

和周波発生法に基づく(高分子/異種固体)界面の凝集構造評価

(¹九大院工、²九大院統合新領域、³産総研)

藤井義久¹、鶴田博文¹、甲斐直樹²、森田裕史³、田中敬二^{1,2}

【はじめに】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。しかしながら、異種固体界面における高分子の構造とダイナミクスに関してはほとんど検討されていない。本研究では、和周波発生(SFG)分光測定に基づき異種固体界面における分子鎖の凝集状態を検討することを目的とする。SFG 分光測定では、励起光および SFG 光の偏光状態を組み合わせることで、界面における官能基の配向状態を評価できる。

【実験】試料として、数平均分子量が 54.5k の単分散ポリスチレン(PS)を用いた。PS の内部(バルク)のガラス転移温度(T_g^b)は 373 K である。石英プリズム上に溶媒キャスト法により膜を製作し、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。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製作した膜には、さらに 453 K で 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。

【結果と考察】 Figure 1 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 PS 膜の SFG スペクトルである。3000~3100 cm^{-1} に観測されたフェニル基由来のピークは溶媒キャスト膜では観測されなかったが、スピんキャスト膜では明確に観測された。スピんキャスト膜は製膜過程において面内方向に応力が生じるため、溶媒キャスト膜と比較して、配向しやすい。バルク中に存在する分子鎖は T_g^b 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_g は T_g^b 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。¹⁾以上の理由により、スピんキャスト膜では分子鎖の配向に伴う、フェニル基の配向が観測されたと考えられる。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、フェニル基の由来のピークは観測された。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。界面におけるフェニル基の配向状態の詳細については当日議論する。

【参考文献】

1) K. Tanaka *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 4571 (2009).

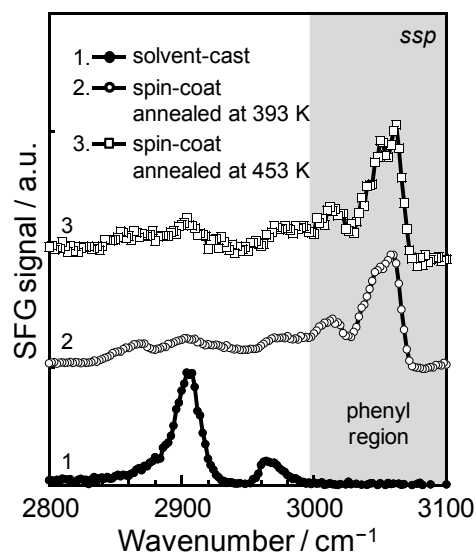


Figure 1. SFG spectra for PS films with *ssp* polarization combination prepared by solvent-cast and spin-coating methods, respectively.