

コントラスト変調小角中性子散乱法を用いた フッ素含有会合性共重合体による自己組織体の構造解析

Structure analysis of self-assembled objects formed by fluorinated associating copolymers by means of contrast-variation small-angle neutron scattering

柴田 基樹¹⁾ 中西 洋平¹⁾ 元川 竜平²⁾ 熊田 高之²⁾

Motoki SHIBATA Yohei NAKANISHI Ryuhei MOTOKAWA Takayuki KUMADA

山本 勝宏³⁾ 竹中 幹人¹⁾ 宮崎 司¹⁾

Katsuhiko YAMAMOTO Mikihito TAKENAKA Tsukasa MIYAZAKI

¹⁾京大 ²⁾原子力機構 ³⁾名工大

フッ素系高分子は耐水性・耐油性に優れ、自己修復性材料や機能性ナノ構造体の開発に利用されている。そのような材料における機能発現機構を解明するには、会合によって生じる高次構造の解析が不可欠である。そこで、本研究では、フッ素含有ランダム共重合体によるミセル形成とその構造をコントラスト変調小角中性子散乱法により解析した。会合性共重合体は水中と DMF 中の双方で、数十ナノメートルの自己組織体を形成することがわかった。

キーワード： 会合性ランダム共重合体、ミセル、自己組織化、コントラスト変調小角中性子散乱法

1. 目的

フライパンなどの民生品から化学プラントなどの産業機械に至る様々な分野で、フッ素系高分子は耐水性、耐油性素材として活用されている。これは、原料であるパーフルオロアルカン誘導体が、水と一般的な有機溶媒のいずれにも混和しないことに起因する。この特異な性質（フルオラス性）による会合は、自己修復性をもつエラストマー[1]のほか、ナノスケールの機能性自己組織体[2]などの開発に利用されている。このような材料における機能の発現機構を解明するには、会合によって生じる高次構造を、詳細に解析することが不可欠である。

本研究では、親水性のポリ（エチレングリコール）メタクリレート（PEGMA）と、フルオラス性のパーフルオロアルキルメタクリレート（FRMA）からなるランダム共重合体の高次構造形成を、コントラスト変調小角中性子散乱（CV-SANS）法により解析することを目的とした（図1）。この共重合体は水中および *N,N*-ジメチルホルムアミド（DMF）中でサイズの小さな（ ~ 10 nm）自己組織体を形成することが示唆されている[3]が、共重合組成、パーフルオロアルキル鎖長、重合度をはじめとする一次構造の影響や、ミセルの詳細な内部構造は不明であった。ここで、FRMA の中性子散乱長密度は、フッ素を含むため、PEGMA のそれの約 4 倍に相当し、両者には明確な差がある。そのため、コア、シェルそれぞれの形状とサイズの情報を分離して得るべく、CV-SANS 法を利用した。

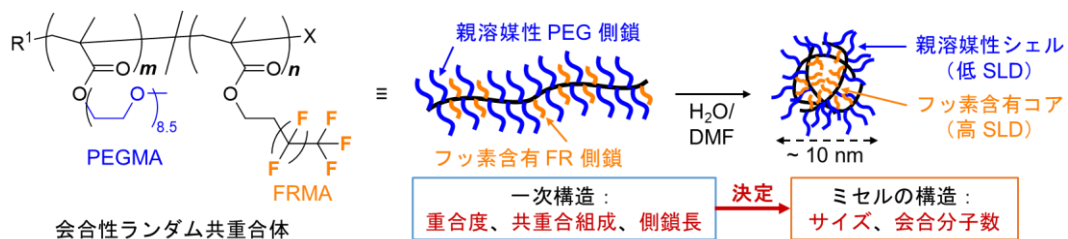


図1：フッ素含有ランダム共重合体によるミセル形成とその構造解析。

2. 方法

会合性ランダム共重合体は、PEGMA と FRMA のフリーラジカル共重合により合成した。例とし

て、FRMA としてパーフルオロオクチルメタクリレート (13FOMA) を用いた場合を示す。PEGMA (平均分子量 500) と 13FOMA をモル比 50:50 で混合してトルエンに加え、アルゴン置換後、ラジカル開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを加え、攪拌しながら 60 °C で 22 時間静置することにより、重合反応を進行させた。ヘキサンをを用いた沈殿法により、共重合体を精製した。これを所定の体積比で重水素化溶媒と軽溶媒 (重 DMF/軽 DMF あるいは重水/軽水) を混合したものに加えることで、0.5 wt% の共重合体分散液を得た。JRR-3 SANS-J における SANS 測定には、光路長 2 mm の石英セルを用いた。中性子の波長は 0.65 nm、試料 - 検出器距離は 2 および 10 m、ビーム径は 15 mm として、SANS 測定 (2 m : 10 分、10 m : 25 分、透過率 : 3 分) を行った。得られた散乱パターンは円環平均により一次元化し、透過率を考慮したうえでセルのバックグラウンド散乱を引き去ったうえで、アルミニウム単結晶標準試料 Al-7 で絶対強度化し、さらにインコヒーレント散乱を除去した。

3. 結果および考察

図 2 に、(a)重 DMF/軽 DMF 中および(b)重水/軽水中における散乱強度プロファイルを示す。このうち、重溶媒/軽溶媒 = 89/11 (v/v) に対して Guinier プロットを行ったところ、DMF 中および水中における回転半径として、それぞれ 25.1 nm および 32.4 nm を得た。これは DMF 中に比べて、水中では、共重合体がかさ高い自己組織体を形成していることを示唆している。そのため、今後は、光電子倍増管および PNO を用いて取得する超小角領域におけるデータとも組み合わせ、幅広い q 領域の散乱強度プロファイルから部分散乱関数を計算し、モデルフィッティングによりコアとシェルの構造情報を得る予定である。

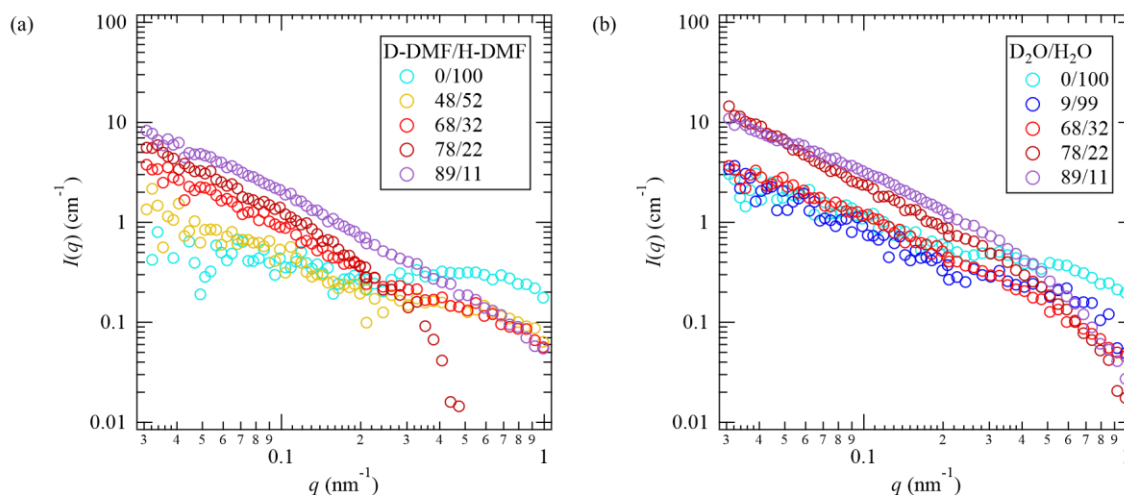


図 2 : PEGMA/13FOMA ランダム共重合体 (13FOMA: 50 mol%, [polymer] = 0.5 wt%) の (a)重 DMF/軽 DMF 中および(b)重水/軽水中における SANS プロファイル。

4. 引用 (参照) 文献等

- [1] Y. Miwa, T. Udagawa, and S. Kutsumizu, *Sci. Rep.* **12**, 12009 (2022).
- [2] M. Guerre, G. Lopez, B. Améduri, M. Semsarilar, and V. Ladmiral, *Polym. Chem.* **12**, 3852–3877 (2021).
- [3] Y. Koda, T. Terashima, and M. Sawamoto, *Macromolecules* **49**, 4534–4543 (2016).