

## 水界面における高分子の構造とダイナミクス

九大院工 藤井義久、○田中敬二、長村利彦  
京大炉 日野正裕

### 【緒言】

近年、様々な実験手法により高分子表面でのガラス転移やダイナミクスが明らかになりつつある。しかしながら、異種相、特に貧溶媒と接した高分子界面の構造・物性に関してはその評価方法が十分に確立していないことから、未知の分野となっている。本研究では、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)を用い、貧溶媒との接触界面における高分子の構造および力学物性について検討した。

### 【実験】

液体との界面における構造は中性子反射率(NR)測定(東京大学物性研究所 C3-1-2 MINE2 反射率計)に基づき評価した。試料として数平均分子量( $M_n$ )=296k の単分散重水素化ポリメタクリル酸メチル(dPMMA)を用いた。貧溶媒としては水、ヘキサンおよびメタノールを用いた。dPMMA 膜は合成石英基板上に製膜した。乾燥状態で評価した膜厚は 67.8 nm であった。dPMMA 膜上にはテフロンで作成したリザーバーをマウントし、液体で満たした。光源には波長 0.88 nm の単色中性子線を用い、基板側面から導入した。反射率は散乱ベクトル( $q$ )の関数として測定した。反射率の解析には Parratt のアルゴリズムを使用した。大気中および液中における dPMMA の膜厚は原子間力顕微鏡(AFM)測定に基づき評価した。液体との接触界面における PMMA の弾性率は、フォースカーブ測定に基づき評価した。測定は、ばね定数( $k_c$ ) $26.4 \pm 2.8$  および  $1.11 \pm 0.22 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$  のカンチレバーを用い、探針の掃引速度  $50 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$  の条件で行った。 $k_c$  の小さいカンチレバーはメタノール中における dPMMA 膜の弾性率評価でのみ使用した。探針の曲率半径( $R$ )はそれぞれ  $41.6 \pm 8.8$  および  $19.2 \pm 2.7 \text{ nm}$  であった。

### 【結果と考察】

Fig.1(a)は空気、水、ヘキサンおよびメタノール界面における dPMMA 膜の NR プロファイルであり、図中の実線と破線はモデル散乱長密度( $b/V$ )プロファイル(Fig.1(b))から計算した反射率曲線である。フィッティングは合成石英基板、dPMMA、液体(または空気)の多層モデルを用いて行なった。合成石英基板、dPMMA、水、ヘキサンおよびメタノールの( $b/V$ )値はそれぞれ  $3.48 \times 10^{-4}$ 、 $6.62 \times 10^{-4}$ 、 $-5.61 \times 10^{-5}$ 、 $-5.75 \times 10^{-5}$  および  $-3.74 \times 10^{-5} \text{ nm}^{-2}$  とした。実験で得られた反射率と計算値が良く一致していることから、用い

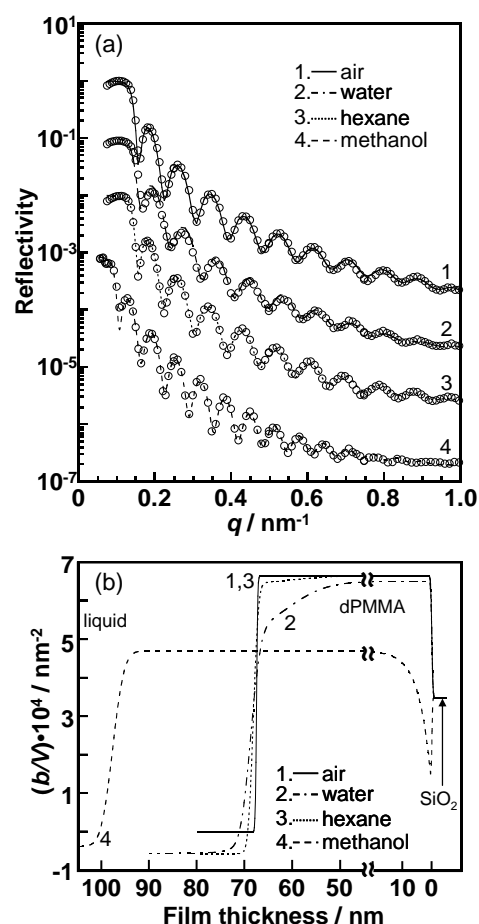


Fig. 1 (a) Neutron reflectivity for a dPMMA film in air, water, hexane and methanol. Open symbols depict experimental data, and curves are calculated reflectivity on the basis of scattering length density profiles shown in (b). Each data set in liquids is off-set by a decade for the sake of clarity.

たモデル( $b/V$ )プロファイルは試料の組成分布をよく反映していると考えてよい。水界面における( $b/V$ )値の変化は空気界面と比較してブロードであり、また、水界面からの深さが5~20 nm 付近に( $b/V$ )の減少した層が存在した。これは、負の( $b/V$ )を有する水が dPMMA 膜に収着したことを示している。また、膜内部においても( $b/V$ )が僅かに低下していたことから、膜全体が水分子で膨潤していると考えられる。一方、(dPMMA/ヘキサン)界面では、水界面と比較して、( $b/V$ )の変化が急峻であり、膨潤層の形成も僅かであった。それゆえ、dPMMA 膜はヘキサンでほとんど膨潤しないと結論できる。メタノール中における dPMMA の膜厚は 67.8 nm から 94.0 nm に増加し、また、膜内部の( $b/V$ )値は大気中と比較して著しく低下した。この結果は、dPMMA 膜はメタノールで著しく膨潤することを示している。( $b/V$ )値より算出した膜中のメタノール収着量は約 37 vol%であった。

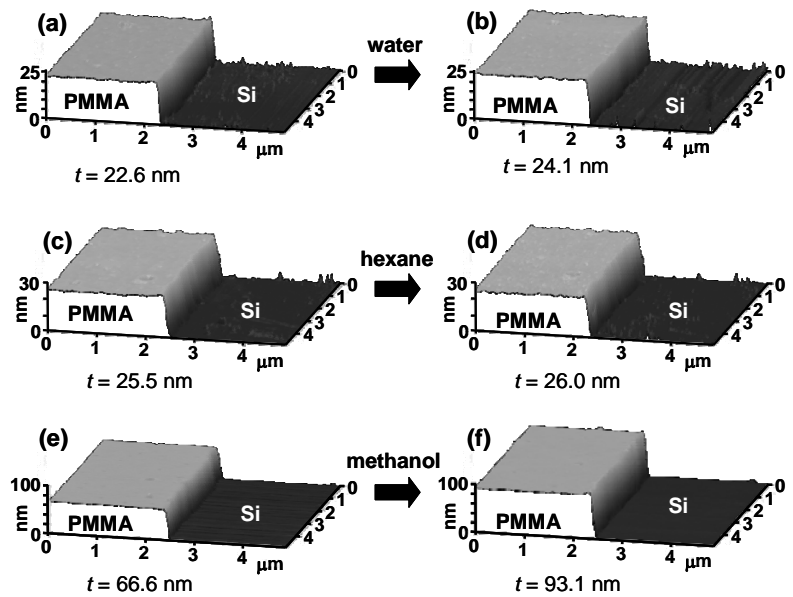


Fig. 2 Topographical images of dPMMA films in part scratched by a blade; (a) and (b) before and after water immersion, (c) and (d) before and after hexane immersion, (e) and (f) before and after methanol immersion.

上述の議論を可視化するため、dPMMA 膜の溶媒浸漬前後における AFM 観察を行った。Fig. 2 の(a), (c), (e)は浸漬前、(b), (d), (f)は浸漬後の像である。膜の一部をナイフで削除しているため、高さの低い領域は基板に対応する。したがって、図中のステップ高さを膜厚( $t$ )と定義した。水およびヘキサンの場合は膜厚の増加率が小さいため、薄い膜の像を示した。メタノール中では膜厚が著しく増加する様子が観察され、また、水およびヘキサン中においても若干の膜厚の増加が観察された。

Fig. 3 は貧溶媒との接触界面における PMMA の弾性率( $E$ )と深さの関係である。弾性率は、フォースカーブ測定の結果に、次式を適用することで算出した。

$$E = (3/4)(1-\nu^2)(k \cdot d_t)R^{0.5} \cdot d^{1.5}$$

ここで、 $\nu$ 、 $R$ 、 $k$ 、 $d_t$ および  $d$  はそれぞれ膜のポアソン比、tip 径、バネ定数、カンチレバーの変位および tip の侵入深さである。いずれの場合も、弾性率は貧溶媒との界面に近いほど低下していた。接触液体の違いによる界面近傍の弾性率の差は、液体分子の収着量の差を反映している。また、液体との界面近傍における低弾性率層は、窒素雰囲気およびヘキサン中と比較して、水およびメタノール中の方が厚かった。これは NR 測定に基づき評価した、膨潤層厚の結果とよく対応している。以上の結果より、中性子反射率測定およびフォースカーブ測定を用いることで液界面における高分子の構造および力学物性をナノメートルオーダーで明らかにすることができた。

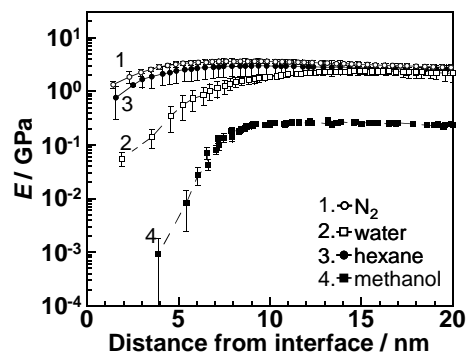


Fig. 3 Depth dependence of Young's modulus for PMMA near the liquid interface.