

# 和周波発生(SFG)分光法によるポリメタクリル酸メチル/水界面の構造評価

(九大院工) 立石洋平、田中敬二、長村利彦

【はじめに】異種層界面における高分子の構造と物性はバルクのそれらと比較して著しく異なることが明らかにされつつある。演者らはこれまでに、中性子反射率(NR)測定に基づき(ポリメタクリル酸メチル(PMMA)/非溶媒)界面には数 nm オーダーの膨潤層が存在することを見出している。<sup>1)</sup>本研究では、和周波発生(SFG)分光測定に基づき、非溶媒界面における PMMA 鎖の局所コンフォメーションを評価した。試料として単分散 PMMA を用いた。膜はスピんキャスト法により合成石英上に調製した。偏光の組み合わせは ssp ( $\omega_{\text{SFG}}, \omega_{\text{vis}}, \omega_{\text{IR}}$ )ならびに ppp とした。ssp は界面に対して垂直成分、ppp は全方向の成分の構造を反映する。

【結果と考察】Fig. 1 は(PMMA/窒素)および(PMMA/水)界面における PMMA の SFG スペクトルである。2910  $\text{cm}^{-1}$ 、2955  $\text{cm}^{-1}$  および 2990  $\text{cm}^{-1}$  付近に観測された吸収ピークは、それぞれ、 $\alpha$ メチル基の C-H 対称伸縮、メトキシ基の C-H 対称伸縮およびメチル基の C-H 逆対称伸縮に帰属できる。さらに、2930  $\text{cm}^{-1}$  付近にメチレン基の C-H 逆対称伸縮振動に帰属される吸収ピークが観測された。

Fig. 1 は(PMMA/窒素)および(PMMA/水)界面における SFG スペクトルである。(PMMA/窒素)界面において $\alpha$ メチル基およびメトキシ基の C-H 対称伸縮に起因する吸収ピークは ssp、ppp 共に観測されたが、その逆対称伸縮に起因する吸収ピークは ppp でのみ観測された。これより、疎水基であるメチル基は表面に凝集し、いずれも窒素界面に対して垂直に配向していると考えられる。また、メチレン基の C-H 逆対称伸縮に起因する吸収ピークは ssp、ppp 共に観測されたことから、メチレン基は膜面に平行に配向していると推測できる。(PMMA/水)界面において、2910  $\text{cm}^{-1}$  近傍の吸収ピークは ssp、ppp 共に消失し、メトキシ基由来の吸収ピークは ssp、ppp 共に強く観測された。この結果は、親水性であるカルボニル基が水界面に凝集したため、 $\alpha$ メチル基がランダムに配向したと考えれば説明できる。このとき、疎水基であるメトキシ基は界面に垂直に配向しているが、膜内部に向かって配向している。

Fig. 2 は(PMMA/水)界面の O-H 領域における SFG スペクトルある。(PMMA/水)界面において 3100  $\text{cm}^{-1}$  付近にブロードな吸収ピークが観測された。この吸収は重水を用いると消失し、(PMMA- $\text{CD}_2$ - $\text{CD}_3$ - $\text{OCD}_3$ /水)界面で再び観測された。これより 3100  $\text{cm}^{-1}$  付近の吸収は水由来であるといえる。また、この吸収ピークはその波長から ice-like な水に帰属され、(PMMA/水)界面において水分子は強い水素結合ネットワークを形成していると考えられる。

【参考文献】(1)K. Tanaka, Y. Fujii, H. Atarashi, K. Akabori, M. Hino, and T. Nagamura, *Langmuir*, 24, 296 (2008).

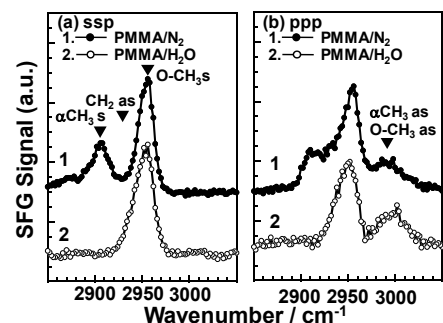


Fig. 1 SFG spectra for PMMA at  $\text{N}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  interfaces under ssp and ppp polarization combinations.

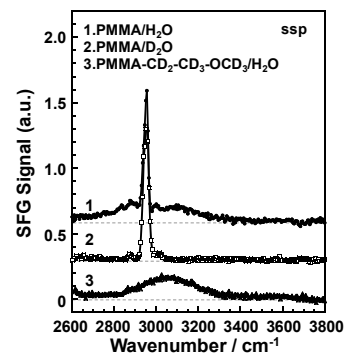


Fig. 2 SFG spectra for protonated and deuterated water molecules at various interfaces.