

## 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25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2010 ～ 2012

課題番号：22685013

研究課題名（和文）

非相溶高分子／高分子界面における界面張力波解析とドメインの合一過程の追跡

研究課題名（英文）

Capillary Wave Analysis and Domain Fusion Process at Immiscible Polymer/Polymer Interfaces

研究代表者

川口 大輔 (KAWAGUCHI DAISUKE)

名古屋大学・工学研究科・講師

研究者番号：70362267

研究成果の概要（和文）：

異種高分子同士が接触し、緩和および拡散を経て界面層を形成していく過程は、高分子複合材料の接着と密接に関連した重要な研究課題である。本研究では、時分割中性子反射率測定と高分子拡散モデルを組み合わせ、界面の変化をリアルタイムに追跡できる解析手法を確立した。紫外光照射により開裂する官能基を結合点に導入したブロック共重合体を調製し、非相溶系モデル高分子界面の熱処理による構造変化を小角 X 線散乱測定により追跡した。以上より、相溶および非相溶高分子／高分子界面における構造変化の過程を実験的に明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

It is important to understand the formation process of polymer/polymer interface at which a polymer contacts with another and they mutually diffuse. In this study, I studied the methodology of real-time measurements and analyses of polymer interfaces by combination of time-resolved neutron reflectivity measurements and mathematical models for interdiffusion of polymers. For the investigation of immiscible polymer interfaces, I also prepared a model interface by using a diblock copolymer with photo-cleavable junction point. The structural changes in immiscible interfaces with time were examined by time-resolved small angle X-ray scattering measurements.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	12,200,000	3,660,000	15,860,000
2011年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
2012年度	1,500,000	450,000	1,950,000
総計	19,400,000	5,820,000	25,220,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：高分子化学

キーワード：界面、高分子、拡散、環状高分子、ブロック共重合体、マイクロ相分離構造

## 1. 研究開始当初の背景

異種高分子膜同士が接触し、緩和および拡散を経て界面層を形成していく過程は、高分子複合材料の接着と密接に関連した重要な研究課題である。その緩和過程に及ぼす因子

は、分子量、ガラス転移温度、相溶性、分岐や末端などの高分子鎖の構造などさまざまである。また、界面の特異性もあり、バルクの分子運動からの単純な外挿では理解できないケースもある。そのため、界面における

緩和過程を理解するためには、理想的なモデル界面を構築し、その時間変化を分子レベルで詳細に解析することが必要となる。

多相系高分子の界面構造は複合材料の安定性決定づける重要な因子である。強偏析下における高分子/高分子の界面厚は、理論的に Helfand-Tagami の式で記述できることが知られている。一方、実験では、様々なブロック共重合体の界面厚が中性子反射率測定により評価されている。これまでに明らかにされていることは、実験より求められたブロック共重合体の界面厚は、Helfand-Tagami の式から求められる理論値と比較して、大きな値であることである。この実験値と理論値の相違は、界面の揺らぎ（界面張力波）の影響であると説明されてきたが、実験的な検証は十分に行われていない。また、時間の経過に伴う動的な界面構造の変化についても十分な検討は行われていない。

## 2. 研究の目的

本研究では、まず、同種の高分子を積層し、相互拡散により界面層を形成する過程を分スケールの時間オーダー、かつ、ナノメートルスケールの空間スケールで明らかにする手法を確立することを目指す。次に、環状高分子を用いて、界面の形成過程に及ぼす分子構造の影響について明らかにする。最後に、ブロック共重合体のミクロ相分離構造と選択的な結合点の開裂を利用し、非相溶系モデル高分子界面を作製し、熱処理に伴う非相溶界面の構造変化について追跡する。

## 3. 研究の方法

高分子/高分子界面の時間発展を評価するため、試料として、単分散の重量平均分子量 ( $M_w$ ) が 427k の線状ポリスチレン (1-hPS-427k) と  $M_w$  が 127k の線状重水素化ポリスチレン (1-dPS-127k) を用いた。1-hPS-427k と 1-dPS-127k の積層膜を作製し、熱処理に伴う界面の時間発展を時分割中性子反射率 (TR-NR) 測定により評価した。TR-NR 測定は J-PARC の中性子反射率計 (SOFIA) を用いた。

界面構造の形成過程に及ぼす分子構造の影響を明らかにするため、 $M_w$  が 112k の環状ポリスチレン (c-hPS) と  $M_w$  が 117k の環状重水素化ポリスチレン (c-dPS) の相互拡散について検討した。c-hPS/c-dPS 積層膜を作製し、熱処理に伴う界面構造の時間発展を中性子反射率測定および動的二次イオン質量分析測定により評価した。深さプロファイルは Fick

の第2法則を用いて解析することにより拡散係数を求めた。

非常に平滑な非相溶モデル高分子界面を作製するため、光照射により開裂する o-nitrobenzyl (ONB) 基を結合点に導入したポリスチレン-ポリメタクリル酸メチルブロック共重合体 (PS-ONB-PMMA) を調製した。得られた PS-ONB-PMMA ( $\phi_s = 0.45$ ) の数平均分子量および分子量分布はそれぞれ 70.2k および 1.10 であった。そのバルク膜および薄膜は、溶媒キャスト法およびスピンコーティング法により調製し、それぞれ真空中、423 K で 24 時間熱処理を施した後、365 nm の紫外光を照射した。バルク膜は、成分のガラス転移温度以上の温度で熱処理を行い、その凝集構造の変化を時分割小角 X 線散乱 (SAXS) 測定により評価した。

## 4. 研究成果

### 4.1. 界面構造の時間発展

図 1 は、405 K で熱処理をしながら測定した 1-hPS-427k と 1-dPS-127k 二層膜の TR-NR プロファイルである。この二層膜試料では、空気と 1-hPS-427k の間の散乱長密度 ( $b/v$ ) のコントラストが 1-hPS-427k と 1-dPS-127k の間のそれと比較して小さいため、フリンジの間隔は主に下層の 1-dPS-127k の膜厚によって決定される。上層の 1-hPS-427k の影響はフリンジの形状に反映される。拡散の初期では、 $0.15 < q < 0.40 \text{ nm}^{-1}$  の範囲で明確なフリンジが観測された。

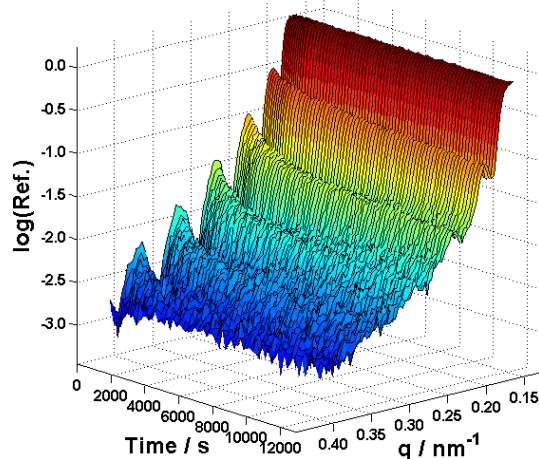


図 1. 405 K で測定した 1-hPS-427k/1-dPS-127k 二層膜の時分割中性子反射率曲線。

時間が経過するにつれて、高  $q$  領域のフリンジが徐々に減衰した。これより、1-hPS-427k/1-dPS-127k 界面で拡散が起きていることが明らかである。一般的に、界面の情報は高  $q$  領域に現れるため、初期の拡

散を調べるためには高  $q$  領域を詳細に解析する必要がある。しかしながら、この非対称な系では高  $q$  領域のみならず、低  $q$  領域のフリンジの形状に変化が現れた。これは時間とともに界面の位置が変化するためである。加えて、この現象は分子運動の非対称性が増加すると顕著になることが明らかとなった。したがって、非対称な拡散の評価には、限られ

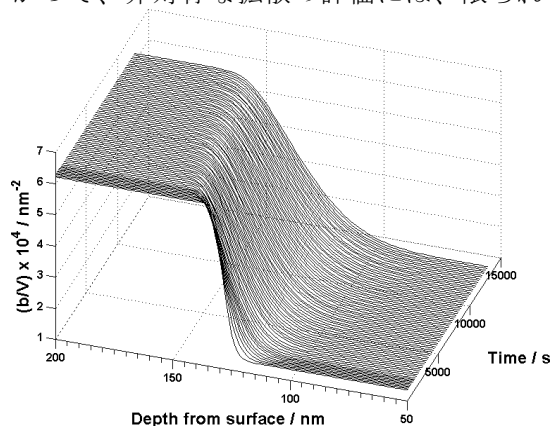


図 2. 1-hPS-427k/1-dPS-127k 二層膜界面における濃度プロファイルの時間発展。

た  $q$  レンジでの TR-NR の解析でも可能である。TR-NR プロファイルは逆空間の情報であるため、濃度プロファイルを仮定し、そこから計算される反射率と実験値を比較することが必要となる。図 2 は図 1 の TR-NR を最もよく再現する 1-hPS-427k/1-dPS-127k 二層膜のモデル  $(b/v)$  プロファイルの時間発展である。 $(b/v)$  プロファイルは、濃度プロファイルに相当する。詳細は割愛するが、種々の拡散モデル検討した結果、分子量が臨界絡み合い分子量よりも十分に高い場合でも、ラウスモデルが界面相形成における初期過程をよく再現することが明らかとなった。

次に、界面の形成過程における分子構造の影響を明らかにするため、 $M_w$  が 112k の環状ポリスチレン (c-hPS) と  $M_w$  が 117k の環状重水素化ポリスチレン (c-dPS) の相互拡散について検討した。図 3 は、c-PS の拡散係数 ( $D_c$ ) と 1-PS の拡散係数 ( $D_l$ ) の温度依存性である。c-PS と 1-PS の拡散係数を比較すると、いずれの温度でも、 $D_c$  値は  $D_l$  値よりも約 2 倍程度大きかった。これは、環状高分子鎖が線状高分子鎖よりも絡み合いにくいことを反映していると考えられる。1-PS と c-PS の温度上昇に伴う拡散係数の増加の仕方がよく対応していることから、c-PS と 1-PS のセグメント摩擦係数の温度依存性が等しいことがわかる。

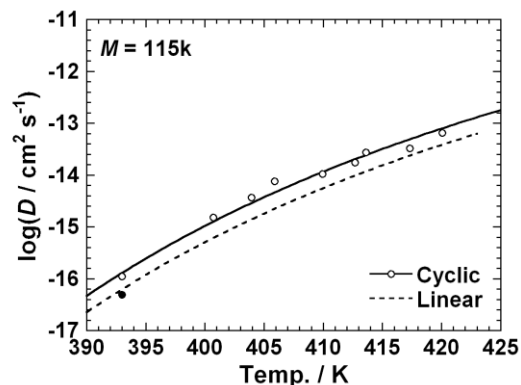


図 3. 環状ポリスチレンおよび線状ポリスチレンの拡散係数の温度依存性。

#### 4.2 非相溶高分子界面の時間発展

図 4 は 433 K における PS-ONB-PMMA 膜の時分割 SAXS プロファイルである。PS-ONB-PMMA は測定前に UV を照射し、ONB 基の開裂を行っている。測定開始時には、ラメラ構造由来の一次および二次の整数次ピークが観測されたが、次第に低  $q$  側へシフトするとともにブロード化し、1740 秒後には完全に消失した。これは、熱処理により分子の再配置が起こり、結合点が解裂した分子鎖がドメインの中心に偏析することによりドメイン間隔が広がり、やがてマイクロ相分離構造からマクロ相分離構造へ転移したことを示唆している。

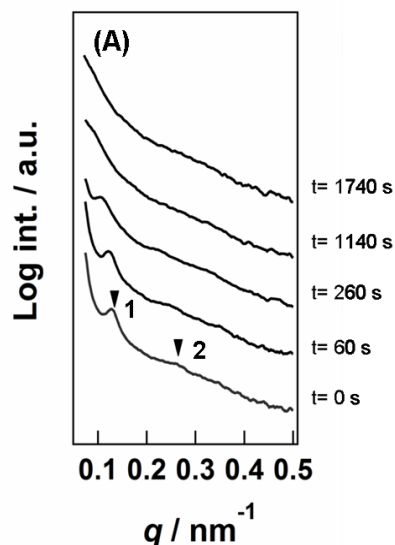


図 4. UV 照射後に 433 K で熱処理を施した PS-ONB-PMMA 膜の時分割 SAXS プロファイル。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① D. Kawaguchi, “Direct Observation and Mutual Diffusion of Cyclic Polymers”, Polym. J. in press. 査読有り
- ② T. Nakano, D. Kawaguchi, Y. Matsushita “Anisotropic Self-Assembly of Gold Nanoparticle Grafted with Polyisoprene and Polystyrene Having Symmetric Polymer Composition”, J. Am. Chem. Soc. 135, 6798-6801 (2013). 査読有り
- ③ 川口大輔, “複合高分子の表面構造制御と高分子/高分子界面の形成過程”, 日本接着学会誌, 49, 40-49 (2013). 査読有り
- ④ 川口大輔, “高分子/高分子界面での拡散および緩和挙動”, 高分子論文集, 69, 598-611 (2012). 査読有り
- ⑤ D. Kawaguchi, Y. Ohta, A. Takano, Y. Matsushita, Temperature and Molecular Weight Dependence of Mutual Diffusion Coefficient of Cyclic Polystyrene / Cyclic Deuterated Polystyrene Bilayer Films, Macromolecules, 45, 6748-6752 (2012). 査読有り
- ⑥ D. Kawaguchi, A. Nelson, Y. Masubuchi, J. P. Majewski, N. Torikai, N. L. Yamada, S. S. A. Rahman, A. Takano, Y. Matsushita, “Precise Analyses of Short-Time Relaxation at Asymmetric Polystyrene Interface in Terms of Molecular Weight by Time-Resolved Neutron Reflectivity Measurements”, Macromolecules 44, 9424-9433 (2011). 査読有り
- ⑦ S. S. A. Rahman, D. Kawaguchi, Y. Matsushita, “Microphase-separated Structures of Poly(4-*tert*-butylstyrene-*block*-4-*tert*-butoxystyrene) Upon Gradual Changes in Segregation Strength Through Hydrolysis Reaction”, Macromolecules, 44, 2799-2807 (2011). 査読有り

[学会発表] (計 54 件)

- ① S. S. A. Rahman, D. Kawaguchi, Y. Matsushita, “Preparation and

Microphase-separated Structures of Block Copolymers Having Photo-cleavable Junction Points” The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012), 2012/12/14, Kobe, Japan

- ② D. Kawaguchi, A. Takano, Y. Matsushita, “Effect of Chain Topology on Interdiffusion of Polystyrene Bilayer Films”, The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012), 2012/12/12, Kobe, Japan
- ③ 川口大輔, 松下裕秀, “時分割中性子反射率測定により評価した環状重水素化ポリスチレン/線状ポリスチレンの相互拡散”, 日本中性子科学会第 12 回年会, 2012/12/11, 京都大学, 京都市
- ④ D. Kawaguchi, “Mutual Diffusion of Cyclic Polystyrenes” Korea-Japan Joint Symposium 2012, 2012/11/9, Seoul National Univ., Seoul, Korea
- ⑤ 川口大輔, 高野敦志, 松下裕秀, “中性子反射率測定による環状高分子の拡散” 第 60 回レオロジー討論会, 2012/9/27, 名古屋大学, 名古屋市
- ⑥ 川口大輔, “複合高分子の表面構造制御と高分子/高分子界面の形成過程に関する研究”, 第 50 回日本接着学会年次大会, 2012/6/30, コラッセ福島, 福島市
- ⑦ 川口大輔, “高分子/高分子界面における短時間拡散過程の追跡”, 粘着研究会第 125 回(3 月度)例会, 2012/3/8, 東京大学, 東京都
- ⑧ 柴田大輔, Siti Sarah, 川口大輔, 松下裕秀, “光照射により結合が開裂するジブロック共重合体薄膜の相分離構造” 第 42 回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2011/11/6, 信州大学, 長野市
- ⑨ Siti Sarah, 柴田大輔, 川口大輔, 松下裕秀, “光照射により結合点が開裂するジブロック共重合体薄膜の相分離構造と力学物性”, 第 59 回レオロジー討論会, 2011/10/8, 桐生市市民文化会館, 桐生市
- ⑩ 柴田大輔, Siti Sarah, 川口大輔, 松下裕秀, “光照射により結合が開裂する PS-PMMA ブロック共重合体薄膜の相分離構造”, 第 60 回高分子討論会,

2011/9/28, 岡山大学、岡山市

- ⑪ 川口大輔, 松下裕秀, 増淵雄一, Andrew Nelson, Jaroslaw Majewski, 鳥飼直也, 山田悟史, “分子量の非対称な高分子界面における短時間緩和挙動”, 第1回ソフトマター研究会, 2011/8/3, キャンパスプラザ京都, 京都市
- ⑫ 川口大輔, Andrew Nelson, 増淵雄一, Jaroslaw Majewski, 鳥飼直也, 山田悟史, 松下裕秀, “中性子反射率法による分子量の非対称な線状高分子界面における相互拡散の精密解析”, 第49回日本接着学会年次大会, 2011/6/18, 愛知工業大学, 愛知県豊田市
- ⑬ 川口大輔, “環状高分子の拡散挙動と絡み合いとの相関” 高分子学会第60回年次大会, 2011/5/27, 大阪国際会議場, 大阪市
- ⑭ 川口大輔, Andrew Nelson, 増淵雄一, Jaroslaw Majewski, 鳥飼直也, 山田悟史, 松下裕秀, “分子量な非対称な線状高分子界面における相互拡散の精密解析”, 日本レオロジー学会第38回年会, 2011/5/19, 京都リサーチパーク, 京都市
- ⑮ 柴田大輔, 川口大輔, 松下裕秀, “光照射により結合解裂可能な部位を持つブロック共重合体の調製” 日本接着学会中部支部第9回産官学接着若手フォーラム, 2010/12/10, 愛知工業大学本山キャンパス, 名古屋市
- ⑯ 川口大輔, “中性子反射率測定による高分子／高分子界面のリアルタイムダイナミクス評価”, 第41回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2010/11/6, 豊橋技術科学大学, 豊橋市
- ⑰ 川口大輔, 高野敦志, 松下裕秀, J. Majewski, A. Nelson, 山田悟史, 鳥飼直也, “環状高分子／線状高分子積層膜界面の相互拡散挙動に及ぼす環状高分子の分子量の効果”, 第58回レオロジー討論会, 2010/10/6, 仙台国際センター, 仙台市
- ⑱ 川口大輔, 高野敦志, 松下裕秀, J. Majewski, A. Nelson, 鳥飼直也, “中性子反射率測定による環状高分子の分子運動評価～線状マトリックス中への拡散～”, 日本レオロジー学会第37回年会, 2010/5/14, 東京大学駒場キャンパ

ス, 東京都

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

川口 大輔 (KAWAGUCHI DAISUKE)

名古屋大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号: 70362267

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし