

# 論文の内容の要旨

## 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：犬東 学

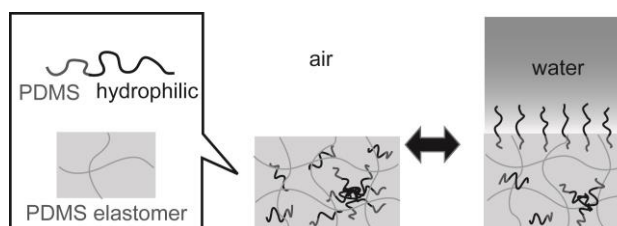
### 1. 序論

表面に高い密度でグラフトされた高分子鎖は、隣接鎖との反発から面外方向に伸長した形態をとることが知られている。このような状態の高分子鎖はポリマーブラシと呼ばれ、コロイドの分散化やタンパク質吸着の阻害、摩擦係数の低減などの特異な物性を材料表面に付与する手法として広く研究されてきた。これらの表面物性はブ

ラシ鎖の高い伸長性によるものであるため、ポリマーブラシにおいて面密度および伸長度（伸びきり鎖長に対して何%伸びているか）は最も重要なパラメータとなる。

従来のポリマーブラシは、高分子鎖の片末端を化学的または物理的に結合させる”graft-to”法か、表面上の開始点から高分子鎖をリビング重合させる”graft-from”法のいずれかで作製されてきた。本研究ではこれらと異なる第三の手法として、エラストマー中の両親媒性ジブロックコポリマーの水界面への偏析現象によって自発的に形成されるポリマーブラシ系を創成した（figure 1.）。この系では、コポリマーは室温でもエラストマー中を自由に拡散することができる。表面エネルギーの高い親水ブロックは空気中では表面を避けてバルク中に潜っているが、表面が水と接触すると偏析して界面を覆い、かつ疎水ブロックがアンカーとなって完全に水中に抜け出さず、ポリマーブラシ層を作るものと考えられる。こうして形成されたブラシは、温度や pH などの外部環境に応じて常に最も自由エネルギーの低い構造を選択し、水との接触がなくなれば直ちに失われる。すなわち、この系が“動的ポリマーブラシ”である点が従来のポリマーブラシにない特徴である。更に、表面のコポリマーが損耗してもバルク中から新しく供給されるため、このブラシ表面は自己修復機能を持っていると考えられる。

以上のようなブラシの物性を制御するためには、平衡状態でのブラシの面密度や鎖の伸長度などの構造、およびブラシ層の形成に至るまでの過程とダイナミクスについて理解する必要がある。そこで本研究では、ポリエチレングリコール等の水溶性ポリマーとポリジメチルシロキサンから構成されるジブロックコポリマーをポリジメチルシロキサン架橋体（シリコーンゴム）中に添加した試料を作製し、これについて①中性子反射率測定による重水界面のブラシ構造観察、および②水接触角の時間変化測定によるブラシ形成のダイナミクスの観察を行った。また、これらの測定結果を説明する簡潔なモデルを提案した。



**Figure 1.** A schematic picture of the bulk and interfacial structures of amphiphilic diblock copolymer in a mixture with PDMS rubber in contact with air or water.

## 2. 実験方法

両親媒性ブロックコポリマーとして、ポリエチレングリコール (PEG) とポリジメチルシロキサン (PDMS) からなるジブロックコポリマー (PEG-*b*-PDMS, Polymersource, Inc またはカップリング反応により合成)、およびポリメタクリル酸トリ (エチレングリコール) メチルエーテル (PME3MA) -PDMS ジブロックコポリマー (PME3MA-*b*-PDMS、東工大石曾根研究室により合成[1]) を使用した。これらのコポリマーと両末端に官能基を持つホモポリマーPDMS ( $M_w \sim 62,700$ )、架橋剤および触媒をテトラヒドロフラン (THF) 中で混合し、次いでこれを基板の上にスピンキャストして溶媒を揮発させることによりホモポリマーPDMS のみが架橋されたフィルム試料を作製した。この試料を重水と接触させた際の界面の構造変化および親水化の過程を中性子反射率測定 (SOFIA @J-PARC BL16,KEK) および水滴の接触角測定 (Kyowa, CA-V) によって調べた。

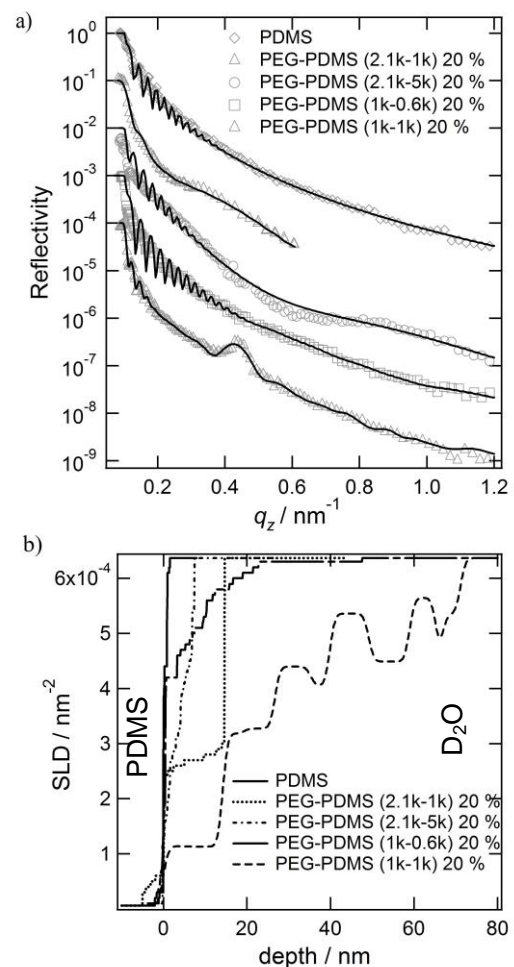
## 3. 構造

### 3.1 中性子反射率測定

コポリマーを含まない PDMS 架橋体 (neat PDMS)、および様々な分子量比の PEG-*b*-PDMS を 20 wt% 混合した PDMS 架橋体と重水との界面の中性子反射率および得られた散乱長密度プロファイルを図 2 に示す。neat PDMS ではブラシ層の形成は認められないのに対して、PEG-*b*-PDMS (分子量 2.1k-1k) を添加したサンプルの反射率では、 $q = 0.4 \text{ nm}^{-1}$  付近にフリンジが観察され、明確なブラシ層の形成が示唆された。散乱長密度プロファイルからブラシの厚みは 15 nm 程度であることが分かり、これはコポリマーの PEG ブロックの伸びきり鎖長の 88% 程度に相当する。また、散乱長密度の値からブラシ中での PEG の体積分率は 0.61 程度、面密度は  $2.8 \text{ chains / nm}^2$  と計算された。これらの値は、この試料でかなり高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を示している。これに対し、同じ PEG ブロックとより分子量が大きい PDMS 鎖からなる PEG-*b*-PDMS (2.1k-5k) では、比較的低伸長さ・低密度のブラシ層の形成が確認され、面密度は  $1.2 \text{ chains / nm}^2$ 、伸長度は 45% 程度であると計算された。また、PEG-*b*-PDMS (1k-0.6k) では PEG 鎖の伸びきり鎖長より厚い層が形成されたことから、ブラシ層に加えて抜け出したコポリマーの堆積層が形成されたものと考えられる。更に、ブロック比の対称性が高い PEG-*b*-PDMS (1k-1k) では、ラメラ状構造を持った堆積層が確認された。

### 3.2 自由エネルギー計算

PEG-*b*-PDMS (2.1k-1k) 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、ブラシを引き伸ばしてもブラシ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 ブロックの水和エネ



**Figure 2.** a) Neutron reflectivities of neat PDMS film and sample films containing 20 wt% of PEG-*b*-PDMS. The solid lines are fitting curves using a model shown in Figure 2b. b) Obtained SLD profile by fitting.

ルギー利得と、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損失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、Faraone らの実験結果[2]を使用した。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 Langevin 関数で記述できると仮定して計算した[3]。

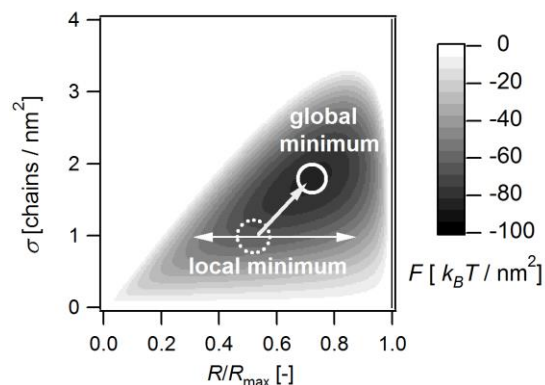
これらの和として計算された自由エネルギー変化を

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 figure 3 に示す。この図において、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、溶媒中では伸長度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度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。計算の結果から、この最安定状態は伸長度が 72%、面密度が  $1.8 \text{ chains/nm}^2$  というかなり高伸長度・高密度な状態であると予測され、実験結果を半定量的に説明することができた。

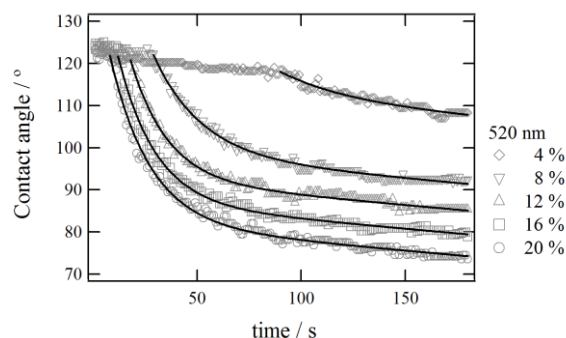
## 4. ダイナミクス

### 4.1 水滴の静止接触角の時間変化

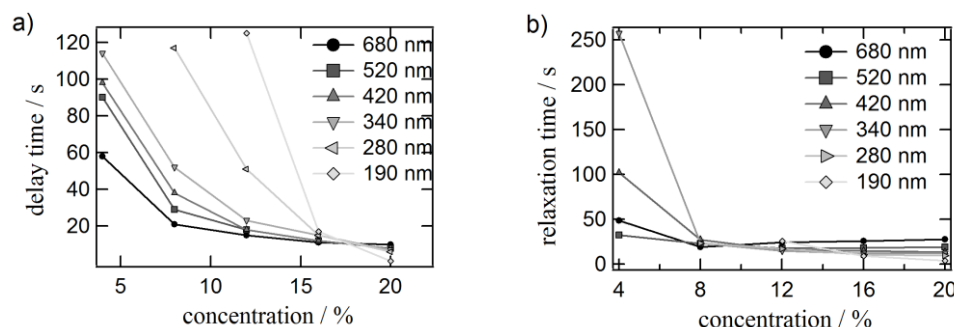
前節で例示した表面構造がどのようなプロセスおよび時間スケールで形成されるかについては、水滴の静止接触角の時間変化から見積もられた。最も変化の大きかった PEG-*b*-PDMS (1k-06k) の結果の例を figure 4 に示す。試料フィルム上に置かれた水滴は数秒～数十秒大きな接触角を保ち、その後指数関数状に小さくなるという特異な挙動が確認された。このような特徴は、他の PEG-*b*-PDMS および PEG-*b*-PME3MA でも確認されている。以降では、それぞれの過程にかかる時間をそれぞれ“遅延時間”および“緩和時間”と呼ぶことにする。これらの遅延時間および緩和時間について、添加したコポリマーの濃度およびフィルムの膜厚に対する依存性が見いだされた (figure 5)。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るが、低濃度・低膜厚になるにつれて増大する傾向がある。



**Figure 3.** Calculated free energy change  $\Delta F$  for PEG-*b*-PDMS 2.1k-1k as a function of elongation  $R/R_{\max}$  and grafting density  $\sigma$ .



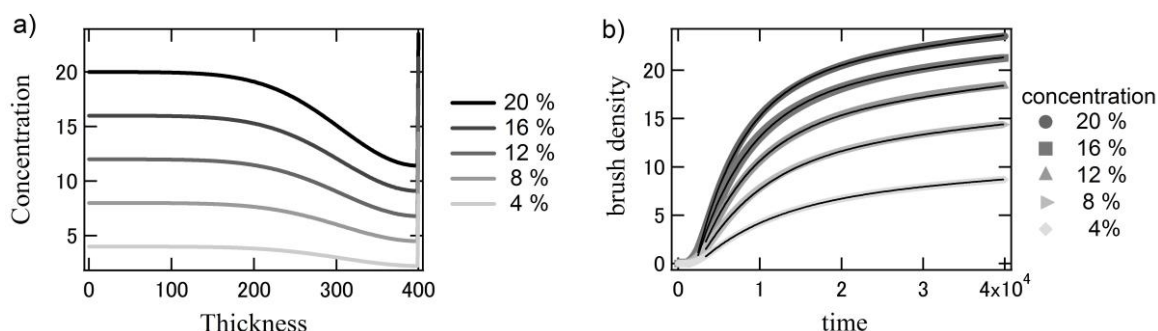
**Figure 4.** Static contact angle of water droplet on the PDMS film with PEG-*b*-PDMS (1k-0.6k). The solid lines are fitting curves by exponential function.



**Figure 5.** a) The delay times and b) the relaxation times of the contact angle of water droplet on PDMS containing PEG-*b*-PDMS (1k-06k), plotted against the concentration and the thickness.

## 4.2 拡散律速モデル

X線光電子分光の結果から、PEGブロックが空気中では表面から少なくとも数 nm 程度の範囲に存在しないことが分かっている。このことから、表面が水で覆われると、まずこのコポリマー欠乏層が解消され、次いでポリマーブラシ層の形成が起こるという2段階のプロセスを考え、それぞれにかかる時間がそれぞれ遅延時間、緩和時間であるとするモデルを仮定してブラシの形成過程を計算した結果を figure 6 に示す。コポリマー濃度を変化させて計算したところ、遅延時間は一定である一方、緩和時間は高濃度側ではほぼ一定であるものの濃度の低下に伴って漸増していく挙動が確認された。この計算結果は、接触角測定の結果と概ね一致するが、低濃度・低膜厚側で遅延時間・緩和時間が急激に増大する挙動は説明できない。これは基板界面へのコポリマーの吸着などがリザーバー効果としてはたらいだものと推測される。



**Figure 6.** a) The time change of brush density after the contact with water against the film thickness or the copolymer concentration.

## 5. まとめ

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。中性子反射率測定から、コポリマーの表面偏析現象によって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。自由エネルギー計算から、これらのユニークなブラシ構造が、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唆された。また、接触角測定の結果から、水接触直後からの親水化プロセスにおいて遅延時間および緩和時間という2つの特徴的な時間スケールを持った挙動を示すことが確認された。これについては、PEGブロックが初期状態において空気界面を避けるため、コポリマー欠乏層の解消というプロセスがブラシ層の形成以前に必要なものという仮定から説明できた。

## References

- [1] Han, S.; Hagiwara, M.; Ishizone, T. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8312.
- [2] Faraone, A.; Magazù, S.; Maisano, G.; Migliardo, P.; Tettamanti, E.; Villari, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 1801.
- [3] Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Polymer physics*; Oxford University Press: New York, 2003.

## 発表状況

投稿論文: Inutsuka, M.; Yamada, N. L.; Ito, K.; Yokoyama, H. *Macro Lett.* **2013**, *2*, 265.

学会発表: “自己組織化的ポリマーブラシの構造とダイナミクス”, 犬束学、山田悟史、伊藤耕三、横山英明、洪玲、網野友哉、栢菅崇、石曾根隆, 第62回高分子討論会, 金沢大学, 2013.9 (口頭) 他 23 件