高分子膜表面のガラス転移

田中 敬二

近年、高分子表面・界面や超薄膜などに代表される「高分子束縛系」のガラス転移が注目され、3次元バルク状態との相違が議論されている。表面・界面のガラス転移と超薄膜状態におけるガラス転移は密接に関連しているものの、両者はまったく異なる背景の下で研究がスタートした。高分子表面・界面が関与する機能特性はその構造と物性に強く依存する。表面構造に関しては古くから理解が進み、材料設計の際に考慮されてきた。しかしながら、表面物性、とくにダイナミクスに関してはその評価方法が確立されておらず、重要な研究課題だと認識されながらも見過ごされていた。このような状況のなか、分析手法の発展とともにここ10年で急速に理解が進んだ^{1), 2)}。したがって、高分子表面・界面のガラス転移は工学的な応用を意図して発展してきたといえる。一方、超薄膜状態でのガラス転移は純粋な学問的興味から始まっている。ガラス転移温度(T_g)近傍の過冷却液体中には分子が協同的に運動する領域、いわゆる、協調再配置領域 (Cooperativity Rearranging Region; CRR) が存在すると考えられており、このスケールについて多くの議論がなされてきた。当初、高分子膜がCRRよりも薄くなれば T_g は著しく変化するため、CRRの直接決定法として期待された。現在では、多くの高分子系で T_g と膜厚の関係が検討され^{3), 4)}、超薄膜状態の T_g はサイズ効果よりもむしろ表面・界面の効果を強く受けることが明らかとなりつつある。

高分子膜表面のガラス転移測定についてはいろいろな手法が提案されている。紙面の都合上多くを紹介することはできないが、スピンドラベル法、陽電子消滅寿命分光やX線吸収端微細構造分光測定などを用いた研究が報告されている。膜表面にプローブ粒子や蛍光プローブを分散させた状態で温度上昇させた際の、プローブ粒子の位置変化や蛍光強度の変化からも膜表面の T_g が決定できる。

筆者らは、走査フォース顕微鏡を改良した走査粘弾性顕微鏡 (SVM) を試作し¹⁾、単分散ポリスチレン (PS) 膜表面の T_g について検討した。探針を試料表面に押し込んだ状態で正弦的に振動させ、同期した応答力を検出する。応答力の振幅、および、変位信号と応答力信号の位相差は表面での粘弾特性を反映しており、これらの値に基づき高分子膜表面での動的粘弾性が評価できる。水平力顕微鏡 (LFM) を用いても、同様な知見が得られる。水平力は探針が試料表面を走査する際のエネルギー散逸と密接に関連しているため、損失弾性率に対応する。水平力を速度あるいは温度

図1 単分散ポリスチレンにおける T_g の分子量依存性

の関数として測定することで、高分子表面でのレオロジー特性が評価できる。図1は、PS膜の表面およびバルクにおける $T_g(T_g^s, T_g^b)$ と分子量の関係を示している⁵⁾。図中●はSVMおよびLFM測定に基づき評価した T_g^s 、○は示差走査熱量測定による T_g^b である。すべての分子量範囲において T_g^s は T_g^b よりも低く、顕著な分子量依存性を示した。用いたPSの両末端は、主鎖の繰返し単位と比較して、表面エネルギーの低い*sec*-ブチル基およびプロトン終端スチレンであるため、膜表面に濃縮する。分子鎖末端は主鎖部分と比較して自由度が大きいため、表面では過剰な自由体積を誘起する。それゆえに、 T_g^s は T_g^b よりも低く、また、顕著な分子量依存性を示す。しかしながら、膜表面での T_g の低下は、分子鎖末端の効果だけでは説明できず、他の因子を考慮する必要がある⁵⁾。

上述したように、これまでの研究において、 T_g^s は T_g^b よりも低いことが明らかとなっているが、その全容解明にはほど遠く、さらなる検討が必要である。また、膜表面におけるローカルモード緩和や拡散挙動を評価することで、表面で発現される特異なダイナミクスに関する理解が深まると予想される。今後、表面物性制御に基づく新規機能高分子材料が創成されることを大いに期待している。

謝辞 本稿で述べた筆者らのデータは九州大学 梶山千里 総長、九州大学先端物質化学研究所 高原 淳 教授との共同研究の成果である。また、本稿をまとめるにあたりご指導いただいた九州大学大学院工学研究院 長村利彦 教授に謝意を表する。

文 献

- 1) T. Kajiyama, *et al.*: *Macromolecules*, **27**, 3482 (1994)
- 2) K. Yamamoto, *et al.*: 高分子論文集, **53**, 823 (1996)
- 3) K. Fukao, *et al.*: *Europhys. Lett.*, **46**, 649 (1999)
- 4) T. Kanaya, *et al.*: *Polymer*, **44**, 3769 (2003)
- 5) K. Tanaka, *et al.*: *Macromolecules*, **33**, 7588 (2000)