気液界面を用いたカテコール前駆体ブロックコポリマーの構造化とポストトリートメントによるテンプレートへの応用

Hierarchical Structure Formation of Catechol Precursor Block Copolymer Using an Air-Water Interface and Application as a Template by Post-Treatment

山形大院理工[1]，山形大理[2]，名大 VBL[3]，東北大 WPI-AIMR[4]，
○伊藤 祥穂[1]，松井 淳[2]，永野 修作[3]，藪 浩[4]
Grad. Sch. of Sci. & Eng., Yamagata Univ.[1], Fac. of Sci., Yamagata Univ.[2], Nagoya Univ. VBL[3], WPI-AIMR, Tohoku Univ.[4]
°Sachiho Ito[1], Jun Matsui[2] , Shusaku Nagano[3], Hiroshi Yabu[4]
E-mail: s171303m@st.yamagata-u.ac.jp

【緒言】ブロックコポリマーは自己組織化により多様な規則構造を形成することが可能である。永野らはブロックコポリマーを気液界面上に展開することで、膜の圧縮や、液晶分子と混合により様々な構造へと自在に制御出来ることを見出した[1]。また、藪らは疎水性 styrene(St)と親水性 vinylcathechol(VCat)から成るブロックコポリマーを合成し、その周期構造制御に成功した。カテコールのイオン結合性と金属還元能を生かし、ブロックコポリマーの相分離構造をテンプレートとすることで銀イオンの位置選択的還元を報告している[2]。しかし、カテコール基は一般的に接着性を持ち、容易に酸化されるため取扱いが困難である。そこで本研究では、カテコール基を保護したブロックコポリマーを気液界面場に展開し、新たな階層構造を作製後に脱メチル化を行うことで、取扱いが容易な複合材料テンプレートの構築を行った。

【実験】水面上における高分子膜の挙動を $PVCat_{116}$-*b*-PSt_{273} の前駆体である poly(dimetoxystyrene$_{116}$-*b*-styrene$_{273}$) ($PDMSt_{116}$-*b*-PSt_{273}) (Fig. 1a)と 4'-pentyl-4-cyanobiphenyl (5CB) (Fig. 1b)を用い、表面圧(π)-面積(A)測定により検討した。続いて、気液界面上に形成させた薄膜を水平付着法により疎水性の Si 基板に転写し、ポリマー単体のものと、5CB と共展開させたものの膜表面の構造を原子間力顕微鏡(AFM)により観察した。その後 BBr_3 により脱メチル化を行い、これをテンプレートとして硝酸銀水溶液に浸すことで銀ナノ粒子との複合材料の構築も行った。

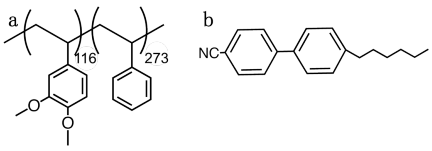

Fig. 1 Chemical structure of (a) $PDMSt_{116}$-*b*-PSt_{273} and (b) 5CB.

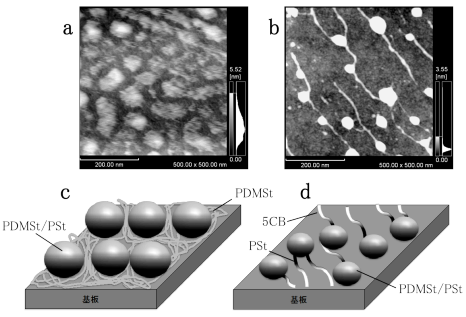

Fig. 2 Topographical AFM images of (a) pure $PDMSt_{116}$-*b*-PSt_{273} film and (b) $PDMSt_{116}$-*b*-PSt_{273}/5CB hybrid film. Schematic illustration of the monolayer model on the Si substrate for (c) pure $PDMSt_{116}$-*b*-PSt_{273} film and (d) $PDMSt_{116}$-*b*-PSt_{273}/5CB hybrid film.

【結果と考察】ポリマー単体を展開して測定した π-A 等温線から求めた極限占有面積は、ポリマーのみの場合が理想的な単分子膜よりも小さいため、水面上ではポリマーが凝集していると考えられる。一方で 5CB と共展開させると極限占有面積はポリマーのみのものと比べて非常に大きな値となった。これは疎水性部位であるスチレンブロックが 5CB の存在により広がったためと考えられる[1]。$PDMSt_{116}$-*b*-PSt_{273} 単体から作製した薄膜は球状構造を示し(Fig. 2a)、位相像との比較により凝集体の隙間部分に PDMSt が存在すると考えられる(Fig. 2c)。一方で、5CB と $PDMSt_{116}$-*b*-PSt_{273} を共展開させると、ポリマーのみを展開したものと比較して凝集体が小さくなり、その球状凝集体から線状のものが伸びた構造をとることが観測された(Fig. 2b)。この線状のものは表面構造の温度依存性より 5CB であると示唆された(Fig. 2d)。これより、気液界面を用いることで新たな階層構造が発現したと考えられる。さらに、転写膜と BBr_3 を反応させると大きな構造変化なく脱メチル化され、銀ナノ粒子との複合化テンプレートとして働くことが示された。

【参考文献】[1] S. Nagano et al., *Langmuir* **2006,** 22, 5233-5236.
[2] H. Yabu et al., *Langmuir* **2016**, 32, 9484−9491.

© 2018年 応用物理学会