

薄膜表面への極性官能基のパターニングを指向した側鎖型ポリマーの合成と性質

(東工大院理工) ○佐藤泉樹・柿本雅明・早川晃鏡

[要旨]

ソフトマテリアル界面の高機能化を目標に、本研究では様々な材料との物理吸着や化学結合を可能とするポリマー薄膜の開発を目的とした。極性官能基は多様な材料との複合化に機能を発揮するが、ポリマー薄膜においては系の界面エネルギーの最小化に基づき、表面に偏斥させ利用することが難しい。そこで本研究では、極性官能基を疎水性官能基で一旦保護し、膜の表面に偏析させた後に脱保護を行うことによって薄膜表面に極性官能基を構築することを考えた。また、表面における官能基の構造安定性、配列性を高めるために液晶相の利用を考え、新規側鎖型液晶性ポリマーの創製を行った。ペンタフルオロベンゾイル基によって保護されたビフェノールを側鎖に有するポリマーの薄膜において、その末端保護基の表面偏析が示唆される結果が得られた。また、得られた薄膜をトリエチルアミンとアンモニア水の混合溶液に浸漬することによりカルボキシル基表面が形成が示唆される結果が得られた。

[緒言]

表面にヒドロキシル基やアミノ基に代表される極性官能基を有する高分子薄膜材料は物理吸着や化学結合を通じて、さまざまな機能性分子やポリマーとの複合化が可能になる。さらに、膜表面の構造制御やパターニングによる周期構造形成を施すことによって、より付加価値の高い機能性薄膜材料として多種多様なデバイス開発への利用が期待される。しかし、溶液からの塗布によって、基板上にこのような極性官能基が表面に形成された薄膜を得ることは容易ではない。これは、溶媒が揮発し、膜が形成される過程において、系全体のエネルギーを最小とするために極性官能基が膜内部に潜り込み、材料の中でより疎水性の高い構造部位が空気界面に偏析を起こすためである。そこで本研究では、一時的に極性官能基を疎水性官能基で保護し、膜の表面に偏析させた後、脱保護を行うことによって、表面に高濃度で極性官能基が存在する薄膜材料の創製を考えた。ここでは、極性官能基を保護したポリマー材料の合成と構造解析、保護基の最適化および脱保護反応について検討することを目的とした。

[実験および結果と考察]

本研究では極性官能基としてカルボキシル基を取り上げた。Figure 1 に使用したメタクリレート誘導体モノマーの合成スキームを示す。保護基として比較的疎水性が高く、表面への偏析が期待されるペンタフルオロフェノキシ基を用いた。また、界面エネルギーの関係から空気界面に一旦創出した極性官能基が膜内部に再び潜り込むような分子の再構築を防ぐために分子間相互作用の比較的高い液晶分子の導入を考えた。液晶性を発現させるために、剛直なビフェニル骨格、および柔軟なアルキル鎖を導入した。ポリマーの合成はアゾビスイソブチロニトリルを開始剤に用いるラジカル重合により行っ

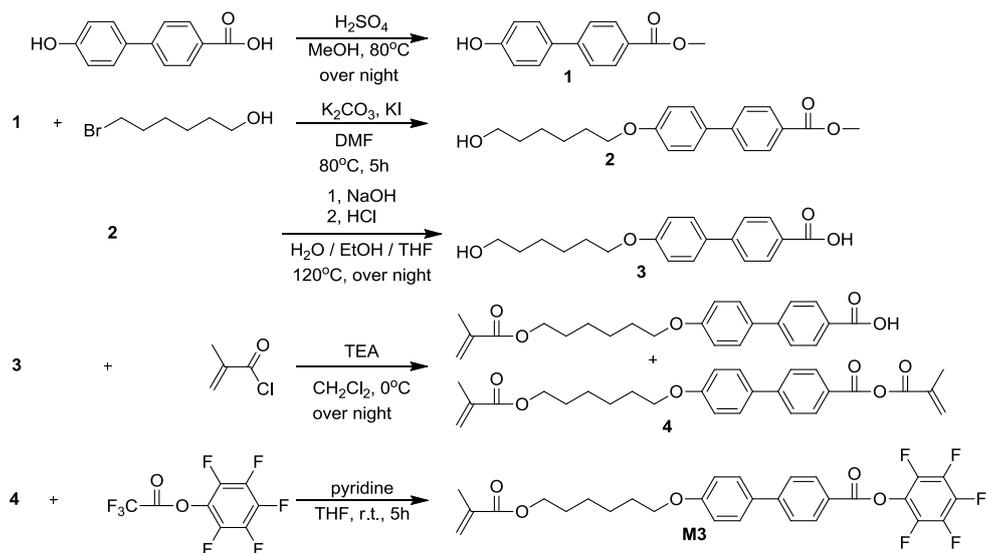


Figure 1. Synthesis of monomer.

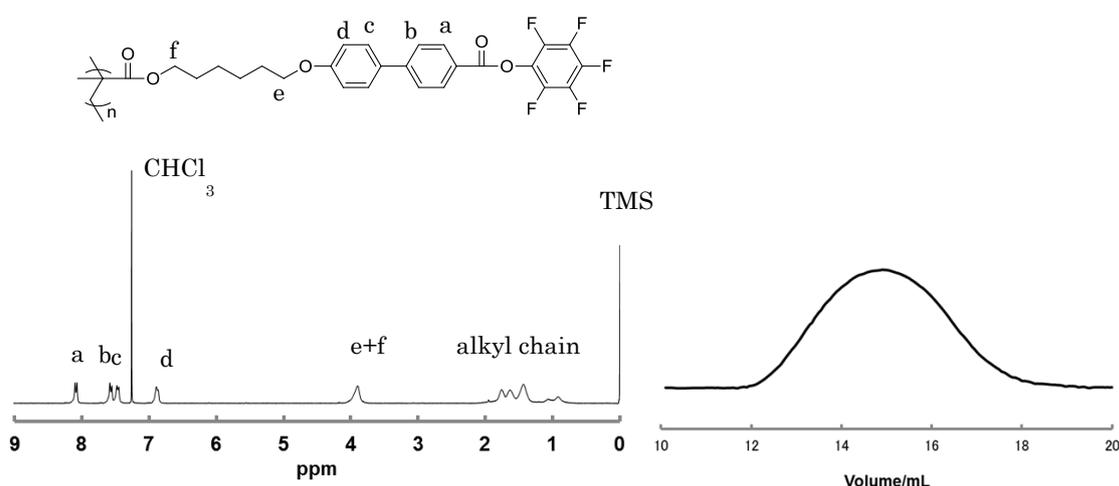


Figure 2. ^1H NMR spectrum of polymer.

Figure 3. GPC chromatogram of polymer.

た。得られたポリマーの構造解析は ^1H 、 ^{13}C NMR および IR スペクトルにより行なった。 ^1H NMR スペクトルの結果を Figure 2 に示す。重合中に脱保護反応などの副反応が起こることなく目的のポリマーがえられたことが分かった。GPC チャートの結果を Figure 3 に示す。ポリマーの分子量は数平均分子量(M_n)で 51,700 (g/mol)、分子量分布 (PDI)は 2.70 であった。ポリマーの熱的性質を明らかにするために示差走査熱量測定 (DSC)、偏光顕微鏡(POM)観察、広角 X 線散乱(WAXS)測定を行ったところ、このポリマーは昇温過程の常温から 170°C および降温課程の 167°C 以下の温度範囲でスメクティック液晶性を示すことが分かった。次にポリマーの薄膜表面の疎水性を明らかにするためにポリマー薄膜の水との接触角を測定したところ、水との接触角は熱処理後に 91° であり、比較的高い疎水性を示すことが分かった。さらに薄膜の飛行時間型二次イオン質量分析計 (ToF-SIMS)により薄膜最表面の質量分析を行なったその結果を Figure 4(a)

に示す。保護基のフルオロイオンに由来する 19 のピーク強度が他のピークと比較して非常に大きいことから薄膜最表面に保護基が偏析していることが示唆された。次に薄膜をトリエチルアミンとアンモニア水の混合溶液に 20 分間浸漬することにより脱保護反応を行った。得られた薄膜の水の接触角を測定したところ 80°を示し、脱保護前と比較して 11°減少した。さらに脱保護を行なったサンプルの ToF-SIMS の結果を Figure 4(b) に示す。保護基のフルオロイオンに由来する 19 のピーク強度が脱保護前と比較して小さくなっていることから、脱保護が進行し、カルボキシル基表面が形成されたことが示唆された。また、表面の構造安定性を調べるために脱保護を行なったサンプルを 40°C から 200°C の温度で 20 分間加熱したサンプルの水の接触角測定を行なった。結果を Figure 5 に示す。水の水の接触角は 80°C で加熱しても水の接触角の増加がみられないことから形成された表面が構造安定性を有していることが示唆された。

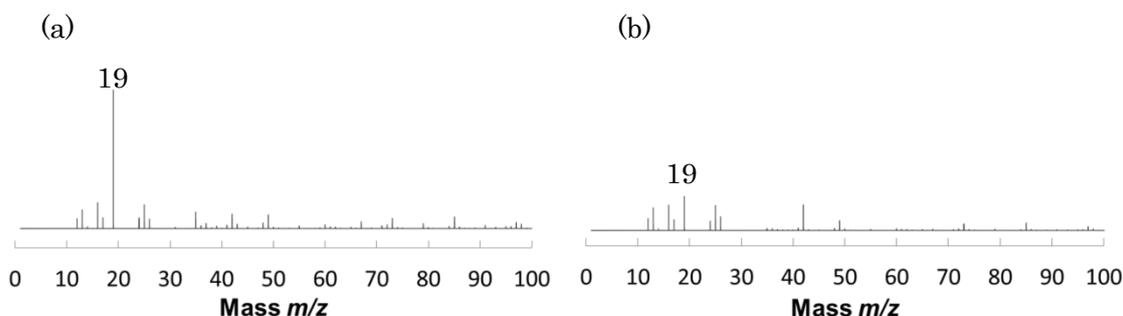


Figure 4. ToF-SIMS spectrum of polymer thin film(a) after immersion in TEA/NH₃aq solution(b).

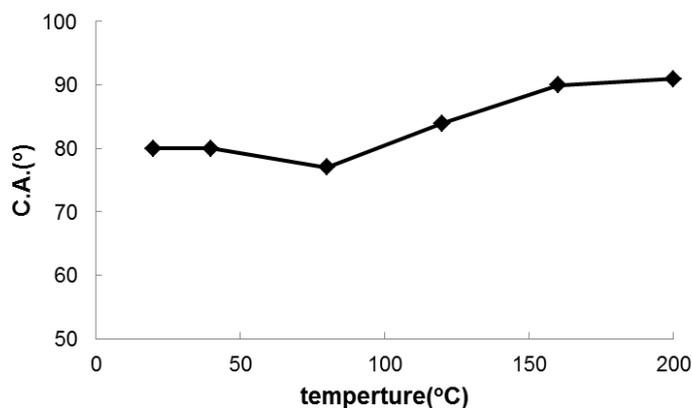


Figure 5. Temperature dependent water contact angle measured on polymer thin film

[結論]

本研究ではポリマーにおける極性官能基表面の構築を目的として疎水性保護基の脱保護と液晶分子の自己集合構造を利用し、構造安定性に優れた新規高分子薄膜表面材料の創製を行った。まずアゾビスイソブチロニトリルを開始剤とするラジカル重合により側鎖末端のカルボキシル基を疎水性の高いペンタフルオロフェノキシ基で保護した、新規側鎖型液晶性ポリマーを合成した。DSC 測定、POM 観察、WAXS 測定の結果から、得られたポリマー昇温過程の常温から 170°C および降温過程の 167°C 以下の温度範囲においてスメクチック液晶性を示した。熱処理を行なった後のポリマー薄膜の水の接触角は 91°を示し、薄膜表面が比較的高い疎水性を有していることが明らかとなった。さらに ToF-SIMS の結果から他のピークと比較して大きいことから、薄膜表面への保護基の偏析が示唆された。ポリマー薄膜をトリエチルアミンとアンモニア水の混合溶液に浸漬することにより、脱保護を行った。脱保護反応後の薄膜の水の接触角は 80°を示し、脱保護前と比較して 11°減少した。さらに ToF-SIMS の結果から保護基のフルオロイオンに由来する 19 のピークの強度が脱保護前と比較して小さくなっていることから、脱保護が進行し、カルボキシル基表面が形成されたことが示唆された。また、脱保護を行なったサンプルを 80°で 20 分間加熱したサンプルの水の接触角が加熱前と比較して大きくなっていないことから、形成された表面は構造安定性を有していることが明らかとなった。

[参考文献]

Hayakawa T. *et al.*, *J. Phys. Org. Chem.*, **2000**, *13*, 787-795.

Wang J. *et al.*, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 1906-1914.