

■ はじめに

ブロックコポリマーの自己組織化により形成されるマイクロ相分離構造は分子量や体積比により形態や周期を制御することが可能である。このナノ規則構造をテンプレートとすることで、ナノ構造に特異的な物性や機能性の探索に著しい進展があると期待されている。共同研究者であるYabuらは疎水性スチレンブロックと親水性ビニルカテコールから成るブロックコポリマーの合成に成功しており、その周期構造制御を報告してきた。カテコールのイオン結合性と金属還元能を生かし、ブロックコポリマーの相分離構造をテンプレートとすることで銀イオンの位置選択的還元成功し、その触媒特性について報告している[1]。さらに界面での超薄膜ポリマーの立体配座的および形態学的挙動は、誘電体層、コーティング、複合材および潤滑などの多数の技術的応用にとって基本的に重要である。そこで束縛場である気液界面場を用い、ブロックコポリマーを超薄膜化するとともに、新たな階層構造を作製した。また、これをテンプレートとした複合界面の構築を試みた。

■ 活動内容

1. 実験

poly(vinylcatechol)₁₁₆-*b*-styrene₂₇₃ (PVCat₁₁₆-*b*-PSt₂₇₃)の前駆体である poly(dimetoxystyrene)₁₁₆-*b*-styrene₂₇₃ (PDMSt₁₁₆-*b*-PSt₂₇₃) (Fig. 1a)と5CB(Fig. 1b)を用い、表面圧(π)-面積(A)測定より水面上高分子膜の挙動を検討した。PDMSt₁₁₆-*b*-PSt₂₇₃と5CBの共展開溶液は5CB溶液の量を280 μ lに固定して様々なポリマー溶液と混合させて調製した。続いて、気液界面上に形成させた薄膜を水平付着法により疎水性のSi基板に転写し、ポリマーのみものと、5CBと共展開させたものの膜表面の構造を原子間力顕微鏡(AFM)により観察した。

2. 結果

● 水面上単分子膜挙動

水面上における高分子膜の挙動を π -A等温線より検討した。 π -A等温線の鋭い立ち上がり部分から表面圧0 mN/mに補外して得られる極限占有面積は、ポリマーのみの場合が0.095 nm²であり、理想的な単分子膜よりも極限占有面積が小さいため、水面上ではポリマーが凝集していると考えられる。一方で5CBと共展開させると極限占有面積は0.70 nm²となり、ポリマーのみのもの

と比べて非常に大きな値となった。これは疎水性部位であるスチレンブロックが5CBの存在により広がったためと考えられる[2]。

● AFM測定

PDMSt₁₁₆-*b*-PSt₂₇₃の薄膜を1層転写したAFM像は球状構造を示した(Fig. 2a)。また、位相像との比較により凝集体の隙間部分にPDMStが存在すると考えられる(Fig. 2c)。一方で、5CBとPDMSt₁₁₆-*b*-PSt₂₇₃を共展開させると、ポリマーのみを展開したものと比較して凝集体が小さくなり、その球状凝集体から線状のものが伸びた構造をとることが観測された(Fig. 2b)。この線状のものは表面構造の温度依存性より5CBであると示唆され、考えられる模式図はFig. 2dのようにになると考えられる。これより、気液界面を用いることで新たな階層構造が発現したと考えられる。また、これをテンプレートとした複合界面の構築については当日報告する予定である。

3. 参考文献

- [1] H. Yabu et al., *Langmuir* **2016**, 32, 9484–9491.
[2] S. Nagano et al., *Langmuir* **2006**, 22, 5233–5236.

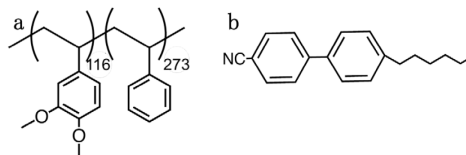


Fig. 1 Chemical structure of (a) PDMSt₁₁₆-*b*-PSt₂₇₃ and (b) 5CB.

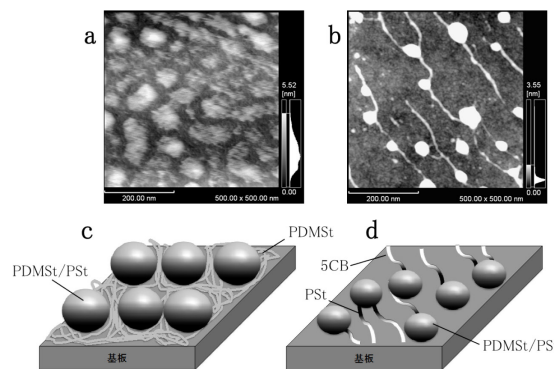


Fig. 2 Topographical AFM images of (a) pure PDMSt₁₁₆-*b*-PSt₂₇₃ film and (b) PDMSt₁₁₆-*b*-PSt₂₇₃/5CB hybrid film. Schematic illustration of the monolayer model on the Si substrate for (c) pure PDMSt₁₁₆-*b*-PSt₂₇₃ film and (d) PDMSt₁₁₆-*b*-PSt₂₇₃/5CB hybrid film.

代表発表者 伊藤 祥穂(いとう さちほ)
所属 山形大学大学院理工学専攻
問合せ先 〒990-8560 山形県山形市小白川町1-4-12
TEL: 023-628-4769 FAX: 023-628-4510
s171303m@st.yamagata-u.ac.jp

■キーワード: (1) ブロックコポリマー
(2) カテコール
(3) 気液界面
■共同研究者: 藪 浩(東北大 WPI-AIMR)