

## 環状ポリスチレンの拡散挙動

名大院工 川口大輔、高野敦志、松下裕秀  
高エネ機構 鳥飼直也 九大院工 田中敬二、長村利彦

【緒言】絡み合った線状高分子は鎖の一次元方向に沿ったレプテーション運動をすることがよく知られている。しかしながら、末端のない環状高分子はそのトポロジカルな制約のためどのような運動をするかは明らかにされていない。実験のみならず、理論やシミュレーションなどによる検討も行われているが統一的な見解は得られていない。本研究では、分子量のほぼ等しい環状ポリスチレン(c-hPS)/環状重水素化ポリスチレン(c-dPS)二層膜および線状ポリスチレン(l-hPS)/線状重水素化ポリスチレン(l-dPS)二層膜界面における相互拡散挙動を、中性子反射率(NR)測定および動的二次イオン質量分析(DSIMS)測定に基づき検討した。

【実験】l-hPS および l-dPS として、リビングアニオン重合により合成した両末端にジフェニルエチレン型ビニル基を有するテレケリック PS を用いた。c-hPS および c-dPS は、それぞれ l-hPS および l-dPS の末端環化反応物を GPC 分取したものをを用いた。(c-hPS/c-dPS)および(l-hPS/l-dPS)二層膜はフローティング法により調製した。真空下で十分乾燥させた後、窒素雰囲気下、393 K の温度で所定の時間熱処理を施し、液体窒素に浸漬することにより急冷した。熱処理に伴う界面の拡がりを NR 測定および DSIMS 測定に基づき評価した。DSIMS 測定は、Atomika SIMS4000 を用い、加速電圧 4 keV、試料電流 30 nA の条件で行った。NR 測定は英国ラザフォード・アップルトン研究所の CRISP 反射率計を用い、波長範囲 0.05 - 0.65 nm、入射角、0.25°, 0.65°, 1.50° の条件で行った。

【結果および考察】DSIMS 測定および NR 測定より求めた(hPS/dPS)界面の濃度プロファイルから界面厚を算出した。ここで、界面厚は dPS 成分の濃度プロファイルの深さに対する微分値をとり、それがガウス関数と仮定したときの標準偏差の二倍と定義した。Figure 1 は、393 K における分子量が 115k の(c-hPS/c-dPS)および(l-hPS/l-dPS)二層膜における界面厚の時間発展である。l-PS のレプテーション時間( $\tau_d$ )よりも長い時間領域では、c-PS および l-PS の界面厚ともに  $t^{0.5}$  に比例して増加したことから、高分子鎖は Fick の法則に従って拡散していることがわかる。いずれの熱処理時間においても同じ熱処理時間で比べれば、c-PS の界面厚は l-PS のそれと比較して有意に大きかった。この結果より、環状 PS の拡散係数が線状 PS のそれよりも大きいことが明らかである。Figure 2 は 393 K における分子量が 50k の(c-hPS/c-dPS)および(l-hPS/l-dPS)積層膜の界

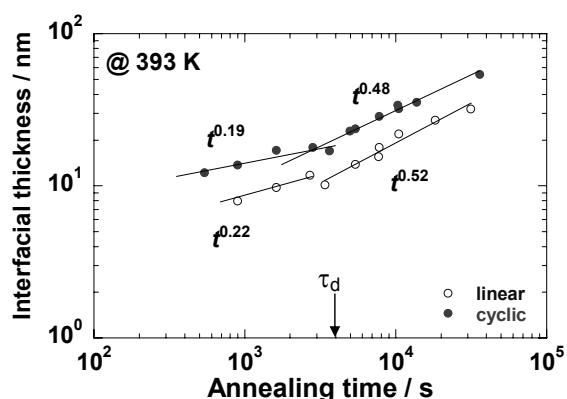


Figure 1. Time evolution of interfacial thicknesses of (c-hPS/c-dPS) and (l-hPS/l-dPS) bilayer films annealed at 393 K. Molecular weights of samples are 115k.

面厚の熱処理時間依存性である。1 x 10<sup>3</sup> s 以上では、(c-hPS/c-dPS)二層膜および(l-hPS/l-dPS)二層膜の界面厚ともに熱処理時間の0.5乗に比例して増加した。これより、Fickの拡散則に従っていることが明らかである。分子量が50kの場合にも、(c-hPS/c-dPS)二層膜の界面厚が(l-hPS/l-dPS)のそれと比較して大きいことから、115kの場合と同様に、c-PSの拡散係数がl-PSのそれと比較して著しく大きいことを示している。

定量的に評価するために、(hPS/dPS)界面の濃度プロファイルから拡散係数を見積もった。Fickの第2法則を解くと、界面における見かけの濃度プロファイルは式(1)で表わされる。

$$C(z') = 0.5 \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{z'}{\sqrt{4Dt}} \right) \right] \quad (1)$$

ここで、z'は界面の中心からの距離、Dは拡散係数、tは熱処理時間である。ただし、DSIMSのデプスプロファイルには、一次イオンのミキシングなどによる装置関数がコンボリュートされているため、それを差し引く必要がある。DSIMSの装置関数、aを考慮した(hPS/dPS)界面の濃度プロファイルは、式(2)のように表わされる。

$$C_{app}(z') = 0.5 \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{z'}{\sqrt{a^2 + 4Dt}} \right) \right] \quad (2)$$

今回の測定条件では、aは10 nm程度であった。式(2)を用いて、界面の濃度プロファイルから拡散係数を求めた。分子量が115kのl-PSの拡散係数は、4.9 x 10<sup>-17</sup> cm<sup>2</sup>·sであり、Kramerらが報告している線状PSの拡散係数とよく一致する。一方、c-PSの拡散係数は1.1 x 10<sup>-16</sup> cm<sup>2</sup>·sであり、l-PSの2.2倍に相当する。分子量が50kの場合、c-PSおよびl-PSの拡散係数はそれぞれ、(6.1 ± 0.8) x 10<sup>-16</sup> および(3.0 ± 0.8) x 10<sup>-16</sup> cm<sup>2</sup>/sであった。これより、分子量50kにおけるc-PSの拡散係数はl-PSのそれと比較して、2倍大きいことが明らかとなった。以上の結果は、環状PSが線状PSと比較して絡み合いの拘束を受けにくいためと考えられる。線状PSの臨界絡み合い分子量よりも小さな分子量の拡散係数について、当日報告する予定である。

## 参考文献

- 1) D. Kawaguchi, K. Masuoka, A. Takano, N. Torikai, K. Tanaka, T. Nagamura, R. Dalgliesh, S. Langridge, Y. Matsushita, *Macromolecules*, **39**, 5180 (2006).

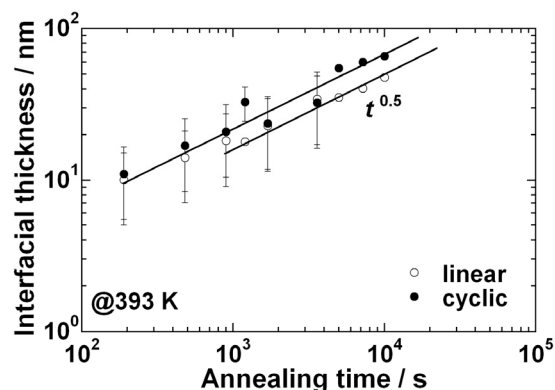


Figure 2. Time evolution of interfacial thicknesses of (c-hPS/c-dPS) and (l-hPS/l-dPS) bilayer films. Molecular weights of samples are 50k.