

## 側鎖にポリエチレングリコールを有するポリマーブラシ薄膜の 結晶凝集構造解析

### Surface Molecular Aggregation Structure of Polymer Brushes with Poly(ethylene Oxide) Side Chains

高原 淳<sup>a</sup>, 佐々木園<sup>b</sup>, 増永啓康<sup>b</sup>, 小林元康<sup>a</sup>, 本田幸司<sup>a</sup>,  
寺山友規<sup>a</sup>, 山口央基<sup>a</sup>, 木村太一<sup>a</sup>

Atsushi Takahara<sup>a</sup>, Sono Sasaki<sup>b</sup>, Hiroyasu Masunaga<sup>b</sup>, Motoyasu Kobayashi<sup>a</sup>, Koji Honda<sup>a</sup>,  
Yuki Terayama<sup>a</sup>, Hiroki Yamaguchi<sup>a</sup>, Taichi Kimura<sup>a</sup>

<sup>a</sup>九州大学, <sup>b</sup>高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup>Kyushu University, <sup>b</sup>JASRI

本研究では、シリコン基板上に調製したポリ(オリゴエチレングリコール)メタクリレート(POEGMA)のポリマーブラシの分子鎖凝集構造を、微小角入射広角 X 線回折測定を用いて評価を行った。In-plane 方向での測定結果において、全反射角以下の入射では薄膜最表面では側鎖のオリゴエチレングリコール鎖の結晶回折ピークが確認された。一方、バルク測定の場合は、結晶回折ピークは確認されなかった。これらの結果から、POEGMA ブラシは薄膜最表面で結晶化していることが示唆された。

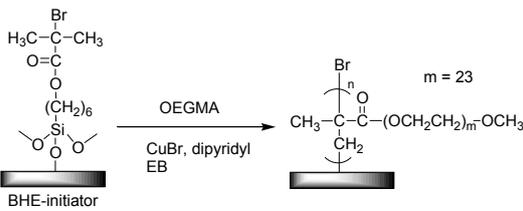
The molecular aggregation state of poly(oligo(ethylene glycol) methacrylate) (POEGMA) was clarified by grazing incidence wide angle X-ray measurement (GIWAXD). In the profile measured at  $\alpha_i = 0.08^\circ$ , crystalline diffraction peak was observed, indicating the lamellar packing of OEG side chains. However, no peaks was observed at  $\alpha_i = 0.16^\circ$  for in-plane GIWAXD measurement. These results implied that crystalline structure was formed in outermost surface of the brush film. On the other hand, the amorphous phase was formed in bulk region of the film.

キーワード: ポリマーブラシ、オリゴエチレングリコールメタクリレート、微小角入射小角広角 X 線回折測定

**背景と研究目的:** 本研究では固体表面に高密度に固定化したポリマーブラシ超薄膜の凝集構造に関して検討を行う。ポリマーブラシは良溶媒中ではポリマー鎖が垂直方向に延伸した構造を形成しているため、溶媒を除去し薄膜を調製するとスピんキャスト薄膜と比較して低摩擦特性、優れた耐磨耗性や接着特性等のユニークな性質を示すことが明らかになっている。<sup>1</sup> これらの性質は高分子薄膜表面の分子鎖凝集構造が大きく関与しており、ポリマーブラシ構造にした場合の表面分子凝集構造を明らかにすることは極めて重要である。特に結晶性高分子をポリマーブラシ化した場合、結晶化に関与する分子拡散や分子運動性が大きく低下するため、分子鎖凝集構造はスピんキャスト膜と比較して大きく低下することが予想される。著者らは、これまでに結晶性で屈曲性のポリビニルアルコール(PVA)のポリマーブラシについて微小角入射広角 X 線回折(GIWAXD)測定を用いて検討を行っている。その結果、シリコン基板上に調製された

PVA ブラシはアモルファス構造を形成していることが明らかになった。これは、ポリマー鎖末端が側鎖に共有結合をしていることで生じる分子運動性の低下が大きく影響していると考えられる。そこで、本研究では、屈曲性の結晶セグメントを側鎖に有するポリ(オリゴエチレングリコールメタクリレート)(POEGMA)をポリマーブラシ化した場合の分子鎖凝集構造について検討を行った。PVA ブラシのように結晶セグメントが直接シリコン基板に結合していた場合と比較して、側鎖に結晶セグメントを有する場合、その分子鎖凝集構造は大きく異なることが予想される。

**実験:** ガラス容器に 6'-triethoxysilylhexyl 2-bromoisobutylate (BHE)を固定化したシリコン基板、臭化銅、2,2'-dipyridyl、OEGMA (側鎖にエチレングリコール 23 量体を有するメタクリレート)、2-bromoisobutylate(EB)、水、メタノールを加え、303 K で 5 日間反応を行うことにより POEGMA ブラシを調製した。調製した



Scheme 1. Surface initiated polymerization of OEGMA.

POEGMA ブラシの分子鎖凝集構造を GIWAXD 測定(SPring-8, BL13XU)を用いて評価した。測定装置は多軸回折計を用い、入射 X 線の波長は 0.1 nm、入射エネルギー 12.4 keV、ビームサイズ 0.5 mm×0.1 mm の条件で測定を行った。入射角の大きさと X 線の浸入深さの関係は臨薄膜最表面の構造解析には視斜角  $0.08^\circ$  を用い、薄膜内部の構造解析には視斜角  $0.16^\circ$  で測定を行った。試料は、減圧条件下 373 K で 1 時間加熱処理した後に、1 K/min で 278 K まで降温させたものを測定に用いた。

**結果および考察:** Figure 1 に膜厚 30 nm の POEGMA ブラシの in-plane GIWAXD 測定の結果を示す。視斜角  $0.08^\circ$  の GIWAXD 測定では  $q_{xy} = 13.7 \text{ nm}^{-1}$  付近に回折ピーク (120) が確認され、薄膜最表面にて側鎖 PEG 鎖がラメラ構造を形成していることが分かった。<sup>4,5,6</sup> ただし、スピんキャスト薄膜の場合、 $q_{xy} = 13.7, 16.5 \text{ nm}^{-1}$  に (120)、(010) の回折ピークが現れることから、ブラシ薄膜では結晶化度が低下していると考えられる。一方、視斜角  $0.16^\circ$  の条件でバルク内部を測定した場合、結晶構造由来の回折ピークは確認されなかった。これらの結果から、POEGMA ブラシの分子鎖凝集構造は薄膜最表面では結晶化度は低いものの結晶構造を形成し、薄膜内部

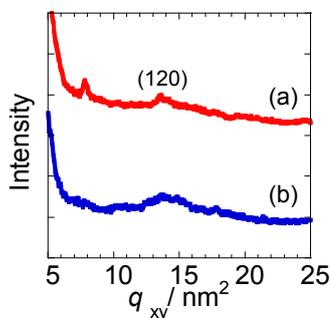


Figure 1. In-plane GIWAXD profile of POEGMA brush at grazing angle of (a)  $0.08^\circ$  (b)  $0.16^\circ$ . The wavelength of monochromatized incident X-rays used was 0.1 nm. The data collection time was 3.0 s per step.

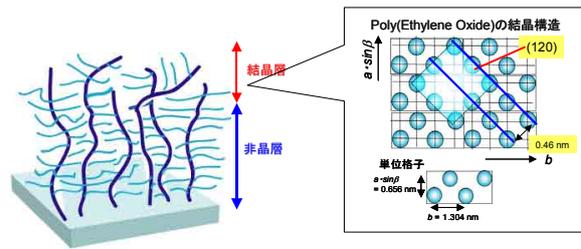


Figure 2 Schematic image of the molecular aggregation structure of POEGMA brush.

では非晶構造を形成することが示唆される。更に、膜厚 20 nm 以下のサンプルを測定した場合は、薄膜最表面でも結晶構造を形成しなかった。ポリマーブラシ薄膜では固体表面にポリマー鎖が共有結合により固定化されているために、ポリマー鎖の分子運動性の低下やシリコン基板からの相互作用を受けている。<sup>7</sup>そのため、結晶化が阻害されていると考えられる。

**今後の課題:** 今回の測定では、POEGMA ブラシの薄膜最表面とバルクの構造の違いが明らかになった。今後は、X 線反射率測定を行うことで分子鎖凝集構造についてより詳細に検討を行う。更に、膜厚の異なるサンプルについても検討を進める予定である。

#### 参考文献

- 1) H. Sakata, M. Kobayashi, H. Otsuka, A. Takahara, *Polym. J.* **2005**, *37*, 767.
- 2) Y. Terayama, M. Kobayashi, S. Sasaki, O. Sakata, A. Takahara, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, **2007**, *32*, 259.
- 3) H. Yamaguchi, K. Honda, M. Kobayashi, M. Morita, H. Masunaga, O. Sakata, S. Sasaki, A. Takahara. *Polym. J.* **2008**, *40*, 854.
- 4) K. Inomata, E. Nakanishi, Y. Sakane, M. Koike, T. Nose, *J. Polym. Sci., Part B: Phys.* **2005**, *43*, 79.
- 5) Y. Takahashi, H. Tadokoro, *Macromolecules* **1973**, *6*, 672.
- 6) Y. Zheng, M. L. Bruening, G. L. Baker, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 8212.
- 7) H. Schönherr, C. W. Frank, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 1188.