< 論文 >

(受理: 平成 17 年 4 月 26 日)

親水性ポリエーテル鎖を有する共重合体の
動的濡れ性とその防曇性能

高橋 紳矢*・小池 効矢*・糸村 知之*

要 旨

メトキシ基末端ポリエーテル側鎖を有するメタクリル酸エステル (MMA [メチルメタクリレート])/MPEGMA [メトキシポリエチレングリコールメタクリレート] 共重合体を合成し、その詳細な動的濡れ性と防曇性能を検討した。これらの共重合体試料は試料/水界面で高い親水性を示した。これらの表面は大きな接触角のヒステリシス ($\Delta\theta$) を示し、環境媒体に対応したセグメントの応答性が比較的高いことが分かった。これらの防曇性は、MPEGMA 含量の増加に伴って向上した。この種の重合体が環境応答型の防曇材料として応用できる可能性を示した。さらに、これらの試料表面を PEGDMA (ポリエチレングリコールジメタクリレート) で UV 硬化処理を行い、動的濡れ性と防曇性の両面から元試料表面との比較検討を行った。UV 硬化処理試料について、その動的濡れ性解析から PEGDMA 添加量により 2 つの表面構造モデルを提案した。これらの試料表面は高い親水性を示したが、同時に非常に小さい $\Delta\theta$ を示し、セグメント運動性が大きく抑制されていることを明らかにした。また、これらの試料表面はすべて高い防曇性を示し、その持続性もほぼ良好であった。

1. 緒 言

表面自由エネルギーの異なるセグメントから構成される共重合体の表面では、接触する媒体に対応して多様な選択的吸着・配向現象を生ずることが知られている。筆者らはこのようなセグメントの挙動について、その応用を含めて検討を重ねてきた¹⁻⁷⁾。これらの多くは、比較的運動性の大きい側鎖を有する両親媒性高分子を検討対象としたが、親水性側鎖のみをもつ高分子表面においても興味深い知見が得られている⁸⁾。これは側鎖末端にある極めて表面張力の低いメトキシ基に基づく再配向性に関する挙動であったが、同時に水中ではポリエーテル鎖による比較的強い親水性界面が構成されていることを明らかにした。

材料表面を親水化すると、接触角 (θ) が低下して曇りの原因である微小な水滴が水膜になっていくため、防曇性が発現する。近年、この手法による親水性表面の獲得には光触媒機能を有する酸化チタン系の半導体材料が

用いられるようになってきた。これらの材料に紫外線 (UV) を照射すると、酸化チタンの酸素が励起することで結果的に親水ドメインの形成が為され超親水性表面 (θ が 10deg 以下) が実現するとされている⁹⁾。また、最近では可視光 (VL) 感応タイプの光触媒材料が開発されており、さらに実用性が高まっている⁹⁾。しかしながら、可逆反応である光触媒反応には持続的な UV または VL 照射が必要となるので、暗所対応に蓄水処理等の二次操作を要すること¹⁰⁾ やコーティング層の不透明性といった問題がある。従来の親水性表面の実現には、親水性高分子をはじめとした有機物質がその役割を担ってきた。有機物層による材料表面の親水化に際しては基本的な上記の問題を考慮する必要はない。

チオアニリド-銀錯化合物に防曇効果があることは古く 1920 年代から知られていた¹¹⁾ が、現状では多くの親水性高分子が防曇性付与物質として用いられている。塗料成分にアクリルアミド系微粒子やポリエーテルセグメントを吸着させた PMMA 微粒子を添加すると、塗膜の防曇性発現に有効であるとされている¹²⁻¹⁴⁾。また、極性基をもつアクリルオリゴマーのコーティング層を UV 硬化する方法¹⁵⁾、疎水性ポリオレフィンをプラズマ処

* 岐阜大学工学部
岐阜市柳戸 1-1 〒501-1193
(原稿受付日: 平成 17 年 4 月 4 日)

理する方法¹⁶⁾および両親媒性ブロックコポリマーの環境応答性を利用する方法^{17,18)}によっても、それぞれ高い濡れ性をもった表面が得られている。しかしながら、これらの材料表面の濡れ性変化の検証は単純な接触角測定に頼ることが多く、いわゆる“Surface Dynamics”を報告している例は極めて少ない。

本報では、初報¹⁾で報告したメトキシ基末端ポリエーテル(PEG)側鎖を有するメタクリル酸エステル共重合体の詳細な動的濡れ性解析とその防曇性能の評価を行った。また、これらの試料に対して、PEG鎖をもつジメタクリレートを用いて表面処理を行い、動的濡れ性と防曇性の両面から元試料との比較検討を行った。

2. 実験

2.1 試料の合成

試料はメチルメタクリレート(MMA, キシダ化学(株))とメトキシポリエチレングリコールメタクリレート(MPEGMA, Aldrich Co.)からなる親水性共重合体とした。MPEGMAは鎖長の異なるオキシエチレン側鎖をメトキシ基によりエンドキャップしたマクロモノマーで、分子量が475及び1000の2種を用いた(それぞれMW475, MW1000と表記する)。共重合体の合成は以下のように行った。所定量のMMAとMPEGMAをメチルエチルケトン(MEK)に溶解し、重合開始剤として0.2wt% (対モノマー総量)のAIBN(アゾイソブチルニトリル)を添加した後、72±2℃で窒素雰囲気下、8~9時間ラジカル熱重合を行った。重合終了後、仕込み組成に応じてn-ヘキサン、メタノールまたはジエチルエーテルで再沈澱精製を行い、40℃で24時間以上真空乾燥したものを試料とした。以後、MMA/MPEGMA共重合体試料をMx-yと表記する。xはMPEGMAの分子量(05:MW475, 10:MW1000)、yはMPEGMAの

仕込み量(wt%)/10を示す。Table 1に合成した試料の¹H-NMR(Varian 400)による組成及びGPC(旭テクネイオン社製300TDA)による相対分子量を示す。

2.2 Mx-y 試料の表面処理(UV硬化)

試料のUV硬化処理にはポリエチレングリコールジメタクリレート(PEGDMA, MW=550, Aldrich Co.)を用いた。Mx-y試料のアセトン溶液(5wt%)に所定量のPEGDMAと光開始剤の1,1-xylylene bis(diethyldithiocarbamate)(XDC, 0.05wt%/PEGDMA)を添加した後、これをカバーガラス(L:40, W:22, D:0.12~0.17[mm])にディップコートした。試料ガラスは室温で36時間以上乾燥した後、片面につき6時間、両面に対して160mmの距離からUV照射(365nm[最大強度波長], 東芝(株)製H-400P)を行って表面を硬化した。以後、上記のUV硬化試料をMx-y-zと表記する。xとyは2.1と同様で、zはMx-y試料に対するPEGDMAの添加量(wt%)/10を示す。

2.3 動的接触角(DCA)測定

動的接触角(DCA)はWilhelmy法¹⁹⁾を応用した測定装置(Orientec DCA20)を使用した。Mx-y試料の5wt%アセトン溶液に所定のアルミ板を浸漬して溶媒成膜後、室温で36時間以上真空乾燥したものを測定用試料とした。また、Mx-y-z試料は2.2の処理後に、そのまま測定用試料とした。何れの試料系も20℃で浸漬速度を20mm/minとして測定した。測定標準液体には、蒸留水をMillipore社製MilliQ-Jrで処理した水を用いた。

2.4 湿潤張力緩和(ATR)測定

湿潤張力緩和測定(ATR)は2.3と同じ試料、測定装置を使用した。測定温度は20℃、標準液体についても2.3と同様である。以下に測定原理²⁾と測定方法を述べる。

試料板を下端がちょうど水に接する位置に取り付けた後、100mm/minの最大速度で水に15mm浸漬して15分間、湿潤張力($F_A(t)$:前進湿潤張力)の変化を測定した。測定後、ただちに100mm/minの速度で10mm引き上げて15分間、その湿潤張力($F_R(t)$:後退湿潤張力)の変化を測定した。この過程における荷重 $F_A(t)$, $F_R(t)$ について次式が得られる。

$$F_A(t) = P\gamma_L \cos \theta_A - F_b \\ = P(\gamma_{S,A}(t) - \gamma_{SL,A}(t)) - F_b \quad (1)$$

$$F_R(t) = P\gamma_L \cos \theta_R - F_b \\ = P(\gamma_{S,R}(t) - \gamma_{SL,R}(t)) - F_b \quad (2)$$

ここで、Pは試料板周囲長、 θ は接触角及び F_b は浮力を示す。 $\gamma_S(t)$ と $\gamma_{SL}(t)$ は、それぞれ試料板の表面張力

Table 1 Characteristics of synthesized copolymers determined by ¹H-NMR and GPC.

Sample	Feed (wt%)	Composition (wt%)	Mw ($\times 10^{-5}$)	Mw/Mn
	MMA/ MPEGMA	MMA/ MPEGMA		
M05-7	30/70	32.2/67.8	2.13	1.97
M05-6	40/60	43.5/56.5	1.66	1.68
M05-5	50/50	54.5/45.5	1.50	1.55
M05-3	70/30	71.4/28.6	1.05	1.54
M05-2	80/20	80.6/19.4	1.06	1.45
M10-7	30/70	31.8/68.2	1.75	1.01
M10-6	40/60	37.3/62.7	1.60	1.24
M10-5	50/50	47.7/52.3	1.83	1.49
M10-3	70/30	72.9/27.1	1.10	1.51
M10-1	90/10	90.2/9.80	1.08	1.42

と試料板の水との間の界面張力を時間 (t) の関数として示す。添え字 A と R は、それぞれ前進過程 (Advancing Process) と後退過程 (Receding Process) を示す。前進過程では、水中に沈められた部分で水との界面自由エネルギーが最少となるように親水性セグメント (ポリエーテル側鎖) が水/高分子界面に再配向するため $\gamma_{SL,A}(t)$ は時間とともに減少する。よって、(1) 式より $F_A(t)$ は時間とともに増加する。一方、後退過程では、空気中に引き上げられた表面で表面自由エネルギーの小さい疎水性セグメント (側鎖末端メトキシ基、ビニル主鎖) が再配向するため、 $\gamma_{SL,R}(t)$ は時間とともに減少する。よって、(2) 式より $F_R(t)$ は時間とともに減少する。以上のように、前進と後退過程におけるセグメントの緩和状態を記録し、その運動性について議論した。

2.5 X 線光電子分光 (XPS) 測定

X 線光電子分光 (XPS) 分析には島津製作所製の ESCA850 及び ESCA3400 を用いた。測定試料は 2.3 で用いたものを約 5mm 四方に切り出して使用した。測定条件は ESCA850 が X 線電圧 8kV、電流 30mA、チャンパー圧 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ Pa で、ESCA3400 が同様に 10kV、20mA、 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ Pa である。また、光電子脱出角は 90deg (推定分析深さ：約 10nm) に固定して測定を行った。

2.6 防曇性能試験

防曇性の評価には市販のスチーム式加湿器 (ASK-B360, タイガー魔法瓶 (株)) を用いた。試験は加湿器の吹き出し口から 40~50cm の位置に試料 (試料コートガラス) を曝露することで行った。試料表面に発生した曇りの程度と大凡の曇り消失時間から Poor, Good 及び Excellent の 3 段階で簡易評価した。Mx-y 試料は 2.3 と同じ方法でカバーガラスにディップコートしたものを試験に供した。Mx-y-z 試料は 2.2 の処理後にそのまま試験用試料とした。

3. 結果と議論

3.1 DCA 測定結果

Fig. 1 に Mx-y 試料の DCA 測定結果を示す。前進接触角 (θ_A) は MPEGMA 含量の低い領域 (<40wt%) で何れの系も 75~80deg の値を示し、ほぼ一定値を維持した。その後、両系共に含量増加に伴って θ_A は増大し、M10 系では 70wt% 含量で 110deg の高い値を示したが、M05 系では逆に同含量で 79deg まで低下した。親水性 MPEGMA をより多く導入したにも拘わらず、 θ_A が増大するのは PEG (ポリエチレングリコール) 側鎖末端にある極めて低い表面自由エネルギーをもつメトキシ基の表面への吸着に起因する^{1,20)}。一方、両系の後退

Fig. 1 Dynamic contact angles of MMA/MPEGMA copolymers plotted against MPEGMA content. Rectangle: M05-y, Triangle: M10-y Open; Advancing, Solid; Receding

接触角 (θ_R) は MPEGMA 含量の低い領域 (<50wt%) で含量増加に伴って低下した。特に、M10-5 試料では約 13deg の非常に低い値を示した。さらに含量が増加すると、 θ_R は両系共に 40deg 程度まで増大に転じた。MPEGMA 含量が増加して θ_R が低下したのは試料/水界面に親水性の PEG セグメントが吸着・配向し、その界面張力 γ_{SL} を低下させたからである。また、その後の θ_R の増大は表面に強く吸着した末端メトキシ基のために水中における PEG セグメントの再配向が阻害され、試料の γ_{SL} が十分に減少する前に空気中に引き上げられたことによるものである。

次に、Mx-y 試料を UV 硬化処理した Mx-y-z 試料の DCA 測定結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2a, 2b には、それぞれ M05, M10 系の DCA を示してある。 θ_A は両系共に 33~47deg 程度の低い値を示しており、MPEGMA 含量に対する依存性も認められなかった。また、 θ_A は PEGDMA 添加量が増加した系で若干高い値を示した。Mx-y 試料の θ_A と比較すると、Mx-y-z 試料のそれは大幅に低下しており、最大で 50deg 程度の減少があった。 θ_R は Mx-y 試料のそれとほぼ同一範囲の 25~40deg の値を示した。 θ_R についても、MPEGMA 分子量や含量に対する依存性がほとんど生じなかった。ここで、各試料の接触角のヒステリシス ($\Delta\theta = \theta_A - \theta_R$) を算出すると、平均 5deg 程度の非常に小さな値が示された。DCA 測定における $\Delta\theta$ の大きさは、環境媒体に依存したセグメントの応答性の高さに対応する。同様に Mx-y 試料の $\Delta\theta$ も求めると、最小でも約 40deg の大きい値

Fig. 2 Dynamic contact angles of a) M05-y-z series and b) M10-y-z series plotted against MPEGMA content.
 a) Circle: M05-y-0.1, Rectangle: M05-y-0.5, Triangle: M05-y-1
 b) Circle: M10-y-0.1, Rectangle: M10-y-0.5, Triangle: M10-y-1
 Open; Advancing, Solid; Receding

(最大で約 70deg) をもつことから、UV 硬化した試料表面のセグメント運動性は Mx-y 試料のそれと比較して顕著に抑制されたことを示唆している。

3.2 ATR 測定結果

Fig. 3 及び Fig. 4 に、それぞれ M05 系、M10 系試料の ATR 測定結果を示す。両図の a, b には、それぞれ前進湿潤張力 ($F_A(t)$) 及び後退湿潤張力 ($F_R(t)$) の経過時間依存性を示してある。全ての試料の $F_A(t)$ は時間経過とともに増加した。水中において、親水性セグメントである MPEG 側鎖が時間経過とともに試料/水界面に吸着・配向して (1) 式の $\gamma_{SLA}(t)$ を減少させるからである。しかしながら、M05-7 と M10-7 を除いた試料の緩和は小さく、特に Mx-y-0.1 試料はほとんど緩和しなかった。また、Mx-y-0.1 試料の $F_A(t)$ は Mx-y 試料のそれより高い値を示した。これらのことは、Mx-y-0.1 試料が緩和初期から高い表面自由エネルギーをもつ表面であったことを示している。一方、すべての試料の $F_R(t)$ は時間経過とともに減少したが、 $F_A(t)$ と同様に M05-7 と M10-7 を除いた試料の緩和は非常に小さく、その減少量も僅かであった。 $F_R(t)$ 値も $F_A(t)$ と同様に Mx-y-0.1 試料の方が高い値を示したが、概して Mx-y 試料との差異は小さかった。 $F_R(t)$ の緩和は、空气中に引き上げられた表面において疎水性セグメントのビニル主鎖や先の末端メトキシ基が再配向して (2) 式の $\gamma_{SR}(t)$ を減少させる過程である。したがって、この結果は、一度親水性となった表面ではこれらの疎水性セグメントによる構造の再構成が極めて生じにくいこ

とを示している。この傾向は UV 硬化した Mx-y-0.1 試料だけでなく、Mx-y 試料においても同様に認められた。

3.3 XPS

Table 2 に代表 3 試料の XPS 測定結果を示す。 O_{1s}/C_{1s} は炭素を 100 とした場合の酸素の元素比である。 O_{1s}/C_{1s} は、どの試料もそのモル組成から求めた理論計算値 (バルク) より高い値を示した。特に、UV 硬化した Mx-y-z 試料の O_{1s}/C_{1s} が大きく、計算値に対して 1.4~1.7 倍の酸素濃縮があった。ここで、MPEGMA と PEGDMA のポリエーテル側鎖の O_{1s}/C_{1s} は 47~55 で、MMA のそれは 40 である。共重合体成分で表面自由エネルギーの低い MMA が試料表面を支配した場合、その O_{1s}/C_{1s} は 40 になるので、実験結果は明らかに表面に MPEGMA も共存したことを示している。この共重合体のような高分子多成分系が溶媒製膜により表面を構成する場合、2つの要因に影響を受ける。一つは上記したように、重合体中で最も表面自由エネルギーの低い成分が吸着・配向することである。もう一つは、溶媒との親和性の高い成分が蒸発に伴って表面に引き上げられることである^{1,20)}。これらの試料の製膜溶媒には極性の強いアセトンを用いたので、同様な極性成分である MPEGMA もこの溶媒によって表面に引き上げられると推察できる。さらに、この側鎖末端には極低表面張力のメトキシ基があるので、一つ目の要因も重なって表面に MPEGMA も共存すると考えることは十分に妥当である。一方、Mx-y-z 試料における PEGDMA は、そ

Fig. 3 Adhesion tensions in a) advancing and b) receding process of M05 series plotted against elapsed time. Dotted Line; M05-y series, Solid Line; M05-y-0.1 series

Fig. 4 Adhesion tensions in a) advancing and b) receding process of M10 series plotted against elapsed time. Dotted Line; M10-y series, Solid Line; M10-y-0.1 series

の添加量 (10, 30wt%) から推定すると表面に共存するのではなく、厚い PEGDMA 層を形成して支配的に存在していると考えて良いだろう。ただし、これらの O_{1s}/C_{1s} が 55 以上の値を示したのは、UV 酸化による酸素の導入と極性表面における吸着酸素量の増加に基づくものと考えられる。

3.4 Surface Dynamics

本研究で合成した共重合体試料の表面構造を、3.1~3.3

の実験結果を考慮して Fig. 5 に模式化した。以下にこれを用いて議論する。Fig. 5a-1 のような表面構造をもつ Mx-y 試料が水に浸漬されると、試料/水界面には界面自由エネルギーを最少とするように親水性 PEG セグメントが吸着・配向する (Fig. 5a-2)。これを再び空气中に引き戻すと、MPEGMA 組成や分子量 (側鎖長) によっては表面構造の再構成が生ずる (Fig. 5a-3)。この表面は構造が Fig. 5a-1 とは異なっており、末端メト

Table 2 Atomic ratios of O_{1s} to C_{1s} ($C=100$) of typical $Mx-y$ and $Mx-y-z$ determined by XPS.

Sample	O_{1s}/C_{1s}	
	Calc. ^{a)}	Obs. ^{b)}
M05-5	43.4	45.7
M05-5-3	44.1	77.1
M05-3	42.1	45.5
M05-3-1	42.5	66.1
M05-3-3	43.1	60.2
M10-3	42.3	53.9
M10-3-1	42.6	60.7

a) Calculated from chemical composition via ^1H-NMR

b) Experimental results

キシ基の表面への吸着力や MPEG 側鎖の運動性によって Fig. 5a-1 より高い疎水性表面を形成する¹⁾。何れにしても、 $Mx-y$ 試料はそれらの $\Delta\theta$ から明らかなように (Fig. 1), 環境媒体に対応したセグメントの応答性が比較的高い表面をもつことが示された。

次に、 $Mx-y-z$ 試料であるが、これには PEGDMA の添加量に対応した 2 つの表面構造を提案する。Fig. 5b-1 は低い添加量 ($<5wt\%$)、Fig. 5c-1 は高い添加量 ($>10wt\%$) の表面モデルである。Fig. 5b-1 に示す表面は、少量の網目構造をもつ PEGDMA 重合体と $Mx-y$ 共重合体の主に MPEGMA 成分とが絡み合って安定した構造である。MPEGMA の側鎖は、架橋点となるような官能基をもたないからである。Fig. 5c-1 に示す表面は、その最表面を十分に厚い層を形成した

Fig. 5 Schematic representation of segmental mobility for $Mx-y$ and $Mx-y-z$ corresponding to environmental media.

PEGDMA 網目が覆って安定した構造である。Fig. 5b-1 の構造は同じポリエーテル鎖同士で親和性が高い点、Fig. 2 の低い θ_A 値及び Fig. 3, 4 の高い $F_A(t)$ 値から推測した。また、Fig. 5c-1 の構造は Mx-y 試料に対する PEGDMA の添加量、Fig. 2 の低い θ_A 値及び Table 2 の例外的に高い O_{1s}/C_{1s} 値から推測した。上記の通り、これらの表面は親水性のポリエーテル成分が豊富に存在するので、高度に親水化されている。これらの構造はポリエーテル成分同士の絡み合いや厚いポリエーテル網目層によって表面に固定化されているため、水に浸漬した後でも大規模な構造の再構成は生じないものと考えられる (Fig. 5b-2~Fig. 5b-3 及び Fig. 5c-2~Fig. 5c-3)。Mx-y-z 試料は以上のような構造をもつことで、環境媒体に大きく依存しない親水性表面を構成していることが示された。

3.5 防曇性能評価

Table 3 に Mx-y, Mx-y-1 両試料に対する防曇性能試験の結果を示す。また、防曇性能試験後の M05-6 及び M05-4-1 両試料の写真を、それぞれ Fig. 6a, 6b に示す。各写真左には比較用に未処理カバーガラスが示してある。Mx-y 試料では、両系共に MPEGMA 含量の増加に伴い防曇性が向上した。特に、Mx-5, Mx-6 (Fig. 6a) 及び Mx-7 試料は水蒸気相への曝露直後でも全く曇らず、試料コートガラスの透明性を維持した。これは高湿度の気相環境に置かれた試料表面に、PEG セグメントが吸着・配向して親水性の表面構造を構成したことによるものである。この場合の濡れ性は DCA の θ_R により評価できる。事実、Fig. 1 に示したように、MPEGMA 含量の増加に伴う θ_R の低下は防曇性の向上をもたらした。しかしながら、 θ_R は MPEGMA 含量が 50wt% を越えると増大に転じたが、防曇性は低下しな

かった。この θ_R の増大が、末端メトキシ基による PEG セグメントの配向遅延に起因することは 3.1 で既に述べた。要するに、これは測定スパンの問題で、しかも温度の高い水蒸気相に曝露されているため、PEG セグメントの応答性は DCA 測定時より高い。よって、この試験においては PEG セグメントの配向は十分に行われ、Mx-5 等と同様な高い親水性表面を形成したものと考えられる。さて、ここで重要なのは Mx-y 試料の θ_A である。これらの θ_A は 75~110deg に及ぶが、何れにしても疎水性表面を示している。防曇材料の実用性を考える時、平時の表面は疎水性の方が耐汚染性等を考慮した場合には好都合である。したがって、必要時に親水性表面を形成する環境応答型の防曇材料は実用的にも興味深い。ただし、Mx-y 試料の場合、Mx-5, Mx-6 及び

Table 3 Simplified evaluation of anti-fogging property for Mx-y and Mx-y-z via steam humidifier.

Mx-y Series	Anti-fogging Property	Mx-y-z Series	Anti-fogging Property
M05-7	excellent	M05-7-1	excellent (good) ^{a)}
M05-6	excellent	M05-6-1	excellent (good)
M05-5	excellent	M05-5-1	excellent (good)
M05-4	good	M05-4-1	excellent (good)
M05-3	poor	M05-3-1	excellent (good)
M05-2	poor	M05-2-1	excellent (good)
M10-7	excellent	M10-7-1	excellent (good)
M10-6	excellent	M10-6-1	excellent (good)
M10-5	excellent	M10-5-1	excellent (good)
M10-4	good	M10-4-1	excellent (good)
M10-3	poor	M10-3-1	excellent (good)
M10-1	poor	M10-1-1	excellent (good)

a) Evaluations in parentheses represent performance reproducibility for anti-fog.
(Samples were newly exposed into steam atmosphere after drying.)

M05-6 Sample

M05-4-1 Sample

Fig. 6 Photographic evaluation of anti-fogging property for a) M05-6 and b) M05-4-1 via steam humidifier. Left Side; Untreated Glass

Mx-7 に対する水蒸気相への再曝露による防曇性（防曇持続性）は、コート層の流出により大きく低下したことを付記する。

次に、Mx-y-1 試料は Fig. 6b に代表されるように曇りは全く生じず、すべての系で高い防曇性を示した。Mx-y-1 試料の表面構造は Fig. 5 における c-1 に該当する。したがって、防曇性の発現は、これらの表面に親水性の PEGDMA 網目層が存在したことによるものである。この層は比較的厚いので、その下層にある Mx-y 共重合体の組成には依存しない結果を示した。しかし、これらの試料の防曇持続性は若干ながら低下した。この防曇性の劣化については更なる検討を要するが、一つの劣化機構を推測したい。3.4 で述べたように、ポリエーテルセグメントは水相環境において水和を生ずる。本来、ポリエーテルセグメントの親水性は水分子との水素結合により発現するので、水素結合能が減少することで疎水化する。したがって、水に浸漬履歴のある試料表面には、十分に乾燥した後も一部水和状態が残存しており、局所的に疎水性ドメインを形成していることが考えられる。実際に、この種の試料を XPS で予備解析したところ、 O_{1s}/C_{1s} が異常に高い値を示した。この結果は上記の推測を支持するものである。

4. 結 言

本報では、メトキシ基末端ポリエーテル（PEG）側鎖を有するメタクリル酸エステル（MMA/MPEGMA）共重合体を合成し、その詳細な動的濡れ性と防曇性能を論じた。さらに、これらの試料表面を PEGDMA で UV 硬化処理を行い、動的濡れ性と防曇性の両面から元試料表面との比較検討を行った。以下に結果を総括する。

MMA/MPEGMA 共重合体試料が水に浸漬されると、試料/水界面には界面自由エネルギーを最少とするように PEG セグメントが吸着・配向して高い親水性を示した。これらの試料は大きな接触角のヒステリシス（ $\Delta\theta$ ）を示し、環境媒体に対応したセグメントの応答性が比較的高い表面をもつことが明らかとなった。これらの試料の防曇性は MPEGMA の分子量（側鎖長）に拘わらず、その含量の増加に伴って向上した。その大きな $\Delta\theta$ から、この種の材料が環境応答型の防曇材料として応用できる可能性を見出した。同時に、防曇性の発現方法に対する一つの方向性を示した。

MMA/MPEGMA 共重合体表面を PEGDMA で UV 硬化処理した試料について、その動的濡れ性解析から PEGDMA 添加量により 2 つの表面構造モデルを提案した。これらの表面はセグメント同士の絡み合いや厚い網目層により高い親水性を示したが、反して非常に小さい $\Delta\theta$ をもっており、セグメント運動性が大きく抑制されていることを明らかにした。これらの試料はすべて高い防曇性を示し、その持続性もほぼ良好であった。若干の防曇持続性の低下については、今後の詳細な検討によって明らかにすることが必要となった。

文 献

- 1) 高橋紳矢, 新村知之, 日本接着学会誌, **31**, 114-121 (1995)
- 2) T. Kasemura, S. Takahashi, N. Nakane and T. Maegawa, *Polymer*, **37**, 3659-3664 (1996).
- 3) S. Takahashi, T. Kasemura and K. Asano, *Polymer*, **38**, 2107-2111 (1997)
- 4) H. Okamoto, H. Oosawa, S. Nakashima, S. Takahashi, T. Kasemura and Y. Nozawa, *J. Biomaterial Sci., Polymer Edn.*, **9**, 943-959 (1998)
- 5) 高橋紳矢, 岡本浩司, 栗山直人, 中島茂, 加納義久, 新村知之, 日本接着学会誌, **37**, 44-51 (2001)
- 6) S. Takahashi, T. Saito and T. Kasemura, *J. Adhesion*, **79**, 287-309 (2003)
- 7) J. Komatsatitaya, S. Takahashi, T. Saito, S. Anzai and T. Kasemura, *Trans. MRS-J*, **29**(1), 173-176 (2004)
- 8) R. Sun, A. Nakajima, A. Fujishima, T. Watanabe and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem.*, **B 105**, 1984-2000 (2001)
- 9) 多賀康訓, 高圧ガス, **39**(11), 18-24 (2002)
- 10) 松本彰夫, 触媒, **41**(5), 347-351 (1999)
- 11) S. E. Sheppard, *Photographic J.*, **69**, 37-40 (1929)
- 12) H. Kawaguchi, Y. Yamada, S. Kataoka, Y. Morita and Y. Ohtsuka, *Polym. J.*, **23**, 955 (1991)
- 13) 近藤全弘, 塗料の研究, **130**, Apr., 2-7 (1998)
- 14) M. Akashi, D. Chao, E. Yashima and N. Miyauchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 2027 (1990)
- 15) 五十嵐一郎, 東亜合成研究年報, 第 2 号, P 39-44 (1999)
- 16) M. Sheu, G. M. Patch, I. Loh and D. A. Buretta, *Polymer Surfaces and Interfaces: Characterization, Modification and Application*, [Proceedings of the Symposium], P 83-90 (1997)
- 17) W. Chen and K. R. Shull, *Macromolecules*, **32**, 6298-6306 (1999)
- 18) H. S. Nam, H. J. Kim, K. W. Nam and D. J. Chung, *Macromol. Res.*, **11**(2), 115-121 (2003)
- 19) J. D. Andrade (Ed.), *Surface and Interfacial Aspect of Bio-material Polymers*, Plenum Press, New York (1985)
- 20) J. J. O'Malley, H. R. Thomas and G. M. Lee, *Macromolecules*, **12**, 996 (1979)
- 21) 新村知之, 畑敏雄, 高分子論文集, **33**, 192 (1976)

<Original>

Dynamic Wettability of Copolymers Having Hydrophilic
Polyether Side Chains and Its Anti-fogging Capability.

Shinya TAKAHASHI*, Kazuya KOIKE* and Tomoyuki KASEMURA*

* Faculty of Engineering, Gifu University
1-1, Yanagido, Gifu-City, Gifu 501-1193 Japan
(Accepted for publication : April 26, 2005)

Abstract

Copolymers composed of methyl methacrylate (MMA) and methoxypolyethyleneglycol methacrylate (MPEGMA) as a hydrophilic component were synthesized and their dynamic wettabilities and anti-fogging capabilities were investigated circumstantially. These copolymers showed a high hydrophilicity at the interface in contact with an aqueous phase. In addition, since these copolymers had a significant contact angle hysteresis ($\Delta\theta$), it was shown that the segmental responsiveness corresponding to an environmental medium was sharp. The anti-fogging capability of glass coated with these copolymers improved with an increase in MPEGMA content. This kind of copolymer could be used as an anti-fogging material having environmental responsiveness. Furthermore, for the samples, which were cured by UV irradiation using polyethyleneglycol dimethacrylate (PEG-DMA) to the surface of these copolymers were also studied. For the UV-cured samples, two surface structural models correlating to the amount of PEGDMA addition were proposed by using the dynamic wettability analysis. Although these sample surfaces also showed a high hydrophilicity, the $\Delta\theta$ s had a very small value. From this result, it was clearly shown that the segmental mobility on these sample surfaces was suppressed greatly. In addition, all of the sample surfaces showed a high anti-fogging property and were also good for the reproducibility.

(Received : April 4, 2005)