

高分子のシリカ界面におけるガラス転移とメルト吸着、およびその化学構造の影響に関する研究

メタデータ	言語: ja 出版者: 公開日: 2024-03-29 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 石原, 湊斗 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10098/0002000151

福井大学審査
学位論文[博士(工学)]

高分子のシリカ界面におけるガラス転移とメルト吸
着、およびその化学構造の影響に関する研究

2024年3月

石原 湊斗

目次

第一章 序論

1.1 本研究の背景	2
1.1.1 はじめに	2
1.1.2 高分子について	2
1.1.3 高分子合成と界面	3
1.1.3.1 高分子合成について	3
1.1.3.2 ブラシ高分子について	6
1.1.3.3 コアシェル微粒子について	7
1.1.4 高分子物理と界面	10
1.1.4.1 高分子薄膜のガラス転移ダイナミックス	10
1.1.4.2 メルト吸着について	11
1.2 本研究の目的	13
1.3 参考文献	14

第二章 ソープフリーエマルジョン重合による高分子/シリカコアシェル微粒子の作製とその熱物性

2.1 緒言	19
2.2 実験	19
2.3 結果と考察	21
2.4 結論	27
2.5 参考文献	28

第三章 チップナノカロリメトリによる polystyrene および poly(9-anthracenyl methyl methacrylate) の SiO₂ 表面への吸着過程の研究

3.1 緒言	31
3.2 実験	32
3.2.1 試料および試薬	32
3.2.2 試料作製	32
3.2.3 熱容量測定	33
3.2.4 吸着層の厚さの測定	34
3.3 結果と考察	34
3.4 結論	36
3.5 参考文献	37

第四章 チップナノカロリメトリによる poly(*tert*-butyl methacrylate) と poly(ethyl methacrylate) のシリカ基板への吸着過程の研究

4.1 緒言	40
4.2 実験	41

4.2.1 試料	41
4.2.2 AC chip calorimetry	41
4.2.3 AFM 観察	42
4.3 結果と考察	42
4.3.1 吸着速度論とモルフォロジー	42
4.3.2 PtBMA と PEMA の比較	49
4.3.3 Poly(1-adamantyl methacrylate)のシリカ基板への吸着	49
4.4 結論	50
4.5 参考文献	50
第五章 結論	53
論文目録	56
謝辞	57

第一章

序論

1.1 本研究の背景

1.1.1 はじめに

「なぜ同じ原子からできているのに生物には命があって、無生物には命がないのですか？」[1]。中学生の頃、理科教員に質問したこの問いの答えを私は今も探している。近年、相分離生物学という学問の重要性について盛んに議論がなされている[2,3]。このテーマは物質の出入りが可能な状態で秩序が保たれる生命の動的平衡が「なぜそうであるのか」を明らかにするのに重要な観点であると考えられる[3]。相分離生物学の研究では、アクティブマターと呼ばれる新しい概念が生まれ、これまでのように分子を眺めるだけでは活性やその駆動力について理解できないことが明らかになってきた[4]。一つの現象に焦点を当てただけでもナイロンの界面を反応の律速とした重縮合反応系を彷彿させるような生命機構のメカニズムが報告されており、例えばストレス顆粒と呼ばれる加熱や低酸素などの環境ストレスに応答する液滴(ドロプレット)が知られている[5]。これは通常の状態に翻訳されていた mRNA を一時的に不活性にし、環境ストレスがなくなると速やかに元の細胞の状態に戻ることによって機能を発現すると言われている。また、天然変性タンパク質を二種類混合すると、マイクロメートルサイズのドロプレットが生成することが報告された。この論文の書き出しは“Cells are organized on length scales ranging from ångström to micrometres. However, the mechanisms by which ångström-scale molecular properties are translated to micrometre-scale macroscopic properties are not well understood.”であった[6]。ミクロな現象とマクロな現象の架け橋となる知見にアクセスするためには、多様な分野の人たちが生命機構に関する現象について深く洞察し議論していくことが重要であると考えられる。ここで生物を構成するタンパク質はアミノ酸をモノマーとした高分子と見することもできる。現在、高分子物理の相分離を取り入れることによってこれまで明らかになってきた現象を振り返り再解釈がなされている[4]。高分子合成や高分子物理の観点から、非平衡な系の仕組みについて理解することで生命のメカニズムも理解できる可能性があると思われる。

1.1.2 高分子について

1920年 Staudinger により高分子という概念が提唱されて以来(1953年ノーベル賞)[7]、高分子化学の分野では新規化合物の創出が行われ、化学工学分野では装置の開発と理論の追求により大量生産の手法が確立されてきた。高分子とは鎖のように同じパーツを繰り返し連ねてできた、ひも状の分子のことである。そして高分子が無数に集まったものが高分子材料として私たちの生活を支えている。ペットボトル、水族館の亚克力ガラス、スマートフォンの画面、飛行機の機体、衣服などがその一例である。高分子は軽くて丈夫な特性がある。そのため上述したようにプラスチックとしてだけでなく金属、繊維、無機ガラスとして使うことができる。高分子は無数の可能性を秘めた、まさに変幻自在の材料である。ここで、高分子らしさを存分に享受した特徴の一つに製膜性がある。非常に長いために結晶化しない非晶性高分子は、ランダムな構造を保ったまま固体のように”固くなる”ことができ、自らの形を保ちながらも可視光線を透過することができる。それゆえ、高分子は透明なフィルムを形成する。(可視光線の波長は約 360~830 nm であるから、結晶化するものはその格子間隔が可視光線の波長より短いために干渉して不透明な色が出る。) フィルム、すなわち高分子膜の物性について調べることで材料設計に必要な知見を得ることができるため、膜状に加工したとき高分子がどのようにふるまうかについて理解を深めることは学術的にも工業的にも重要である。

高分子合成は新しい機能を持った高分子をデザイン設計して作る分野である。有機合成の知見を駆使して反応開発を行ったり、触媒を開発して側鎖の揃った高分子を開発したり、必要とされる性能を持たせるためにモノマーの配合率を最適化したりする。一方、高分子物理は高分子を一本の紐に見立て、絡み合いに起因する様々な現象を統計、スケーリング則、実験データに基づき議論する分野である。紐状の高分子がどれくらいの大きさで広がっているのか、またどれくらいの時間スケールで動く

のか、どれくらいの密度で存在するのか等、高分子特有の物性を明らかにする。

次節以降では、本研究を理解するにあたり必要な研究課題の知識と最近の技術について述べる。

1.1.3 高分子合成と界面

1.1.3.1 高分子合成について

高分子を合成することを重合という。高分子合成の知見によりナイロンが合成できるようになるなど人の生活を豊かにしてきた。また触媒の開発によっても新たな材料が誕生することがあり、有機 EL 技術の基礎となった導電性を有する高分子であるポリアセチレンの合成はチーグラナーナッタ触媒[8-10]により可能になった。Figure 1-1 に重合の種類を示した(文献 15 を参考に作成)。

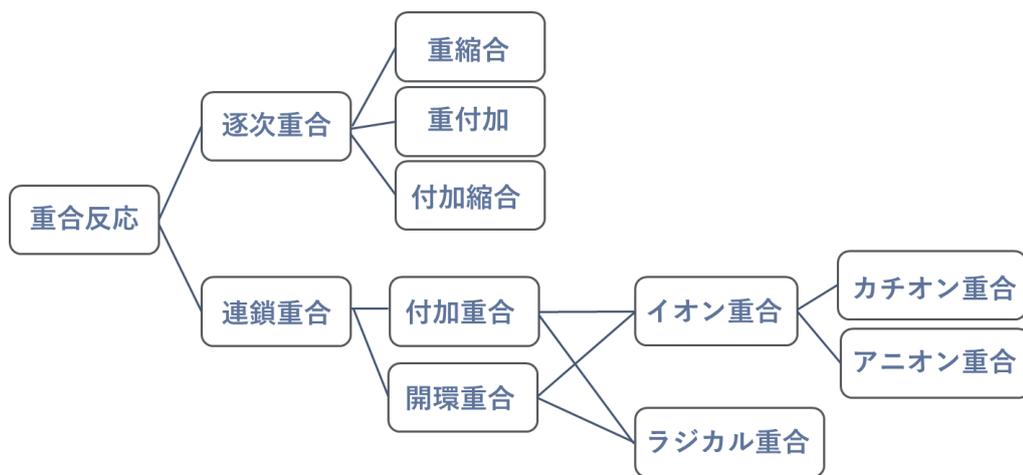


Figure 1-1. Classification of the polymerization reaction.

本研究で用いる付加重合は溶媒にモノマーと呼ばれる二重結合を有する低分子と開始剤を入れ、熱や光(エネルギー)を加えて開始剤を活性にすることで反応を開始し、モノマーをひも状に「つなげる」反応を繰り返す。フリーラジカル重合は比較的簡単な実験系で高分子を重合できる点で非常に優れている。リビングラジカル重合といった精密合成を含む、その他の重合については参考文献[15, 16]にまとめられている。

またフリーラジカル重合には、モノマーと開始剤がそれぞれ溶媒に可溶か不溶かによって区分した名称があり、懸濁重合、エマルジョン重合、溶液重合、塊状重合が有名である。Figure 1-2 はこれらの重合系の概略を示した。なお Figure 1-2 の作成にあたり文献[11-14]を参考にした。四つの重合方法が、実験系が均相系であるか、もしくは異相系であるかによって分類されている。モノマー単体が液体で開始剤を直接導入する「塊状重合」、モノマーが溶媒に可溶な「溶液重合」は液相が一種類なので均相系と呼ばれる。モノマーが溶媒に溶けず開始剤がモノマーに可溶な系で攪拌しながら重合を行う「懸濁重合」、モノマーが溶媒に溶けず開始剤は溶媒に可溶であり界面活性剤を入れることでミセルを形成させて重合を行う「乳化重合」は異相系と呼ばれる。このような分類方法は重合修了後の試料の取り出しやすさについて考慮する際に便利である。さらに得られる高分子の分子量や分子量分布と深く

関わる反応速度論的な観点とも対応している。様々な観点から望ましい実験をデザインすることが重要である。

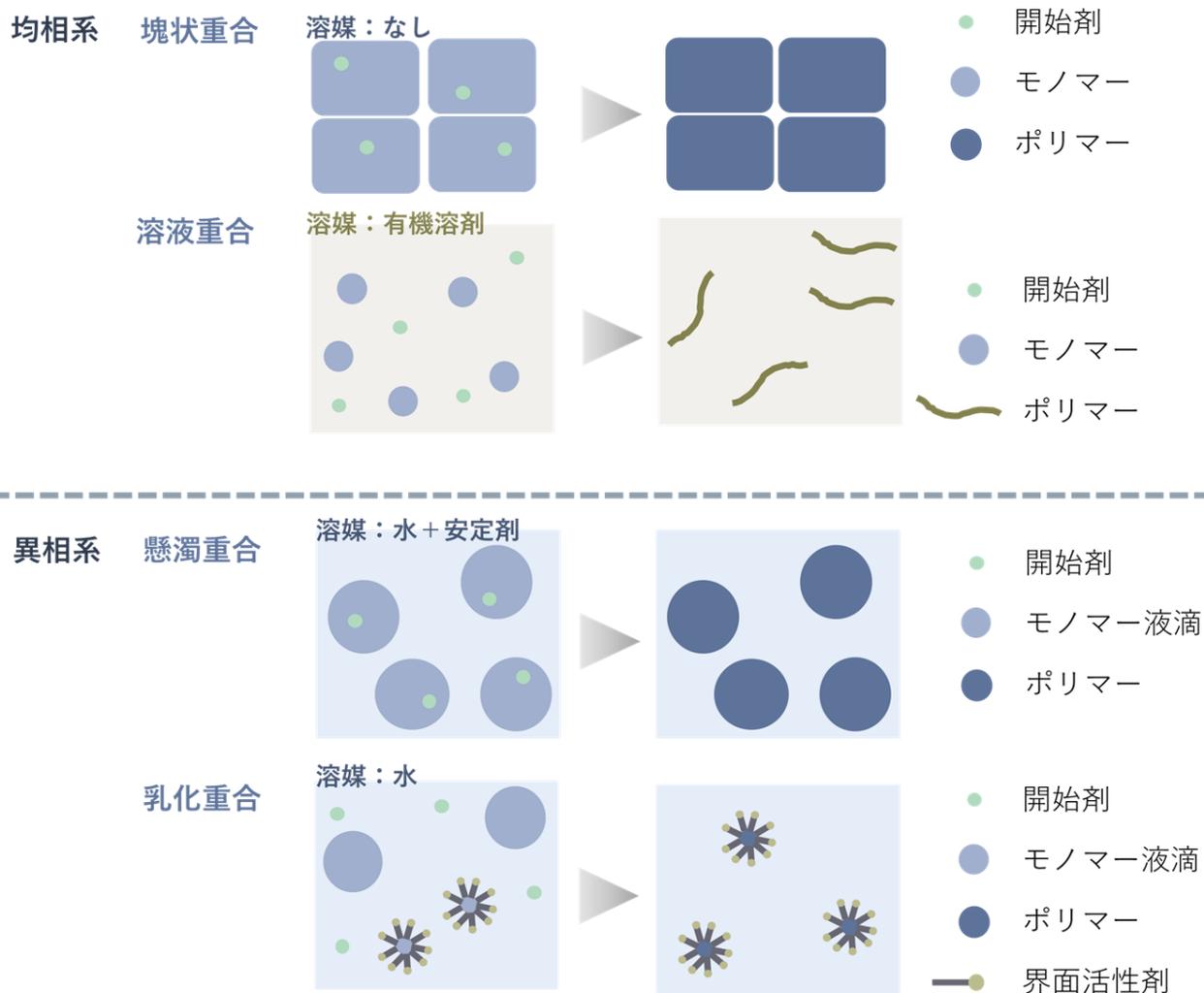
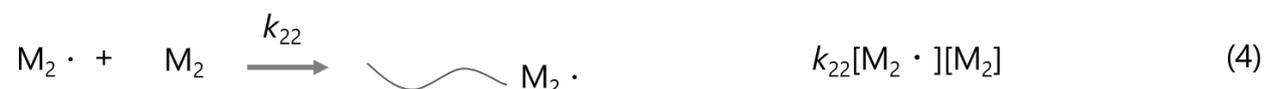
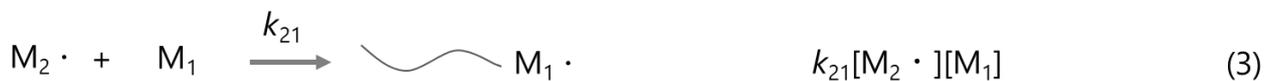


Figure 1-2. Schematic images of free radical polymerization.

◆フリーラジカル重合の統計的共重合[16]

フリーラジカル重合は成長種がラジカルであるため、溶媒として水を用いることが出来る点が非常に優れている。一方、その反応性の高さから開始反応、成長反応、連鎖反応、停止反応が数秒の時間スケールで同時に生じるため立体規則性や分子量を制御するのは難しいと言われている。とはいえ共重合を行う際、反応速度の理論について理解することで選択制についてある程度設計・考察することが可能である。ここでは最も簡単な末端モデルについて説明する。

二種の異なるビニルモノマー、 M_1 と M_2 から成る共重合体中の各モノマー単位の本数(共重合体組成)と、実際に仕込んだモノマー濃度の比の関係式は式 1~4 のように書くことが出来る。



ここで、 k_{11} はモノマー M_1 のラジカル種がモノマー M_1 を攻撃するときの速度定数である。 k_{12} 、 k_{21} 、 k_{22} も同様に定義する。 $M_1 \cdot$ と $M_2 \cdot$ は各モノマーのラジカル種を表している。ここで、一つ目の仮定を置く。すなわち、成長ラジカルの反応性は、ラジカル種のモノマーの種類のみによって決まるとする(マルコフ過程)。これにより各モノマーの消費速度を

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[\sim M_1 \cdot][M_1] + k_{21}[\sim M_2 \cdot][M_1] \quad (5)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[\sim M_1 \cdot][M_2] + k_{22}[\sim M_2 \cdot][M_2] \quad (6)$$

のようにかくことができる。

二つ目の仮定は、重合の開始反応や移動反応によるモノマーの消費量は成長反応による消費量に比べて無視できるくらい少ないとする。さらに三つ目の仮定として、消費されたモノマーはすべてコポリマーの構成単位になったとする。これにより式7を導くことができる。

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[\sim M_1 \cdot][M_1] + k_{21}[\sim M_2 \cdot][M_1]}{k_{12}[\sim M_1 \cdot][M_2] + k_{22}[\sim M_2 \cdot][M_2]} \quad (7)$$

次に、ラジカル濃度が重合中は一定であるという定常状態を仮定すると、式8を導くことができる。

$$k_{12}[\sim M_1 \cdot][M_2] = k_{21}[\sim M_2 \cdot][M_1] \quad (8)$$

式8を式7に代入すると式9になる。

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{r_1[M_1] + M_2}{[M_1] + r_2[M_2]} \right) \quad (9)$$

ここで

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \quad (10)$$

$$r_2 = k_{22}/k_{21} \quad (11)$$

とする。 r_1, r_2 は反応性比と呼ばれるパラメーターである。式9はモノマー濃度の経時変化が無視できるくらいの重合初期にのみ有効である。共重合の仕込み量を考慮することでフリーラジカル重合による望みの高分子の化学構造を予測・制御できる点が重要である。

1.1.3.2 ブラシ高分子について

シリカ基板に高分子を生やした“ポリマーブラシ”に関する研究が盛んにおこなわれている。1.1.3.1項で述べた重合方法を用いることでポリマーブラシを作製することができ、表面を修飾することによって複合材料ならではの多くの機能を発現できる。一例としては、双生イオンを有するポリマーブラシを合成し、タンパク質の吸着を防ぐ材料を開発した研究がある[17]。特に表面に化学的に仕込まれたモノマーを起点にしたリビングラジカル重合では濃厚ブラシと呼ばれるポリマーブラシを作製できる (Figure 1-3, 右)。Figure 1-3は文献[18]を参

考に作成した。ポリマーブラシの生成機構には重合速度が深く関係している。表面でゆっくり反応が進むと、表面全体で均一に高分子鎖が成長するため、表面に対して垂直に隙間がないくらい高分子鎖が伸びることができる。これによって高密度なブラシ構造が達成できる。なお、表面開始する原子移動ラジカル重合に関する手順は論文[19]で詳しく述べられている。密度は 0.1 鎖/ nm^2 程度あると濃厚ブラシとなるようだ。ポリマーブラシについては、最近汚染防止剤や自浄作用のある塗料として期待されるアンチフォールディングの研究が盛んにおこなわれている[20, 21]。リビングラジカル重合により数マイクロメートルの厚さを有するポリマーブラシに成功した例では、摩擦の軽減などへの応用が期待される[22]。本研究の第二章では、バルク物性と界面効果の熱物性を比較するため、高分子鎖が丸まった構造を取ることが期待されるフリーラジカル重合を用いた。フリーラジカル重合で合成されたポリマーブラシは準希薄ポリマーブラシと呼ばれ、密度は 0.01 鎖/ nm^2 程度であると言われる (Figure 1-3, 左)。

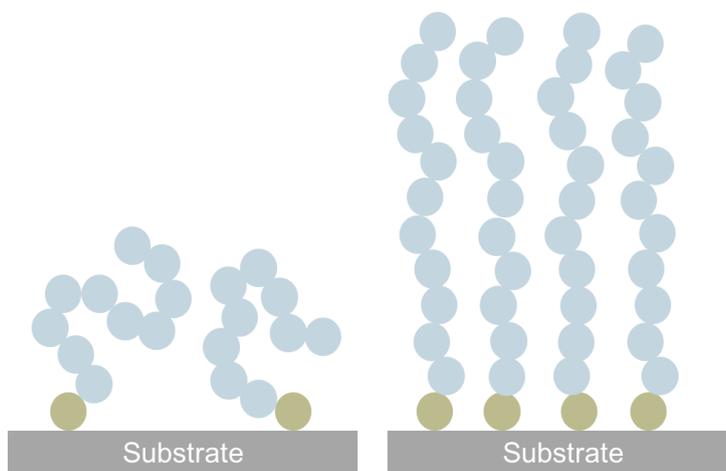


Figure 1-3. Image of semi-dilute polymer brush (right) and concentrated polymer brush (left).

1.1.3.3 コアシェル微粒子について

コアシェル構造は核となる部分とそれを被覆するシェルから成る材料のことを言う(Figure 1-4)。最初に単体の微粒子の研究が注目されたのはその物性がバルクのものよりはるかに良い性能を示したことであった。1980年代には単体の微粒子と比較して、異種粒子、複合粒子、サンドイッチ形状を有するコロイド半導体粒子がより良い性能を示した。これを皮切りに新しい性質を持った材料の開発が始まったと言われている[23-26]。これまでの研究で(i)無機/無機、(ii)無機/有機、(iii)有機/無機、(iv)有機/有機の組み合わせのコアシェル微粒子が作製されてきた[27-29]。コアシェル微粒子が作製される目的としては、コア材料の環境からの保護、材料を組み合わせることによる物理的や化学的物性の向上、半導体の性能の向上、生体適合性の最適化などのような優れた特性を付与することが挙げられる[25, 26]。量子サイズ効果を発現できる大きさ(1~100 nm 程度)のコアシェル微粒子については量子ドットとして機能し[30]、細かなバンドギャップを持つことから多様な色を出すことができるため、美しいディスプレイへの応用が期待される。そのほかにも応用分野は多く存在し、電子工学[31-35]、医薬品原料[36-41]、光学[42-44]、触媒[45-48]、接着[49, 50]、潤滑剤[51, 52]としての研究が行われてきた。コアシェル微粒子の作製方法は非常に多種多様でありレビュー[26]に良くまとめられている。高分子/無機コアシェル微粒子の作製方法には、1.1.3.2節で述べた濃厚ポリマーブラシを生やすというものもある。その他の方法としては懸濁重合、エマルジョン重合、ピッカリング重合などがある。Figure 1-5 は一例として、シリカ微粒子を表面修飾したのち、ソープフリーエマルジョン重合を用いてコアシェル微粒子を合成する方法を示した。Figure 1-6 に示したのはラジカル重合的にシェルが形成される機構を予想したものである。

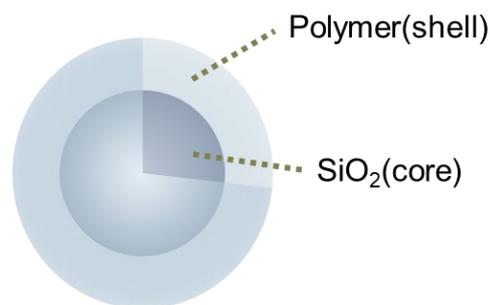
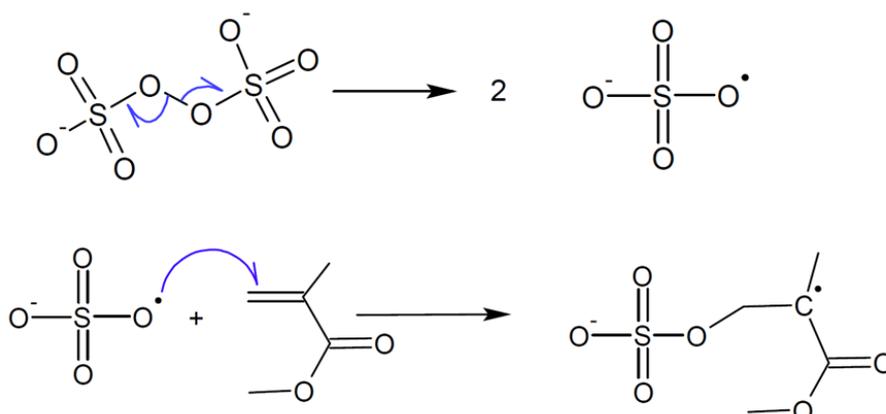


Figure 1-4. Image of spherical core/shell particle composed of polymer (organic) and SiO₂ (inorganic).

Initiation reaction



Propagation reaction

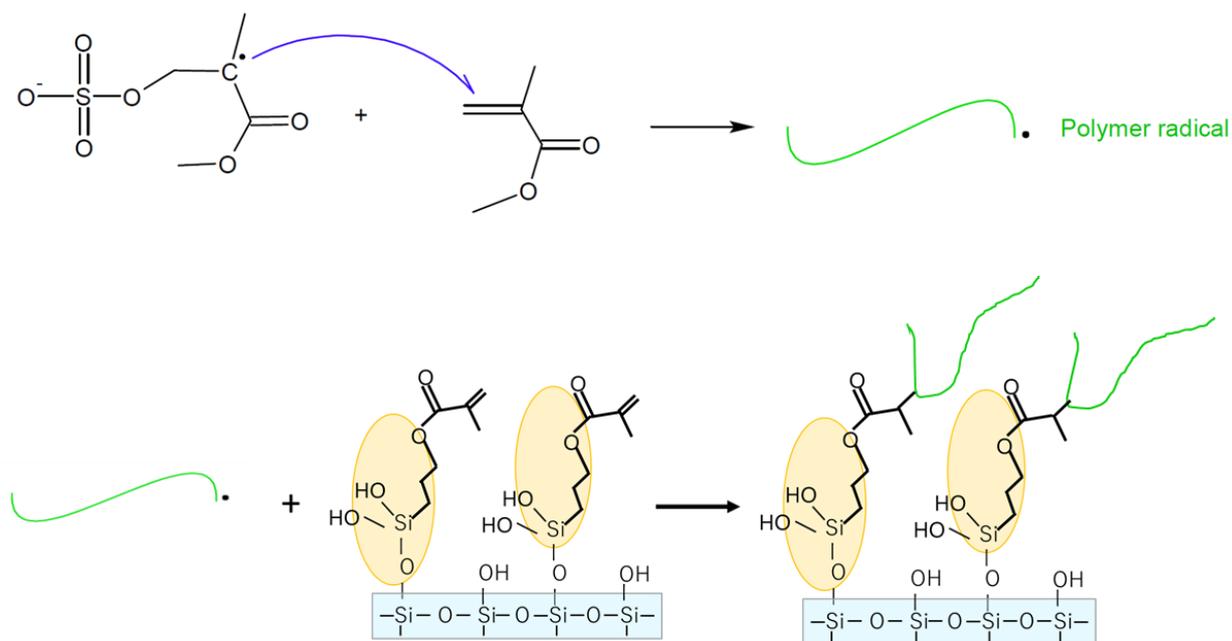


Figure 1-6. Mechanism for preparing a polymer shell onto silica core.

1.1.4 高分子物理と界面

1.1.4.1 高分子薄膜のガラス転移ダイナミクス

ガラスとは何だろうか？それは人間の目には動いているように見えないくらい遅い液体である。ガラス転移が生じると、バルク状態での高分子鎖の緩和時間と比較して急激に、かつ時間のオーダーで 10^8 倍も遅くなると言われている[53]。イメージとしてはゆでうどんが突然、冷凍うどんのように動かなくなってしまうような絵を想像できる。

高分子薄膜のガラス転移についての研究は1990年代ごろ盛んになってきたと言われている[54, 55]。エリプソメトリーや X 線反射率測定を用いて基板に乗せられた polystyrene の温度を変えながらその熱膨張係数の変化を調べることで、ガラス転移温度を決定する方法が用いられた。具体的には polystyrene の超薄膜において、予想外の速さで脱濡れが生じたことを発見した研究で、高められた高分子の動きの速さとおなじことが示された[56]。Figure 1-7 はそれぞれバルクの高分子膜(左)と超薄膜(右)を示した。ここで薄膜は 100 nm 以下の膜を想定している。高分子膜には界面層と表面層が存在すると言われており[57-59]、全体の厚さが薄くなると界面や表面の効果が無視できなくなる。これらの効果の駆け引きと高分子基板相互作用の強さによって、膜厚が薄くなったとき、高分子の種類によりガラス転移温度が上がったり下がったりするのではないかと考えられている。その他にも緩和時間、粘度、密度など高分子超薄膜の物性はバルク状態から逸脱する(Figure 1-7)。

Sasaki らは、高分子薄膜の熱物性や界面効果について研究を行っており、これまでガラス転移温度の膜厚依存性や動的相関長を明らかにしてきた[63]。また高分子表面での金原子の二次元拡散を調べることで表面のガラス転移温度はバルク状態よりも低下することが明らかになった。これにより、自由表面における高分子鎖の易動度が高いことがわかった[64]。しかしながら、高分子のガラス転移メカニズムは物性物理学における未解決問題の一つであり、未だ完全な理解には至っていない。

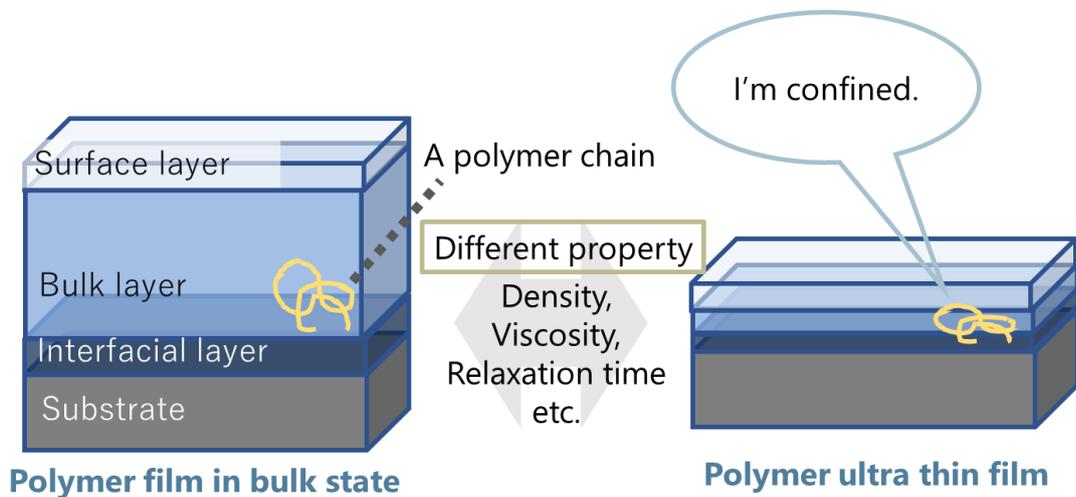


Figure 1-7. Polymer films with different thicknesses.

1.1.4.2 メルト吸着について

メルト吸着とは Figure 1-8 (a)に示したように、高分子膜をガラス転移温度以上で熱処理すると物理吸着による吸着層が生じる現象のことを言う。吸着層の形成により、高分子膜の耐久性やガラス転移温度を制御できることも報告されており、熱加工が多く用いられる高分子の寿命と深く関わるためその性質を明らかにすることは重要である。この分野では慣習的に研究対象はアタクチックポリスチレンをはじめとした非晶性高分子が用いられてきたが、メルト吸着により生じた吸着層は、化学的な結合がないにも関わらず良溶媒にも溶解しない不思議な特徴を持つ。他にも理解が難しい点が存在する。メルト吸着は熱処理時間に伴って 2~12 nm 程度のオーダーで変化することが知られており、吸着が開始してから終了するまでに要する時間が数日から数か月に及ぶことが報告されている[66]。これは高分子の主鎖運動のタイムスケールである数ミリ秒から数秒のオーダーよりもはるかに長い。このような長時間を要するメルト吸着の駆動力について長年考察が行われてきた。しかしながら 1953 年に高分子の固体界面へのメルト吸着が発見されて以来[65]、そのメカニズムについては完全な理解には至っていない。

メルト吸着に関する議論は非常に複雑であるため、これ以降はまず二種類の実験系について概観したのち、それぞれの実験手法ごとに重要な先行研究を述べる。この中には思考実験も含むこととし、その際は仮定した実験系について触れる。そのあと吸着鎖のダイナミクスについて言及し、最後にオープンクエスチョンについて述べる。

◆①二種類の実験系の概観

吸着層の観測は技術的に二つの手法が取られてきた。一つはギセリンアプローチと呼ばれる方法で、Figure 1-8 (b)のように吸着していない高分子鎖を溶媒で取り除くことで吸着層を得て直接厚さや密度を測定するものである。もう一方は、Figure 1-8 (c)に示したように、非破壊で吸着層の形成過程をモニタリングする方法である。どちらの手法によっても熱処理時間に伴って吸着層の厚さが増加すること、その厚さは数ナノメートルから数十ナノメートルのオーダーであることが明らかにされてきた[67]。

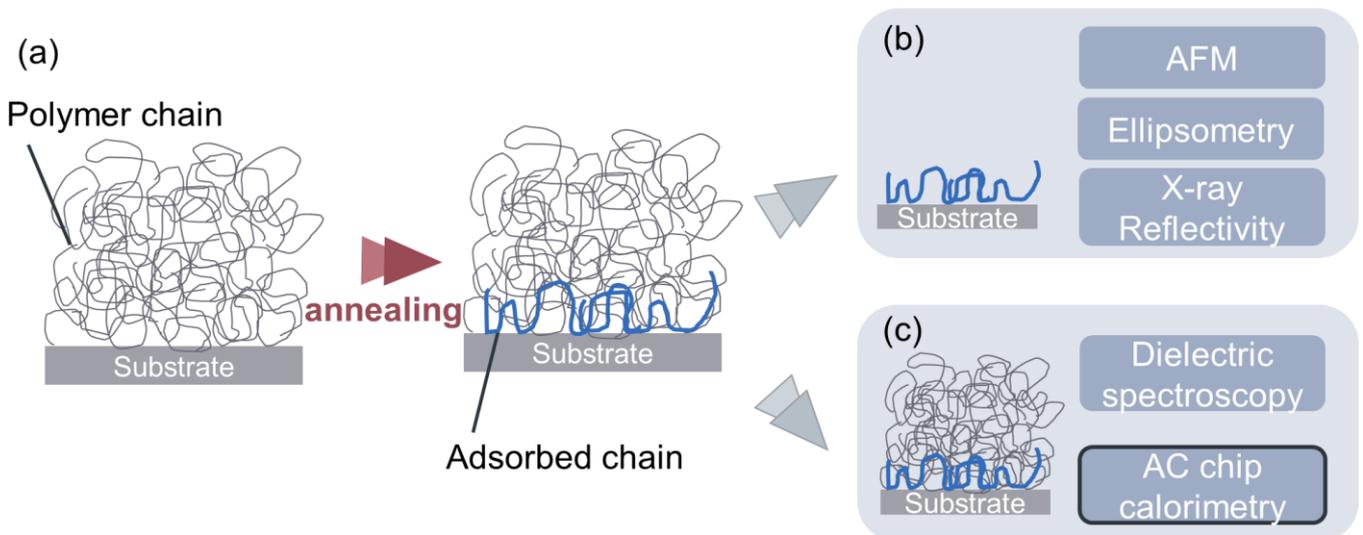


Figure 1-8. Schematic images of melt adsorption of polymer (a) and typical observation methods (b, c). (b) Many researchers revealed the fundamental properties of adsorbed layer prepared through Guiselin approach which provide the exposed adsorbed layer. In the method of (c), the amount of reduction in the dielectric constant or heat capacity of the entire membrane is measured. These reductions correspond to the restriction of the polymer chain due to sticking onto substrate. These techniques provide the real time measurement to reveal the formation process at the buried interface during annealing.

◆②浸せきを必要とする「ギセリンアプローチ」を用いたメルト吸着に関する研究

メルト吸着の最初の研究と言われる Guiselin の思考実験[68]について説明する。この研究ではメルト吸着を調べるための実験を提案する目的で行われた。重要な一つ目の仮定は「高分子鎖が一度吸着したら外れない非常に強い物理吸着」であるということである。(強い水素結合程度の強さを想定している。)そして、「これから吸着する予定の鎖の立体配座が表面に接触する前に平衡状態に達する」と仮定し、吸着した瞬間に平衡配座のまま不可逆的に凍結すると考える。このようにして想定された吸着層(メルト吸着層)は数式で表現することができる[68]。ここで Guiselin はメルト吸着層を露出するために良溶媒に浸せきすることを提案した。思考実験では吸着サイトを持っていない高分子鎖を選択的に完全に除去することができることになる。このプロトコルが後にギセリンアプローチと呼ばれるものである。さて、吸着層を数式で表現することによってメルト吸着層の浸せき後の表面の被覆率や、ループサイズの分布について表現できる。押さえておきたい点として、Guiselin の提唱したモデルではメルト吸着によって得られた吸着層は、希薄溶液を仮定した吸脱着平衡に達した吸着層[69, 70]よりも表面の被覆率が高い。メルト吸着を経て形成された吸着層は高密度化されていると考えられる。

次に Guiselin の思考実験に対する指摘として次の二点があった[70]。①即座に吸着鎖が平衡化することが前提となっているが、実際に吸着鎖が平衡化するにはとてつもなく熱処理に時間がかかる。さらに、この熱処理時間は明らかにできない表面付近での高分子鎖のダイナミクスに依存する。②良溶媒による膨潤の後、脱着と再吸着が非常に遅いタイムスケールで起こりうる。これらの指摘は、のちに検証された数多の実験の報告と良く一致するため妥当であると考えられる。吸着量が増加を始めてから増加が止まるまでに数日から数週間、長い場合は数か月かかることが知られている。これは高分子鎖の α 緩和のタイムスケールよりもはるかに長い。

◆③浸せきをしない実験系「埋められた界面」でのメルト吸着に関する研究

ギセリンアプローチと異なり、非吸着層をはがさずに界面付近の吸着鎖を検出する場合、観察の対象を“埋められた界面”と呼ぶ。重要な先行研究として誘電緩和測定を用いた研究がある[66]。この研究により polystyrene の酸化アルミニウム上への貯蔵誘電率と熱処理時間の関係が明らかになった。貯蔵誘電率は高分子鎖の易動度を反映した物理量であると仮定することができ、誘電緩和測定によって埋められた界面におけるメルト吸着の吸着速度を調べることができると示された。吸着層は約 24 時間かけて成長した。さらに、損失誘電率の解析によって吸着鎖の緩和モードの分布が明らかになった。損失熱容量の評価によると $10^{-9} \sim 10^{-7}$ s の高分子鎖の緩和モードが徐々に減少した。このような誘電率の経時変化とデータ解析により、メルト吸着は吸着初期と吸着後期に分類ができることが示唆され、これらが切り替わる時刻はクロスオーバータイムと命名された。2020 年には埋められた界面でメルト吸着により形成された吸着鎖の脱着エネルギーを測定した研究がある[71]。この論文の中では固体と液体のように、相転移的にメルト吸着が生じると説明された。これによってメルト吸着の成長速度に温度依存性があることや、なぜこれまでメルト吸着が不可逆だと考えられてきたのかについて包括的に説明できるようになった。

◆④ガラス転移温度と吸着層の関係

ところで◆②で述べた指摘[70]からわかるように、吸着鎖のダイナミクスは吸着のタイムスケールと密接な関係がある。ここで吸着鎖のダイナミクスに関する研究は、吸着層とその上に乗る高分子膜全体の拡散係数[72, 73, 74]、ガラス転移温度[66, 75]、フィジカルエイジング[76-78]のデータに基づいて議論されるものが多い。吸着層とガラス転移温度に関する研究では、吸着層が厚くなるほどガラス転移温度は高くなるという報告がある。一方、吸着層が厚くなるほどガラス転移温度が低くなるという報告もある。吸着鎖のダイナミクスは高分子のガラス転移温度メカニズムと深く関わっている。

◆⑤2023年現在におけるオープンクエスチョン

メルト吸着メカニズムに関して特に本質的な問いであると考えられるオープンクエスチョンを三つ挙げる。これらの謎が明らかになることで静的、動的な吸着鎖の分子論的特性と膜全体の物性の関係を繋ぐことができそうだ。

- ギセリンアプローチで作製した吸着層が熱処理した時間に伴って増加するのはなぜか。
- 吸着層と非吸着層の絡み合いはどのようになっているのか。脱濡れに関する研究によると吸着鎖と非吸着鎖は絡まっていない可能性が示唆される[79]。一方、吸着層と拡散に関する研究では、高分子表面の接触角を測定することで、吸着層によるダイナミクスの制限が厚さ 134 nm の高分子膜の表面にまで及ぶことが示された[80]。
- 物理吸着によって得られた吸着鎖のループが分子論的にどのように高分子膜のガラス転移温度を支配するのか。(なお末端基を固体表面に化学結合でグラフトした場合(すなわち化学吸着)、グラフト密度 $s = 0.011$ 個/nm² でさえバルク T_g+50K 程度上昇したという報告がある[80]。おそらく化学吸着によって著しく吸着鎖のモビリティが低下している。)

1.2 本研究の目的

1.1 項で述べたように、界面における高分子のふるまいを理解することは学術的にも工業的にも重要である。本研究では、高分子合成と高分子物理両方の手法を駆使し、界面における高分子の熱物性に関する様々な課題に挑戦する。得られた成果を総括し、高分子の分子論的構造(ミクロな視点)とマクロな系の性質の関係を紐づける知見を得ることを目的とする。

第二章では、ソープフリーエマルジョン重合により高分子/シリカコアシェル微粒子を合成した。示差走査熱量測定を利用してガラス転移温度を調べ、高分子膜の物性への界面の影響を検討した。第三章では、チップナノカロリメトリを利用したメルト吸着の観測技術の確立について述べた。さらに、polystyrene と poly(9-anthracenyl methyl methacrylate)の吸着速度を調べ、その分子量依存性や吸着機構について考察した。第四章では、poly(*tert*-butyl methacrylate)と poly(ethyl methacrylate)のメルト吸着について述べた。側鎖構造の違いと吸着機構の関係について考察した。第五章では、各章で得られた結論を述べ、総括した。

1.3 参考文献

1. Ishihara, M. 博士課程進学者と理科教育から日本の科学技術力を考える. 第 20 回 理工系学生科学技術論文コンクール, 2020.
2. Milin, A.N.; Deniz, A.A. Reentrant Phase Transitions and Non-Equilibrium Dynamics in Membraneless Organelles. *Biochemistry*, 2018, 57, 2470-2477.
3. Yoshizawa, T.; Nozawa, R.; Jia, T.Z.; Saio, T.; Mori, E. Biological Phase Separation: Cell Biology Meets Biophysics. *Biophysical Reviews*, 2020, 12, 519–539
4. 白木賢太郎 著, 東京化学同人 発行, 「相分離生物学」, 2019, 第一版発行.
5. Kedersha, N.; Ivanov, P.; Anderson, Paul. Stress granules and cell signaling: more than just a passing phase? *Trends Biochem. Sci.*, 38, 494-506.
6. Li, P.; Banjade, 2013S.; Cheng, H.C.; Kim, S.; Chen, B.; Guo, L.; Llaguno, M.; Hollingsworth, J.V.; King, D.S.; Banani, S.F.; Russo, P.S. Jiang, Q.X.; Nixon, B.T.; Rosen, M.K. Phase transitions in the assembly of multivalent signalling proteins. *Nature*. 2012. 483, 336–340.
7. H. Staudinger, Über Polymerisation. *Chem. Ber.*, 1920, 53I, 1073–1085.
8. Natta, G.; Corradini, P.; Structure and properties of isotactic polypropylene. *Il Nuovo Cimento*. 1960, 15, 40–51.
9. Shirakawa, H.; Louis, E.J.; MacDiarmid, A.G.; Chiang, C.K.; Heeger, A.J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *J Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1977, 578-580.
10. (a) Shirakawa, H.: *Current Applied Physics*, 2001, 1, 281-286. (Nobel Prize 2000 Lecture), (b) Hideki Shirakawa. *Synthetic Metals*, 2002, 125, 3–10, (c) Shirakawa, H.; *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40, 14, 2574–2580.
11. 編者 西久保 忠臣. 「ベーシックマスター高分子化学」, 2011, 第一版発行.
12. 著者 片山 将道. 「高分子概論(改訂版)」, 1971, 第一版発行
13. 著者 東 信之.; 松本 章一.; 東野 孝. 「高分子科学」, 2016, 第一刷発行.
14. 根上工業株式会社, 重合技術, <https://www.negamikogyo.co.jp/rd/technology/>, 2023. 11. 07 観覧
15. 編著者 中 健介、編集 高分子学会, 発行所 高分子学会, 高分子基礎科学 One Point 2, 2013, 初版一刷発行
16. 編著者 中 健介、編集 高分子学会, 発行所 高分子学会, 高分子基礎科学 One Point 1, 2013, 初版一刷発行
17. Sakamaki, T.; Inutsuka, Y.; Igata, K.; Higaki, K.; Yamada, N.L.; Higaki, Y.; Takahara, A. Ion-Specific Hydration States of Zwitterionic Poly(sulfobetaine methacrylate) Brushes in Aqueous Solutions. *Langmuir*, 2019, 35, 5, 1583–1589.
18. 辻井敬亘. 濃厚ポリマーブラシとトライボロジー. *SEN'I GAKKAISHI(繊維と工業)*. 2008, 64, No.5.
19. Liu, P.; Chen, Q.; Li, L.; Linb, S.; Shen, J. Anti-biofouling ability and cytocompatibility of the zwitterionic brushes-modified cellulose membrane. *J. Mater. Chem. B*, 2014, 2, 7222-7231.
20. Jiang, C.; Wang, G.; Hein, R.; Liu, N.; Luo, X.; Davis, J.J. Antifouling Strategies for Selective In Vitro and In Vivo Sensing. *Chem. Rev.* 2020, 120, 8, 3852–3889.
21. Bui, H.L.; Chen, Y.L.; Chuang, Y.C.; Ou, K.; Tsai, Y.C.; Huang, C.J. Betainization of Polydopamine/Polyethylenimine Coating for Universal Zwitterionization. *Langmuir* 2023, 39, 13169–13177.
22. Tadokoro, C.; Sato, K.; Nagamine, T.; Nakano, K.; Sasaki, S.; Sato, T.; Sakakibara, K.; Tsuji, Y. Concentrated Polymer Brush as Reciprocating Seal Material for Low Leakage and Low Friction. *Tribology Transactions*, 2020, 63, 20-27.
23. Henglein, A. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and

- semiconductor particles. *Chem. Rev.* 1989, 89, 1861–1873.
24. Spanhel, L.; Weller, H.; Henglein, A. Photochemistry of semiconductor colloids. 22. Electron ejection from illuminated cadmium sulfide into attached titanium and zinc oxide particles. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 6632.
 25. Youn, H.C.; Baral, S.; Fendler, J. H. J. al Article: Dihexadecyl phosphate, vesicle-stabilized and in situ generated mixed CdS and ZnS semiconductor particles. Preparation and utilization for photosensitized charge separation and hydrogen generation. *Chem.* 1988, 92, 6320–6327.
 26. Chaudhuri, R.G.; Paria S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 2373–2433.
 27. Sanchez, C.; Julián, B.; Belleville, P.; Popall, M. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. *J. Mater. Chem.* 2005, 15, 3559–3592.
 28. Wada, T.; Uragami, T. Preparation and characteristics of a waterborne preventive stain coating material with organic-inorganic composites. *J. Coat. Technol. Res.* 2006, 3, 267–274.
 29. Chen, J.I.; Chareonsak, R.; Puengpipat, V.; Marturunkakul, S. Organic/inorganic composite materials for coating applications. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015, 74, 1341–1346.
 30. Ahn, N.; Livache, C.; Pinchetti, V.; Klimov, V.I. Colloidal Semiconductor Nanocrystal Lasers and Laser Diodes. *Chem. Rev.* 2023, 123, 13, 8251–8296.
 31. Song, Q.; Zhang, Z. J. Shape Control and Associated Magnetic Properties of Spinel Cobalt Ferrite Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 6164–6168.
 32. Lee, J.S.; Shevchenko, E.V.; Talapin, D.V. Au-PbS Core-Shell Nanocrystals: Plasmonic Absorption Enhancement and Electrical Doping via Intraparticle Charge Transfer. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 9673–9675.
 33. El-Safty, S. A. Synthesis, characterization and catalytic activity of highly ordered hexagonal and cubic composite monoliths. *J. Colloid Interface Sci.* 2008, 319, 477–488.
 34. Ahmed, J.; Sharma, S.; Ramanujachary, K. V.; Lofland, S. E.; Ganguli, A. K. J. Microemulsion-mediated synthesis of cobalt (pure fcc and hexagonal phases) and cobalt-nickel alloy nanoparticles. *Colloid Interface Sci.* 2009, 336, 814–819.
 35. Ma, J.; Wang, K.; Zhan, M. Growth Mechanism and Electrical and Magnetic Properties of Ag-Fe₃O₄ Core-Shell Nanowires. *ACS Appl. Mater. Inter.* 2015, 7, 16027–16039.
 36. Wang, Z. L.; Ahmad, T. S.; El-Sayed, M. A. Steps, ledges and kinks on the surfaces of platinum nanoparticles of different shapes. *Surf. Sci.* 1997, 380, 302–310.
 37. Ogomi, D.; Serizawa, T.; Akashi, M. Bioinspired organic-inorganic composite materials prepared by an alternate soaking process as a tissue reconstitution matrix. *J. Biomed. Mater. Res. A* 2003, 67, 1360–1366.
 38. Schmidt, E.; Vargas, A.; Mallat, T.; Baiker, A. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 12358.
 39. Ma, R.; Zhitomirsky, I. Electrophoretic Deposition of Organic-Inorganic Composites for Biomedical Applications. *Mater. Sci. Forum* 2012, 706–709, 617–622.
 40. Miyazaki, T.; Ishikawa, K.; Shirotsaki, Y.; Ohtsuki, C. Organic-inorganic composites designed for biomedical applications. *Biol. Pharm. Bull.* 2013, 36, 1670–1675.
 41. Clifford, A.; Luo, D.; Zhitomirsky, I. Colloidal strategies for electrophoretic deposition of organic-inorganic composites for biomedical applications. *Colloids Surf. A* 2017, 516, 219–225.
 42. Schmidt, H.K.; Popall, M. Inorganic/organic composites for optical application. In *Proceedings of the Sol-Gel Optics II, 34th Annual International Technical Symposium on Optical and Optoelectronic Applied Science and Engineering*, San Diego, CA, USA, 8–13 July 1990.
 43. Krug, H.; Tiefensee, F.; Oliveira, P.W.D.; Schmidt, H.K. Organic-Inorganic Composite Materials: Optical Properties of Laser-Patterned and Protective-Coated Waveguides. In *Proceedings of the Sol-Gel Optics II,*

SPIE—The International Society for Optical Engineering, San Diego, CA, USA, 22 July 1992.

44. Wei, X. W.; Zhu, G. X.; Liu, Y. J.; Ni, Y. H.; Song, Y.; Xu, Z. Large-Scale Controlled Synthesis of FeCo Nanocubes and Microcages by Wet Chemistry. *Chem. Mater.* 2008, 20, 6248–6253.
45. Yamada, M.; Kon, S.; Miyake, M. Synthesis and Size Control of Pt Nanocubes with High Selectivity Using the Additive Effect of NaI. *Chem. Lett.* 2005, 34, 1050.
46. Hu, J.S.; Guo, Y.G.; Liang, H.P.; Wan, L.J.; Jiang, L. Three-Dimensional Self-Organization of Supramolecular Self-Assembled Porphyrin Hollow Hexagonal Nanoprisms. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 17090–17095.
47. Jitianu, M.; Goia, D. V. Zinc oxide colloids with controlled size, shape, and structure. *J. Colloid Interface Sci.* 2007, 309, 78-85.
48. Ren, T. Z.; Yuan, Z. Y.; Hu, W.; Zou, X. Single crystal manganese oxide hexagonal plates with regulated mesoporous structures. *Microporous Mesoporous Mater.* 2008, 112, 467–473.
49. Li, X.; Lu, J.; Feng, Z. Effect of hydrofluoric acid etching of glass on the performance of organic-inorganic glass laminates. *Compos. Part B Eng.* 2013, 52, 207–210.
50. Balaguru, P.N. Inorganic Polymer Composites in Concrete Construction: Properties, Opportunities and Challenges. In *Composite Materials in Concrete Construction, Proceedings of the International Seminar Held at the University of Dundee, Scotland, UK, 5–6 September 2002*; Thomas Telford Publishing: London, UK, 2002.
51. Kim, D.; Archer, L. Nanoscale Organic-Inorganic Hybrid Lubricants. *Langmuir* 2011, 27, 3083–3094.
52. Li, B.; Wang, X.; Liu, W.; Xue, Q. Tribochemistry and antiwear mechanism of organic-inorganic nanoparticles as lubricant additives. *Tribol. Lett.* 2006, 22, 79–84.
53. Ediger, M. D.; Forrest, J. A.; Dynamics near Free Surfaces and the Glass Transition in Thin Polymer Films: A View to the Future. *Macromolecules* 2014, 47, 2, 471–478.
54. Keddie, J.L.; Jones, R. A. L.; Cory, R. A.; Size-Dependent Depression of the Glass Transition Temperature in Polymer Films. 1994 *EPL*, 27, 59.
55. Wallace, W.E.; van Zanten, J.H.; Wu, W.L. Influence of an impenetrable interface on a polymer glass-transition temperature. *Phys. Rev. E* 1995, 52, R3329-3332(R).
56. Forrest, J. A.; Dalnoki-Veress, K.; Dutcher, J. R. Interface and chain confinement effects on the glass transition temperature of thin polymer films. *Phys. Rev. E* 1997, 56, 5705.
57. Pye, J.E.; Roth, C.B. Two Simultaneous Mechanisms Causing Glass Transition Temperature Reductions in High Molecular Weight Freestanding Polymer Films as Measured by Transmission Ellipsometry. *Phys. Rev. Lett.* 2011, 107, 235701.
58. Fakhraai, D.Qi.Z.; Forrest, J.A. Substrate and Chain Size Dependence of Near Surface Dynamics of Glassy Polymers. *Phys. Rev. Lett.* 2008, 101, 096101.
59. Napolitano, S.; Glynos, E.; Tito N.B. Glass transition of polymers in bulk, confined geometries, and near interfaces. *Rep. Prog Phys.* 2017, 80, 036602.
60. Sasaki, T.; Kawagoe, S.; Mitsuya, H.; Irie, S.; Sakurai, K. Glass transition of crosslinked polystyrene shells formed on the surface of calcium carbonate whisker. *J Polym Sci B Polym Phys.* 2006, 44, 2475–2485.
61. Sasaki, T.; Misu, M.; Shimada, T.; Teramoto, M. Glass transition and its characteristic length for thin crosslinked polystyrene shells of rodlike capsules. *J Polym Sci B Polym Phys.* 2008, 46, 2116–2125.
62. Sasaki, T.; Kuroda, R.; Teramoto, M.; Yonezawa S.; Tsuji, H.; Sakurai, K.; Glass transition properties of PMMA thin shells deposited on rodlike calcium carbonate particles. *Polym. J.* 2011, 43, 464–470.
63. Sasaki, T.; Suzuki, K.; Yonezawa, S.; Irie, S.; Sakurai, K. Preparation and glass transition of crosslinked poly(vinyl acetate) thin shells on the surface of a calcium carbonate core. *Polym. J.* 2011, 43, 881–886.
64. Sasaki, T.; Ito, Y.; Sasai, T.; Irie, S. Glass transition of a polystyrene surface as detected via two-dimensional

- diffusion of Au atoms during physical vapor deposition. *Polymer*, 2019, 178, 121577-(7)
65. Graham, D. The Characterization of Physical Adsorption Systems. I. The Equilibrium Function and Standard Free Energy of Adsorption. *Phys. Chem.* 1953, 57, 584–589.
 66. Napolitano, S.; Wübbenhorst, M.; The lifetime of the deviations from bulk behaviour in polymers confined at the nanoscale. *Nat. Commun.* 2011, 2, 260.
 67. Thees, M.F.; McGuire, J.A.; Roth, C.B.; Review and reproducibility of forming adsorbed layers from solvent washing of melt annealed films. *Soft Matter* 2020, 16, 5366–5387.
 68. Guiselin, O. Irreversible adsorption of a concentrated polymer solution.. *Europhys. Lett.* 1992, 17, 225–230.
 69. Durning, C. J.; O’Shaughnessy, B.; Sawhney, U.; Nguyen, D.; Majewski, J.; Smith, G. S. Adsorption of Poly(methyl methacrylate) Melts on Quartz. *Macromolecules.* 1999, 32, 6772–6781.
 70. O’Shaughnessy, B.; Vavylonis, D. Condensed Matter. Non-equilibrium in adsorbed polymer layers. *Journal of Physics. J. Phys.: Condens. Matter* 17 R63.
 71. Monnier, X.; Napolitano, S.; Cangialosi, D. Direct observation of desorption of a melt of long polymer chains. *Nat. Commun.* 2020, 11, 4354.
 72. Choi, J.; Hore, M. J. A.; Meth, J. S.; Clarke, N.; Winey, K. I.; Composto, R. J. Universal Scaling of Polymer Diffusion in Nanocomposites. *ACS Macro Lett.* 2013, 2, 485–490.
 73. Yu, C.; Granick, S. Revisiting Polymer Surface Diffusion in the Extreme Case of Strong Adsorption. *Langmuir.* 2014, 30, 48, 14538–14544.
 74. Choi, J.; Clarke, N.; Winey, K. I.; Composto, R. J. Polymer Diffusion from Attractive and Athermal Substrates. *Macromolecules.* 2017, 50, 3038–3042.
 75. Structure of the Poly(methyl methacrylate) Adsorbed Layer Determined by the Surface Chemistry of the Substrate
 76. Richardson, H.; Garcia, I. L.; Sferrazza, M.; Keddie, J. L. Thickness dependence of structural relaxation in spin-cast, glassy polymer thin films. *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2004, 70, 051805.
 77. Baker, E. A.; Rittigstein, P.; Torkelson, J. M.; Roth, C. B. Streamlined ellipsometry procedure for characterizing physical aging rates of thin polymer films. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2009, 47, 2509–2519.
 78. Thees M. F.; Roth, C. B. J. Unexpected Molecular Weight Dependence to the Physical Aging of Thin Polystyrene Films Present at Ultra-High Molecular Weights. *Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2019, 57, 1224–1238.
 79. Li, X.; Lu, X. Evolution of Irreversibly Adsorbed Layer Promotes Dewetting of Polystyrene Film on Sapphire. *Macromolecules.* 2018, 51, 6653–6660.
 80. Tian, H.; Bi, C.; Li, Z.; Wang, C.; Zuo, B. Metastable polymer adsorption dictates the dynamical gradients at interfaces. *Macromolecules.* 2023, 56, 4346–4353.
 81. Huang, X.; Roth, C. B. Optimizing the Grafting Density of Tethered Chains to Alter the Local Glass Transition Temperature of Polystyrene near Silica Substrates: The Advantage of Mushrooms over Brushes. *ACS Macro Lett.* 2018, 7, 269–274.

第二章

ソープフリーエマルジョン重合による高分子/シリカ コアシェル微粒子の作製とその熱物性

2.1 緒言

無機材料と有機材料から成るナノ複合材料は多義にわたる応用が期待されるため、様々な分野で研究が活発に行われている。複合材料の一つであるコアシェル微粒子を作製するために数多くの研究がおこなわれてきた[1]。また、複合微粒子は配合率を調整することでマトリクスレジン強化することが出来るため、フィラーとして用いられてきた[2-6]。他にも、応用が期待される分野にはエレクトロニクス[7-10]、薬学[11,12]、光学[13]、触媒[14-17]などがある。コアシェル微粒子を作製するための多くの手法が存在する[1,15,18-22]。これらの中でも、エマルジョン重合または懸濁重合は無機/高分子コアシェル微粒子を作製するための最も普遍的な方法として知られている[23-30]。これらの手法は水に分散されたコア微粒子の存在下で高分子のラジカル重合を行うものである。懸濁重合はウイスカル形状の CaCO_3 コア微粒子を用いたコアシェルの作製に用いられてきた[31-34]。懸濁重合とは、分散系の中に不溶なモノマーを用い、モノマーに可溶性開始剤を使用する重合方法である。この際、機械的に激しく拡散させる点がこの手法の特徴である。これによって分散系の中に分散したモノマー液滴一つ一つが塊状重合系のようになるため、重合反応で発生した熱を周囲の分散系が冷やすことができ、比較的安全に重合を行うことができる。生成後のポリマーは沈殿し、粒状のペレットとして得られるため、高分子の取り出しが容易である。コアシェル微粒子を作製する際は、モノマーの攪拌と一緒にコア微粒子も攪拌する。ここで懸濁した液滴と分散させたコア微粒子を安定化させるために通常は両親媒性分子を用いる。しかしながら、一般的には重合後に界面活性剤を完全に除去することは難しいと言われている[1]。また、残った界面活性剤は得られたナノ材料の物性に大きく影響を及ぼす[35]。従って、界面活性剤を用いずにコアシェル微粒子を作製する技術を発展させることは、ナノ複合材料のナノサイズ効果を適切に評価するために重要であると考えられる。

本研究では、球体のシリカ微粒子をコアとしてコアシェル微粒子を作製する。分散系として水を用い、それに不溶性モノマーと可溶性開始剤を用いる手法であるエマルジョン重合を採用する。ここでエマルジョン重合の特徴として両親媒性の界面活性剤を用いる点が挙げられる。しかし本研究では、界面活性剤を使用しないエマルジョン重合(以後、ソープフリー重合と呼ぶ)に挑戦し、スチレン、メチルメタクリレート(MMA)、およびこれらの誘導体高分子でシリカコアを被覆するシェルを作製した。重合条件はそれぞれのモノマーに対してシェルが作製できる配合率を模索して最適化を行った。得られたコアシェル微粒子について、示差走査熱量計(DSC)を使用してガラス転移温度 T_g を調べた。また、これらの結果をバルク T_g と比較した。

2.2 実験

コアとして直径 300、500、1000 nm (KE-S30, KE-S50, and KE-S100, Nippon Shokubai, Osaka Japan)のシリカ微粒子を使用した。MMA、2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)、styrene (S)、4-chlorostyrene (ClS)、4-methoxystyrene (MOS)、4-methylstyrene (MS)と架橋剤である 1,4-divinylbenzene (DVB)は使用前に減圧蒸留したものを用いた。シリカ微粒子の表面は 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (MAPTMS)をシランカップリング剤を用いて修飾した。先行研究によって SiO_2 微粒子に表面修飾をしない場合はコアシェル微粒子が上手く形成されないことが報告されている[36]。表面修飾の方法としては、10g のシリカ微粒子を 90 mL の蒸留水の中に分散させ、90 mL のエタノールと 1.0 mL の MAPTMS を加えた。その後、pH が 4.0 になるまで酢酸を加えた。弱酸性の懸濁液が得られたのち 25°C で 30 分、スターラーで攪拌し、さらに 3.5 時間超音波攪拌した。得られた混合物を再び 25°C で 24 時間攪拌した。懸濁液中の微粒子を遠心分離機にかけ 200 rpm で 8 分間、遠心分離した。回収した微粒子を中和するため、メタノールに漬けた。その後 25°C の大気下で乾燥させた。生成した微粒子(表面修飾された SiO_2 微粒子)は白色の粉末として得られた。今後これを SiO_2 -MAPTMS と称する。 SiO_2 表面上を修飾する MAPTMS の存在は X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) (JPS-9010MCY, Jeol, Akishima, Japan)により、C=C 結合ピークから同定し

た。

高分子/SiO₂-MAPTMS コアシェル微粒子はソープフリーエマルジョン重合によって作製した。開始剤はペルオキシ二硫酸ナトリウムまたはペルオキシ二硫酸カリウムを用い、のちに述べるモノマーを重合した。いくつかのケースでは架橋剤である DVB を用いた。使用するモノマーは全て、減圧蒸留により精製した。重合は窒素下で行い、定温(40, 60, or 80°C)で行った。コアシェル微粒子の形成が上手くいく試薬の配分を成功するまで仕込みなどの条件を模索した。コアシェル微粒子の作製に成功した際の仕込み量を Table 2-1 にまとめた。CIS、MOS、MS の重合体を PCIS、PMS、PMOS、PHEMA と記した。微粒子のモルフォロジーは透過電子顕微鏡 (TEM) (Jeol JEM-2100)で観察した。加速電圧は 200 kV とした。観察試料は微量の粉末状サンプルをメタノールに分散させて一滴すくい、カーボンで被覆された銅のマイクログリッド上に乗せて作製した。

高分子シェルのガラス転移温度は DSC (Pyris Diamond, Perkin Elmer)を用いて調べた。温度と熱流束はインジウムを基準に校正し、測定は窒素雰囲気で行った。ステップスキャンモードは温度変調 DSC の一種であり不可逆な熱流束と可逆的な熱容量を調べることができる。ステップスキャン測定では 2K ずつ段階的に温度を上昇させ各温度 1.5 分間保持した。この際、5 K min⁻¹ で温度を変化させた。コアシェル微粒子はコアに対してシェルの割合が非常に小さいため、ガラス転移のシグナルが非常に小さい傾向にある。これを克服するためにエンタルピーオーバーシュートを生じさせてガラス転移温度 T_g を見積もった。具体的には DSC の測定前に $T_g^{\text{bulk}} - 30\text{K}$ で 72 時間、熱処理した。測定で得られた不可逆熱流束のトレースに現れた吸熱ピークが生じた温度を T_g とした。バルク T_g を調べるため、コア微粒子のない同様の条件で高分子試料を合成した。得られた高分子をメタノールで分離したのちトルエンに溶解させ、メタノールまたは *n*-ヘキサン中に注いで再沈殿させることで精製した。得られた白色の生成物を真空下で 24 時間室温で乾燥させ、バルク高分子試料を得た。

架橋剤を添加せず重合した PMMA については、モル質量をゲル浸透クロマトグラフィーにより定量した。測定はポリスチレンゲルカラム(TSK gel G-MHHR-M) を装備した装置 (Waters e22695 Alliance) により行った。コアシェル微粒子中の高分子の重量分率を調べるために、Shimadzu DTG-60 (Kyoto, Japan) を用いて熱重量分析を行った。

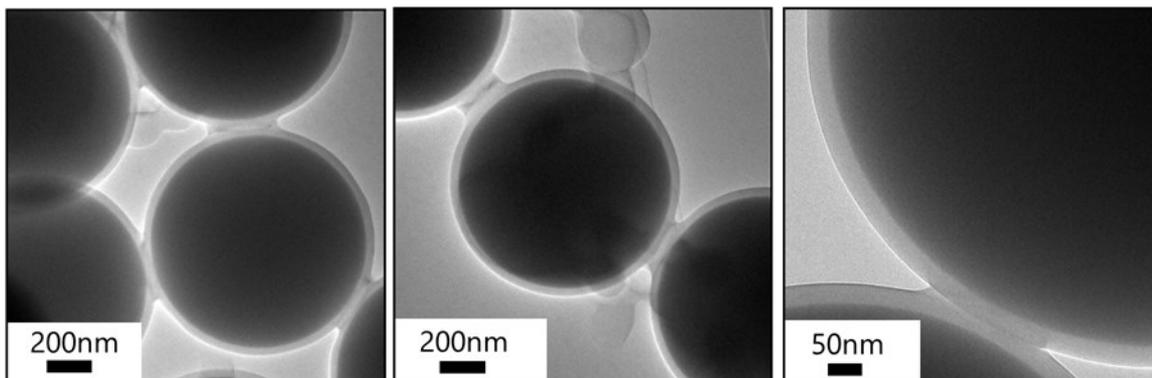
Table 2-1. Optimized conditions for suspension polymerization

polymer	temperature (°C)	monomer (M)	initiator (10 ⁻³ M)	diameter of core (nm)	DVB (10 ⁻³ M)
PMMA (a)	80	0.41	4.18	1000	0
PMMA (b)	80	0.41	40	500	0
PMMA (c)	80	0.115	100	500	0
PCIS	60	0.19	4.18	300	7.9
PMS	80	0.17	4.18	300	4.0
PMOS	80	0.17	4.18	300	4.0
PHEMA	40	0.18	4.18	300	7.9
PS (a)	80	0.87	9.41	1000	0
PS (b)	60	0.19	4.18	300	7.9

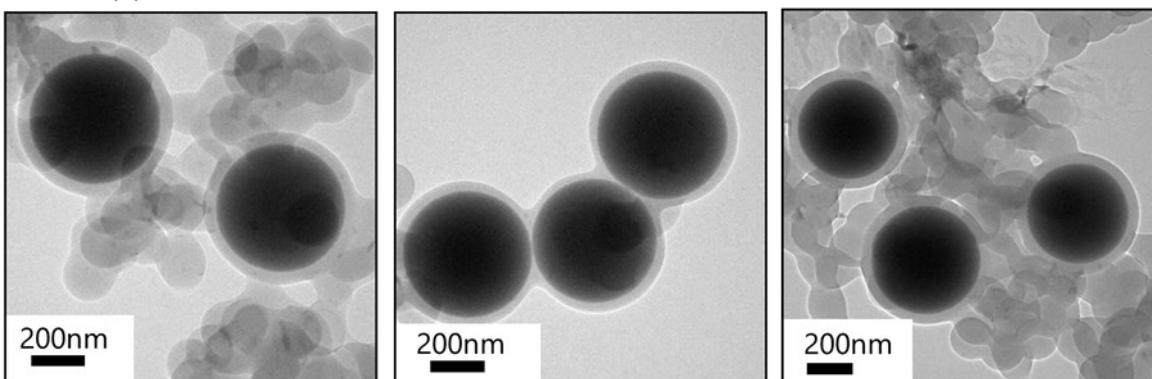
2.3 結果と考察

Figure 2-1 は様々な条件でエマルジョン重合して得られた PMMA/SiO₂-MAPTMS コアシェル微粒子の TEM 像である。架橋剤なしで PMMA シェルが上手く形成されたコアシェル微粒子が得られた。全てのケースで PMMA シェルの表面は非常になめらかであった。これは MMA とシリカ表面の親和性が高かったためであると考えられる。本研究で用いたシリカ表面は MAPTMS で修飾したあとに親水性が担保されていると考えられ、これが MMA との親和性を良好にしたと考えられる。重合の前のフラスコ内は懸濁した状態であった。またこの際、SiO₂-MAPTMS 微粒子の表面は薄いモノマー層で覆われていたと考えられる。開始反応は水中にわずかに溶解した MMA を起点に生じ、その後モノマー層としてコアの周りに凝集したと考えられる[8,37]。PMMA (a)のシェルは最も均一で厚さは 42 nm であった。PMMA (b) と PMMA (c)のシェル厚はそれぞれ 37-52 nm と 100 nm であった。また、シェル厚は添加したモノマーの量にわずかに依存することがわかった分子量を調べたところ PMMA (b) の分子量は $M_n = 26,400$ Da と $M_w = 36,400$ Da、PMMA (c)については $M_n = 19,900$ Da と $M_w = 24,500$ Da であった。さらに、純粋な PMMA のほとんどはシェルとして形成された。熱量分析と TEM から得られた平均膜厚からコアシェルの総重量のうち、30–37%が PMMA であるの見積もった。なお、純粋な高分子の形成はエマルジョン重合が水溶液中で生じたことを支持する結果である。

PMMA (a)



PMMA (b)



PMMA (c)

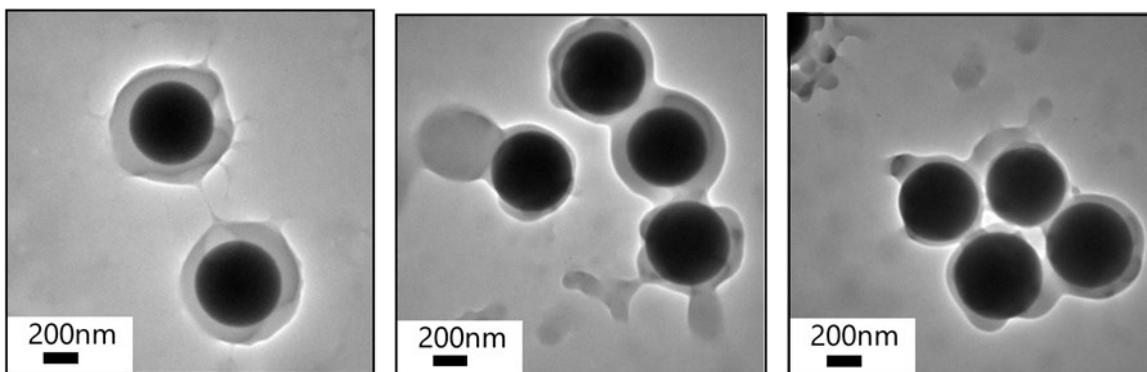


Figure 2-1. TEM images for PMMA/SiO₂-MAPTMS core-shell particles prepared under different three conditions PMMA (a), PAAM (b), and PMMA (c) as shown in Table 1.

スチレン誘導体のモノマーに関しては架橋剤(DVB)を添加した場合にコアシェル構造が得られた。Figure 2-2 は PCIS/SiO₂-MAPTMS コアシェル微粒子の TEM 像であり、PCIS は DVB で架橋されている。PCIS のシェル厚は 140 nm であった。さらに、コアを伴わない純粋な PCIS の粒も同時に得られた。架橋剤を添加しないで重合を行った場合は、シェルの形成は生じなかった。これは PMS と PMOS の場合も同様である。架橋剤は水溶液中における重合が進行する中で安定剤としての役割を果たしている可能性があり、炭酸カルシウムをコアとした先行研究の中でも同様の結果が得られている[31,32]。さらにコアシェル間の隙間はところどころで見られた。該当箇所は Figure 2-2 (左)で示した。この隙間はコアとシェルは化学結合によって繋がっていないことを示唆する。この隙間の生じる理由として、重合後に冷却する際、コアとシェルの熱収縮率が違うためであると考察した。このコアシェル間の隙間は膜厚が比較的大きなときに生じる傾向がある。この隙間は後述する、PCIS よりも厚いシェルを有する PMOS と PMS のケースでも生じた。対照的に薄いシェルを有する PMMA と PHEMA では隙間は現れなかった。

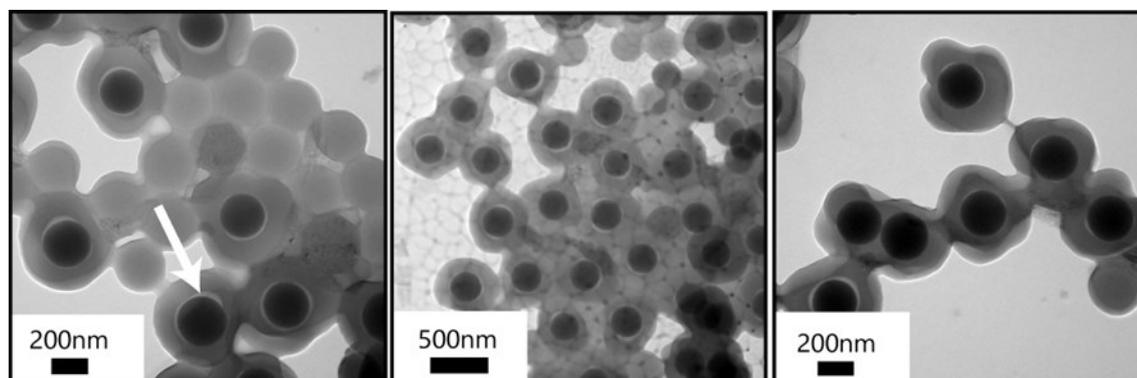


Figure 2-2. TEM images for PCIS/SiO₂-MAPTMS core-shell particles. The polymer shell was crosslinked with DVB. The white arrow indicates a gap between the core and the shell.

Figure 2-3 は架橋剤を添加して作製した PMOS/SiO₂-MAPTMS の TEM 像である。ここでは非常に厚いシェルが得られた。興味深いことに、コアは必ずしも微粒子の中心部には位置せず、微粒子全体の形は楕円形のものが多かった。PMOS のシェル厚は広く、140 – 400 nm 程度であった。これらのモルフォロジーの特徴は本研究とは別の方法で作製された PS 微粒子と似たような傾向を示している[9,10]。Figure 2-4 には架橋された PMS/SiO₂-MAPTMS 微粒子を示した。こちらのケースでも PMOS/SiO₂-MAPTMS と似たようなコアシェルの構造が見られた。コアとシェル間にある隙間は一部の微粒子に見られた。PMOS と PMS のモルフォロジーが似ている理由は、これらの高分子の化学構造が似ているからであると考えられる。

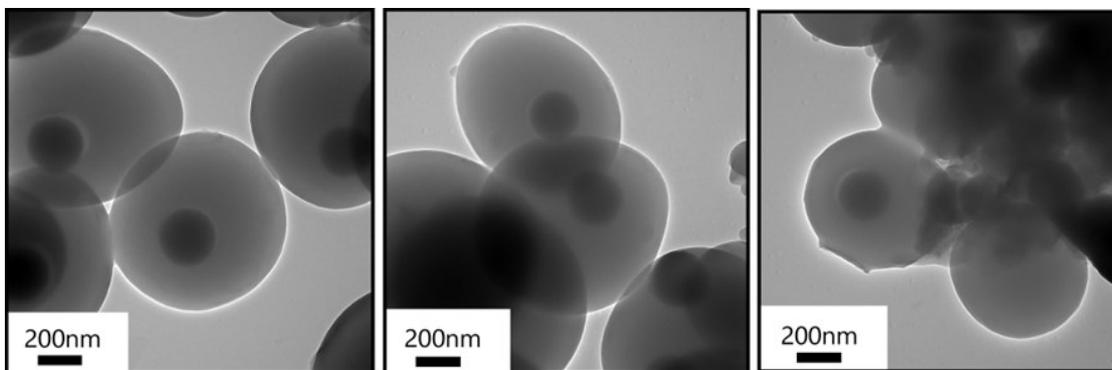


Figure 2-3. TEM images for PMOS/SiO₂-MAPTMS core-shell particles. The polymer shell was crosslinked with DVB.

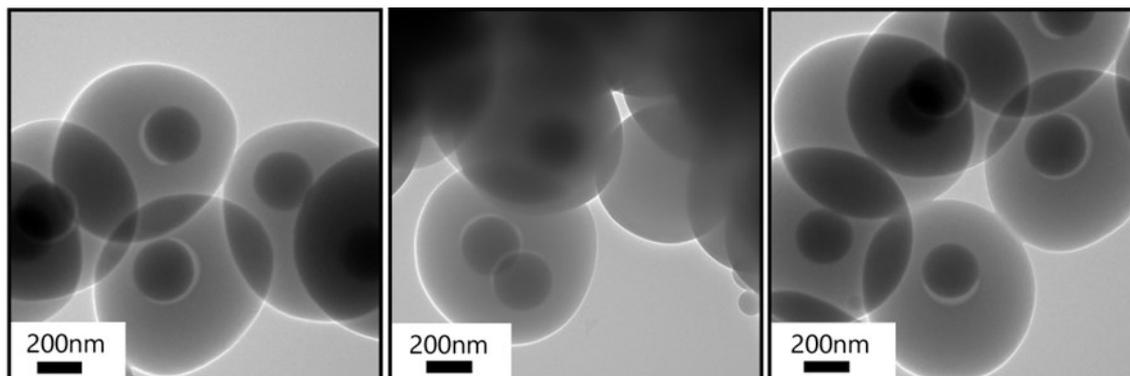
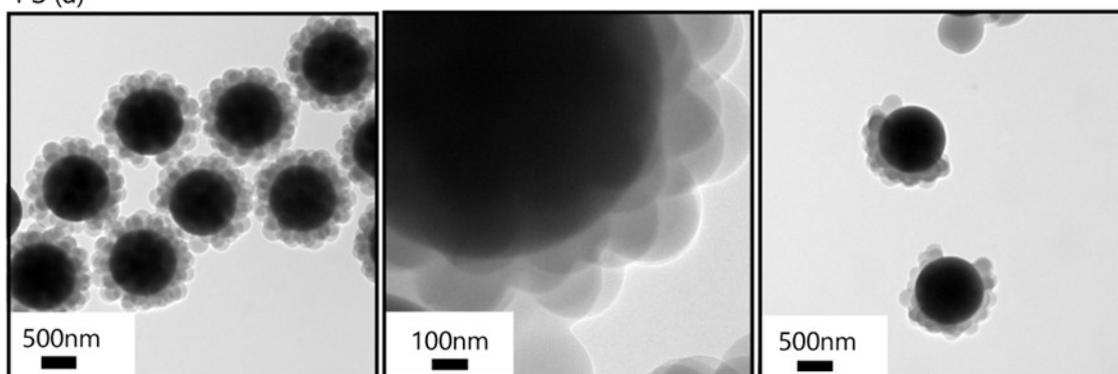


Figure 2-4. TEM images for PMS/SiO₂-MAPTMS core-shell particles. The polymer shell was crosslinked with DVB.

Figure 2-5 に PS/SiO₂-MAPTMS の TEM 像を示した。架橋剤 DVB を用いない場合は、数多くの小さな PS の粒がコア微粒子の表面に付着した形状の生成物が観測された。この結果は花形形状をしていた (Figure 2-5 (a))。このモルフォロジーは、PS 微粒子が水中で小さなモノマーの液滴として懸濁されたのち、コア表面に凝集して吸着したものと考えられる。PS 微粒子の直径は 90 から 280nm である。対照的に、Figure 2-5 (b) で示したように架橋剤を加えて重合した場合は、厚く、でこぼこのシェルが形成した。こちらの場合でもいくつかの微粒子は花形のような形状をしており、架橋剤なしで重合した場合と同様のメカニズムで形成されたと考えられる (Figure 2-5 (a))。PS の結果はスチレンモノマーとコア表面の親和性が CIS、MS、MOS (Figure 2-4) と比較して低かったことを示唆している。厚いシェルを形成したモノマーは、コアとの親和性が高いため、重合前にコア表面にモノマー層を形成していた可能性がある。水溶性のモノマーであるスチレンスルホン酸ナトリウムを添加したエマルジョン重合では、厚い PS シェルをまとったコアシェル微粒子が得られたことが報告されている。このような SiO₂ と高い親和性をもつモノマーが存在することで、重合時に均一なモノマー層がコア表面に形成されやすくなるのかもしれない。

PS (a)



PS (b)

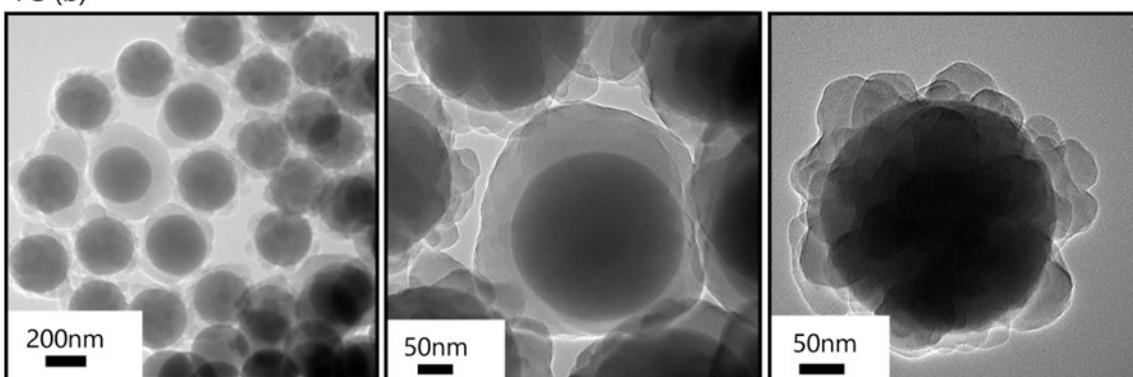


Figure 2-5. TEM images for PS/SiO₂-MAPTMS particles for PS. (a): polymerized with no crosslinker, and PS (b): polymerized with a crosslinker DVB.

架橋剤の DVB を加えた親水性モノマーの HEMA (Table 2-1) についても調べた。Figure 2-6 に示した TEM 像から PHEMA の非常に薄いシェルが形成したことがわかった。シェルの表面は PMMA のものよりでこぼこしていた。平均のシェル厚は 7.3 nm であった。シェルとコアの間に隙間は見られなかった。これはコアの表面に生やしたシランカップリング剤を通してシェルがコアと化学結合しているためと考えられる。また、ほぼ 100% の表面が被覆されていた。これは HEMA の親水性が高く、コア表面との親和性が非常に良好であったことを示唆する。試料全体の質量と PHEMA の質量比は約 17% だった。シ

セルモノマーが HEMA の場合は、HEMA が水に溶けるため、懸濁重合ではなく溶液重合に近い系になっていたと考えられる。またメタクリル酸エステル系高分子の構造を有するため、MAPTMS との親和性も比較的高いと考えられる。水全体に溶けた HEMA が開始剤に攻撃されて瞬時に固まったため、7.3nm と薄く、かつコアとシェルに隙間がないコアシェル微粒子が得られたのではないかと考えられる。

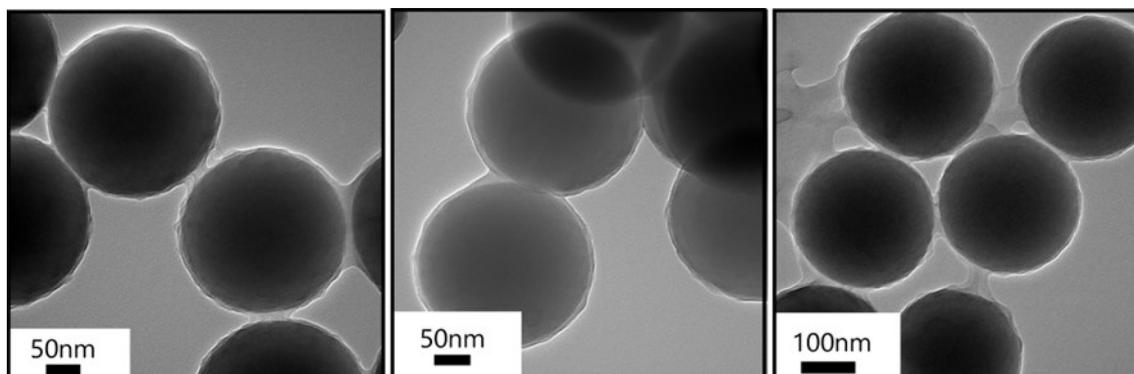


Figure 2-6. TEM images for PHEMA/SiO₂-MAPTMS core-shell particles. The polymer shell was crosslinked with DVB.

本論文では、モノマーとシリカ表面上の MAPTMS のグラフト鎖がフリーラジカル重合的に生じると予想して実験を行った。そこで、モノマーと MAPTMS の共重合体を合成する際のパラメーターを用いてモノマーとシリカ表面の親和性を考察する。ここで、シリカ表面を修飾している MAPTMS の反応性比を MMA と仮定する。第一章で詳細を述べたとおり、モノマー1 とモノマー2 の反応性比は $r_1=k_{11}/k_{12}$, $r_2=k_{22}/k_{21}$ で表現できる。Table 2-2 に反応性比[38]と組成の傾向についてまとめた。組み合わせは $0 < r_1 < 1$, $0 < r_2 < 1$ であることから、モノマー1 とモノマー2 は互いに相手のモノマーを選択する傾向があることがわかり、ここから想定されるコポリマーは交互コポリマーであると考えられる。すなわち、CIS、MOS、MS はシリカ表面と親和性があると予想される。しかしながら、これらのモノマーを用いて作製されたコアシェル微粒子はコアとシェルの間に隙間が生じた。不均一触媒のように MAPTMS が担持されているためモルフォロジーを決める要因は反応性比のみの評価で明らかにすることは難しいようだ。

Table 2-2. Reactivity of monomers under free radical polymerization.

Monomer 1	Monomer 2	r_1	r_2	composition
CIS	MMA	0.89	0.42	alternating copolymer
MOS	MMA	0.32	0.29	alternating copolymer
MS	MMA	0.44	0.4	alternating copolymer

最後に高分子シェルの熱物性を調べるため、DSC で T_g の測定を行った。Table 2-3 に平均のシェル厚を示した。通常、高分子シェルの T_g は、バルク状態の T_g よりも高くなる。Table 2-3 で報告した T_g^{bulk} はバルク状態の架橋率と対応している。 T_g の増加は強いコアシェル間の相互作用すなわち、界面と結合されたことにより高分子鎖のモビリティが制限されたことにより生じている可能性がある。MAPTMS は界面での高分子鎖のモビリティを減少させる役割があると思われる。PCIS/SiO₂-MAPTMS は部分的にコアシェル間に空間が見られたものの、バルク T_g よりも高い T_g を示した。このような PCIS の T_g の増加は不均一な架橋点の分布によって引き起こされたかもしれない。過去のコアシェル系に関する研究でも、架橋により T_g が増加することが報告されている[31,32]。また、作製した試料を観察したところ、コア微粒子を包括しない高分子(微粒子状またはバルク状のかたまり)も存在しており、これは T_g に影響を及ぼす可能性があることに留意する必要がある。ただしそれに関わらず、コアシェル微粒子はバルク試料よりも T_g が増加する傾向が見られた。結論として、定量的なシェル厚と T_g の関係については議論できないものの、界面の影響が高分子の熱物性に強く影響を及ぼすことがわかった。

Table 2-3. Average shell thickness d and its glass transition temperature T_g

polymer	d (nm)	T_g (°C)	T_g^{bulk} (°C)
PMMA (a)	42	140	127
PMMA (b)	37 – 52	127	123
PMMA (c)	100	123	114
PCIS	140	145	140
PHEMA	7.3	115	100
PS (b)	20 – 90	137	130

2.4 結論

本研究ではコアシェル構造を有する SiO₂/高分子複合微粒子をソープフリーエマルジョン重合により作製することに成功した。得られた微粒子のモルフォロジーはモノマーに強く依存した。PMMA シェルは均一でとてもなめらかな表面であった。この理由としては MMA と MAPTMA によって表面処理したシリカ微粒子の表面との親和性が高かったことが考えられる。PMS、PMOS、PCIS のシェルは架橋剤モノマーの DVB を添加した場合に得られた。これらの高分子のシェルは PMMA のものより厚かった。架橋なしの PS のケースでは、小さな高分子の粒がシリカ表面上に凝集し、花形構造を形成した。架橋した PS の場合は、PMMA のシェルより粗い表面を有していた。これらの結果から、PS はシリカ表面との親和性が低いことが示唆された。重合反応が生じる前の段階でシリカ表面上にモノマー層が形成されると考えられるが、PS ではコアとモノマー間の親和性が低いことによってこのモノマー層の形成を妨げられると考えられる。PHEMA の場合は、表面がごつごつしていたものの非常に薄いシェルが形成された。全ての高分子に対して、得られたシェルのガラス転移温度はバルク状態のときよりも高くなることがわかった。この発見によりコアシェル界面の相互作用はナノサイズの複合材料の熱物性に大きな影響を及ぼすことが示唆された。

2.5 参考文献

1. Chaudhuri, R.G.; Paria, S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. *Chem. Rev.* 2012, 112, 2373–2433.
2. Percy, M.J.; Amalvy, J.I.; Randall, D.P.; Armes, S.P.; Greaves, S.J.; Watts, J.F. Synthesis of vinyl polymer–silica colloidal nanocomposites prepared using commercial alcoholic silica sols. *Langmuir.* 2004, 20, 2184–2190.
3. Xie, X.L.; Li, R.K.Y.; Liu, Q.X.; Mai, Y.W. Structure–property relationships of in situ PMMA modified nano-sized antimony trioxide filled poly(vinyl chloride) nanocomposites. *Polymer.* 2004, 45, 2793–2802.
4. Palkovits, R.; Althues, H.; Rumpelcker, A.; Tesche B, Dreier A, Holle U, et al. Polymerization of w/o microemulsions for the preparation of transparent SiO₂/PMMA nanocomposites. *Langmuir.* 2005, 21, 6048–6053.
5. Haldorai, Y.; Lyoo, W.S.; Noh, S.K.; Shim, J.J. Ionic liquid mediated synthesis of silica/polystyrene core–shell composite nanospheres by radical dispersion polymerization. *React. Funct. Polym.* 2010, 70, 393–399.
6. Song, Y.; Bu, J.; Zuo, M.; Gao, Y.; Zhang, W.; Zheng, Q. Glass transition of poly(methyl methacrylate) filled with nanosilica and core–shell structured silica. *Polymer.* 2017, 127, 141–149.
7. Maliakal, A.; Katz, H.; Cotts, P.M.; Subramoney, S.; Mirau, P. Inorganic oxide core, polymer shell nanocomposite as a high K gate dielectric for flexible electronics applications. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 14655–14662.
8. Okada, A.; Nagao, D.; Ishii, H.; Konno, M. Direct observation of micron-sized silica rattles to demonstrate movability of inner spheres in the silica compartment suspended in aqueous media. *Soft Matter.* 2012, 8, 3442–3445.
9. Okada, A.; Nagao, D.; Ueno, T.; Ishii, H.; Konno, M. Colloidal polarization of yolk/shell particles by reconfiguration of inner cores responsive to an external magnetic field. *Langmuir.* 2013, 29, 9004–9009.
10. Watanabe, K.; Nagao, D.; Ishii, H.; Konno, M. Rattle-type colloidal crystals composed of spherical hollow particles containing an anisotropic, movable core. *Langmuir.* 2015, 31, 5306–5310.
11. Balivada, S.; Rachakatla, R.S.; Wang, H. A/C magnetic hyperthermia of melanoma mediated by iron(0)/iron oxide core/shell magnetic nanoparticles: a mouse study. *BMC. Cancer.* 2010, 10, 119.
12. Schärfl, W. Current directions in core–shell nanoparticle design. *Nanoscale.* 2010, 2, 829–843.
13. Fielding, L.A.; Tonnar, J.; Armes, S.P. All-acrylic film-forming colloidal polymer/silica nanocomposite particles prepared by aqueous emulsion polymerization. *Langmuir.* 2011, 27, 11129–11144.
14. Spanhel, L.; Haase, M.; Weller, H.; Henglein, A. Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 5649–5655.
15. Daniel, M.C.; Astruc, D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chem. Rev.* 2004, 104, 293–346.
16. Xuan, S.; Wang, Y.X.J.; Yu, J.C.; Leung, K.C.F. Preparation, characterization, and catalytic activity of core/shell Fe₃O₄@polyaniline@Au nanocomposites. *Langmuir.* 2009, 25, 11835–11843.
17. Zeng, H.C. Integrated nanocatalysts. *Acc. Chem. Res.* 2013, 46, 226–235.
18. Thurmond, K.B.; Kowalewski, T.; Wooley, K.L. Shell cross-linked knedels: a synthetic study of the factors affecting the dimensions and properties of amphiphilic core–shell nanospheres. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 6656–6665.
19. Rong, M.Z.; Zhang, M.Q.; Zheng, Y.X.; Walter, R.; Friedrich, K. Structure–property relationships of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites. *Polymer.* 2001, 42, 167–183.
20. Rong, M.Z.; Zhang, M.Q.; Zheng, Y.X.; Friedrich, K. Improvement of tensile properties of nano-SiO₂/PP composites in relation to percolation mechanism. *Polymer.* 2001, 42, 3301–3304.
21. Sertchook, H.; Avnir, D. Submicron silica/polystyrene composite particles prepared by a one-step sol–gel process. *Chem. Mater.* 2003, 15, 1690–1694.

22. Ohno, K.; Morinaga, T.; Koh, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. Synthesis of monodisperse silica particles coated with well-defined, high-density polymer brushes by surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*. 2005, 38, 2137–2142.
23. Hergeth, W.D.; Peller, M.; Hauptmann, P. Polymerizations in the presence of seeds. II. Monitoring the emulsion polymerization in the presence of fillers by means of ultrasound. *Acta. Polym.* 1986, 37, 468–469.
24. Hergeth, W.D.; Starre, P.; Schmutzer, K. Polymerizations in the presence of seeds: 3. Emulsion polymerization of vinyl acetate in the presence of quartz powder. *Polymer*. 1988, 29, 1323–1328.
25. Hergeth, W.D.; Steinau, U.J.; Bittrich, H.J.; Simon, G.; Schmutzer, K. Polymerization in the presence of seeds. Part IV: emulsion polymers containing inorganic filler particles. *Polymer*. 1989, 30, 254–258.
26. Bourgeat-Lami, E.; Espiard, P.; Guyot, A.; Briat, S.; Gauthier, C.; Vigier, G. Composite polymer colloid nucleated by functionalized silica. *ACS Symp. Ser.* 1995, 85, 112–124.
27. Bourgeat-Lami, E.; Espiard, P.; Guyot, A. Poly(ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica: 1. Functionalization and dispersion of silica. *Polymer*. 1995, 36, 4385–4389.
28. Bourgeat-Lami, E.; Lang, J. Encapsulation of inorganic particles by dispersion polymerization in polar media: 1. Silica nanoparticles encapsulated by polystyrene. *J. Colloid. Interface. Sci.* 1998, 197, 293–308.
29. Bourgeat-Lami, E.; Lang, J. Silica–polystyrene composite particles. *Macromol. Symp.* 2000, 151, 337–385.
30. Ramli, R.A.; Laftah, W.A.; Hashim, S. Core–shell polymers: a review. *RSC Adv.* 2013, 3, 15543–15565.
31. Sasaki, T.; Kawagoe, S.; Mitsuya, H.; Irie, S.; Sakurai, K. Glass transition of crosslinked polystyrene shells formed on the surface of calcium carbonate whisker. *J Polym. Sci. B Polym. Phys.* 2006, 44, 2475–2485.
32. Sasaki, T.; Misu, M.; Shimada, T.; Teramoto, M. Glass transition and its characteristic length for thin crosslinked polystyrene shells of rodlike capsules. *J Polym. Sci. B Polym. Phys.* 2008, 46, 2116–2125.
33. Sasaki, T.; Kuroda, R.; Teramoto, M.; Yonezawa, S.; Tsuji, H.; Sakurai, K. Glass transition properties of PMMA thin shells deposited on rodlike calcium carbonate particles. *Polym. J.* 2011, 43, 464–470.
34. Sasaki, T.; Suzuki, K.; Yonezawa, S.; Irie, S.; Sakurai, K. Preparation and glass transition of crosslinked poly(vinyl acetate) thin shells on the surface of a calcium carbonate core. *Polym. J.* 2011, 43, 881–886.
35. Kim, H.; Cang, Y.; Kang, E.; Graczykowski, B.; Secchi, M.; Montagna, M. Direct observation of polymer surface mobility via nanoparticle vibrations. *Nat. Commun.* 2018, 9, 2918.
36. Lee, D.; Balmer, J.A.; Schmid, A.; Tonnar, J.; Armes, S.P.; Titman, J.J. Solid-state nuclear magnetic resonance studies of vinyl polymer/silica colloidal nanocomposite particles. *Langmuir*. 2010, 26, 15592–15598.
37. Kang, J.S.; Yu, C.; Zhang, F.A. Effect of silane modified SiO₂ particles on poly(MMA-HEMA) soap-free emulsion polymerization. *Iranian Polym. J.* 2009, 18, 927–935.
38. Brandrup, J.; Immergut, E.H.; Grulke, E.A. *Polymer handbook* 4th ed vol 1. New York, Wiley-Interscience, 2003.

第三章

チップナノカロリメトリによる

polystyrene および poly(9-anthracenyl methyl
methacrylate)の SiO₂ 表面への吸着過程の研究

3.1 緒言

高分子は加工がしやすいという特長があるため産業の発展を支え、日常生活の質の向上に貢献している。特に高分子薄膜は表面積が大きいという特長から物理的、エネルギー的に閉じ込められていることによりガス透過性、クリープ挙動、緩和時間、フィジカルエイジングといった物性がバルクのものとは大きく逸脱することが知られている[1-7]。高分子/無機界面における互いの原子の相互作用についての理解は学術的にも工業的にもより重要になる。例えば、Menazea らはバッテリーに用いられる電極材料の性能を向上させるためにチタン酸リチウムと高分子のブレンド材料の界面の研究を発展させた[8]。高分子/無機複合材料の性能を制御するためには、界面付近における高分子鎖のふるまいを理解することが必要である。最近の研究では高分子の吸着量と材料の物性に関する関係があることが明らかになっており、高分子の吸着層が注目されている[9-12]。第一章で触れたように“ギセリン実験”の提唱した手順により、高分子膜を熱処理したのち良溶媒で洗浄することで非吸着層を取り除き、吸着層を得る方法が確立された[13]。多くの実験により、熱処理時間と残った吸着層の厚さに相関があることが明らかになった[14-19]。誘電緩和測定はリアルタイム測定を可能にし、溶媒による洗浄なしで吸着速度論について議論できる重要な情報を与えた[20]。Housmans らは不可逆吸着の分子論的な機構について考察し、吸着量の増加の仕方が熱処理時間に対して直線的な段階から時間の対数に比例する段階へ移行することを指摘した[21]。多くの実験によりこのような二段階の吸着過程を経ることが明らかになった。しかしながら、ギセリンの思考実験では一度吸着した高分子鎖は二度と外れないという仮定に基づいており、現在の時点でこの仮定の正当性については実験データから議論できない。実験事実としては、この二段階のメカニズムは、溶液吸着において二峰性のある吸着量の増加を示すという報告と良く一致する[25]。ただし Thees らが指摘したようにメルト吸着と溶液吸着の駆動力の違いについて明確な説明がなされていない[17]。また 2022 年に Granick らが指摘したように、吸着鎖のループサイズと高分子膜全体のダイナミクスの関係も明らかではない[26]。この点について Jiang らによると高分子相互作用の強さは最終的な膜厚だけでなく、吸着層の中でも特に密に吸着した層の形成に影響を与える [24]。しかしながら固体界面上に吸着した高分子鎖の数が、固体基板相互作用が増加すると増えるということについて、定量的に説明できるのはシミュレーションの結果のみである。総括するとメルト吸着の系は非常に複雑なため、吸着メカニズムは完全には理解されていない。

交流(AC)チップナノカロリメトリは数ナノグラムオーダーの試料の熱容量を検出できる技術である[27]。誘電緩和測定と似て、膜全体の熱容量変化を追うことで埋められた界面における吸着量の定量を行うことができるため、吸着過程をリアルタイム測定できる。高分子薄膜のガラス転移温度の研究は AC チップナノカロリメトリを用いて行われてきた[3,27-31]。しかしながら高分子の吸着過程に応用した例は未だ存在しない。熱容量測定に用いるチップセンサーの表面は SiO_2 でコーティングされている。 SiO_2 上での動的な測定は未だ達成されていないが、これは誘電緩和測定では導電性を有する基板しか用いることができないからである。将来的にはこの利点によって例えば表面をフッ素化などで修飾したシリカ基板上への吸着過程も調べることができるようになると考えられる。

本章では、初めて AC チップナノカロリメトリを用いて吸着層の形成プロセスを観測する技術を確立する。この技術を用いてシリカ基板上への高分子が吸着する間の熱容量を測定し、その経時変化を調べた。試料高分子としては先行研究で多くの実験が行われてきた polystyrene を用いた[18]。またかさ高いアントラセニル基を側鎖に有する poly(9-anthracenyl methyl methacrylate) (PAMMA) も用いた。これらの高分子の結果を比較することで、かさ高い側鎖が吸着過程に及ぼす影響について明らかにした。さらに、アントラセニル基は可視光領域で非常に大きいモル吸光係数を持つため、紫外可視分光光度計を用いて吸着層の厚さも調べた。

3.2 実験

3.2.1 試料および試薬

Atactic polystyrene (PS, $M_n = 424$ kDa; $M_w/M_n = 1.06$) は Scientific Polymer Products (Ontario, NY, USA) から購入した。PAMMA ($M_n = 88.0$ kDa; $M_w/M_n = 1.15$) は Polymer Source, Solon から購入した (Figure 3-1)。これらの高分子は精製せずを用いた。高分子試料のガラス転移温度(T_g)は示差走査熱量計(DTG-60, Shimadzu)を用いて窒素雰囲気中、20 K/min の昇温時における発熱ピークの中点から求めた。PS と PAMMA の T_g はそれぞれ 379 K と 418 K であった。PAMMA のアントラセニル基のモル吸光係数 ϵ を紫外可視分光光度計 U-3900H (日立株式会社)を用いて見積もったところ、370 nm において $6713 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった。トルエンは関東化学株式会社から購入した。富士フィルム和光純薬から購入したクロロホルムは PAMMA の良溶媒として使用した。

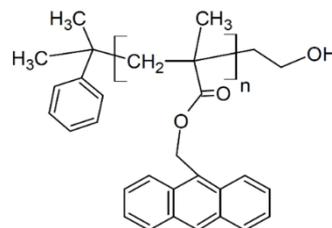


Figure 3-1. Chemical structure of PAMMA.

3.2.2 試料作製

1.0 wt%トルエン溶液を 1000 rpm で 30 s スピンキャストして PS 膜(厚さ約 88 nm)を作製した。PS 膜の厚さは光干渉計(フィルメトリクス株式会社、F20 膜厚測定システム)を用いて行った。その後、膜に 2 mm × 2 mm のサイズに切り込みを入れ、水の上に浮かべた。一片の高分子膜をチップセンサーですくいアクティブエリアに乗せた。その後、室温の真空下で 24 時間乾燥させた。PAMMA の試料については、PAMMA/クロロホルムの飽和溶液(0.26 wt%)を直接チップセンサーにキャストして作製した。膜の厚さは 1.0~1.2 μm であった。膜厚は溶液の滴下量で調整した。キャスト膜の面積は 7.24 mm^2 であり、センサー上に広がっていた。キャスト膜の厚さは以下のように見積もった：

$$h = x \rho_{\text{sol}} \varphi / \rho_{\text{poly}} S \quad (1)$$

ここで x は液滴の体積、 ρ_{sol} は溶媒の密度、 ρ_{poly} は高分子の密度、 φ は PAMMA/chloroform の濃度、 S はチップセンサーの表面積である。PAMMA 膜をキャストしたのち、試料は室温真空下で 24 時間乾燥した。433 K ($T_g + 15$ K)で熱処理しながら熱容量測定を行うことで吸着が進行する間の PAMMA 膜の全体の熱容量を測定した。確立された手法であるギセリンアプローチ[32-35]を用いて PAMMA 吸着層を作製した (Figure 3-2)。光学研磨された SiO_2 (2 cm × 2 cm) 基板を以下の手順で洗浄した。最初に、基板に付着した有機物の汚れを取り除くため、電気炉の中で SiO_2 基板を 973 K で熱した。その後メタノールですすいだ。洗浄した SiO_2 基板上に 100 μm の飽和溶液をキャストし、室温で 10 分間静置して厚さ 800 nm の PAMMA 膜を得た。その後、試料を真空下、433 K で任意の時間 (t_{ads}) 熱処理した。試料はその後、非吸着鎖を取り除くために 80 mL のクロロホルムの中に入れて 40°C で 1 時間浸せきを行った。この洗浄の手順は三回繰り返した。残った吸着層の量は紫外可視分光光度計で見積もった。

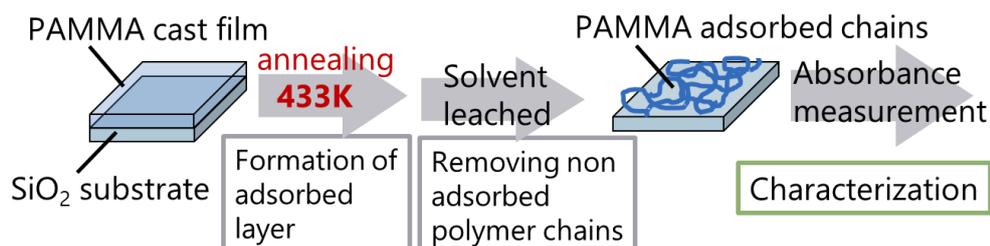


Figure 3-2. Preparation of PAMMA adsorbed layer via the Guiselin approach.

3.2.3 熱容量測定

熱容量測定は AC チップナノカロリメーター(XI-39390, Xensor Integration, Delfgauw, Netherland)を用いて行った。AC チップナノカロリメトリの装置の外観を Figure 3-3 に示す。サンプルとレファレンス (空) として二つのチップセンサーを使用した。設定温度はアルミニウム製の二つのチップセンサーを覆うブロックヒーターで制御した。測定は流速 0.1 mL/min の窒素下で行った。サンプルとレファレンスの振幅の差 $\Delta V = |V_A - V_B|$ と位相差 θ を調べた。ここで、 V_A と V_B はサーモパイルから検知した電圧であり、それぞれサンプルとレファレンスのものである。AC カロリメトリでは、見かけの熱容量は文献[30]より 2 式で表される。

$$C_p = \Delta V a i \omega C_0^2 / P \quad (2)$$

ここで a はサーモパイルの感度の逆数であり、 452 K V^{-1} と見積もった。 C_0 はチップ自体の有効熱容量である。 P はチップセンサーのヒーターに加えられる電力であり、電圧 V_0 から見積もられる。抵抗 R の区間において生じる電圧 V_0 (Figure 3-3) はデジタルマルチメーター Keithley 2100 (Solon, Quebec, Canada) により測定した。

チップセンサー内蔵のヒーターに周波数 $\omega/2$ 、振幅 0.3 V の交流電圧を印加することにより、周波数 ω の温度変調測定を行った。ここで用いた交流電圧はシグナルリカバリー 7270 (Ametek, Berwyn, PA, USA) のオシレーターから出力された。またサンプルチップ (チップ A) とレファレンスチップ (チップ B) の間の位相差 θ のデータを得た。複素熱容量の実部はおおよそ $\Delta V \cos \theta$ に比例する。吸着が進行する間の複素熱容量の変化を測定するため、チップ A とチップ B の温度振幅の差を観測した。温度振幅はサンプルの熱容量と反比例する。吸着が進行すると、温度振幅は増加して、 ΔV の値は減少する。それゆえ、吸着が進行するにつれて熱容量は減少すると考えられる。すなわち、chip A と chip B の温度振幅の差が徐々に大きくなる。Figure 3-3 は

AC チップナノカロリメトリの装置概要である。Figure 3-3 (a) に示すように二つのチップセンサーがアルミニウム製のブロックヒーターの中に設置されている。Figure 3-3 (b) は電子配線のイラストである。熱容量を測定することでチップセンサーの界面付近の高分子鎖のダイナミクスを観測することを試みた。スピンキャスト PS 膜を乗せたチップセンサーに対して 429 K で 200 Hz の温度変調をかけ貯蔵熱容量($C'(t)$) を測定した。測定前に窒素ガスを 1 mL/min で 10 分間流入させてブロックヒーター内を窒素雰囲気にした。同時にブロックヒーターの温度を試料の $T_g + 50 \text{ K}$ になるように設定した。設定温度に到達するまでに約 10 分間を要した。その後、窒素の流速を 0.1 mL/min に調整しさらに 1 分経過したのち、測定を開始した。PAMMA も同様の手順で 433 K ($T_g + 15 \text{ K}$) で実験を行った。

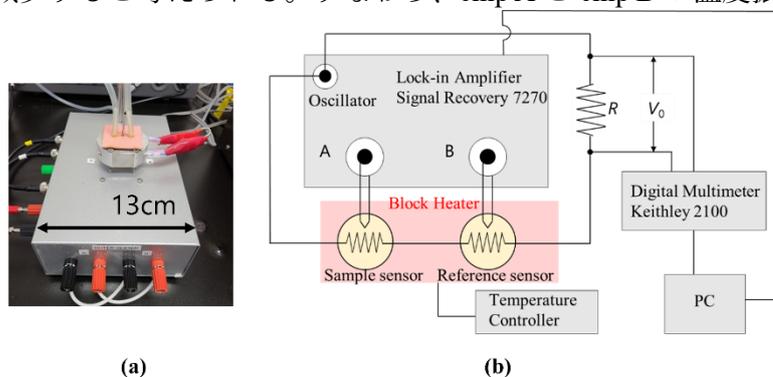


Figure 3-3. Equipment of AC chip nano-calorimetry. The two chip sensors are included in the aluminum block heater (a); (b) shows the schematic picture of the electric setup.

3.2.4 吸着層の厚さの測定

PAMMA の吸着量は紫外可視分光光度計で調べた。アントラセニル基は 370nm の波長のところで吸光度が頂点を示した。測定は 300-450nm で行った。吸光度は次のランベルトベールの法則を用いて膜厚に変換した。

$$A = \epsilon cl \quad (3)$$

ここで A は吸光度、 ϵ はアントラセニル基のモル吸光係数($6713 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)、 c は PAMMA (4.27 mol L^{-1}) の体積当たりのアントラセニル基の濃度である。光路長 l は吸着層の厚さと仮定した。アントラセニル基の濃度は PAMMA の繰り返しユニットの分子量(276.3 g mol^{-1}) と密度(1.21 g cm^{-3}) から計算した。

3.3 結果と考察

本研究では、測定前後の高分子膜の表面の状態を光学顕微鏡で観察した。しかしながら長時間の熱処理後、膜内に残った歪みが原因と思われる亀裂が生じていた。亀裂の入った熱処理後の試料は Figure 3-4 に示した。

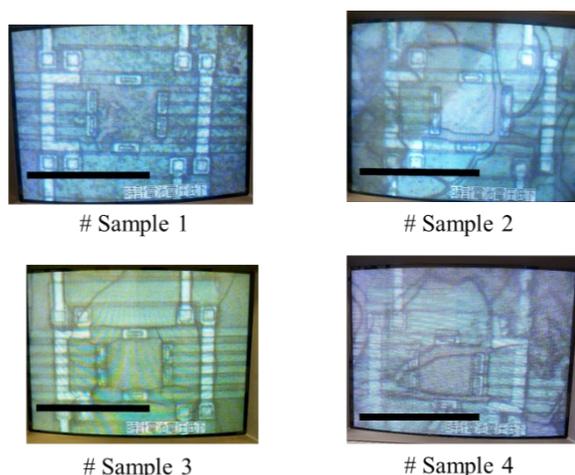


Figure 3-4. Optical micrographs of typical PAMMA films on the active area of the chip sensor after annealing at 433 K for ca. 10^6 s. The scale bars indicates 70 μm .

ナノカロリメトリによって複数回実験を繰り返し、亀裂は熱容量のプロファイルに影響がないことを確認した。これは亀裂が吸着層の領域まで到達していないことを意味する。

一方で、PS については熱処理後も亀裂が生じなかった。ある熱処理時間での熱容量 $C'(t)$ は $[C'(0) - C'(t)]/[C'(0) - C'(\infty)]$ に変換してゼロから始まり 1 で終わるように規格化した。PS の吸着速度を調べるため、AC チップナノカロリメトリを用いて 429 K で熱容量測定を行った。Figure 3-5 に結果を示した。比較のため、Napolitano らの誘電緩和測定による PS の吸着過程のデータも Figure 3-5 にプロットした。引用したデータは、423 K で実験を行った二種類の分子量(97 と 160 kDa)の PS のものであり、それぞれ紫の丸と緑の三角で示した。

本研究で用いた PS は 424 kDa であり、誘電緩和測定で得られた吸着量の時間依存性の中間を示した。本研究では SiO_2 基板を用いたが、Napolitano らの誘電緩和測定では Al_2O_3 が用いられていたことを考慮すると、この結果は基板の化学構造の違いにより生じたと考えられる。高分子/基板相互作用が吸着過程に及ぼす効果は他のグループでも議論されている[24,34,35]。高分子基板相互作用が強くなるほど吸着速度は遅くなる。また、多孔質な基板を用いた場合、穴の大きさが小さくなるにつれて吸着は遅くなる

ことも知られている。これは高分子鎖の閉じ込め効果が吸着速度に影響を及ぼしているためと考えられる。

吸着量の時間依存性ではしばしば2段階の過程を示される。Housmansらは高分子/基板界面の微小な構造の不均一性の成長速度を明らかにし、吸着層の厚さ h_{ads} が次式に従うとした[21]。

$$h_{\text{ads}} = \begin{cases} h_0 + vt \\ h_{\text{cross}} + \Pi \log(t/s) \end{cases} \quad (4)$$

ここで h_0 は $t = 0$ での吸着層の厚さであり、 v と Π はそれぞれ一段階目と二段階目の吸着速度を表している。 h_{cross} はクロスオーバータイム t_{cross} における膜厚の値である。時間 t は次元を正しくするために $t_0 = 1 \text{ s}$ で規格化されている。この式が意味するのは、吸着鎖が基板に直接固定化される吸着初期（第一段階）は吸着層の成長速度が時間に比例してエントロピーの損失を伴い、第二段階では既に吸着した鎖の中に拡散する過程が起こると考え、このとき吸着速度が時間の対数に比例するということである。2つの時間領域について非線形最小二乗法により4式を実験データにfittingし、クロスオーバータイム t_{cross} を見積もった。その結果、 $t_{\text{cross}} = 1.5 \times 10^4 \text{ s}$ と見積もられた。

本研究で得られた Figure 3-6 のデータでは t_{cross} で明確な折れ曲がりが見られなかったが、Figure 3-5 中に比較でプロットした Napolitano らの誘電緩和測定でも折れ曲がりとは言えない。このような明確でない二つの時間領域の境目の折れ曲がりとは動的な測定の特徴かもしれない。

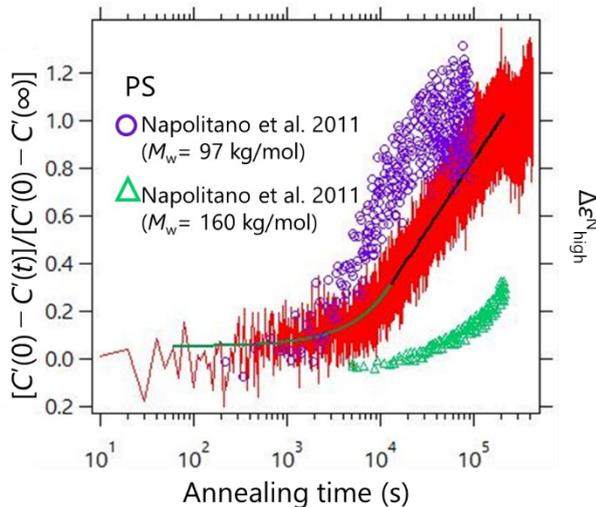


Figure 3-5. Time evolution of the normalized storage heat capacity of PS ($M_w = 424 \text{ kDa}$) layer at 429 K (red line, left axis). The purple circles and green triangles show the literature data of dielectric measurements for PS on Al_2O_3 substrates at 423 K with $M_w = 97 \text{ kDa}$ and 160 kDa , respectively (reproduced from Ref. [20] Copyright Springer Nature (2011)) (right axis). The black solid line indicates the fitting results with Equation (4).

アントラセニル基(かさ高い側鎖)を有する PAMMA についての結果を Figure 3-5 に示す。PS の場合と同様の解析を行った結果、 t_{cross} は $1.9 \times 10^4 \text{ s}$ であった。Figure 3-6 の右軸はギセリンアプローチで作製した吸着層の厚さを示している(青四角)。これらの結果から、熱容量と吸着層の厚さはともに熱処理時間と同時に変化することがわかった。PS の場合と異なり、直線成長の領域(第一段階)と、対数成長の領域(第二段階)の境界はなめらかではなかった。これは Table 1 に示したように v と Π の速度が大きく変化したことを意味する。PS と PAMMA 間の吸着挙動の違いは Gin らの仮説[14]により説明できるかもしれない。局所的な高分子のコンフォメーション(すなわちトランスとゴーシュ状態)が吸着における特殊な高密度化を引き起こすという仮説である。これらの吸着速度と側鎖の化学構造の関係が明らかにされるべきである。Figure 3-6 は吸着が開始する前の導入期間の存在を示している。このことは見かけ上負の h_0 の値を生じる(Table 3-1)が、これは言うまでもなく実際の吸着層の厚さとは異なる。かさ高いアントラセニル基は界面付近で吸着の過程を経るために遅いコンフォメーションの再配置を必要とする

と考えられる。

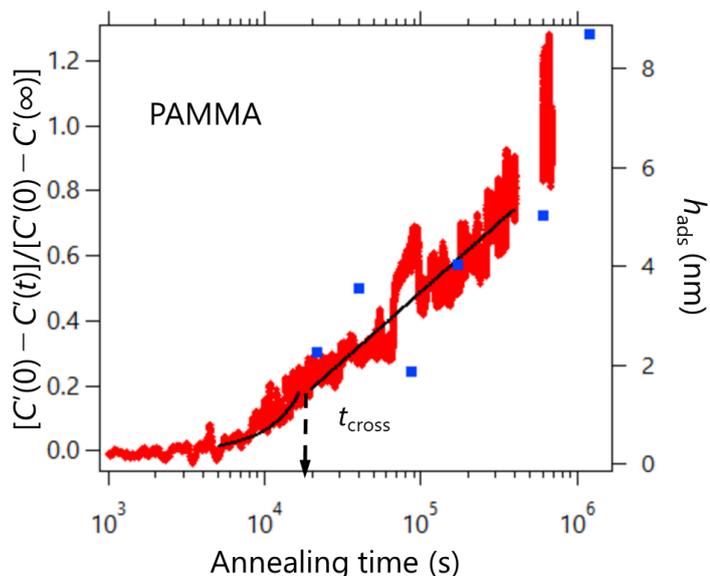


Figure 3-6. Time evolution of the normalized storage heat capacity of the PAMMA ($M_w = 88.0$ kDa) layer at 433 K (left axis). The solid line indicates the fitting results with Equation (4). Blue squares are the thickness of the adsorbed layer prepared using the Guiselin approach (right axis).

Table 3-1. Obtained parameters from fitting analysis with Equation (4).

Polymer	h_0 (nm)	v (nm s $^{-1}$)	Π	Π/v
PS	0.51 ± 0.004	1.98×10^{-5}	0.584 ± 0.002	2.95×10^4
PAMMA	-0.66 ± 0.002	1.62×10^{-5}	0.425 ± 0.001	2.62×10^4

3.4 結論

本研究では高分子の吸着過程を初めて AC チップナノカロリメトリで調べた。主な結論は以下に集約される。(1) シリカ基板上への高分子の吸着過程をナノカロリメトリの技術を用いて観測することに成功した。このようなリアルタイム測定は高分子のシリカ基板上への吸着速度に関する情報に信頼性を与えるものである。(2) PS について得られた吸着過程のプロファイルは過去の研究で誘電緩和測定に対して得られたものと良い一致を示すものであった。PS の AC チップナノカロリメトリと誘電緩和測定の両者の吸着速度は初期の段階と後半の段階の境界であるクロスオーバータイムで連続であり明確な折れ曲がりは見られなかった。これは動的な測定の特徴であると考えられる。(3) かさ高い側鎖を有する PAMMA は PS の場合と異なり、明確な折れ曲がり観測された。この PAMMA のフィッティングパラメーターは PS とは対照的に、直線成長の領域(第一段階) と対数成長の領域(第二段階) の間で明確に吸着速度が変化したことを示唆する。本研究で得られた結果は高分子の化学構造が吸着のふるまいに重大な影響を与える根拠となると考えられる。このような価値のある発見は分子レベルの基礎に基づいた材料化学の界面現象の解明に役立つものであり、複合材料や接着技術の発展に対し分子設計のガイドラインを与えるものと考えられる。

3.5 参考文献

1. Kim, C.; Facchetti, A.; Marks, T.J. Polymer gate dielectric surformance. *Science* 2007, 318, 76-80.
2. Wangjong, H.; Keum, J.K.; Hiltner, A.; Baer, E.; Freeman, B.; Rozanski, A.; Galeski, A. Confined crystallization of polyethylene oxide in nanolayer assemblies. *Science* 2009, 323, 757-760.
3. Napolitano, S.; Pilleri, A.; Rolla, P.; Wübhenhorst, M. Unusual deviations from bulk behavior in ultrathin films of poly(tert-butylstyrene): can dead layers induce a reduction of Tg?. *ACS Nano* 2010, 4, 841-848.
4. O'Connell, P.A.; Mckenna, G.B. Rheological measurements of the thermoviscoelastic response of ultrathin polymer films. *Science* 2005, 307, 1760-1763.
5. Ellison, C.J.; Torkelson, J.M. The distribution of glass-transition temperatures in nanoscopically confined glass formers. *Nat. Mater* 2003, 2, 695-700.
6. Alcoutlabi, M.; McKenna, G.B. Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2005, 17, R461.
7. Priestley, R.D.; Ellison, C.J.; Broadbelt, L.J.; Torkelson, J.M. Structural relaxation of polymer glasses at surfaces, interfaces and in between, *Science* 2005, 309, 456-459.
8. Menazea, A.A.; Ismail, A.M.; Elashmawi, I.S. The role of Li₄Ti₅O₁₂ nanoparticles on enhancement the performance of PVDF/PVK blend for lithium-ion batteries. *J. Mater. Res. Tech.* 2020, 9, 5689-5698.
9. Tress, M.; Erber, M.; Mapesa, E.U.; Huth, H.; Müller, J.; Serghei, A.; Schick, C.; Eichhorn, K.J.; Voit, B.; Kremer, F. Glassy dy-namics and glass transition in nanometric thin layers of polystyrene. *Macromolecul* 2010, 43, 9937–9944.
10. Napolitano, S.; Rotella, C.; Wübhenhorst, M. Can Thickness and Interfacial Interactions univocally determine the behavior of polymers confined at the nanoscale?. *ACS Macro Lett* 2012, 1, 1189–1193.
11. Napolitano, S.; Capponi, S.; Vanroy, B. Glassy dynamics of soft matter under 1D confinement: how irreversible adsorption affects molecular packing, mobility gradients and orientational polarization in thin films. *The European Physical Journal E* 2013, Article Number(61), 36.
12. Boucher, V.M.; Cangialosi, D.; Alegría, A.; Colmenero, J. Enthalpy recovery in nanometer to micrometer thick polystyrene films. *Macromolecules* 2012, 45, 5296–5306.
13. Guiselin, O. Irreversible adsorption of a concentrated polymer solution.. *Europhys. Lett.* 1992, 17, 225–230.
14. Gin, P.; Jiang, N.; Liang, C.; Taniguchi, T.; Akgun, B.; Satija, S.K., Endoh, M.K.; Koga, T. Revealed architectures of adsorbed polymer chains at solid-polymer melt interfaces. *Phys. Rev. Lett.* 2012, 109, 265501.
15. Yin, H.; Madkour, S.; Schönhals, A. Unambiguous evidence for a highly mobile surface layer in ultrathin polymer films by specific heat spectroscopy on blends. *Macromolecules* 2015, 48, 4936–4941.
16. Simavilla, D.N.; Huang, W.; Housmans, C.; Sferrazza, M.; Napolitano, S. Taming the strength of interfacial interactions via nanoconfinement. *ACS Cent. Sci.* 2018, 4, 755–759.
17. Thees, M.F.; McGuire, J.A.; Roth, C.B. Review and reproducibility of forming adsorbed layers from solvent washing of melt annealed films. *Soft Matter* 2020, 16, 5366-5387.
18. Napolitano, S. Irreversible adsorption of polymer melts and nanoconfinement effect. *Soft Matter*, 2020, 16, 5348-5365.
19. Madkour, S.; Gawek, M.; Hertwig, A.; Schönhals, A. Do interfacial layers in thin films act as an independent layer within thin films?. *Macromolecules* 2021, 54, 509–519.
20. Napolitano, S.; Wübhenhorst, M. The lifetime of the deviations from bulk behavior in polymers confined at the nanoscale. *Nat. Commun.* 2011, 2, 260.
21. Housmans, C.; Sferrazza, M.; Napolitano, S. Kinetics of irreversible chain adsorption. *Macromolecules*

- 2014, 47, 3390–3393.
22. Simavilla, N.D.; Panagopoulou, A.; Napolitano, S. Characterization of adsorbed polymer layers: Preparation, determination of the adsorbed amount and investigation of the kinetics of irreversible adsorption. *Macromol. Chem. Phys.* 2018, 219, 1700303.
 23. Napolitano, S.; Sferrazza, M. How irreversible adsorption affects interfacial properties of polymers. *Adv Colloid Interface Sci.* 2017, 247, 172-177.
 24. Jiang, N.; Shang, J.; Di, X.; Endoh, M.K. Koga, T.; Formation mechanism of high-density flattened polymer nanolayers adsorbed on planar solids. *Macromolecules* 2014, 47, 8, 2682–2689.
 25. O'Shaughnessy, B.; Vavylonis, D. Irreversible adsorption from dilute polymer solutions. *Eur. Phys. J. E.* 2003, 11, 213–230.
 26. Granick, S. Perspective: Kinetic and mechanical properties of adsorbed polymer layers. *Eur. Phys. J. E.* 2002, 9, 421–424.
 27. Huth, H.; Minakov, A.A.; Serghei, A.; Kremer, F.; Schick, C. Differential AC-chip calorimeter for glass transition measurements in ultra thin polymeric film. *Eur. Phys. J. Special Topics* 2007, 141, 153-160.
 28. Lai, S. L.; Ramanath, G.; Allen, L. H. High-speed (104 °C/s) scanning microcalorimetry with monolayer sensitivity (J/m²). *Appl. Phys. Lett.* 1995, 67, 1229.
 29. Efremov, M.Y.; Warren, J.T.; Olson, E.A.; Zhang, M.; Kwan, A.T.; Allen, L.H. Thin-Film differential scanning calorimetry: A new probe for assignment of the glass transition of ultrathin polymer films. *Macromolecules* 2002, 35, 5, 1481–1483.
 30. Huth, H.; Minakov, A.A.; Serghei, A.; Kremer, F.; Schick, C. Differential AC-chip calorimeter for glass transition measurements in ultrathin films. *J. Polym. Sci., B: Polym. Phys.* 2006, 44, 2996-3005.
 31. Shoifet, E.; Chua, Y.Z.; Huth, H. Schick, C. High frequency alternating current chip nano calorimeter with laser heating. *Review of Scientific Instruments* 2013, 84, 073903.
 32. Sen, M.; Jiang, N.; Cheung, J.; Endoh, M.K.; Koga, T.; Kawaguchi, D.; Tanaka, K. Flattening process of polymer chains irre-versibly adsorbed on a solid. *ACS Macro Lett.* 2016, 5, 504–508.
 33. Jiang, N.; Cheung, J.; Guo, Y.; Endoh, M.K.; Koga, T.; Yuan, G.; Satija, S. K. Stability of adsorbed polystyrene nanolayers on silicon substrates. *Macromol. Chem. Phys.* 2018, 219, 1700326.
 34. Davis, M.J.B.; Zuo, B.; Priestley, R.D. Competing polymer–substrate interactions mitigate random copolymer adsorption. *Soft Matter* 2018, 14, 7204-7213.
 35. Tu, C.H.; Zhou, J.; Butt, H.J.; Floudas, G. Adsorption Kinetics of cis-1,4-Polyisoprene in nanopores by in situ nanodielectric spectroscopy. *Macromolecules* 2021, 54, 6267-6274.

第四章

チップナノカロリメトリによる poly(*tert*-butyl methacrylate) と poly(ethyl methacrylate) のシリカ基板への吸着過程の研究

4.1 緒言

高分子のメルト吸着は未だ完全には明らかになっておらず、ソフトマターコミュニティで注目される現象の一つである。この吸着層は例えばガラス転移温度[1-4]、粘度[5,6]、脱濡れ[7-9]、熱膨張率[10]、結晶化[11-13]といった複合材料の物性を制御するのに重要な役割を果たす。それゆえメルト吸着メカニズムの解明は接着技術や複合材料の様々な分子設計の道しるべとなることが期待される。

表面上に接した高分子の立体配座はトレイン、ループ、テイルという名称で呼ばれており、1951年に Jenkel と Rumbach の書籍で用いられたのがおそらく最も初めである[14]。Guiselin は不可逆吸着層の作製方法を思考実験で考案した[15]。この方法は現在まで高分子の吸着の研究をするためのプロトコルとして使われている。その後、不可逆に吸着した高分子鎖は平らに強く吸着した層と緩く吸着した層の二種類に分類できることが明らかになった[5,7,9,16,17]。さらに多くの先行研究は吸着速度が温度[1,18-21]、高分子/基板相互作用[17,22,23]、分子量[1,18,19]に依存することを明らかにした。

熱力学的な洞察により、メルト吸着を理解するための概念が確立されてきた。特に吸着速度が温度に依存することは重要な観点である。例えば、Napolitano らの報告によると、高分子膜がガラス転移温度 T_g ($T_g + 50$ K) 以上で熱処理されたとき、polystyrene(PS)の吸着量は 3×10^4 s まで増加し、その後それ以上は増加しなかった。一方で熱処理温度が低いとき ($T_g(\text{bulk}) + 15$ K)、吸着は数か月に及んだ[1]。他のグループも似たような結果を報告している[18-21]。この温度依存性は以下のように解釈できる。高温下では界面付近の吸着鎖の易動度が高くなり、不可逆な吸着を促進する。しかし、不可逆吸着のメカニズムを理解するには脱着の過程も考慮されるべきだと思われる。「もし温度が高いとき、脱着が活発になるため吸着速度は遅くなるべきだ。」と考えることができるからである。Monnier らは高速カロリメトリーにより定量的に吸着鎖の脱着エネルギーを評価した[24]。この脱着ピークは吸着温度よりはるかに高い温度で現れた。それゆえ、不可逆吸着は脱着ピークの温度よりも十分低い温度で実験をした場合に生じていることが示唆された。

高分子/基板相互作用は吸着速度に強く影響する。Davis らは poly(methyl methacrylate) (PMMA) のほうが PS よりも強い温度依存性があることを報告した[22]。PMMA とシリカ表面のヒドロキシ基の間に生じた水素結合が、PS とシリカ表面のファンデルワールス力よりも強く、この力によって高密度な吸着層を生じさせたためであると考えられる。

さらに、Fujii らは PS を同じ時間熱処理した場合、表面積が H-Si の基板のほうが SiO_x -Si のものより大きいことを明らかにした[25]。特に、吸着過程には高分子鎖のダイナミクスが深く関わるため、高分子の易動度は重要な役割を果たす[26-37]。しかし、表面と接した高分子鎖の形態と、吸着速度の関係について直接的な根拠は未だ得られていないと思われる。一般的に、高分子鎖の易動度は化学構造に強く依存する。そのためどの程度、高分子の剛直性が高分子の吸着のふるまいを変えるのか調べることは重要である。

さらに、メルト吸着については未だ不明な点が存在する。Michael らによって指摘されたように、溶液吸着の場合と異なりメルト吸着では物質交換によるエンタルピー変化が生じない。これまでに確立されてきた手法である原子間力顕微鏡(AFM)[9,38]、X線反射率測定[5,7,16,17]、エリブソメトリー[3,38-41]によって吸着層の厚さと熱処理時間の吸着速度が評価されてきた。これらの方法は非吸着鎖を剥がして吸着層を観察するために、溶媒で浸せきする工程が必要である。溶媒に浸せきすると、高分子鎖の再配置が生じる可能性があるがその詳細は明らかになっていない。

前章で述べたように、本研究では交流(AC)チップナノカロリメトリーを応用し、(溶媒での浸せきを必要としない)埋められた界面でのメルト吸着の観測に成功した[42]。この手法では高分子がシリカ表面に吸着する過程をリアルタイムで測定できる。またチップナノカロリメトリーの利点は導電性が不要なシリカを基板として用いることが出来る点である。チップナノカロリメトリーを用いて、吸着した高分子の量が熱処理時間に伴って増加する様子を調べた。

本章では、二種の異なる側鎖を有する高分子、poly(*tert*-butyl methacrylate)(PtBMA)と poly(ethyl

methacrylate)(PEMA)の吸着過程を調べた。これらの高分子は似たような主鎖骨格を有しており化学的な性質も近いと考えられるが、側鎖の違いにより剛直性が異なる。さらに、AFM を用いて吸着層の表面のモルフォロジーが熱処理時間と共にどのように変化するかについても調べた。

4.2 実験

4.2.1 試料

PtBMA ($M_w = 680$ kDa) と PEMA ($M_w = 250$ kDa) は Scientific Polymer Products Inc.から購入した。高分子のパラメーターを Table 4-1 にまとめた。PtBMA と PEMA のガラス転移温度 (T_g)は示差走査熱量計 (DTG-60, Shimadzu, Kyoto, Japan)で決定した。測定は 333 K から 433 K の範囲を 20 K min^{-1} で走査し、窒素雰囲気で行った。二回目の昇温スキャンに基づき T_g を決定した。トルエンは Kanto Chemical Co., Inc. から購入し、高分子の良溶媒として用いた。特性比 C_∞ は参考文献[43]から引用した。高分子鎖のランダムコイルの回転二乗半径 R_g はモノマーユニットの長さを 0.25 nm として見積もった。

Table 4-1. Parameters of the polymers used in this study

Polymer	M_w / kDa	T_g / K	C_∞ ^a	R_g ^b / nm
PtBMA	680	380	12.0	7.1 [←]
PEMA	250	349	7.7	4.8 [←]

^a C_∞ : Characteristic ratio.

^b R_g : Radius of gyration of the Gaussian polymer chain.

4.2.2 AC chip calorimetry

熱量測定を行うため、チップセンサー(Xensor Integration XI-39390, Delfgauw, Netherlands)を用いた。高分子膜は以下の手順に従ってチップセンサー上に乗せた。前処理としてチップセンサーのアクティブエリアをトルエンで三回洗った。その後 433 K で 2 時間熱処理した[44]。PtBMA 膜(約 70 nm)はガラス上に 1.0wt% PtBMA/トルエン溶液を 100 μL 滴下し、直ちに 1000 rpm で 30 秒スピんキャストすることで作製した。膜厚はレーザー干渉計(Filmetrics F20, Yokohama, Japan)で調べた。これらの膜は約 $2 \times 3 \text{ mm}^2$ に切り込みを入れ、水上に浮かべた。浮かべた膜片の一つをチップセンサーですくひ、アクティブエリア上に乗せた。その後、高分子膜を乗せたチップセンサーを室温で 24 時間、真空乾燥した。PEMA の膜も同様にチップセンサー上に乗せた。チップセンサーの表面の成分はシリカである。そのため吸着は高分子/シリカ表面上で生じる。高分子膜の界面で吸着が進行することで減少する貯蔵熱容量の時間発展を AC チップナノカロリメトリで測定した。測定の詳細は前章で述べたとおりである[42]。試料の複素熱容量測定は $T_g + 50 \text{ K}$ と $T_g + 15 \text{ K}$ で 0.1 mL min^{-1} の窒素を流入しながら行った。温度変調は 200 Hz で行った。

4.2.3 AFM 観察

PtBMA と PEMA の吸着の進行に伴う吸着層の表面のモルフォロジー変化を観察するため、ギセリンアプローチで吸着層を作製した。1.0 wt% の高分子溶液をガラス基板に滴下して約 $2\ \mu\text{m}$ のキャスト膜を得た。作製した膜は $T_g + 15\ \text{K}$ または $T_g + 50\ \text{K}$ で様々な時間、熱処理した。熱処理した膜は 40°C のトルエン中に浸せきし、これを三回繰り返して非吸着鎖を取り除いた。表面のモルフォロジーを得るため、日立ハイテック株式会社のタッピングモード AFM(E-sweep) を用いた。測定に使用したカンチレバーは Si を微細加工したもので、バネ定数は $13\ \text{Nm}^{-1}$ 、共振周波数は $130\ \text{kHz}$ である。走査サイズは $200 \times 200\ \text{nm}^2$ から $10 \times 10\ \mu\text{m}^2$ とした。一部の試料については吸着層の厚さを測定した。

4.3 結果と考察

4.3.1 吸着速度論とモルフォロジー

吸着の度合い $\gamma(t)$ を次のように定義する。

$$\gamma(t) = [C'(0) - C'(t)] / [C'(0) - C'(\infty)] \quad (1)$$

ここで、 $C'(t)$ は熱処理時間が t 経過したのときの貯蔵熱容量である。貯蔵熱容量は吸着が進行するにつれて減少する値であり、これは界面付近の高分子鎖が基板に固定化することでその易動度が減少するためである。 $\gamma(t)$ は $C'(t)$ が減少すると 0 から 1 の範囲で増加する値である。Figure 4-1 に $430\ \text{K}$ ($T_g + 50\ \text{K}$) における PtBMA の $\gamma(t)$ と熱処理時間 t の関係を示した。Figure 4-1 では、約 300 秒より前に、 $\gamma(t)$ が再現性なく不規則に変動する初期時間領域が観察された。これは、スピんキャストフィルムに残る不安定な構造から何らかの緩和過程が起こる誘導期間であると考えられる。誘導期間後に吸着が観察されると仮定した。誘導期間の長さは温度に依存することがわかった。

誘導期間の後、得られた曲線は 2 段階のプロファイルを示した。PS、poly(2-vinylpyridine)、poly(bisphenol A carbonate) などのポリマーでは一般的に 2 段階プロファイルが観察されており、一段階目の吸着の速く進行する領域(吸着量は時間とともに直線的に増加する)と二段階目の緩やかな領域(吸着は $\log t$ で進行する)からなる[1,20,21]。初期の段階ではセグメントが表面上の空の吸着サイトにすぐに吸着し、二段階目では非吸着鎖が既に吸着した鎖の中に潜り込んで残った空きサイトを獲得するという機構が考えられる。Figure 4-1 のプロファイルの I で示した領域は t_c の前まで直線的な成長を示した。そして t_c を境に不連続に傾きが減少した。

Figure 4-1 の II で示した二段階目の領域では、吸着が完了する t_f まで傾きは連続的に増加した。その後、吸着は進行しなかった(領域 III)。領域 II に見られるような、時間の対数に比例しない増加は PtBMA のような剛直な

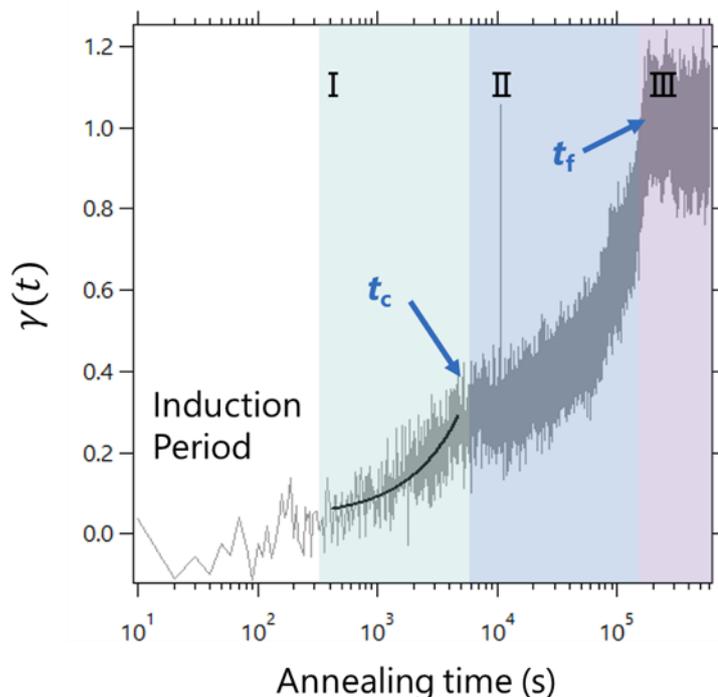


Figure 4-1. Time evolution of the degree of adsorption $\gamma(t)$ of PtBMA at $428\ \text{K}$. The black solid line shows the result of fitting analysis with Eq 2. t_c and t_f are the cross over time and the time when adsorption ceased, respectively.

高分子の特徴である可能性がある。

吸着速度を定量的に見積もるために、Figure 4-1 の領域 I を以下の式にてフィッティングした。

$$h(t) = h_0 + vt \quad t < t_c \quad (2)$$

ここで h は吸着層の厚さ、 h_0 は $t=0$ における吸着層の厚さ、そして v はクロスオーバータイム t_c 以降の吸着速度である[1,18-21]。Figure 4-1 の実線はフィッティングの結果を示している。Table 4-2 に得られた t_c 、 t_f 、 v の値をまとめた。

Table 4-2. Parameters evaluated from the profile of $\gamma(t)$

Polymer	t_c/s	t_f/s	v/s^{-1}
PtBMA ($T_g + 50$ K)	4.7×10^3	1.8×10^5	4.9×10^{-5}
PtBMA ($T_g + 15$ K)	—	4.2×10^4	3.9×10^{-5}
PEMA ($T_g + 50$ K)	4.3×10^3	$> 4 \times 10^5$	5.2×10^{-5}

Figure 4-2 にギセリンアプローチにより得られた PtBMA の吸着層の AFM 像を示した。この AFM 像から熱処理時間に伴って吸着量が徐々に増加していることがわかる。1200 秒までの吸着初期においては、微粒子状の高分子の吸着がみられた。Table 4-3 にまとめたように微粒子のサイズは 600 秒から 1200 秒にかけて大きくなった。PtBMA の回転二乗半径 R_g (7.1 nm, Table 4-1)を考慮すると一つの粒が複数の高分子鎖から成ることが予想される。 $t=1200$ 秒以降では凝集した高分子の微粒子の直径が 60–240 nm の大きさになり、粒子間の間隔は数十ナノメートル以上離れていた。これは吸着した高分子が初期の段階で凝集する傾向があることを示している。

$t=1800$ 秒では、微粒子が確認されず、全体の表面は吸着した高分子で覆われているように見えた。さらに、深さが 1 nm の溝のようなテクスチャが見られた。微粒子が成長するにつれてこれらが合体した結果、でこぼこで溝のような状態になったのではないかと考えられる。 $t=3600$ 秒では溝の深さは 2.4 nm でより明確に見られるようになった。吸着が完了した $t=1.8 \times 10^5$ 秒のときは海島状の構造が観察された。このときの吸着層の平均膜厚は 44 nm と見積られた。この値はこれまで他の高分子で報告されてきた最終的な吸着層の厚さよりも厚い。

チップカロリメトリと AFM の結果から PtBMA の吸着は二つのステージから成ることが示唆された。初期の段階では高分子鎖が吸着する際に比較的小さな再配置や構造緩和を伴って表面との接点を獲得する過程であると思われる(Figure 4-3 (I))。この過程は Figure 4-1 の領域 I と対応し、 $\gamma(t)$ は熱処理時間に比例して増加し、AFM 像は Figure 4-2 の a、b、c に該当する。

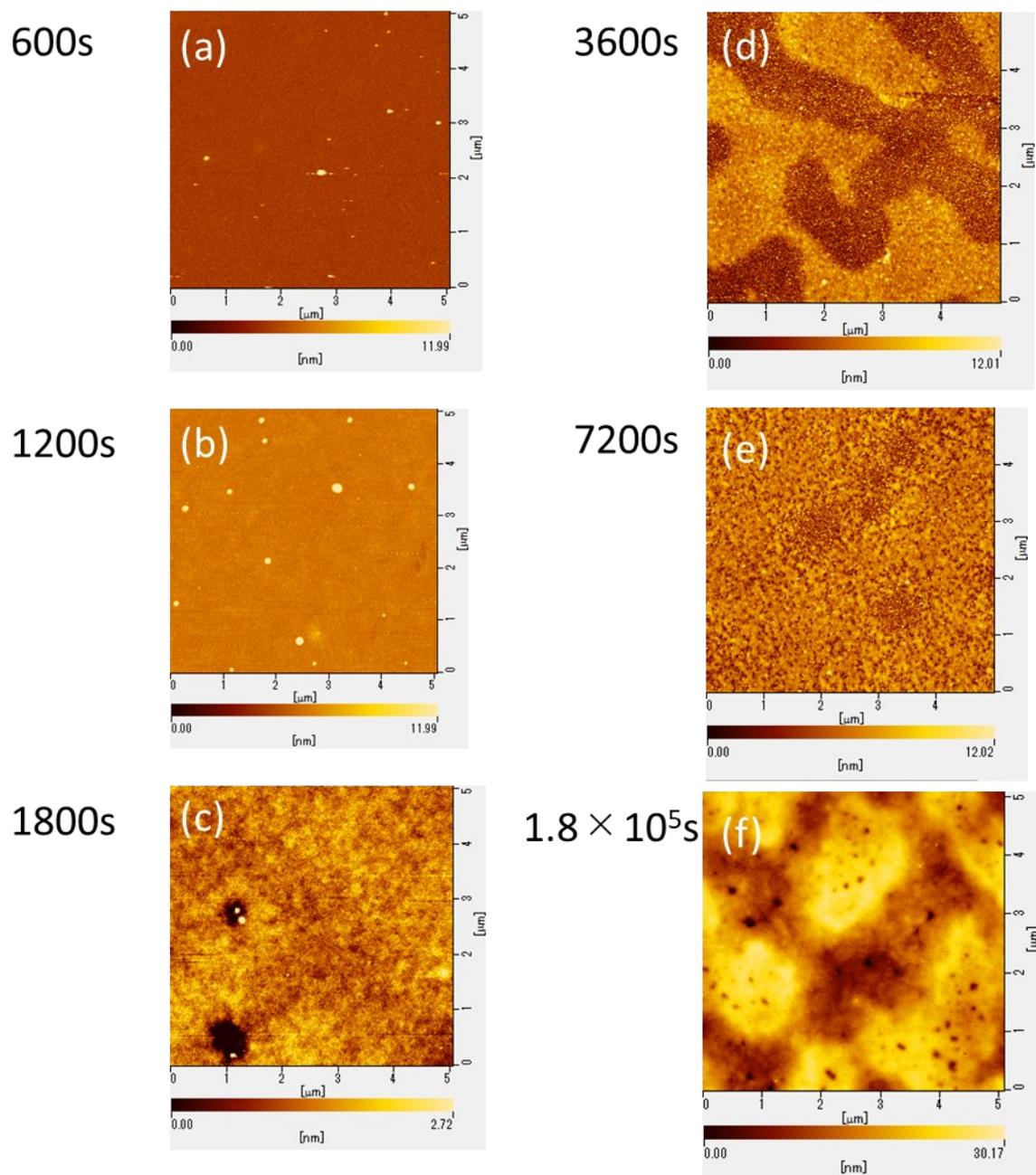


Figure 4-2. AFM topographic images of the adsorbed layer of PtBMA obtained via the Guiselin approach at various annealing times. The annealing temperature was 428K. The scan sizes and height scales of the images for (a), (b), (d), (e) are $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ and 0 – 12 nm. For the images of $t = 1800 \text{ s}$ and $t = 1.8 \times 10^5 \text{ s}$, the scan size was also $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ and height scales of the images were 0 – 2.7 nm and 0 – 30 nm, respectively.

Figure 4-3 (II-1)に示すように、二段階目で高分子鎖は残った吸着サイトを獲得するために大きな動きを伴うと考えられる。このとき AFM 像は表面全体が吸着鎖で埋め尽くされるように見える(Figure 4-2、d と e)。この段階では高分子鎖が界面から遠いところから先に吸着した層に潜り込む。二段階目の吸着速度が初期の段階よりも遅くなるのは大きな動きを伴うからであると考えられる。ここで、この潜り込みによって生じた吸着鎖の一部はテイルを持っており、吸着層の外まで伸びていると考えられると Figure 4-3 (II-2)に示したような状態になる。このとき、テイルは界面に吸着したセグメントを有する高分子鎖の一部なので非吸着鎖よりも易動度は遅い。この吸着鎖の一部であるテイルが、周囲にある他の自由な鎖と絡まることで、界面に接していない非吸着鎖が巻き込まれて易動度が低下する。そのため自由な鎖は間接的に吸着層の一部となる。このような易動度の低められた鎖が Figure 4-1 の regime II で示した $\gamma(t)$ のプロファイルに反映されているのかもしれない。そして、regime II の領域は吸着鎖の絡まり合いが終了するまで続き、その後は変化がなくなる。

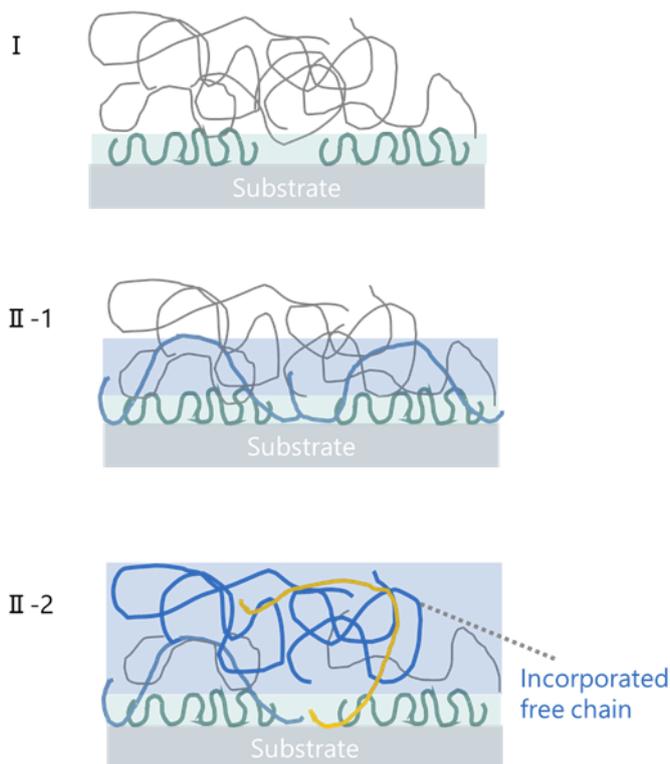


Figure 4-3. Schematic illustrations of the time evolution for the adsorbed chains.

Table 4-3. Results of analysis of the AFM images of PtBMA and PEMA

Polymer	Annealing time / s	Area per particle / μm^2	Number density of particles / μm^{-2}
PtBMA	600	8.9×10^{-2}	6
PtBMA	1200	1.3×10^{-1}	6
PEMA	600	8.4×10^{-4}	225
PEMA	1200	6.2×10^{-4}	343
PEMA	3600	1.2×10^{-4}	163

Figure 4-4 は $T_g + 15 \text{ K}$ における PtBMA の $\gamma(t)$ と熱処理時間の関係を示した。このケースでは、一段階のみの吸着が観測された。Figure 4-4 の実線は 2 式によるフィッティング解析の結果であり、領域 I で吸着が生じていると思われる。これは緩い吸着鎖の潜り込みが生じていないことを示唆しており、熱処理温度が低いために膜全体の高分子鎖の易動度が低いからであると考えられる。ここで注意すべき点は PtBMA の ν は温度に依存することである。すなわち ν は温度が高いほど速くなる。この結果は先行研究とも良く一致する[1,18,45]。

Figure 4-5 は 399 K ($T_g + 50$ K)における PEMA の熱容量測定の結果を示した。得られた $\gamma(t)$ は $T_g + 50$ K における PtBMA の結果と似ており、初期の段階では熱処理時間に比例して、続いて徐々に成長速度が増加する領域が見られる。しかしながら、実験の時間内に吸着の完了は見られなかった。これは吸着が 4×10^5 秒以降も続いていることを示唆する。Figure 4-6 はギセリンアプローチで作製した PEMA の吸着層表面の AFM 像である。600 秒から 1.8×10^5 秒にかけて小さい微粒子が観察された。特に 600 秒と 3600 秒のとき、基板の表面が晒されており微粒子が点在する様子が観測された。この微粒子は吸着が進行するにつれ徐々に成長した。Table 4-3 に微粒子の平均サイズと数密度をまとめた。

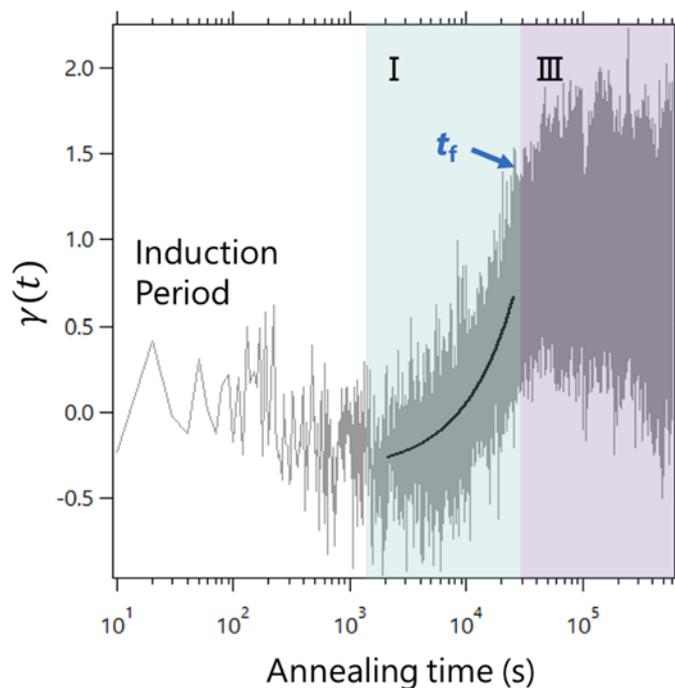


Figure 4-4. Time evolution of the degree of adsorption $\gamma(t)$ of PtBMA at 395 K. The black solid line shows the result of fitting analysis with Eq 2. t_f is the time when adsorption ceased.

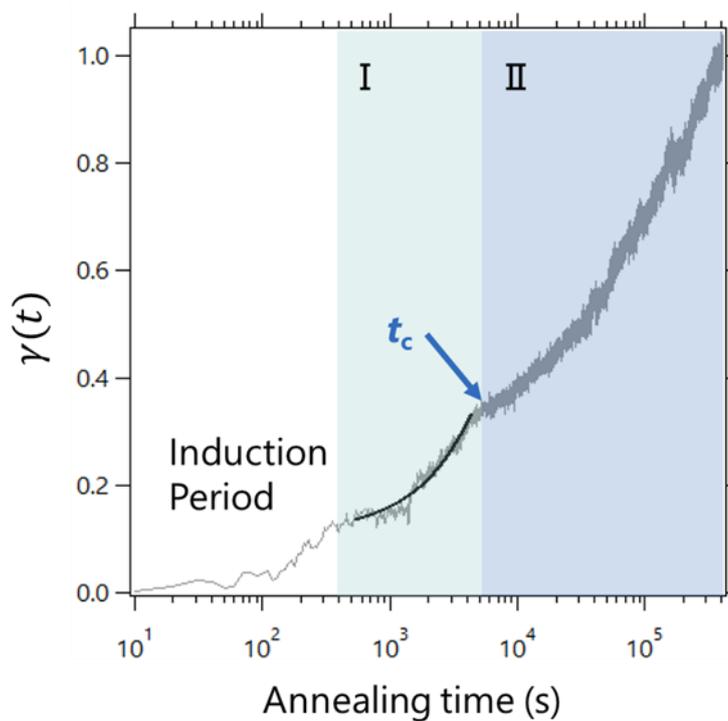


Figure 4-5. Time evolution of the degree of adsorption $\gamma(t)$ of PEMA at 399 K. The black solid line shows the result of fitting analysis with Eq 2.

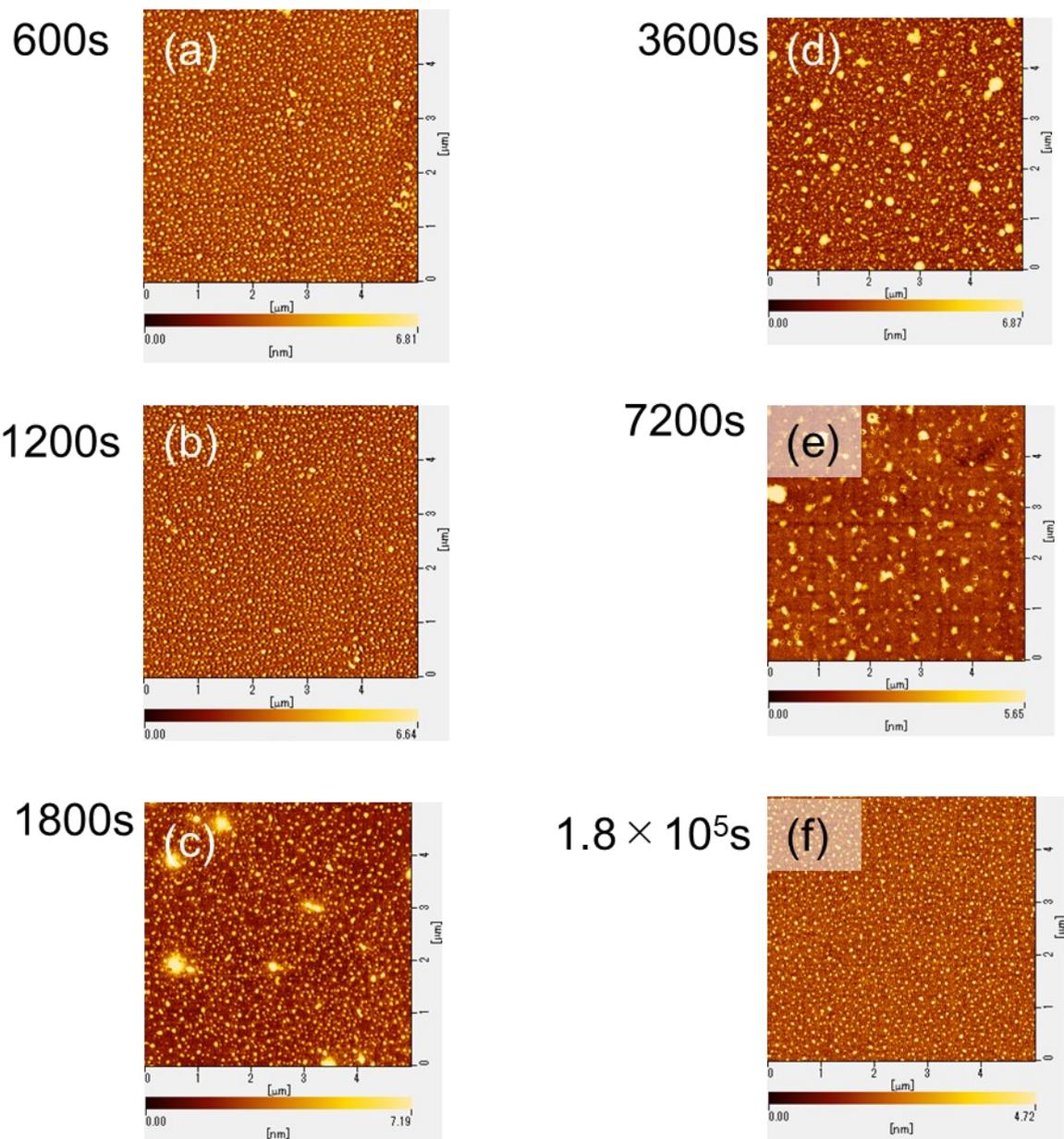


Figure 4-6. AFM topographic images of the adsorbed layer of PEMA obtained from the Guiselin approach at various annealing time. The annealing temperature was 399 K. The scan sizes and height scales of the images are $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ and 0 – 7.2 nm.

4.3.2 PtBMA と PEMA の比較

ここからは PtBMA と PEMA の吸着のふるまいの違いについて議論する。Table 4-2 に 2 式によるフィッティング解析で得られた、 ν 、 t_c 、 t_f の値をまとめた。これらの高分子は Figure 4-2 と Figure 4-5 からわかるように似たような二段階のプロファイルを示した。領域 II では、傾きが時間のログに対して徐々に増加する傾向があった。この傾向は PEMA よりも PtBMA のほうが顕著であった。これは PtBMA の特性比 C_∞ が PEMA のそれよりも大きいことから (Table 4-1)、剛直性のある高分子の特徴である可能性がある。

吸着過程に影響を及ぼすファクターはいくつか存在し、例えば分子量[1,18,19]、熱処理温度、高分子/基板相互作用、極性[22]などがあり高分子鎖の剛直性もその一つであると考えられる。ここで、領域 I の t_c と ν に着目する。Table 4-2 に示したように熱処理温度が $T_g + 50$ K のとき、 t_c と ν は大きく変わらなかった。注意すべき点としては PtBMA と PEMA の分子量は異なるものの、炭化水素のみから成る側鎖を有する PtBMA と PEMA の化学的な性質は大きく異ならないと予想される点である。Housmans らによると t_c は分子量依存性がなく[18]、一方、他の研究グループから t_c が分子量に依存するという報告がある。今回得られた結果から化学構造や剛直性は領域 I に大きく影響しないのではないかと考えられる。

また、 $T_g + 50$ K での実験結果について比較すると、PtBMA の t_f の値は比較的短く、実験でのタイムスケール内で観測された一方で、PEMA は 4×10^5 秒以前では t_f は観測されなかった。第三章で述べたかさ高い側鎖を有する poly(9-anthracenyl methyl methacrylate) の吸着実験においても 7.0×10^5 を超えてもプラトーが見られなかった[42]。さらに、Gawek らによると poly(vinyl acetate) の吸着実験で予期せぬ結果が得られたという。 t_f は $T_g + 32$ K で熱処理した場合は 2.6×10^5 秒で現れたが、 $T_g + 42$ K で熱処理した場合は t_f が 1.1×10^6 秒を経過しても現れなかった。驚くべきなのは 10K の違いで大きく吸着のプロセスが変わることが示された点である[20]。Gawek らはこの結果から特定の温度における構造緩和により、高分子鎖が拡散を伴って吸着するかもしれないと述べた。総括するとメタクリル酸エステル系高分子の吸着過程においても、このような強い温度依存性がある可能性がある。

4.3.3 Poly(1-adamantyl methacrylate) のシリカ基板への吸着

PEMA や PtBMA よりもかさ高い側鎖を持つ剛直なポリマーである poly(1-adamantyl methacrylate) の吸着挙動を調べた。銅系触媒を用いた原子移動ラジカル重合により試料を調製した。得られたポリマーは、(1-pyrene)methyl methacrylate をわずかに含んでいた(0.3%)。平均分子量は $M_w = 303 \text{ kg mol}^{-1}$ 、 $M_n = 100 \text{ kg mol}^{-1}$ と評価され、DSC 測定から T_g は 195°C と見積もられた。Figure 4-7 にチップカロリメトリによって測定した 198°C ($T_g + 3$ K) での吸着実験の結果を示す。クロスオーバー時間 t_c は 1.5×10^5 秒であり、PEMA や PtBMA よりも遅いことがわかった。ただしここまで議論してきたように、吸着速度は熱処理温度に強く依存する。温度依存性を考慮すると、 t_c に対する剛直性の影響を単純に評価することはできない。しかし、 t_c における折れ曲がり、かさ高い側鎖を有するポリマーの特徴的な傾向であることを強調する[6]。さらに、 $\gamma(t)$ は、傾きが不連続に増加する t_c に達するまで $\log t$ に比例する成長を示す。 t_c 以降も $\gamma(t)$ は $\log t$ に比例する成長を示すが、その傾きは増大した。この傾向は poly(1-adamantyl methacrylate) の特徴であると考えられる。

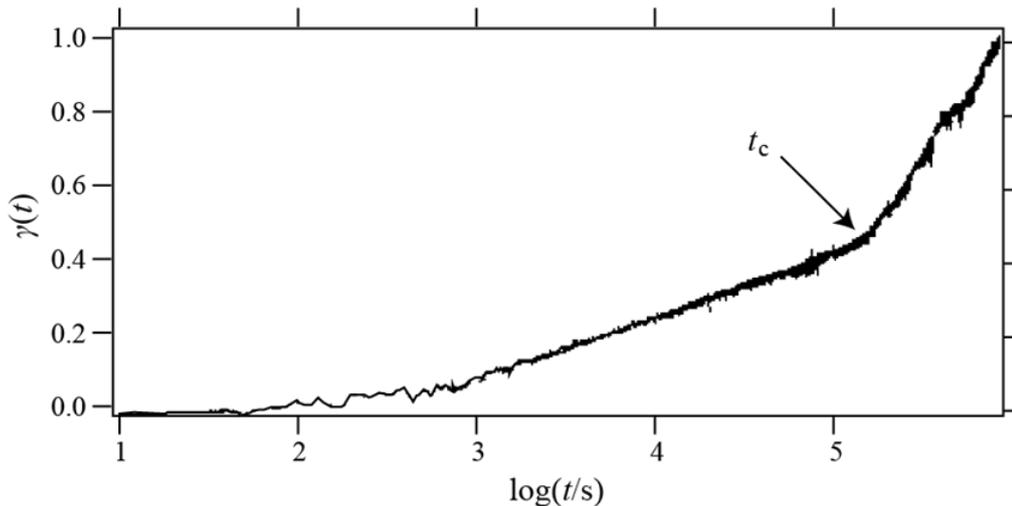


Figure 4-7. Relative degree of adsorption $\gamma(t)$ plotted against annealing time t for poly(adamantyl methacrylate). The annealing temperature was 198°C ($T_g + 3$ K).

4.4 結論

本章では、AC チップカロリメトリと AFM を用いて PtBMA と PEMA の吸着速度論と吸着層のモルフォロジーを調べた。 $\gamma(t)$ の時間変化はどちらの高分子も二段階のプロファイルを示した。初期の段階 (regime I) では、 $\gamma(t)$ は時間に対して直線的な成長を示し、二段階目 (regime II) では傾きが $\log t$ に対し徐々に増加した。PS のような他の高分子では後半の段階で $\log t$ に比例して吸着層が成長することが知られているが、PtBMA に見られた後半の段階で傾きが増加する特徴はこれまで報告がない。またこの特徴は PEMA よりも PtBMA のほうが顕著であった。本研究で得られた結果は二つの高分子の易動度や剛直性の違いが反映されていると考えられる。さらに PtBMA の吸着層は 44 nm まで成長した。これは PS 等の高分子で知られている吸着層の最終的な厚さよりも厚い。このことから界面付近の自由な鎖が直接基板に接していなくても吸着層に巻き込まれて吸着層の一部となり、その結果二段階目の吸着が促進されたのではないかと考察した。また、PtBMA と PEMA の吸着層の表面は異なるモルフォロジーを示した。PtBMA は 1800 秒の熱処理後は不均一でこぼこな表面を示したが、PEMA は吸着の間、一貫して小さな粒が見られた。さらに吸着速度は熱処理温度に強く依存した。 $T_g + 50$ K で熱処理した場合と異なり、 $T_g + 15$ K で熱処理した PtBMA は直線的に成長する領域のみが観測された。さらに高分子の化学的な構造と吸着速度論の関係を調べる必要があるといえる。

4.5 参考文献

1. Napolitano, S.; Wübbenhorst, M.; The lifetime of the deviations from bulk behaviour in polymers confined at the nanoscale. *Nat. Commun.* 2011, 2, 260.
2. Spiece, J.; Martinez-Tong, D.E.; Sferrazza M, Nogales A, Napolitano S. Are polymers glassier upon confinement?. *Soft Matter*, 2015;1:6179–6186.
3. Burroughs, M.J.; Napolitano, S.; Cangialosi, D.; Priestley, R.D. Direct measurement of interfacial effects on exposed and buried adsorbed nanolayer glass transition temperature in polymer thin films. *Macromolecules*.

- 2016, 49, 4647–4655.
4. Napolitano, S. Irreversible adsorption of polymer melts and nanoconfinement effects. *Soft Matter*. 2020, 16, 5348.
 5. Koga, T.; Jiang, N.; Gin, P.; Endoh, M.K.; Narayanan, S.; Lurio, L.B.; Sinha, S.K.; Impact of an irreversibly adsorbed layer on local viscosity of nanoconfined polymer melts. *Phys. Rev Lett*. 2011, 107, 225901.
 6. He, Q.; Narayanan, S.; Wu, D.T.; Foster, M.D. Confinement effects with molten thin cyclic polystyrene films. *ACS Macro Lett*. 2016, 5, 999–1003.
 7. Asada, M.; Jiang, N.; Sendogdular, L.; Sokolov, J.; Endoh, M.K.; Koga, T.; Fukuto, M.; Yang, L.; Akgun, B.; Dimitriou, M.; Satija, S. Melt crystallization/dewetting of ultrathin PEO films via carbon dioxide annealing: the effects of polymer adsorbed layers. *Soft Matter*. 2014, 10, 6392–6403.
 8. Unni, A.B.; Vignaud, G.; Bal, J.K.; Delorme, N.; Beuvier, T.; Thomas, S.; Grohens, Y.; Gibaud, A. Solvent assisted rinsing: stability/instability of ultrathin polymer residual layer. *Macromolecules*. 2016, 49, 1807–1815.
 9. Jiang, N.; Cheung, J.M.; Guo, Y.; Endoh, M.K.; Koga, T.; Yuan, G.; Satija, S.K. Stability of adsorbed polystyrene nanolayers on silicon substrates. *Macromol Chem Phys*. 2018, 219, 1700326.
 10. Braatz, M.L.; Melendez, L.I.; Sferrazza, M.; Napolitano, S. Unexpected impact of irreversible adsorption on thermal expansion: Adsorbed layers are not that dead. *J Chem Phys*. 2017, 146, 203304.
 11. Vanroy, B.; Wubbenhorst, M.; Napolitano, S. Crystallization of thin polymer layers confined between two adsorbing walls. *ACS Macro Lett*. 2013, 2, 168–172.
 12. Martinez-Tong, D.E.; Vanroy, B.; Wubbenhorst, M.; Nogales, A.; Napolitano, S. Crystallization of poly(l-lactide) confined in ultrathin films: Competition between finite size effects and irreversible chain adsorption. *Macromolecules*. 2014, 47, 2354–2360.
 13. Jeong, H.; Napolitano, S.; Craig, B.A.; Priestley, R.D. Irreversible adsorption controls crystallization in vapor-deposited polymer thin films. *J Phys Chem Lett*. 2017, 8, 229–234.
 14. Jenckel, E.; Rumbach, B. Über die Adsorption von hochmolekularen Stoffen aus der Lösung. *Angew Phys Chem*. 1951, 55, 612–618.
 15. Guiselin, O. Irreversible adsorption of a concentrated polymer solution. *Europhys Lett*. 1991;17:225.
 16. Gin, P.; Jiang, N.; Liang, C.; Taniguchi, T.; Akgun, B.; Satija, S.K.; Endoh, M.K.; Koga, T. Revealed architectures of adsorbed polymer chains at solid-polymer melt interfaces. *Phys Rev Lett*. 2012, 109, 265501.
 17. Jiang, N.; Shang, J.; Di, X.; Endoh, M.K.; Koga, T. Formation mechanism of high-density, flattened polymer nanolayers adsorbed on planar solids. *Macromolecules*. 2014, 47, 2682–2679.
 18. Housmans, C.; Sferrazza, M.; Napolitano, S. Kinetics of irreversible chain adsorption. *Macromolecules*. 2014, 47, 3390–3393.
 19. Thees, M.F.; McGuire, J.A.; Roth, C.B. Review and reproducibility of forming adsorbed layers from solvent washing of melt annealed films. *Soft Matter*. 2020, 16, 5366-5387.
 20. Gawek, M.; Omar, H.; Szymoniak, P.; Schönhals, A. Growth kinetics of the adsorbed layer of poly(2-vinylpyridine) – an indirect observation of desorption of polymers from substrates. *Soft Matter*. 2023, 19, 3975–3982.
 21. Omar, H.; Hidde, G.; Szymoniak, P.; Hertwig, A.; Schönhals, A. Growth kinetics of the adsorbed layer of poly(bisphenol A carbonate) and its effect on the glass transition behavior in thin films. *RSC Adv*. 2023, 13, 14473-14483.
 22. Davis, M.J.B.; Zuo, B.; Priestley, R.D. Competing polymer–substrate interactions mitigate random copolymer adsorption. *Soft Matter*. 2018, 14, 7204-7213.
 23. Sharma, T.; Konishi, M.; Sekiya, K.; Takahashi, I. Thickness and substrate dependences of the relaxation of spin coated polymethyl methacrylate ultrathin films supported on SiO₂ and SiOH substrates. *Macromolecules*. 2021, 54, 2637–2646.
 24. Monnier, X.; Napolitano, S.; Cangialosi, D. Direct observation of desorption of a melt of long polymer chains.

- Nat. Commun. 2020, 11, 4354.
25. Fujii, Y.; Yang, Z.; Leach, J.; Atarashi, H.; Tanaka, K.; Tsui, O.K.C. Affinity of polystyrene Films to hydrogen-passivated silicon and its relevance to the T_g of the films. *Macromolecules*. 2009, 42, 7418–7422.
 26. Kremer, K. Glassy states of adsorbed flexible polymers and spread polymer monolayers. *Phys*. 1986, 47, 1269–1271.
 27. Frantz, P.; Granick, S. Kinetics of polymer adsorption and desorption. *Phys Rev Lett*. 1991, 66, 899–902.
 28. Schneider, H.M.; Granick, S. Kinetic traps in polymer adsorption: Exchange of polystyrene between the adsorbed state and a good solvent. *Macromolecules*. 1992, 25, 5054–5059.
 29. Frantz, P.; Granick, S. Exchange kinetics of adsorbed polymer and the achievement of conformational equilibrium. *Macromolecules*. 1994, 27, 2553–2558.
 30. Priestley, R.D.; Cangialosi, D.; Napolitano, S. On the equivalence between the thermodynamic and dynamic measurements of the glass transition in confined polymers. *J Non-Cryst Solids*. 2015, 407, 288–295.
 31. Jiang, N.; Sendogdular, L.; Di, X.; Sen, M.; Gin, P.; Endoh, M.K.; Koga, T.; Akgun, B.; Dimitriou, M.; Satija, S. Effect of CO₂ on a mobility gradient of polymer chains near an impenetrable solid. *Macromolecules*. 2015, 48, 1795–1803.
 32. Xu, J.; Zhang, Y.; Zhou, H.; Hong, Y.; Zuo, B.; Wang, X.; Zhang, L. Probing the utmost distance of polymer dynamics suppression by a substrate by investigating the diffusion of fluorinated tracer-labeled polymer chains. *Macromolecules*. 2017, 50, 5905–5913.
 33. Koga, T.; Barkley, D.; Nagao, M.; Taniguchi, T.; Carrillo, J.M.Y.; Sumpter, B.G.; Masui, T.; Kishimoto, H.; Koga, M.; Rudick, J.G.; Endoh, M.K. Interphase structures and dynamics near nanofiller surfaces in polymer solutions. *Macromolecules*. 2018, 51, 9462–9470.
 34. Zuo, B.; Zhou, H.; Davis, M.J.; Wang, X. Priestley RD. Effect of local chain conformation in adsorbed nanolayers on confined polymer molecular mobility. *Phys Rev Lett*. 2019, 122, 217801.
 35. Park, H.; Lee, S.H. Review on interfacial bonding mechanism of functional polymer coating on glass in atomistic modeling perspective. *Polymers*. 2021, 13, 2244.
 36. Huang, J.; Zhou, J.; Liu, M. Interphase in polymer nanocomposites. *ACS Au*. 2022, 2, 280–291.
 37. Tian, H.; Bi, C.; Li, Z.; Wang, C.; Zuo, B. Metastable polymer adsorption dictates the dynamical gradients at interfaces. *Macromolecules*. 2023, 56, 4346–4353.
 38. Simavilla, D.N.; Panagopoulou, A.; Napolitano, S. Characterization of adsorbed polymer layers: preparation, determination of the adsorbed amount and investigation of the kinetics of irreversible adsorption. *Macromol Chem Phys*. 2018, 219, 1–6.
 39. Sen M, Jiang N, Cheung J, Endoh MK, Koga T, Kawaguchi D, Tanaka K. Flattening process of polymer chains irreversibly adsorbed on a solid. *ACS Macro Lett*. 2016;5:504–8.
 40. Simavilla, D.N.; Huang, W.; Vandestruck, P.; Ryckaert, J.P.; Sferrazza, M.; Napolitano, S. Mechanisms of polymer adsorption onto solid substrates. *ACS Macro Lett*. 2017, 6, 975–979.
 41. Simavilla, D.N.; Huang, W.; Housmans, C.; Sferrazza, M.; Napolitano, S. Taming the strength of interfacial interactions via nanoconfinement. *ACS Cent Sci*. 2018, 4, 755–759.
 42. Ishihara, M.; Watanabe, T.; Sasaki, T. Adsorption kinetics of polystyrene and poly(9-anthracenyl methyl methacrylate) onto SiO₂ surface measured by chip nano-calorimetry. *Polymers*. 2022, 14, 605.
 43. Brandrup, J.; Immergut, E.H.; Grulke, E.A. *Polymer handbook 4th ed vol 2*. New York, Wiley-Interscience, 2003.
 44. Yin, H.; Madkour, S.; Schönhals, A. Unambiguous evidence for a highly mobile surface layer in ultrathin polymer films by specific heat spectroscopy on blends. *Macromolecules*. 2015, 48, 4936–4941.
 45. Yu, C.; Granick, S. Revisiting polymer surface diffusion in the extreme case of strong adsorption. *Langmuir* 2014, 30, 14538–14544.

第五章

結論

1.1 節で述べたように、これまでに複雑な生命機構を理解しようとする研究が数多く行われてきた。現在は物質の出入りが可能で秩序の保たれた動的平衡が「なぜそうであるのか」を明らかにするために、これまで以上に学問領域の融合による議論の活性化が求められている。また界面における高分子のふるまいを理解することは学術的にも工業的にも重要である。高分子の薄膜物性を理解することで材料設計をする際の知見を与えることが期待される。

高分子物性においてメカニズムが未解明な現象として、ガラス転移温度およびメルト吸着が挙げられる。これらの問題が難しい理由の一つとして、高分子の分子論的な構造とマクロな系の物性をつなぐ知見が不足することが考えられる。本論文では上記課題に対し、熱物性とそれに対する高分子の化学構造の影響を明らかにした。

第二章では、高分子薄膜のガラス転移温度(T_g)へのシリカ界面の影響を調べるため、これまで用いられてこなかったソープフリーエマルジョン重合でコアシェル微粒子の作製を行った。シリカ微粒子をコア、poly(methyl methacrylate) (PMMA)、poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA)、polystyrene (PS)、poly(4-chlorostyrene) (PCIS)、poly(4-methoxystyrene) (PMOS)、poly(4-methylstyrene) (PMS)をシェルとするコアシェル微粒子の合成に成功した。これらのガラス転移温度を示差走査熱量計(DSC)で調べた結果、いずれの試料においてもバルク T_g よりも高くなることがわかった。この結果から界面の影響により高分子鎖の易動度が著しく低下したことが示唆された。さらに、透過電子顕微鏡でコアシェル微粒子を観察した結果、シェルのモルフォロジーは高分子の化学構造に依存することがわかった。

第三章では、チップナノカロリメトリによる吸着過程の観測技術を確立し、PS と poly(9-anthracenyl methyl methacrylate) (PAMMA)についてシリカ基板上へのメルト吸着の特性を明らかにした。PS について先行研究で報告された酸化アルミニウムへの吸着速度と本研究で得られたシリカ基板上へのデータを比較した結果、分子量依存性よりも高分子基板相互作用が強く吸着速度に影響を及ぼすことがわかった。PAMMA の吸着量と熱処理時間の関係においては、不連続に傾きが変化する点が存在した。これは PS には見られず、かさ高い側鎖を有する高分子に特徴的な傾向であることが示唆された。

第四章では、側鎖のかさ高さの違いと吸着機構の関係について明らかにすることを目的として、poly(*tert*-butyl methacrylate) (PtBMA)と poly(ethyl methacrylate) (PEMA)のメルト吸着過程を調べた。チップナノカロリメトリを用いて $T_g + 50\text{K}$ における PtBMA の吸着量と熱処理時間の関係を調べた結果、これまでの PS などの先行研究で得られた経験則からは説明できない二段階の吸着プロファイルが得られた。二段階目で時間の対数に対し傾きが徐々に増加した理由について、原子間力顕微鏡(AFM)による吸着表面のモルフォロジー観察の結果と組み合わせて考察した。その結果、直接基板に接していない自由な高分子鎖が吸着層の一部として取り込まれていることが示唆された。さらに、 $T_g + 15\text{K}$ においては、一段階の吸着段階のみを示した。この結果から吸着鎖の巻き込みは生じておらず、高分子鎖の易動度と吸着過程との間に強い相関関係があることが示唆された。PEMA について $T_g + 50\text{K}$ で熱処理した結果、PtBMA と同様に、二段階目において吸着量の時間の対数に対する傾きが緩やかに増加することがわかった。しかしながらその傾向は PtBMA のほうが顕著であった。これは両者の側鎖のかさ高さの違いによって生じていると考えられる。

本論文では polystyrene およびメタクリル酸エステル系高分子の誘導体を用いてシリカ基板上での熱物性について調べ、その化学構造との関係を明らかにした。コアシェル微粒子の作製と実験においてバルク状態に比べて高分子の種類に関わらず T_g が増加したことから、表面の影響よりも、界面層すなわち易動度が下がった高分子鎖が膜全体の系の易動度を支配すると言えそうだ。今後の展望としては今回の研究で用いたコアの粒径 200 nm ~500 nm よりも小さいコア微粒子を用いて比表面積を変えていくことで、表面と界面の効果の拮抗について考察できるかもしれない。また、PMS や PMOS などのスチレン誘導体高分子ではコアとシェルの間に隙間があり、かつ非常に厚いシェルが形成されたが、このような構造の形成メカニズムについてはわからなかった。モノマーが重合開始前にコア表面にどのように凝集しているか、また活性種をもつ開始剤が最初に攻撃するのは修飾したコアの表面か、モノマーかなど、

不確定な要素が多く存在する。これらを明らかにするためには、例えばあらかじめ吸着層をコア表面に作製してから重合を開始してもシェルが形成するか等の検討が必要である。吸着層自体の T_g も調べられる可能性があり、これは今後取り組みたい課題である。まとめとしてコアシェル構造にすることで通常のシリカ基板上に載せた高分子薄膜では用いることができない DSC による T_g 測定ができることが示されたことで、今後の薄膜物性の研究に貢献できたと考えられる。

チップナノカロリメトリによるメルト吸着の研究では、高分子の側鎖のかさ高さや吸着速度についてこれまでの経験則では説明できない吸着機構が示唆された点に興味深い。吸着層を作製する手順を考案した Guiselin の思考実験では、一度吸着した高分子鎖のセグメントは二度と外れないという仮説に基づいているが、この仮説の妥当性については今のところ実験からはアプローチができない。一方、本研究の結果は、一度吸着した高分子鎖の一部が吸脱着をしながら基板に直接接していない高分子鎖を巻き込むプロセスを考えることで説明することができた。これは今後の研究で、どのような条件で、どのような化学構造の場合に脱着が生じるのか考察の余地を与えるものであり、メルト吸着メカニズムの解明に一步近づいたと考えられる。

論文目録

1. Ishihara, M.; Kaeda, T.; Sasaki T. Silica/polymer core-shell particles prepared via soap-free emulsion polymerization. *e-Polymers*. 2020, 20, 254–261. (第二章)
2. Ishihara, M.; Watanabe, T.; Sasaki, T. Adsorption kinetics of polystyrene and poly(9-anthracenyl methyl methacrylate) onto SiO₂ surface measured by chip nano-calorimetry. *Polymers*. 2022, 14, 605. (第三章)
3. Ishihara, M.; Watanabe, Hirata, T.; Sasaki, T. Melt adsorption of poly(*tert*-butyl methacrylate) and poly(ethyl methacrylate) on silica studied by chip nano-calorimetry. *Polymer Journal.*, in press. (第四章)

謝辞

本論文は、福井大学学術研究院 工学系部門 佐々木隆 教授の懇切丁寧なご指導のもとに作成したものであり、常日頃から多大なるご指導を賜りましたことについて、心より厚く御礼申し上げます。本論文をまとめるにあたり、福井大学学術研究院 工学系部門 入江聡 准教授より多く助言を賜りましたことを厚く御礼申し上げます。本研究を遂行するにあたり、福井大学学術研究院 工学系部門 平田豊章 講師より実験のご協力および助言を賜りましたことを厚く御礼申し上げます。本研究を進めるにあたり、多く議論してくださった替田智文先輩、渡部智也氏をはじめとした、本研究室の学生ならびに同輩に心より感謝申し上げます。