ポリマーブレンドにおける表面・界面の濃縮現象

田中敬二・川口大輔*・高原 淳**・梶山千里***

九州大学大学院工学研究院 ☎ 819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744
*名古屋大学大学院工学研究科 ☎ 464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町
**九州大学先端物質化学研究所 ☎ 819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744
***九州大学 ☎ 812-8581 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1

(2007 年 8 月 6 日受理)

Surface and Interfacial Segregation in Binary Polymer Blends

Keiji TANAKA, Daisuke KAWAGUCHI*, Atsushi TAKAHARA** and Tisato KAJIYAMA***

Department of Applied Chemistry, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

*Department of Applied Chemistry, Nagoya University, Aichi 464-8603

**Institute for Material Chemistry and Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

***Kyushu University, Fukuoka 812-8581

(Received August 6, 2007)

Surface and substrate interface of polymer blends are generally covered with one component to minimize the free energy of the system. Such a behavior is so-called “surface and interfacial segregation”. In this review, controlling factors for the segregation in polymer blends is discussed. Then, it is presented how surface and interfacial segregation can be regulated on the basis of the aforementioned factors.

KEYWORDS : surface, interface, segregation, polymer blends

1. は じ め に

高分子、ゲル、エラストマー、コロイド、ミセル、液晶、生体高分子などは、金属やセラミックス等と比較して柔らかいため、ソフトマテリアルと総称される¹⁾。ソフトマテリアルに共通する特徴のひとつとして、その構成分子が比較的大きいことがあげられる。したがって、その構造には分子サイズに起因するメゾスコピックスケールの秩序性が発現する。近年、ソフトマテリアルの構造・物性に関する研究は多岐にわたっているが、本稿では、ポリマーブレンドに着目する。

ポリマーブレンドは高分子の混合物であり、構造材料から高付加価値の機能材料まで幅広く使用されている。ポリマーブレンドを機能材料、特に、表面・界面機能材料として用いる場合も、凝集構造を理解する必要性は同様である。しかしながら、表面は空気相と、また、基板

界面は異種固体相と接触しており、材料内部と比較して異なったエネルギー状態にある。このため、その凝集構造を内部の構造から類推することは極めて危険である。一般には、ポリマーブレンド表面および界面には、系の自由エネルギーを最小化させるため、一成分が選択的に濃縮する。このような現象は濃縮あるいは偏析、英語では segregation と呼ばれている。以下、二種の高分子よりなる相溶系ポリマーブレンドについて、濃縮がどのような場合にどの程度起こるか、また、その制御は実験的に可能かについて実験手法を交え紹介する。

2. 鎖長の効果

ブレンドを構成する二種の成分の表面自由エネルギーが同程度の場合、膜表面には低分子量成分が濃縮する。また、一般に、合成高分子は分子量分布が広く、低分子量成分を含んでいる場合が多い。このため、表面濃縮への分子量の影響は、二元ポリマーブレンドだけでなく、単一の合成高分子を考える上でも重要である²⁾。ここで

は、相溶系二元ポリマーブレンドの表面組成解析に関する実験手法について紹介し³⁾、分子量の異なる化学的に等価な二成分からなるブレンド（二様分子量分布のホモポリマー）の表面組成について考える。本来、高分子鎖長の効果は重合度で議論すべきであるが、分子量の方がイメージしやすい。このため、本稿では「重合度」と「分子量」を併用して議論する。

試料として、アニオンリビング重合により合成した単分散のポリスチレン（PS）および Polymer Laboratories 社製の単分散の重水素化ポリスチレン（dPS）を用いた。数平均分子量（ M_n ）の異なる試料を所定の組成で混合した後、そのトルエン溶液からスピコーティング法で（低分子量 PS/高分子量 PS）ブレンド膜を調製した。基板には自然酸化層を有するシリコンウエハーを用いた。膜厚は約 200 nm とした。ブレンド膜は真空中、423 K で 48 h 以上熱処理を行った後、 $0.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ で徐冷した。膜の表面ガラス転移温度（ T_g^s ）は水平力顕微鏡（LFM）測定に基づき評価した。高分子材料における水平力の発現はその粘弾特性と密接に関係しており、水平力の温度依存性は動的損失弾性率の温度依存性と等価である⁴⁾。LFM 測定は Seiko SPA300HV を用いて、真空中、探針への静的荷重 10 nN の条件で行った。試料の昇温速度は $0.4 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ とした。測定には金属コートを施していない Si_3N_4 製、ばね定数 0.09 N m^{-1} のカンチレバーを使用した。また、飛行時間型二次イオン質量分析（ToF-SIMS）および中性子反射率（NR）測定による表面組成解析も行った。ToF-SIMS 測定は PHI TRIFT II を用いた。一次イオン源として Ga^+ イオンパルスを用い、加速電圧 15 kV、試料電流 2 nA、測定面積 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ の条件で測定した。NR 測定は東京大学物性研究所 C3-1-2 MINE2 反射率計を用いた。光源として、波長 0.88 nm、波長分解能 5.1% の単色中性子線を用いた。反射率の解析には Parratt のアルゴリズムを使用した。

一般に、相溶系二元ブレンドにおけるバルクのガラス転移温度（ $T_{g, \text{mix}}^b$ ）は各成分のバルクのガラス転移温度（ T_g^b ）と次の Gordon-Taylor 式で関係づけられる⁵⁾。

$$T_{g, \text{mix}}^b = \frac{(K \cdot T_{g, 1}^b - T_{g, 2}^b) \phi_1^s + T_{g, 2}^b}{1 + (K - 1) \phi_1^s} \quad (1)$$

ここで、 ϕ_1^s は成分 1 の体積分率であり、 K は成分 1 と 2 における自由体積の熱膨張係数の比である。式（1）が表面においても成立すると仮定し、体積分率について解くと

$$\phi_1^s = \frac{T_{g, \text{mix}}^s - T_{g, 2}^s}{T_{g, \text{mix}}^s - T_{g, 2}^s + K(T_{g, 1}^s - T_{g, \text{mix}}^s)} \quad (2)$$

となる。したがって、各成分の T_g^s および $T_{g, \text{mix}}^s$ を測定すれば、特定成分を化学標識することなく、相溶系二元

ブレンドの表面組成解析が可能となる。

始めに、 $M_n = 19.7\text{k}$ の PS と $M_n = 847\text{k}$ の dPS を混合して調製したブレンド、(PS-19.7k/dPS-847k) 膜における T_g^s を LFM 測定に基づき評価した。(PS-19.7k/dPS-847k) ブレンド系は実験が行われた温度範囲で完全に相溶状態にある。また、同ブレンド膜は一成分が重水素標識されているため、他の実験手法においても表面組成が解析でき、本実験で提案した手法の妥当性が評価できる。Fig. 1 は種々のブレンド比で調製した (PS-19.7k/dPS-847k) 膜における水平力の温度依存性である³⁾。探針の走査速度は $1 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ であるため、水平力の増加し始める温度を T_g^s と定義できる⁴⁾。PS-19.7k および dPS-847k 膜の T_g^s は、それぞれ、279, 347 K であった。また、ブレンド膜の T_g^s は dPS-847k 分率とともに増加した。

Fig. 2 は (PS-19.7k/dPS-847k) ブレンド膜における T_g^b および T_g^s をバルク組成の関数とした図である³⁾。 T_g^b は示差走査熱量分析（DSC）に基づき評価した。PS-19.7k は dPS-847k と比較して分子量が低いため、その T_g^b も低い。ブレンド膜の T_g^b は PS-19.7k 分率の増加に伴い単調に低下しており、PS-19.7k と dPS-847k の T_g^b の間に加成性が成立することが明らかである。したがって、式（2）中の K は 1 と考えてよい。一方、 T_g^s の組成依存性は下に凸であった。これは、 T_g^s は表面物性を反映しているにもかかわらず、Fig. 2 の横軸がバルク組成で記述されていることに起因する。

Fig. 3 は (PS-19.7k/dPS-847k) ブレンド膜の表面組成とバルク組成の関係である³⁾。LFM 測定の T_g^s 値より式（2）に基づき評価したブレンド膜の表面組成は、ToF-

Fig. 1. Lateral force-temperature curves for (PS-19.7k/dPS-847k) blend films with various compositions at the scanning rate of $1 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

SIMS および NR 測定による表面組成と良く対応している。この結果は、表面のガラス転移温度測定に基づき、ブレンド膜表面の組成解析が可能であることを示している。後述するように、一般に、相溶系ブレンド膜表面には低表面エネルギー成分が濃縮する。PS と dPS の表面エネルギー差は $0.08 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ であり、分子量の等価な PS と dPS を混合して調製した膜の表面には、dPS が濃縮する⁶⁾。しかしながら、Fig. 3 より、(PS-19.7k/dPS-847k) ブレンド膜表面には高表面エネルギー成分である PS セグメントが濃縮している。表面に存在する分子鎖の形態エントロピーはバルクと比較して減少しており、その減少の度合いは分子量とともに増加する。このため、低分子量成分が表面に濃縮した方がエントロピー的に有利である。また、分子鎖末端の数密度は分子量の増加とともに低下する。用いた PS および dPS の分子鎖末

Fig. 2. Bulk blend ratio dependence of bulk and surface glass transition temperatures (T_g^b and T_g^s). Each dot line denotes a simple additivity rule of T_g . The solid curve for T_g^s is drawn to guide the eye.

Fig. 3. Relation of surface composition to bulk one in (PS-19.7k/dPS-847k) blend films. Surface composition was examined by three different techniques; LFM, ToF-SIMS and NR. The broken line denotes the case where the surface and bulk compositions are the same.

端の表面エネルギーは主鎖と比較して低く、低分子量成分が表面に濃縮した方が有利である。これらの効果が主鎖の表面エネルギー差の効果よりも支配的であるため⁷⁾、ブレンド膜表面には PS-19.7k が濃縮したと考えられる。

$M_n = 1.46\text{M}$ の高分子量 PS (PS-1.46M) に低分子量 PS (LMW-PS) を体積分率 50% でブレンドした膜の表面組成を評価した。Fig. 4 はその結果であり、横軸は低分子量成分の M_n を示している³⁾。比較のため、 $M_n = 847\text{k}$ の dPS に種々の分子量を有する LMW-PS を 51.6 vol. % 混合した膜の表面組成も示している。本手法の妥当性を示すため、NR 測定による (LMW-PS/HMW-dPS) の表面組成の文献値も併せてプロットした⁸⁾。(LMW-PS/PS-1.46M) の場合、両成分の表面エネルギーは等しいにもかかわらず、LMW-PS の表面濃縮が観測された。また、その傾向は LMW-PS の M_n の低下、すなわち、両成分の分子量差とともに顕著となった。この LMW-PS の表面濃縮は、前述した表面に存在する分子鎖の形態エントロピー損失および両成分の分子鎖末端の数密度の差に基づいて説明できる。また、(LMW-PS/dPS-847k) ブレンド膜表面にも LMW-PS が濃縮したが、その程度は (LMW-PS/PS-1.46M) と比較して抑制されていた。(LMW-PS/dPS-847k) ブレンドの場合、エンタルピー的には低表面エネルギー成分である dPS-847k が表面に濃縮した方が有利であり、分子量の効果とは逆に作用する。このため、(LMW-PS/dPS-847k) ブレンド膜表面における LMW-PS の表面濃度は、(LMW-PS/PS-1.46M) ブレンド膜におけるそれよりも低くなる。

Fig. 4. Surface compositions in (LMW-PS/PS-1.46M) and (LMW-PS/dPS-847k) blend films as a function of M_n for LMW-PS. For a comparison, the data for (LMW-PS/dPS-571k) blends by Hariharan et al. is plotted from Ref. 8.

3. 表面エネルギーの効果

ここでは、典型的な相溶系ポリマーブレンドとして最も広く研究が行われている (PS/ポリビニルメチルエーテル (PVME)) 系を用いて、表面・界面濃縮への表面エネルギー効果について検討する。PS と PVME の表面エネルギー差は $7 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 程度である。また、(PS/PVME) ブレンドは下限臨界温度 (LCST) 型の相図を示し、臨界温度は 380 K であることが知られている⁹⁾。

試料として PS, dPS および PVME を使用した。dPS および PVME はそれぞれ Polymer Source Inc. および Scientific Polymer Products Inc. より購入した。PVME は分取し、分子量分布を狭くした。PS と PVME を 50 : 50 wt% で混合したトルエン溶液を調製し、自然酸化層を有するシリコン基板上にスピコートした。製膜後、PVME の T_g^b 以上、臨界温度以下の 333 K で 150 h 熱処理を行った。偏光解析測定に基づき評価した膜厚は約 110 nm であった。LCST は膜厚の減少とともに低下するが、同膜厚では薄膜化の効果は観測されない¹⁰⁾。膜表面における PVME 分率は、X 線光電子分光 (XPS) 測定に基づき評価した。XPS 測定には、Phi ESCA5800 (Physical Electronics, Co.) を用い、 $\text{MgK}\alpha$ 線、加速電圧 15 kV、電流 30 mA の条件で行った。分析深さ (d) は光電子放出角 (θ) を変化させることで制御した。 d は、

$$d = 3\lambda \cdot \sin \theta \quad (3)$$

で与えられる。ここで、 λ は固体中での光電子の非弾性平均自由行程である。 C_{1s} および F_{1s} の λ は、それぞれ、3.1 および 2.1 nm とした。

Fig. 5 は、種々の θ で測定した (dPS-128k/PVME-

Fig. 5. XPS C_{1s} core-level spectra for symmetric (dPS-128k/PVME-68.2k) ($N_{\text{dPS}} = 1140$, $N_{\text{PVME}} = 1180$) blend film as a function of emission angle of photoelectrons.

68.2k) ブレンド膜の XPS C_{1s} スペクトルである。dPS および PVME の重合度は 1140 と 1180 である。285.0 および 286.5 eV 付近に、それぞれ、中性炭素およびエーテル炭素に起因するピークが観測された。 θ の増加に伴い、中性炭素の強度は増加し、エーテル炭素の強度は低下した。ブレンド膜表面での PVME 体積分率 (ϕ_{PVME}^s) は C_{1s} スペクトルを波形分離した後、各ピークの積分強度を次式に代入することにより算出した。

$$\frac{I_{\text{C-O}}}{I_{\text{total}}} = \frac{2\phi_{\text{PVME}}^s \rho_{\text{VME}}/M_{\text{VME}}}{(3\phi_{\text{PVME}}^s \rho_{\text{VME}}/M_{\text{VME}} + 8(1 - \phi_{\text{PVME}}^s) \rho_{\text{dSt}}/M_{\text{dSt}})} \quad (4)$$

ここで、 $I_{\text{C-O}}$ および I_{total} はエーテル炭素の強度およびエーテル炭素と中性炭素の強度の和、 M_{dSt} および M_{VME} は dPS および PVME の繰り返し単位分子の分子量、 ρ_{dSt} と ρ_{VME} はそれぞれ dPS および PVME の密度である。

前述した (PS/PS) あるいは (PS/dPS) ブレンドの場合、両成分の繰り返し単位当たりの分子量はほぼ等しいので、両成分の分子量を用いて議論した。一方、(PS/PVME) 系では、両成分の繰り返し単位当たりの分子量が大きく異なる。このため、表面偏析は分子量ではなく重合度 (N) の大小関係を用いて議論すべきである。しかしながら、直感的には分子量を用いた方が理解し易いため、ここでは分子量ならびに重合度の両方を併用した。Fig. 6 は (dPS-128k/PVME-68.2k) ブレンド膜における ϕ_{PVME}^s の $\sin \theta$ 依存性である¹¹⁾。式 (3) に示したように $\sin \theta$ の増加は分析深さの増加に対応する。 ϕ_{PVME}^s は分析深さの減少とともに増加した。この結果は、PVME はブレンド膜表面に濃縮していることを示している。

Fig. 6. $\sin \theta$ dependence of PVME volume fraction (ϕ_{PVME}^s) for the (dPS-128k/PVME-68.2k) blend film. The abscissa of $\sin \theta$ corresponds to the analytical depth. Open circles are the experimental data, and a solid curve in the main panel denotes the best-fit one. The insets show the real composition profile in the surface region deduced by a mean-field approximation using the XPS data in the main panel.

XPS 測定における光電子強度は、分析深さ範囲から放出される光電子の積分強度であり、表面近傍の情報を強く反映する。したがって、Fig. 6 から組成と深さの関係を直接議論することはできない。深さ z における PVME の体積分率 ($\phi_{\text{PVME}}(z)$) は次式で表すことができる¹¹⁾。

$$\phi_{\text{PVME}}(z) = \phi_{\text{PVME}, \infty} + (\phi_{\text{PVME}}^{\text{is}} - \phi_{\text{PVME}, \infty}) \exp(-z/\xi) \quad (5)$$

ここで、 $\phi_{\text{PVME}}^{\text{is}}$ および $\phi_{\text{PVME}, \infty}$ はそれぞれ最表面およびバルクにおける PVME の体積分率である。また、 ξ は PVME の表面濃縮に関する減衰長である。XPS 測定において検出できる光電子強度は z とともに指数関数的に減衰する。このため、光電子の放出角 θ で測定した際の PVME 分率 $\phi_{\text{PVME}}(\theta)$ は

$$\begin{aligned} \phi_{\text{PVME}}(\theta) &= \int_0^\infty [\phi_{\text{PVME}, \infty} + (\phi_{\text{PVME}}^{\text{is}} - \phi_{\text{PVME}, \infty}) \exp(-z/\xi)] \\ &\quad \cdot \exp\{-z/(\lambda \sin \theta)\} dz \end{aligned} \quad (6)$$

となる。Fig. 6 中の実線は、式 (6) の $\phi_{\text{PVME}}^{\text{is}}$ および ξ をパラメータとして得たベストフィット曲線である。この際の $\phi_{\text{PVME}}^{\text{is}}$ と ξ を用いて、PVME の組成と深さの関係を表したのが Fig. 6 の挿入図である。 $\phi_{\text{PVME}}^{\text{is}}$ は 1 と見積もられた。

NR は試料表面に垂直な方向の組成分布を 1 nm 以下の高い分解能で評価できる。また、中性子は物質に対して優れた透過性を有しているため、表面のみならず基板

Fig. 7. Neutron reflectivity profiles for symmetric (dPS/PVME) blend films with different M_n pairs. Experimental data sets are shown by symbols. Solid curves depict the best-fit ones calculated from model scattering length density profiles, which are shown in Fig. 8. Experimental data and solid curves are vertically offset for the sake of clarity.

界面の凝集構造も評価できる。ここでは、NR 測定を (dPS/PVME) ブレンド膜に適用した。Fig. 7 は (dPS/PVME) ブレンド膜における中性子反射率と散乱ベクトル (q) の関係である¹¹⁾。ここで、 q は $(4\pi/\lambda_N) \cdot \sin \theta_N$ で与えられ、 λ_N および θ_N は、それぞれ、入射中性子の波長および散乱角である。また、図を見やすくするため、各ブレンド膜の反射率曲線は二桁ずつずらしている。図中の実線はモデル散乱長密度 (b/V) プロファイルより計算した反射率である。Fig. 8 は (b/V) プロファイルの表面近傍部分を拡大した図であり、挿入図にはブレンド膜全体の (b/V) プロファイルを示した。表面近傍の (b/V) プロファイルは式 (5) が成立すると仮定し描かれている。(b/V) 値は物質によって決まるため、Fig. 8 は試料の膜厚方向の組成分布を表していると考えてよい。dPS および PVME の (b/V) 値は 6.46×10^{-4} および $3.40 \times 10^{-5} \text{ nm}^{-2}$ であることから、表面近傍での (b/V) 値の低下は PVME 分率の増加に対応する。Fig. 8 より、疎水性の自由表面には低表面エネルギー成分である PVME が、また、親水性の基板界面には高表面エネルギー成分である dPS が濃縮することが明らかである。

実験に用いた (dPS/PVME) ブレンド膜は N のほぼ対称な dPS と PVME から構成されている。 N の対称な相溶系高分子混合物の表面組成は、平均場理論を用いて理論的に予測できる¹²⁾。平均場理論によれば、 ξ はバルクにおける濃度揺らぎの相関長と等しく、

$$\xi = \frac{a}{6} \left/ \left(\frac{1}{2N} - \chi \phi_{\text{PVME}, \infty} (1 - \phi_{\text{PVME}, \infty}) \right) \right|^{1/2} \quad (7)$$

で表される。ここで、 a は統計的セグメント長、 χ は Flory-Huggins の相互作用パラメータである。平均場理論より導かれる N の対称な相溶系高分子混合物の ϕ^s

Fig. 8. Enlarged scattering length density (b/V) profiles near the surface region for symmetric (dPS/PVME) blend films. The inset shows the whole profile of the (dPS-128k/PVME-68.2k) blend film as a typical example.

は,

$$\phi_{\text{PVME}}^s = \frac{\phi_{\text{PVME},\infty} + t}{1+t} \quad (8)$$

で表される。ここで, t は $\Delta\gamma$ と χ に依存する。

$$t = \left(\frac{3b^3 \Delta\gamma}{ak_B T} \right)^2 \frac{1}{\Delta\chi} \quad (9)$$

ここで, $\Delta\chi = \chi_b - \chi$, k_B はボルツマン定数, b^3 は Flory-Huggins の格子サイトの体積である。また, χ_b は共存曲線上の χ の値に相当するパラメータである。

$$\chi_b = \frac{1}{N(1-2\phi_{\text{PVME},\infty})} \ln \left(\frac{1-\phi_{\text{PVME},\infty}}{\phi_{\text{PVME},\infty}} \right) \quad (10)$$

上述より算出した ϕ_{PVME}^s は N に依存せず 1 であった。 χ が χ_b と比較して非常に小さく, $\Delta\chi$ および t に対する N の影響はほとんど無視できるため, ϕ^s も N に依存しないことは明らかである。これら平均場理論による PVME の表面偏析に関する予測は, Fig. 6 の挿入図とも良く一致している。また, 表面に濃縮した低表面エネルギー成分のバルク組成に対する過剰量 (z_{PVME}^*) は,

$$z_{\text{PVME}}^* = \int_0^\infty [\phi_{\text{PVME}}(z) - \phi_{\text{PVME},\infty}] dz \quad (11)$$

と定義できる。Fig. 6 の挿入図および Fig. 8 から z_{PVME}^* を評価した。

Fig. 9 は XPS および NR 測定に基づき評価した (dPS/PVME) ブレンド膜の ξ および z_{PVME}^* の N 依存性である¹¹⁾。図中には, 平均場理論による予測も併せてプロットした。 ξ および z_{PVME}^* は N の増加に伴い増加した。この結果は, 濃度揺らぎが分子鎖の広がりとともに大きく

Fig. 9. Degree of polymerization dependence of decay length (ξ) and surface excess amount (z^*) for symmetric (dPS/PVME) films by XPS and NR measurements and a mean-field approximation.

なることを考えれば容易に理解できる。NR 測定による ξ と z_{PVME}^* は XPS 測定の結果および平均場理論による計算値と比較して若干大きな値であった。XPS 測定は高真空中で行ったが, NR 測定は大気中で行っている。PVME は吸水性であるため, 大気中の水を収着した可能性は否定できない。水の (b/V) 値は $-5.6 \times 10^{-5} \text{ nm}^{-2}$ と小さく, 収着すればブレンドの (b/V) 値は低くなる。しかしながら, ξ および z_{PVME}^* は dPS および PVME からの (b/V) 値のみが寄与すると考えて評価している。このため, NR 測定による ξ と z_{PVME}^* は XPS 測定および平均場理論による値と比較して大きくなったと考えられる。

4. 末端基の効果

成分間の表面エネルギーがほぼ等しい相溶系二元混合物の表面には, 低重合度成分が濃縮することを前述した。低重合度成分の濃縮現象に関する詳細な機構は議論の余地があるが, 分子鎖末端の偏析が関与していることは間違いない。このため, (PS/dPS) および (PS/PVME) ブレンド膜の表面・界面濃縮に及ぼす末端基効果について検討した。

ここでは, 両末端が親水性のカルボキシル基で終端した PS (α, ω -PS(COOH)₂) および両末端が疎水性のフルオロアルキル (C₆F₁₅) 基で終端した PS (α, ω -PS(R_f)₂)¹³⁾ を使用した。 α, ω -PS(COOH)₂ は Polymer Source Inc. より購入し, また, α, ω -PS(R_f)₂ はリビングアニオン重合法により合成した。ブレンド膜の厚さ方向の組成分布を評価するため, 動的二次イオン質量分析 (DSIMS) 測定を行った。スパッタリングが安定するまでの緩衝層として, ブレンド膜上に PS または dPS 薄膜を積層した。測定中の試料表面の帯電を防ぐため, 試料最表面には Au 層をスパッタコーティングした。DSIMS 測定は Atomika SIMS 4000 (Atomika Analysetechnik GmbH) を用いて行った。一次イオン源として酸素を用い, 加速電圧 3.0 keV, 試料電流 10~15 nA, 面積 200 $\mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ の条件で測定した。DSIMS 測定ではモデル解析を必要とすることなく, 実空間の情報が直接得られる。しかしながら, その深さ分解能は 7~8 nm 程度であるため, NR 測定も行った。NR 測定は高エネルギー加速器研究機構の ARISA 反射率計¹⁴⁾を用いた。光源には 0.12~0.4 nm の白色中性子を用い, 検出器には ³He 比例計数管を用いた。入射角度約 0.4 deg., 角度分解能 5% の条件で測定した。

Fig. 10 は (a) (PS-54k/dPS-49k), (b) (α, ω -PS(COOH)₂-52 k/dPS-49k) および (c) (α, ω -PS(R_f)₂-48k/dPS-49k) ブレンド膜の典型的な ToF-SIMS スペクトル

Fig. 10. Time-of-flight SIMS spectra for (PS-54k/dPS-49k), (α,ω -PS(COOH)₂-52k/dPS-49k) and (α,ω -PS(R_f)₂-48k/dPS-49k) blend films. Peaks at 91.05 and 98.10 Da correspond to tropylium ion and its deuterated component, respectively.

である¹⁵⁾。いずれの場合も、PSに由来するトロピリウムイオン ($C_7H_7^+$) および dPS に由来する重水素化トロピリウムイオン ($C_7D_7^+$) が 91.1 および 98.1 Da に観測されている。(PS-54k/dPS-49k) ブレンド膜および (α,ω -PS(COOH)₂-52k/dPS-49k) ブレンド膜では、 $C_7D_7^+$ の強度 (I_{C7D7}) は $C_7H_7^+$ の強度 (I_{C7H7}) と比較してわずかに弱かったが、(α,ω -PS(R_f)₂-48k/dPS-49k) ブレンド膜では、 I_{C7D7} は著しく低下した。この結果は、(α,ω -PS(R_f)₂-48k/dPS-49k) ブレンド膜表面には、 α,ω -PS(R_f)₂ が選択的に濃縮していることを示している。表面における dPS の体積分率 (ϕ_{dPS}^s) は次式より算出した。

$$\phi_{dPS}^s = \frac{I_{C7D7}}{I_{C7D7} + I_{C7H7}} \quad (12)$$

(PS-54k/dPS-49k), (α,ω -PS(COOH)₂-52k/dPS-49k) および (α,ω -PS(R_f)₂-48k/dPS-49k) ブレンド膜における ϕ_{dPS}^s はそれぞれ、0.50, 0.55 および 0.15 であった。バルクの dPS 分率が 0.47 であることから、(PS-54k/dPS-49k) および (α,ω -PS(COOH)₂-52k/dPS-49k) ブレンド膜表面には dPS が、また、(α,ω -PS(R_f)₂-48k/dPS-49k) ブレンド膜表面には α,ω -PS(R_f)₂ が濃縮したといえる。以上の結果は、重合度の等しい対称ブレンドであっても、分子鎖末端の化学構造に基づき表面組成が制御できることを示している。以下、高表面エネルギー成分である PS セグメントの表面濃縮を達成した (α,ω -PS(R_f)₂/

Fig. 11. Relation between $\sin \theta$ and intensity ratio of F_{1s} to C_{1s} (I_{F1s}/I_{C1s}) for (α,ω -PS(R_f)₂-93k/dPS-107k), (α,ω -PS(R_f)₂-48k/dPS-49k) and (α,ω -PS(R_f)₂-25k/dPS-27k) blend films. Open symbols are experimental data, and solid curves are the best fit to the data.

dPS) ブレンド膜に注目し、R_f 末端基の凝集状態について検討した。

Fig. 11 は XPS 測定に基づき評価した (α,ω -PS(R_f)₂-93k/dPS-107k), (α,ω -PS(R_f)₂-48k/dPS-49k) および (α,ω -PS(R_f)₂-25k/dPS-27k) ブレンド膜における F_{1s} と C_{1s} スペクトルの積分強度比 (I_{F1s}/I_{C1s}) の $\sin \theta$ 依存性である¹⁵⁾。F 原子は R_f 末端基のみに含まれているため、(I_{F1s}/I_{C1s}) は R_f 末端基濃度の指標となる。いずれのブレンド膜も、(I_{F1s}/I_{C1s}) 値は分析深さの減少とともに増加した。この結果は R_f 末端が表面に濃縮していることを示している。ここでは、Paynter のアルゴリズムを用いたモデル解析に基づき、F/C のデプスプロファイルの評価した¹²⁾。Paynter のモデルでは、試料を膜厚方向の仮想的な層に分割する。このときの光電子強度 ($I(\theta)$) と θ の関係は、

$$I(\theta) = F \cdot k \left[\int_0^{z_1} n_1(z) \exp\left(\frac{-z}{\lambda \sin \theta}\right) dz + \int_{z_1}^{z_2} n_2(z) \exp\left(\frac{-z}{\lambda \sin \theta}\right) dz + \dots \right] \quad (13)$$

で与えられる。 $n_j(z)$ は深さ z における着目元素の数密度である。 F および k はそれぞれ透過係数および光イオン化断面積を含む因子である。図中の実線は、R_f 末端基が膜表面に対して水平方向に配向すると仮定して算出した (I_{F1s}/I_{C1s}) の $\sin \theta$ 依存性であり、実測値を最もよく再現した。また、(I_{F1s}/I_{C1s}) 値は分子量の低下に伴い増加した。

Fig. 12 は DSIMS 測定に基づき評価した (a) (α,ω -PS(COOH)₂-52k/dPS-49k) および (b) (α,ω -PS(R_f)₂-48k/dPS-49k) ブレンド膜のデプスプロファイルである¹⁵⁾。両ブレンド膜には、それぞれ、緩衝層として PS および

Fig. 12. DSIMS depth profiles of CH^- and CD^- ions for (a) $(\alpha,\omega\text{-PS}(\text{COOH})_2\text{-52k/dPS-49k})$ and (b) $(\alpha,\omega\text{-PS}(\text{R}_f)_2\text{-48k/dPS-49k})$ blend films. Parts (c) and (d) are composition distributions along the depth direction for $(\alpha,\omega\text{-PS}(\text{COOH})_2\text{-52k/dPS-49k})$ and $(\alpha,\omega\text{-PS}(\text{R}_f)_2\text{-48k/dPS-49k})$ blend films, respectively.

dPS 膜を載せている。 CH^- および CD^- イオンはそれぞれ、PS および dPS に由来する。空気界面および基板界面は、 CD^- イオンおよび Si^- イオン強度の深さに対する微分値がガウス関数であると仮定した際のピークトップの位置と定義した。 $(\alpha,\omega\text{-PS}(\text{COOH})_2\text{-52k/dPS-49k})$ ブレンド膜の場合、表面で dPS が濃縮し、界面で $\alpha,\omega\text{-PS}(\text{COOH})_2$ が濃縮していることが明らかである。一方、 $(\alpha,\omega\text{-PS}(\text{R}_f)_2\text{-48k/dPS-49k})$ ブレンド膜の場合は、表面および基板界面で $\alpha,\omega\text{-PS}(\text{R}_f)_2$ の主鎖成分が濃縮していることが確認できる。また、 F^- イオンのデプスプロファイルから、 R_f 末端は表面だけでなく基板界面にも濃縮していることが明らかとなった。定量的な評価を行うため、次式を用いて DSIMS デプスプロファイルを dPS 体積分率 (ϕ_{dps}) の深さ依存性に変換した。

$$\phi_i(z) = f_i z_0 I_j(z) / \int_0^{z_0} I_j(z) dz \quad (14)$$

ここで、 f_i 、 z_0 および $I_j(z)$ は、それぞれ、膜中に存在する i 成分 (dPS あるいは PS) の分率、膜厚および深さ z での j イオン (CD^- あるいは CH^-) 強度である。(c) および (d) 中の実線は変換後の ϕ_{dps} と深さの関係を示しているが、装置関数が畳み込まれていることに注意する必要がある。膜中で表面・界面濃縮が起こらないと仮定すると

$$\phi_i(z) = f_i, \quad 0 < z < z_0 \quad (15)$$

であるが、表面および界面部分を装置関数で畳み込むと、(c) および (d) 中の点線で表される。したがって、図中の影で表された部分が表面および界面での i 成分の過剰量 (z_i^*) に対応する。 $(\alpha,\omega\text{-PS}(\text{COOH})_2\text{-52k/dPS-49k})$ ブレンド膜表面での z_{dps}^* および界面での z_{ps}^* は 1.1 および 4.6 nm、また、 $(\alpha,\omega\text{-PS}(\text{R}_f)_2\text{-48k/dPS-49k})$ ブレンド膜表面および界面での z_{ps}^* は 2.5 および 2.6 nm であった。

DSIMS はモデル解析を必要としないが、その深さ分解能は 7~8 nm 程度である。一方、NR 測定の深さ分解能は 1 nm 以下と優れているが、その解析にモデルを要する。ここでは、DSIMS デプスプロファイルに基づき深さ方向の (b/V) 分布を構築し、NR 解析を行った。Fig. 13 は $(\alpha,\omega\text{-PS}(\text{COOH})_2\text{-52k/dPS-49k})$ および $(\alpha,\omega\text{-PS}(\text{R}_f)_2\text{-48k/dPS-49k})$ ブレンド膜の NR 曲線である¹⁵⁾。図中、○および□のプロットは実験値であり、実線は Fig. 14 (a) および (b) の (b/V) プロファイルから計算した反射率である。ここで、dPS および PS の (b/V) はそれぞれ $6.46 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ および $1.41 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ とした。したがって、 (b/V) 値の増加は ϕ_{dps} の増加に対応する。実験値と計算値がよく一致していることから、 (b/V) プロファイルは試料の組成分布をよく反

Fig. 13. Neutron reflectivity data for $(\alpha,\omega\text{-PS(COOH)}_2\text{-52k/dPS-49k})$ and $(\alpha,\omega\text{-PS(R}_f)_2\text{-48k/dPS-49k})$ blend films. Experimental data are shown by symbols, and the best-fit curves calculated from the model scattering density profiles shown in Fig. 14 are shown as solid lines. Reflectivity for the $(\alpha,\omega\text{-PS(R}_f)_2\text{-48k/dPS-49k})$ film is vertically shifted by a decade for clarity.

映していると考えてよい。 $(\alpha,\omega\text{-PS(COOH)}_2\text{-52k/dPS-49k})$ ブレンド膜の場合、表面から 10 nm 程度の領域では dPS が濃縮し、基板界面から 20 nm 程度の領域では $\alpha,\omega\text{-PS(COOH)}_2$ が濃縮していることが明らかである。高表面エネルギー成分の COOH 末端は膜表面近傍で内部に潜るため、末端に連結した PS セグメントは膜内部に引き込まれる。また、COOH 末端は水素結合を介して分子間会合を形成し、見掛けの分子量が増大する。さらに、dPS の表面エネルギーは PS および COOH 末端と比較して低い。これらの理由で、膜表面には dPS が濃縮する。Fig. 14 (a) 中の点線は、dPS と PS の表面エネルギー差だけを考慮して、平均場近似で予測した dPS の表面濃度である。図中の実線と点線の差が末端基の効果に対応する。一方、基板界面では COOH 末端が基板との強い相互作用により濃縮するため、PS 主鎖部も濃縮する。

$(\alpha,\omega\text{-PS(R}_f)_2\text{-48k/dPS-49k})$ ブレンド膜の場合は、 $\alpha,\omega\text{-PS(R}_f)_2$ が表面および基板界面から 10 nm 程度の領域で濃縮した。 R_f 末端は、両成分の主鎖と比較して著しく低い表面エネルギーを有するため、表面に濃縮する。このため、末端に連結した PS 主鎖部が表面に濃縮する。基板界面においては、 R_f 末端基および dPS 主鎖と比較して表面エネルギーの高い PS セグメントが濃縮する。Fig. 14 の (a), (b) に示した (b/V) プロファイルは装置関数等を考慮しなくて良いため、最表面の (b/V) 値に基づき表面組成を直接評価できる。得られた最表面での dPS 分率は ToF-SIMS の結果と実験誤差範囲内

Fig. 14. Model scattering length density (b/V) profiles used to fit the experimental reflectivity data for (a) $(\alpha,\omega\text{-PS(COOH)}_2\text{-52k/dPS-49k})$ and (b) $(\alpha,\omega\text{-PS(R}_f)_2\text{-48k/dPS-49k})$ blend films. The dotted line in the panel (a) denotes the (b/V) profile for the (hPS/dPS) blend film with the same molecular weight based on a mean-field prediction.

で一致した。 $(\alpha,\omega\text{-PS(COOH)}_2\text{-52k/dPS-49k})$ ブレンド膜表面での z_{dPS}^* および界面での z_{PS}^* は 0.6 および 5.4 nm, また、 $(\alpha,\omega\text{-PS(R}_f)_2\text{-48k/dPS-49k})$ ブレンド膜表面および界面での z_{PS}^* は 2.4 および 3.7 nm であり、DSIMS 測定の結果とよく対応している。

$(\alpha,\omega\text{-PS(R}_f)_2\text{/PVME})$ ブレンド系においても末端基の効果を検討した。(PS/dPS) ブレンド系の表面エネルギー差は $0.08 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ であるが、PS と PVME の表面エネルギー差は $7 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 程度であり、著しく大きい。Fig. 15 は重合度 N の対称な $(\alpha,\omega\text{-PS(R}_f)_2\text{/PVME})$ ブレンド膜における ϕ_{PVME}^s の $\sin \theta$ 依存性を N の関数とした図である¹¹⁾。いずれの $(\alpha,\omega\text{-PS(R}_f)_2\text{/PVME})$ ブレンド膜においても、 ϕ_{PVME}^s は分析深さ範囲内ではほぼ一定であった。これは、XPS 測定で分析できる表面には組成の均一な層が存在していることを示している。また、 ϕ_{PVME}^s は N の減少、すなわち、 R_f 末端基濃度の増加とともに減少した。したがって、PVME の表面濃縮は PS の R_f 末端基の濃縮によって抑制できることが明らかである。Fig. 15 より、 R_f 末端が $(\alpha,\omega\text{-PS(R}_f)_2\text{/PVME})$ ブレンド膜の表面組成を制御する上で極めて有効であることは明らかであるが、高表面エネルギーを有する PS セ

Fig. 15. Sin θ dependence of PVME fraction (ϕ_{PVME}^s) for symmetric (α,ω -PS(R_i)₂/PVME) blend films with different M_n pairs.

グメントを表面に濃縮させるには至らなかった。そこで、末端基の効果に重合度の効果を組み合わせること、PS セグメントの表面濃縮を試みた。Fig. 16 は N の非対称な (α,ω -PS(R_i)₂-10.2k/PVME-77.0k) ブレンド膜における ϕ_{PVME}^s の sin θ 依存性である¹¹⁾。 ϕ_{PVME}^s はバルク分率の 50% と比較して低い値を示し、分析深さの増加とともにバルク組成に漸近した。この結果から、PS セグメントが膜表面に選択的に濃縮したことが明らかである。以上の結果から、末端基の化学構造を制御することにより、相溶系高分子混合物の表面および基板界面の組成を制御できると結論できる。

5. お わ り に

ポリマーブレンドにおける表面・界面偏析の制御因子を中心に、その解析法についても紹介した。従来では、ポリマーブレンド表面には低表面エネルギー成分が選択的に濃縮し、その制御は困難と考えられてきた。しかしながら、ここで紹介したように、構成成分の重合度と末端基の化学構造をうまく制御することでブレンド膜表面・界面の組成を自在に制御できる。今後、表面・界面組成を制御したポリマーブレンドの応用展開が広がることを大いに期待する。

Fig. 16. Sin θ dependence of PVME fraction (ϕ_{PVME}^s) for an asymmetric (α,ω -PS(R_i)₂-10.2k/PVME-77.0k) blend film.

文 献

- 1) I.W. Hamley : "Introduction to Soft Matter" (John Wiley & Sons, Ltd., New York, 2000).
- 2) K. Tanaka, A. Takahara and T. Kajiyama : Macromolecules **30**, 6626 (1997).
- 3) K. Tanaka, T. Kajiyama, A. Takahara and S. Tasaki : Macromolecules **35**, 4702 (2002).
- 4) K. Tanaka, A. Takahara and T. Kajiyama : Macromolecules **33**, 7588 (2000).
- 5) M. Gordon and J.S. Taylor : J. Appl. Chem. **2**, 493 (1952).
- 6) R.A.L. Jones, E.J. Kramer, M.H. Rafailovich, J. Sokolov and S.A. Schwarz : Phys. Rev. Lett. **62**, 280 (1989).
- 7) K. Tanaka, A. Takahara and T. Kajiyama : Macromolecules **31**, 863 (1998).
- 8) A. Hariharan, S.K. Kumar and T.P. Russell : J. Chem. Phys. **98**, 4163 (1993).
- 9) T.K. Kwei, T. Nishi and R.F. Roberts : Macromolecules **7**, 667 (1974).
- 10) K. Tanaka, J.-S. Yoon, A. Takahara and T. Kajiyama : Macromolecules **28**, 934 (1995).
- 11) D. Kawaguchi, K. Tanaka, T. Kajiyama, A. Takahara and S. Tasaki : Macromolecules **36**, 6824 (2003).
- 12) I. Schmidt and K. Binder : J. Phys. **46**, 1631 (1985).
- 13) K. Tanaka, D. Kawaguchi, Y. Yokoe, T. Kajiyama, A. Takahara and S. Tasaki : Polymer **44**, 4171 (2003).
- 14) N. Torikai, M. Furusaka, H. Matsuoka, Y. Matsushita, M. Shibayama, A. Takahara, M. Takeda, S. Tasaki and H. Yamaoka : Appl. Phys. A **74**, S264 (2002).
- 15) D. Kawaguchi, K. Tanaka, N. Torikai, A. Takahara and T. Kajiyama : Langmuir **23**, 7269 (2007).