

# 異種固体との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・主任研究員 森田裕史

## 1. 初期の研究目標と実際の研究推進

近年、高分子科学において表面・界面の構造とダイナミクスが注目を集めている。これまで、高分子表面の構造と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。固体界面における高分子のダイナミクスも解明されつつあるが、構造に関してはほとんど検討されていない。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<sup>1</sup>、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。

## 2. 研究成果

### 2-1. 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。Fig. 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、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、393 K で加熱し、膜を融着させた。この場合も PS は石英基板で挟まれている。石英界面における PS の局所コンフォメーションを SFG 分光測定に基づき評価した<sup>2</sup>。偏光の組み合わせには *ssp*(SFG 光: *s*、可視光: *s*、赤外光: *p*)を用いた。スピんキャスト法で作製した膜には、さらに 423 K および 453 K でそれぞれ 3 h 熱処理を施し、局所コンフォメーションの温度依存性についても評価した。Fig. 2 は実験で用いた試料周りの模式図である。

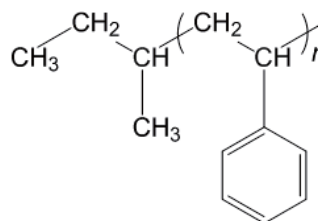


Fig. 1 Chemical structure for PS used in this study.

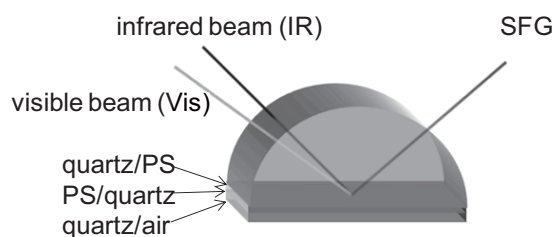


Fig. 2 Schematic representation of the optical geometry used in our SFG spectroscopy experiments.

### 2-2. 固体界面における PS の局所コンフォメーション

Fig. 3 は溶媒キャスト法およびスピんキャスト法により作製した膜の 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(CH<sub>2</sub>s)、メチル基の対称伸縮振動(CH<sub>3</sub>s)、メチン基の伸縮振動(CH)、メチレン基の逆対称伸縮振動(CH<sub>2</sub>as)およびメチル基の逆対称伸縮振動(CH<sub>3</sub>as)に帰属した。一般的にフェニル基由来のピークは3000~3100 cm<sup>-1</sup>付近に観測されるが、溶媒キャスト膜では観測されなかった。したがって、フェニル基は配向しておらず、主鎖もランダムであると考えてよい。一方、スピんキャスト膜では3024、3036、3057、3069、3084 cm<sup>-1</sup>にフェニル基由来のピークが観測され、それぞれν<sub>20b</sub>、ν<sub>7a</sub>、ν<sub>7b</sub>、ν<sub>2</sub>、ν<sub>20a</sub>に帰属した。スピんキャスト膜は製膜過程において分子鎖が引き伸ばされる。このため、主鎖は基板界面内で配向し、結果としてフェニル基も配向する。バルク中に存在する分子鎖はバルクのT<sub>g</sub>(T<sub>g</sub><sup>b</sup>)以上である393 Kで24 h熱処理を施すと緩和する。しかしながら、界面におけるT<sub>g</sub>はT<sub>g</sub><sup>b</sup>より高いため、界面近傍に存在する分子鎖は緩和出来ない。以上の理由により、スピんキャスト膜ではフェニル基の配向が観測されたと結論できる。

Fig. 4はスピんキャストで調製したPS膜におけるSFGスペクトルの温度依存性である。スピんキャスト膜に、さらに高温の423 Kおよび453 Kで熱処理を施しても、フェニル基由来のピークは観測された。この結果は、453 Kでは界面におけるフェニル基の配向状態が変化しないことを示唆している。したがって、最界面におけるPSのT<sub>g</sub>は423 Kより高いと結論でき、界面で分子鎖熱運動性が抑制されるこれまでの結果とよく対応している。

### <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, and K. Tanaka, *Polym. Chem.*, **1**, 303 (2010).

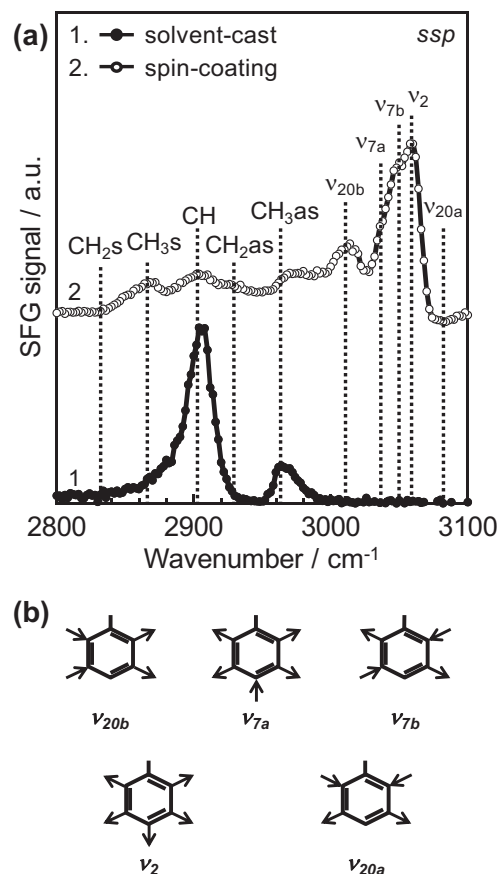


Fig. 3 SFG spectra for PS films with *ssp* polarization combination prepared by solvent-cast and spin-coating methods, respectively. The illustrations for (b) the normal mode vibrations for phenyl C-H stretching.

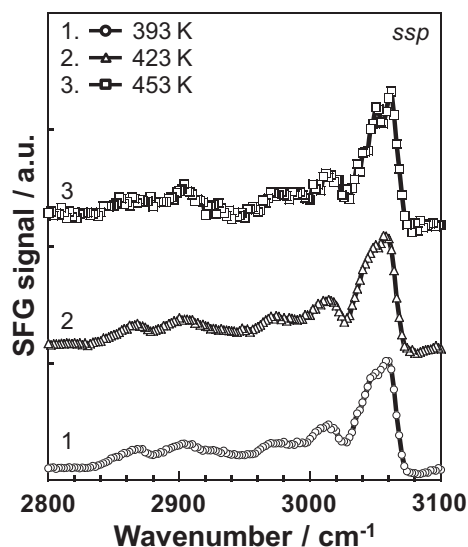


Fig. 4 SFG spectra for a spin-coating film annealed at 393, 423, and 453 K.