

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21685013

研究課題名（和文） 液体界面における高分子のナノスケール構造・物性とその制御

研究課題名（英文） Structure and Physical Properties of Polymers at Nanoscale Interface with Liquids

研究代表者

田中 敬二（TANAKA KEIJI）

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：20325509

研究成果の概要（和文）：界面におけるポリメタクリル酸メチル（PMMA）の分子鎖熱運動性を検討した。空気界面ではセグメント運動に対応する α_a 過程だけでなく、主鎖の局所運動と側鎖の束縛回転がカップルした運動の β 過程も、バルクの緩和温度より低温側で観測された。また、空気界面におけるPMMAの緩和挙動は立体規則性に著しく依存した。液体界面におけるPMMAの力学物性についても検討した。その結果、界面近傍の弾性率は液体分子の収着の程度に応じて変化した。以上の結果は、異種相界面における高分子の凝集状態は、その分子鎖熱運動性、ひいては、力学物性に大きく影響を与えることを示している。換言すれば、界面での高分子の凝集状態を制御できれば、分子運動特性も制御できるといえる。

研究成果の概要（英文）：Thermal molecular motion of poly(methyl methacrylate) (PMMA) at various interfaces, gases and liquids, was discussed. The α_a - and β -relaxation processes were clearly observed even at the air interface. Both relaxation temperatures at the air interface were lower than the corresponding ones in the bulk. In addition, the extent to which the peak temperature for the surface relaxation processes fell below that of the bulk strongly depended on the stereoregularity of the films. Then, mechanical properties of PMMA were also studied at interfaces with liquids such as water, hexane and methanol. The modulus decreased closer to the outermost region of the film. The extent to which the modulus decreased in the interfacial region was consistent with the amount of liquid sorbed into the film. Therefore, it can be claimed that interfacial molecular motion of polymers can be regulated on the basis of the aggregation states.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	9,000,000	2,700,000	11,700,000
2010年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
2011年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
年度			
年度			
総計	20,900,000	6,270,000	27,170,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：高分子化学

キーワード：高分子構造、高分子物性、高分子薄膜・表面

1. 研究開始当初の背景

申請者が見出した『非溶媒と接触した高分子固体ナノ界面の溶解層と膨潤層』に着目す

る。高分子最外層に存在する分子鎖は一分子中に「液相に溶解した領域」、「液体分子によって膨潤した領域」、「固体として凍結した領

域」が存在する。本研究では、非溶媒との接触界面における高分子の構造および物性の特異性、また、その発現機構を明らかにする。得られる成果は、高分子物理化学の発展（貧溶媒および非溶媒中での溶液論の確立、および、階層的分子鎖熱運動性へのナノサイズ効果の理解）、また、機能性ナノ材料創製へ繋がるものと期待できる。

2. 研究の目的

界面溶解・膨潤動力学、溶解・膨潤層のレオロジー、溶解・膨潤層内での高分子ダイナミクスを正確に理解し、液体/高分子界面におけるナノ構造・物性の制御法を確立する。

3. 研究の方法

高分子にはポリメタクリル酸メチル (PMMA) を用い、液体にはそれらの非溶媒を選択する。高分子膜はスピコート法で基板上に調製する。膜厚は種々の解析が行いやすい 50~200 nm 程度とする。液体/高分子界面における厚さ方向の密度変化は中性子反射率 (NR) 測定に基づき評価する。中性子を用いた実験では、高分子あるいは液体のどちらか一方に重水素標識を行う。液中における高分子膜の厚化の度合いは表面プラズモン共鳴 (SPR) 測定、また、走査フォース顕微鏡 (SFM) 観察によっても評価する。界面における高分子鎖のコンフォメーション、および、液体構造は和周波発生赤外分光 (SFG) 測定に基づき評価する。

4. 研究成果

PMMA 膜が水と接触すると表面、すなわち、界面近傍の凝集状態および熱運動性が変化する。水界面近傍における PMMA 膜の密度変化は、NR 測定に基づき評価した。水界面では、空気界面と比較して、散乱長密度 (b/V) の変化がブロードであったことから、分子鎖の一部は水に溶解していると考えられる。また、水との界面から 5~20 nm の深さ領域では、(b/V) が減少していた。これは、水が界面近傍に収着し、膨潤層を形成したことを示している。PMMA が水を収着すれば、その力学物性は変化すると予想される。ここでは水界面における PMMA の弾性率 (E) の深さ依存性を評価した。弾性率は水界面に近いほど低下していた。水界面近傍における低弾性率層の厚みは、NR 測定より得られた膨潤層厚の結果とよく対応していた。

水界面における PMMA の分子鎖熱運動性は水中 LFM 測定に基づき評価した。水中測定は、水の凍結や蒸発のため、測定温度範囲を 275~325 K に限定し、走査速度 $1.0 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、昇温速度 $0.2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ の条件で行った。また、走査速度依存性は、走査速度 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、種々の測定温度で評価した。

図 1 は水中で評価した PMMA 膜の水平力と温度の関係である。水平力は温度の上昇とともに緩やかに増加し、305 K 付近で極大となった。この吸収ピークは空気界面では観測されなかったことから、膜が水で膨潤することで誘起された緩和過程に対応すると考えて良い。同緩和過程の ΔH を評価するため、種々の温度において水平力の走査速度依存性を測定した。図 2 は測定温度の逆数と水平力が最大となる走査速度 (v_{max}) の自然対数の関係である。ここで観測された緩和過程がアレニウス型の温度依存性を示すとすると、図 2 に示した直線の傾きより、 ΔH は $120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ となる。この値は PMMA 膜表面における α_a 緩和過程の ΔH ($230 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) よりも小さかったことから、水中 LFM で観測された緩和は水分子で可塑化された PMMA の α_a 過程に起因すると予測した。

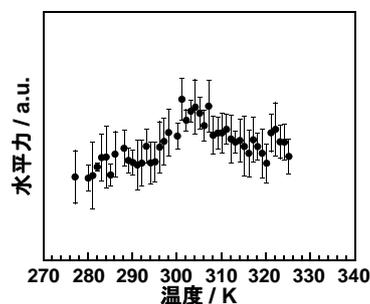


図 1. 水との界面における PMMA 膜の水平力の温度依存性

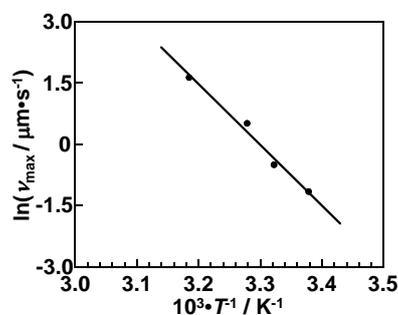


図 2. 水界面における PMMA 緩和過程の走査速度 (v) と絶対温度 (T) の逆数との関係

測定条件ならびに弾性率の深さ依存性から算出した、水中 LFM 測定における探針の侵入深さは 4.5 nm 程度である。NR 測定の結果によると、水界面から深さ 4.5 nm の領域における含水率は 15 vol% である。ここで、PMMA 中の含水率と T_g の関係を Kelley-Bueche の式に基づき見積もった。

$$T_g = (\Delta\alpha\phi_2 T_{g2} + \alpha_1\phi_1 T_{g1}) / (\Delta\alpha\phi_2 + \alpha_1\phi_1)$$

ここで、 ϕ_1 および ϕ_2 はそれぞれ水および高分子の体積分率、 T_{g1} および T_{g2} は、それぞれ、水および高分子の T_g である。また、 α_1 は水の体積膨張率であり、 $\Delta\alpha$ は T_g における高分子

の体積膨張率の変化である。同式によれば、探針が侵入する深さ領域の T_g は 294.5 K となる。これは、図 1 に示した水平力の立ち上がり温度と一致する。したがって、水界面で観測された緩和過程は収着水によって可塑化されたセグメント運動に帰属できる。

水界面から深さ 4.5 nm 程度における PMMA の T_g は 294.5 K である。ここで、PMMA 膜中の含水率は、水界面に近づくほど高くなる。そのため、より浅い領域では T_g がさらに低下し、室温以下になることが予想される。この仮説を検証するため、最外層のみを重水素標識した PMMA 膜を用い、水中浸漬した際の膜最外層の凝集構造の変化を検討した。

試料として、単分散 PMMA および dPMMA を用いた。スピコート法に基づき Si 基板上に PMMA 膜を調製し、熱処理を行った。その後、Langmuir-Blodgett 法により、PMMA 膜上に厚さ約 1 nm の dPMMA 膜を積層した。二層膜を水中に 2 h 浸漬し、室温で 1 h 真空乾燥した後、NR 測定を行った。

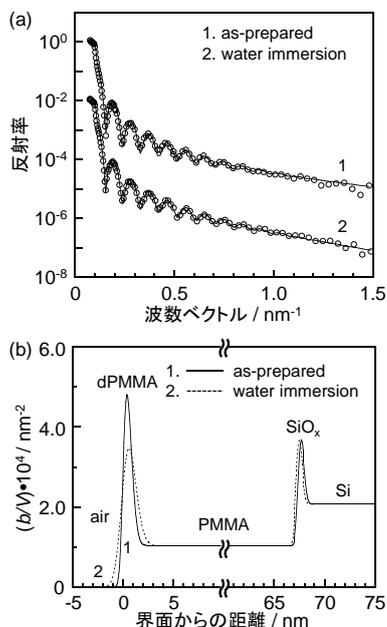


図 3. 水浸漬前後における dPMMA/PMMA 二層膜の(a)NR プロファイルとその(b)モデル散乱長密度 (b/V) プロファイル

図 3(a)は水中浸漬前後における二層膜の反射率曲線である。図中の実線は、図 3(b)に示した (b/V) モデルプロファイルから計算した反射率曲線である。水中浸漬後、dPMMA 層の (b/V) 値は低下し、(dPMMA/PMMA) 界面における (b/V) 値は増加した。これは、dPMMA の分子鎖熱運動が水によって活性化され、PMMA 側にセグメントレベルで拡散したと考えることで説明できる。以上の結果から、PMMA 膜は水と接触すると側鎖緩和等の局所スケールだけではなく、セグメント運動等

によって構造再編成が起きると結論できる。

図 4 は PMMA 膜の対水接触角および水滴の接触半径の時間依存性である。接触角は着滴直後から時間に対して指数関数的に減少し、その後、単調に減少した。これまでに、PMMA 膜最外層の局所コンフォメーションは、水と接触すると室温でさえも変化することを明らかにしている。したがって、着滴直後に観測された接触角の減少は、水との接触によって誘起された PMMA 膜最外層の局所コンフォメーション変化に対応する。一方、接触角が単調に減少する時間域は、水の蒸発に起因する。

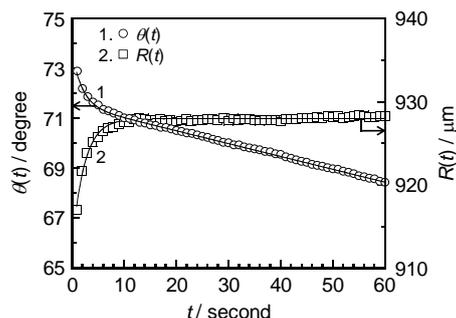


図 4. PMMA 膜の対水接触角および接触半径の時間依存性

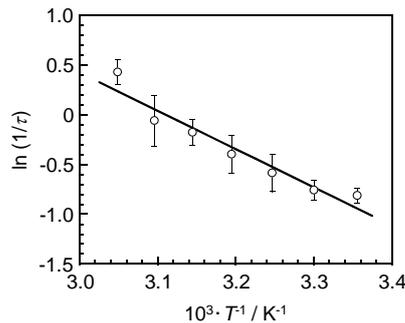


図 5. PMMA 膜の対水接触角測定における τ の対数と測定温度の逆数の関係

一方、接触半径は着滴直後から時間に対して指数関数的に増加し、その後、一定値に到達した。接触半径が増加した時間域は、接触角が指数関数的に減少したそれと良く一致した。そのため、接触半径の増加は PMMA 膜最外層の局所コンフォメーション変化に起因すると考えられる。水との接触によって誘起された PMMA 膜表面のコンフォメーション変化の時定数 (τ) を、次式に基づき接触角の時間依存性からそれぞれ算出した。

$$\theta(t) = (\theta_{mi} - \theta_{ter}) \exp(-t/\tau) + kt + \theta_{ter}$$

ここで、 θ_{mi} および θ_{ter} はそれぞれ着滴直後および膜界面のコンフォメーション変化が擬平衡状態に到達した際の接触角、 k は蒸発による接触角の減少速度である。また、 R_{mi} および R_{ter} は着滴直後および一定に到達した際の接触半径である。図中の実線は計算結果で

ある。接触角の時間依存性にに基づき評価した τ は約2sであり、接触半径のそれから得られた τ と同程度であった。

水界面におけるPMMA膜の凝集構造変化を議論するため、 τ の温度依存性を評価した。図5は τ の対数と測定温度の逆数の関係である。 τ がArrhenius型の温度依存性をとると仮定すると、 ΔH は次式により算出できる。

ここで、 R および T はそれぞれ気体定数および測定温度である。直線の傾きより評価した ΔH は32 kJ \cdot mol⁻¹であった。水平力顕微鏡(LFM)測定に基づき評価した水との界面における主鎖のセグメント運動の ΔH 、120 kJ \cdot mol⁻¹と比較すると、その値は著しく小さい。水中LFM測定の分析深さが4.5 nmであるのに対し、接触角測定は膜の最界面の情報に反映している。したがって、界面におけるPMMAの分子鎖熱運動は水相に近づくほど速いといえる。さらに、NR測定から、水界面に存在するPMMAは室温においてさえも大きなスケールの構造再編成を達成できることが明らかとなっている。これらの結果を考慮すると、水界面に存在するPMMA鎖には膜厚方向に分子鎖熱運動の勾配があると結論できる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計14件)

1. H. Tsuruta, Y. Fujii, K. Tanaka, "One-pot Surface Modification of Rubbery Polymer Films", Polym. Chem. 3(2), 319-321 (2012).
2. A. Shundo, Y. Okada, F. Ito, K. Tanaka, "Fluorescence Behavior of Dyes in Thin Films of Various Polymers", Macromolecules 45(1), 329-335 (2012).
3. T. Hirata, H. Matsuno, M. Tanaka, K. Tanaka, "Surface Segregation of Poly(2-methoxyethyl acrylate) in a Mixture with Poly(methyl methacrylate)", Phys. Chem. Chem. Phys. 13(11), 4928-4934 (2011).
4. A. Horinouchi, Y. Fujii, N.L. Yamada, K. Tanaka, "Surface Reorganization of Yhin Poly(methyl methacrylate) Films Induced by water", Chem. Lett. 39(8), 810-811 (2011).
5. Y. Fujii, H. Atarashi, M. Hino, T. Nagamura, K. Tanaka, "Interfacial Width in Polymer Bilayer Films Prepared by Double Spin-coating and Floating Methods", ACS Appl. Mater. Interfaces, 1(9), 1856-1859 (2009).

[学会発表] (計13件)

1. Hirofumi Tsuruta, Keiji Tanaka, "A Novel Approach for Surface Hardening of Soft Materials", SIMS2012, March 19, 2012,

Tsukuba, Japan

2. Keiji Tanaka, "Polymer Structure and Dynamics at Water Interface", BMMP-2012, January 26, 2012, Nagoya, Japan
3. Keiji Tanaka, "Surface Segregation of Fluorinated Hyper-branched Polymer in Linear Polymer Matrix", Fluoropolymer2010, June 14, 2010, Meze, France

[図書] (計1件)

1. 田中敬二、長村利彦、"15章 異種固体におけるガラス転移温度"、高分子表面・界面分析法の新展開、西岡利勝監修、シーエムシー出版、pp. 203-214 (2009).

[産業財産権]

○出願状況 (計3件)

1. 名称：ポリマー組成物
発明者：田中敬二、藤井義久、鶴田博文、大武義人
権利者：国立大学法人九州大学、一般財団法人化学物質評価研究機構
番号：特許出願 2011-168823
出願年月日：2011年8月1日
国内外の別：国内

2. 名称：生体適合性材料、医療用具及び医療用具の使用方法
発明者：田中敬二、田中賢、松野寿生、平田豊章
権利者：国立大学法人九州大学、国立大学法人山形大学
番号：特許出願 2011-270727
出願年月日：2011年12月9日
国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

田中敬二 (TANAKA KEIJI)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：20325509