

# 実験報告書

平成 24 年 11 月 21 日

〒811-0395  
福岡市西区元岡 744 番地  
九州大学工学研究院応用化学部門 (機能)  
田中研究室  
TEL: 092-802-2880  
FAX: 092-802-2880  
堀 耕一郎

## 出張の詳細

出張期間	2012 年 7 月 7 日から 7 月 12 日まで
出張先	Institut Laue-Langevin (Grenoble, France)
物性研中性子課題番号・装置名	11665・C3-1-2-3:MINE-2
研究代表者所属・職位	九州大学大学院工学研究院応用化学部門・教授
氏名	田中敬二
採択課題名	混合液体と接触した高分子界面の凝集構造

## 目的

複数の非溶媒からなる混合液体と接触した高分子膜の構造、とくに接触界面近傍における膨潤層の構造および膨潤メカニズムを明らかにする。さらに、混合分率および重水素化成分の組成を変化させた液体を用いて、界面近傍における混合液体の濃縮現象を解明する。

## 実験内容

試料として数平均分子量 296k の単分散重水素化ポリメタクリル酸メチル (dPMMA) を、非溶媒として水、メタノール、部分重水素化メタノール ( $CD_3OH$ ) および水と  $CD_3OH$  の混合溶媒を用いた。 $CD_3OH$  と水の混合分率はそれぞれ 10/0、9/1、8/2、および 7/3 (vol/vol) とした。dPMMA 膜はトルエン溶液からスピコート法に基づき、合成石英基板上に調製した。大気中および非溶媒中における dPMMA 膜の内部構造は、中性子反射率 (NR) 測定に基づき評価した。反射率計には Institut Laue-Langevin の FIGARO を用いた。

Figure 1(a) は大気、水、およびメタノール中における dPMMA 膜の NR 曲線である。図を見やすくするため、水およびメタノール中における NR 曲線はそれぞれ  $10^{-2}$  および  $10^{-4}$  倍している。Figure 1(a) 中における実線は Figure 1 (b) のモデル散乱長密度 ( $b/V$ ) プロファイルから計算した反射率曲線であり、合成石英基板、dPMMA 膜、空気、水あるいはメタノールの層構造モデル (Figure 1(c)) に基づきフィッティングを行った。Table 1 はそれぞれのフィッティングパラメータである。ここで、 $t$ 、 $l_{air}$ 、 $\sigma_1$ 、 $\sigma_2$ 、 $\sigma_3$ 、 $\xi$ 、 $\chi^2$  はそれぞれ dPMMA の膜厚、非溶媒中における dPMMA 膜の膨潤率、空気もしくは非溶媒界面における膜の粗さ、非溶媒により膨潤した層の粗さ、基板の粗さ、基板側に浸入したメタノールの浸入減衰長、およびフィッティングのカイ二乗値である。

Table 1 フィットtingに用いたパラメータ

environment	$t / \text{nm}$	$t/t_{\text{air}}$	$\sigma_1 / \text{nm}$	$\sigma_2 / \text{nm}$	$\sigma_3 / \text{nm}$	$\xi / \text{nm}$	$\chi^2$
air	61.0	1.00	0.72	-	1.42	-	$5.16 \cdot 10^{-3}$
water	61.7	1.01	1.19	5.01	1.42	-	$7.24 \cdot 10^{-3}$
methanol	84.9	1.39	0.95	-	-	2.61	$1.26 \cdot 10^{-2}$

水中およびメタノール中に浸漬した dPMMA の膜厚は大気中のそれと比較して大きくなった。また、非溶媒に浸漬した dPMMA の  $(b/V)$  値が大気中のそれと比較して小さくなったことから、dPMMA 膜は非溶媒中において膨潤していることが分かった。水中およびメタノール中における dPMMA 膜の  $t/t_{\text{air}}$  値および  $(b/V)$  プロファイルは、これまでの結果<sup>1,2)</sup>とよく合致している。

PMMA はアルコールと水の混合溶媒に対し下限臨界温度を有している<sup>3)</sup>。この時の dPMMA 膜内部の構造を評価するため、 $(\text{CD}_3\text{OH}/\text{水})$  混合溶媒中で同様に NR 測定を行った。Figure 2 は種々の混合分率の非溶媒中における dPMMA 膜の NR 曲線である。 $(\text{CD}_3\text{OH}/\text{水})$  の体積分率が  $(10/0)$ 、 $(9/1)$ 、および  $(7/3)$  の場合と比べて、 $(8/2)$  の場合、反射率は  $q$  の上昇とともに著しく減少した。このことから、非溶媒界面における膜の粗さは  $(\text{CD}_3\text{OH}/\text{水}) : (8/2)$  において最も大きくなっていることが分かる。この結果は、PMMA が室温において  $(8/2)$  の混合溶媒中で最も溶解性が高いという結果<sup>3)</sup>と対応している。各混合溶媒中における内部構造については現在解析中である。

### 参考文献

1. K. Tanaka, Y. Fujii, H. Atarashi, K.-I. Akabori, M. Hino, and T. Nagamura, *Langmuir*, **24**, 296 (2008).
2. H. Atarashi, H. Morita, D. Yamazaki, M. Hino, T. Nagamura, and K. Tanaka, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 881 (2010).
3. J. M. G. Cowie, M. A. Mohsin, and I. J. McEwen, *Polymer*, **28**, 1569 (1987).

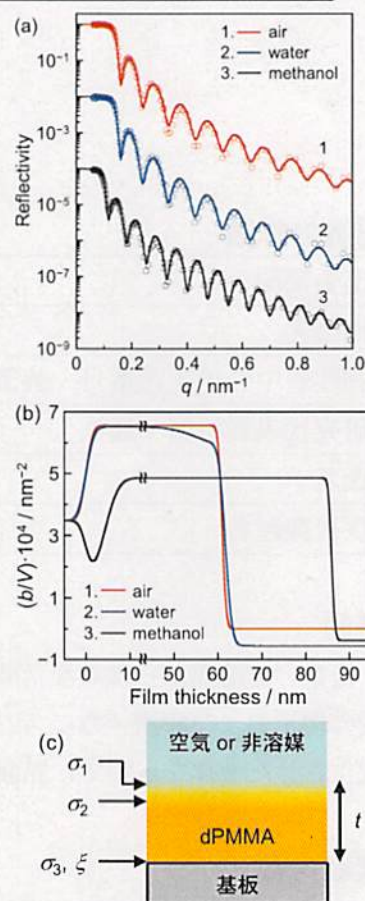


Figure 1 (a)大気、水、およびメタノール中における NR 曲線、(b)その散乱長プロファイル、(c)フィットtingに用いた層構造モデル

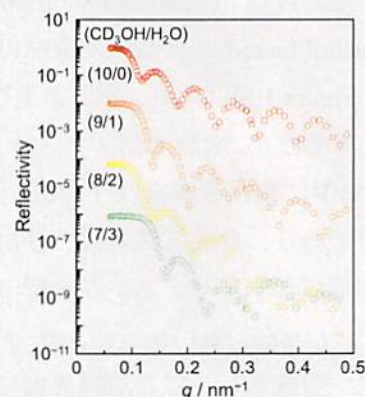


Figure 2 種々の混合分率の非溶媒中における dPMMA 膜の NR 曲線