, 1–17.
- [3] Green, P. F.; Russell, T. P. *Macromolecules* 1991, 24, 2931–2935.
- [4] Shull, K. R.; Kramer, E. J.; Hadziioannou, G.; Tang, W. *Macromolecules* 1990, 23, 4780–4787.
- [5] Dai, H. K.; Kramer, J. K.; Shull, R. K. *Macromolecules* 1992, 25, 220–225.
- [6] Shull, K. R. and Kramer, E. J. : *Macromolecules*, 25, 4769-4779 (1990)
- [7] Semenov, A. N. : *Macromolecules*, 25, 4967-4977 (1992)
- [8] Iyengar, D. R.; Perutz, S. M.; Dai, C. A.; Ober, C. K. and Kramer, E. J. *Macromolecules* 1996, 29, 1229–11234.
- [9] Yokoyama, H.; Miyake, T.; Han, S.; Ishizone, T.; Tanaka, K.; Takahara, A.; Torikai, N. *Macromolecules* 2005, 38, 5180–5189.
- [10] Zhang, R.; Seki, A.; Ishizone, T. and Yokoyama, H. *Langmuir* 2008, 24, 5527–5533.
- [11] Oyane, A.; Ishizone, T.; Uchida, M; Furukawa, K.; Ushida, T. and Yokoyama, H. *Adv. Mater.* 2005, 17, 2329–2332.
- [12] Ishizone, T.; Han, S.; Hagiwara, M. and Yokoyama, H. *Macromolecules* 2006, 39, 962–971.
- [13] Milner, S. T. *Science* 1991, 251, 905-914.
- [14] Jeon, S. I.; Lee, J. H.; Andrade, J. D.; De Gennes, P. G. J. *Colloid Int. Sci.* 1991, 142, 149–158.
- [15] Amaji, M. and Park, K. *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.* 1993, 4, 217–234.
- [16] Halperin, A. *Langmuir* 1999, 15, 2525–2533.
- [17] Leckband, D.; Sheth, S. and Halperin, A. *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.* 1999, 10, 1125–1147.
- [18] Vincent, B. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1974, 4, 193–277.
- [19] Klein, J. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1996, 26, 581–612.
- [20] Joanny, J-F. *Langmuir* 1992, 8, 989–995.
- [21] Kobayashi, M.; Terayama, Y.; Hosaka, N.; Kaido, M.; Suzuki, A.; Yamada, N.; Torikai, N.; Ishihara, K.; Takahara, A. *Soft Matter* 2007, 3, 740–746.
- [22] Yamamoto, S.; Ejaz, M.; Tsujii, Y.; Matsumoto, M. and Fukuda, T. *Macromolecules* 2000, 33, 5602-5607.

- [23] Yamamoto, S.; Ejaz, M.; Tsujii, Y.; Matsumoto, M. and Fukuda, T. *Macromolecules* 2000, 33, 5608-5612.
- [24] Halperin, A.; Tirrell, M.; Lodge, T. P. *Adv. Polym. Sci.* 1992, 100, 31-71.
- [25] Zhao, B.; Brittain, W. J. *Prog. Polym. Sci.* 2000, 25, 677-710.
- [26] Tsujii, Y.; Ohno, K.; Yamamoto, S.; Goto, A.; Fukuda, T. *Adv. Polym. Sci.* 2006, 197, 1-45.
- [27] 岩澤, 康裕; 梅澤, 喜夫; 澤田, 嗣郎; 辻井, 薫;. ” 界面ハンドブック” . : エヌ・テ
ィー・エス, 2001.
- [28] 中村, 宣男;. ” 医療用高分子材料の展開” . : シーエムシー出版, 1998.
- [29] Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Polymer Physics*; Oxford University Press: New York, 2003.
- [30] Alexander, S. *J. Phys.* 1977, 38, 977-981.
- [31] Milner, S. T.; Witten, T. A.; Cates, M. E. *Macromolecules* 1988, 21, 2610-2619.
- [32] Milner, S. T.; Witten, T. A.; Cates, M. E. *Europhys. Lett.* 1988, 5, 413-418.
- [33] Ishizone, T.; Seki, A.; Hagiwara, M.; Han, S. *Macromolecules* 2008, 41, 2963-2967.
- [34] Russell, T. P. *Mater Sci Rep* 1990, 5, 171-271.
- [35] Jones, R. L. and Richards, R. W. *Polymers at surfaces and interfaces*, Cambridge University Press, 1999.
- [36] Daillant, J.; Gibaud, A. (Eds.) *X-ray and Neutron Reflectivity*; Springer, 2009.
- [37] 鳥飼直也、武田全康 : ” 波紋 ” Vol.18, No.4 221-227 (2008)
- [38] 桜井健次 : ” X 線反射率測定法入門 ” 講談社サイエンティフィック
- [39] Anastasiadis, S. H.; Russell, T. P.; Satija, S. K.; Majkrzak, C. F. *Physical Review Letters* 1989, 62, 1852-1855 .
- [40] Jones, R. A. L.; Norton, L. J.; Shull, K. R.; Kramer, E. J.; Felcher, G. P.; Karim, A.; Fetters, L. J. *Macromolecules* 1992, 25, 2359-2368.
- [41] Field, J. B.; Toprakcioglu, C.; Ball, R. C.; Stanley, H. B.; Dai, L.; Barford, W.; Penfold, J.; Smith, G. ; Hamilton, W. *Macromolecules* 1992, 25 434-439.
- [42] Johnson, S. J.; Bayerl, T. M.; McDermott, D. C.; Adam, G. W.; Rennie, A. R.; Thomas, R. K.; Sackmann, E. *Biophys. J.* 1991, 59 289-294.
- [43] Karim, A.; Satija, S. K.; Douglas, J. F.; Ankner, J. F.; Fetters, L. J. *Phys. Rev. Lett.* 1994, 73 3407-3410.
- [44] Parratt, L. G. *Phys. Rev.* 1954, 95, 359-369.
- [45] <http://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/>
- [46] Mitamura, K.; Yamada, N. L.; Sagehashi, H.; Seto, H.; Torikai, N.; Sugita, T.; Furusaka, M.; Takahara, A. *J. Phys. Conf. Ser.* 2011, 272, 012017.
- [47] Yamada, N. L.; Torikai, N.; Mitamura, K.; Sagehashi, H.; Sato, S.; Seto, H.; Sugita,

- T.; Goko, S.; Furusaka, M.; Oda, T.; Hino, M.; Fujiwara, T.; Takahashi, H.; Takahara, A. *Eur. Phys. J. Plus* 2011, 126, 108.
- [48] Mitamura, K.; Yamada, N. L.; Sagehashi, H.; Torikai, N.; Arita, H.; Terada, M.; Kobayashi, M.; Sato, S.; Seto, H.; Goko, S.; Furusaka, M.; Oda, T.; Hino, M.; Jinnai, H.; Takahara, *Polym. J.* 2013, 45, 100–108.
- [49] <http://www.helmholtz-berlin.de/>
- [50] 中島章著 ” 固体表面の濡れ制御” 内田老鶴圃
- [51] Horinouchi, A.; Atarashi, H.; Fujii, Y.; Tanaka, K. *Macromolecules* 2012, 45, 4638–4642.
- [52] 日本表面科学会;. ” X 線光電子分光法” . : 丸善株式会社, 1998.
- [53] Ashley, J. C. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1982, 28, 177–194.
- [54] Faraone, A.; Magazù, S.; Maisano, G.; Migliardo, P.; Tettamanti, E.; Villari, V. *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 1801–1806.
- [55] Graham, N. B.; Zulfiqar, M.; Nwachuku, N. E.; Rashid, A. *polymer* 1988, 30, 528–533.
- [56] Lüsse, S.; Arnold, K. *Macromolecules* 1996, 29, 4251–4257.
- [57] Lakhanpal, M. L.; Taneja, H. L.; Sharma, R. K. *Indian J. Chem.* 1965, 4, 12–16.
- [58] Pike, J. K.; Ho, T.; Wynne, K. J. *Chem. Mater.* 1996, 8, 856–860.
- [59] Crowe, J. A.; Genzer, J. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 17610–17611.
- [60] Cassie, A. B. D.; Baxter, S. *Trans. Faraday Soc.* 1944, 40, 546–551.
- [61] Ritting, F; Kärger, J.; Papadakis, C. M.; Fleischer, G.; Štěpánek, P.; Almdal, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999, 1, 3923–3931.
- [62] Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* 1918, 40, 1361–1403.