

# 異種固体との接触界面における高分子のダイナミクス

九大院工 教授 田中敬二

産業技術総合研究所 研究員 森田裕史

近年、高分子科学において表面・界面・超薄膜のダイナミクスが注目を集めている。これまで、高分子表面および超薄膜のダイナミクスに関しては多くの事実が集積され、明らかになりつつあるが、異種固体界面における高分子のダイナミクスに関しては、その実験手法さえ確立されておらず、推論のみで議論が進行している。本研究では、異種固体界面における高分子のガラス転移温度 ( $T_g$ ) とその深さ依存性を明らかにするだけでなく[1]、異種固体界面における分子鎖の凝集状態と  $T_g$  の関係を解明することを目的とする。得られる成果は、学術的に興味深いだけでなく、ナノコンポジットや有機薄膜デバイスの設計等、工業的にも多大なインパクトを与えると期待できる。

## 1. 和周波発生 (SFG) 界面分光測定

試料として、数平均分子量 54.5k の単分散ポリスチレン(PS)を用いた。Figure 1 は用いた PS の化学構造式である。末端基は開始剤由来の *sec*-ブチル基およびプロトンで終端した繰り返し単位である。

石英プリズム上に溶媒キャスト法により膜を作製し、石英基板で挟み込むことで、(PS/石英) 界面を形成した。その後、真空下で 24 h、393 K で熱処理を施した。また、石英プリズムおよび石英基板上にスピんキャスト法を用い PS 膜を調製した後、真空下で 393 K ( $T_g$  以上) で加熱し、膜を融着させた。この場合も、PS は石英界面に挟まれている。その後、真空下で 423 K で熱処理を施した。

石英界面における PS の局所コンフォメーションは、SFG 分光測定に基づき評価した[2]。測定条件は *ssp*(SFG 光:*s*、可視光:*s*、赤外光:*p*)とした。

## 2. 固体界面における PS の局所コンフォメーション

Figure 3 は溶媒キャスト法により調製した PS の SFG スペクトルである。2848、2872、2904、2927 および 2964  $\text{cm}^{-1}$  に CH 伸縮振動由来のピークが観測され、それぞれメチレン基の対称伸縮振動( $\text{CH}_2\text{s}$ )、メチル基の対称伸縮振動( $\text{CH}_3\text{s}$ )、メチン基の伸縮振動(CH)、メチレン基の逆対称伸縮振動( $\text{CH}_2\text{as}$ )およびメチル基の逆対称伸縮振動( $\text{CH}_3\text{as}$ )に帰属した。一般的にフェニル基由来のピークは 3000~3100  $\text{cm}^{-1}$  付近に観測されるが、ここでの SFG 測定では観測されなかつ

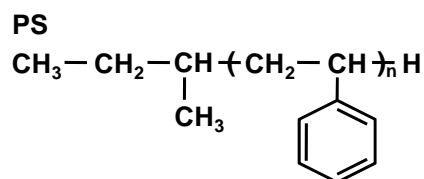


Figure 1. Chemical structure for PS used in this study.

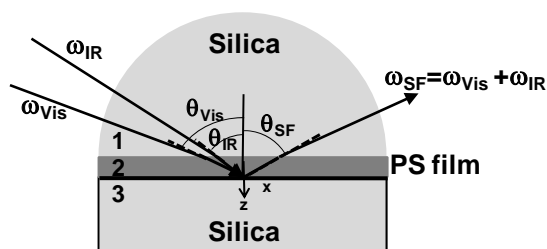


Figure 2. Schematic representation of the optical geometry used in our SFG spectroscopy experiments.

た。したがって、フェニル基は配向していない。

Figure 4 はスピんキャスト法により作製した PS の SFG スペクトルである。スピんキャスト膜では 3024、3036、3057、3069、3084  $\text{cm}^{-1}$  にフェニル基由来のピークが観測され、それぞれ  $\nu_{20b}$ 、 $\nu_{7a}$ 、 $\nu_{7b}$ 、 $\nu_2$ 、 $\nu_{20a}$  に帰属できる。Figure 5 は、Figure 4 で観測されたフェニル基の振動モードを示している。Figure 4 に示したスペクトルは PS 膜表面をラビング処理した場合のスペクトルと良く対応している[3]。スピんキャスト法で調製した膜は、溶媒キャスト法の場合と比較して、分子鎖が面内で配向しやすい。393 K で 24 h 熱処理を施すことにより、バルク中における分子鎖は緩和する。しかしながら、基板界面における PS の  $T_g$  が内部(バルク)の  $T_g$  である 393 K より高ければ、界面近傍に存在する分子鎖は緩和できない。このため、界面数原子層では面内配向した分子鎖が緩和できず、配向したフェニル基由来のピークが観測された。スピんキャスト膜に、さらに高温の 423 K で熱処理を施しても、フェニル基由来のピークは消失しなかった。この結果は、423 K では界面におけるフェニル基の配向状態が変化していないことを意味している。したがって、最界面における PS の  $T_g$  は 423 K より高いと結論でき、分子鎖熱運動性が界面では抑制されることとよく対応した。

#### <参考文献>

- [1] K. Tanaka, Y. Tateishi, Y. Okada, T. Nagamura, M. Doi and H. Morita, *J. Phys. Chem. B*, 113, 4547 (2009).
- [2] Y. Tateishi, N. Kai, H. Noguchi, K. Uosaki, T. Nagamura, K. Tanaka, *Polym. Chem.* DOI: 10.1039/b9py00227h (2010).
- [3] M. Oh-e, S. Hong, and Y. R. Shen, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 784 (2002).

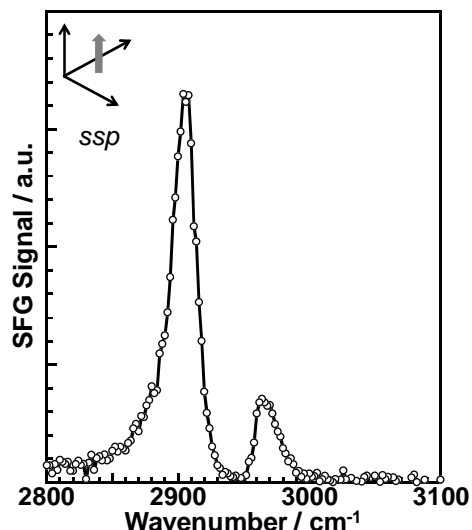


Figure 3. SFG spectra for PS film, prepared by a solvent cast method, on hydrophilic quartz with *ssp* polarization combination.

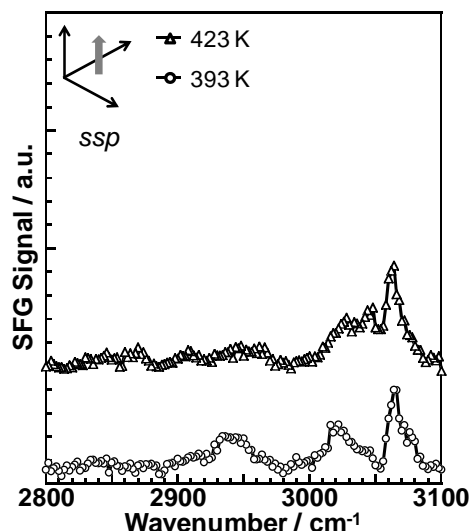


Figure 4. SFG spectra for PS, prepared by a spin-coating method, on hydrophilic quartz with *ssp* polarization combination.

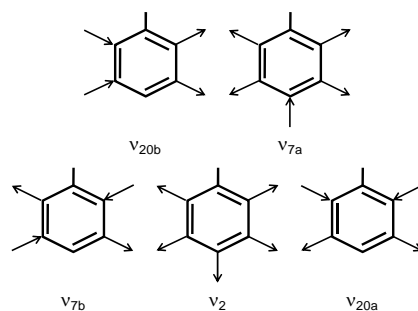


Figure 5. Normal mode vibrations for phenyl C-H stretch.