Note

Interdiffusion of Cyclic Polystyrene Whose Molecular Weight is Larger than the Critical Entanglement Molecular Weight

Daisuke KAWAGUCHI*, Atsushi TAKANO*, Yushu MATSUSHITA*,
Keiji TANAKA**, Toshihiko NAGAMURA**, and Naoya TORIKAI***

*Department of Applied Chemistry, Nagoya University,
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

**Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University,
744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, JAPAN

***Neutron Science Laboratory, High Energy Accelerator Research Organization,
1-1 Oho, Tsukuba 305-0801, JAPAN

Interdiffusion of cyclic polystyrene (*c*-hPS) / cyclic deuterated polystyrene (*c*-dPS) laminated film whose molecular weights are ca.50 k was examined by neutron reflectivity and dynamic secondary ion mass spectroscopy. It has been found that time evolution of the interfacial thicknesses of (*c*-hPS/*c*-dPS) multi-layer films are similar to those of the corresponding linear hPS/linear dPS (*l*-hPS/*l*-dPS) bilayer films at short time region. However, at the annealing time longer than 5×10^3 s, the interfacial thicknesses of (*c*-hPS/*c*-dPS) multi-layer films are evidently larger than those of the (*l*-hPS/*l*-dPS) films at each observing time. These results can be explained in terms of the less entanglement nature of cyclic polymers than that of the linear ones.

Key Words: Interdiffusion / Cyclic Polymers / Entanglement / Interface

臨界絡み合い分子量を超える長さを有する環状ポリスチレンの 積層膜界面における相互拡散

川口 大輔*, 高野 敦志*, 松下 裕秀*,
田中 敬二**, 長村 利彦**, 鳥飼 直也***

(原稿受理: 2007年12月18日)

1. 緒 言

末端を持たない環状高分子の分子運動性は、線状高分子の分子運動性からの単純な外挿では予測のできない、大変興味深いものである。環状高分子鎖の拡がりや粘弾性に関する研究は古くから研究が行われている。Rooversは、環状ポリスチレン(*c*-PS)を合成し、 θ 条件における高分子鎖の流体力学的半径を粘度測定により評価した。¹⁾ その結果、同じ分子量を有する線状ポリスチレン(*l*-PS)より*c*-PSの流体力学的半径の方が小さいことを明らかにしている。McKennaらは、*c*-PSの溶融状態におけるゼロずり粘度を測定し、*c*-PSのゼロずり粘度の温度および分子量依存性は*l*-PSのそれとほぼ変わらないが、同じ分子量では、*c*-PSのゼロずり粘度の方がわずかに小さい

と報告している。²⁾ しかしながら、試料の純度が不明確であったことから、近年ではこれらについて再検討が行われている。また、計算機シミュレーションの分野でも、*c*-PSの拡散に関する検討が行われているが、³⁻⁵⁾ シミュレーションの手法の違いによって、異なる結果が報告されており、議論は収束していない。

筆者らはこれまでに、分子量が115 kの環状ポリスチレン(*c*-hPS)と環状重水素化ポリスチレン(*c*-dPS)の積層膜を調製し、その界面における相互拡散を評価して、同程度の分子量を有する*l*-PSの拡散挙動と比較している。⁶⁾ その結果、*c*-PSの拡散は*l*-PSの拡散と比較して速いことを明らかにしている。しかしながら、拡散挙動の分子量依存性については未解明である。

本研究では、*l*-PSの臨界絡み合い分子量(~ 30 k)よりもわずかに大きな分子量を有する高純度の*c*-PSを試料として、*c*-PS積層膜を調製し、その界面における相互拡散挙動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基づき評価し、環状高分子と線状高分子のダイナミクスの相違について検討した。

* 名古屋大学大学院工学研究科
名古屋市千種区不老町
Tel: 052-789-4604, Fax: 052-789-3210, E-mail: yushu@apchem.nagoya-u.ac.jp

** 九州大学大学院工学研究院
福岡市西区元岡 744

*** 高エネルギー加速器研究機構中性子科学研究施設
茨城県つくば市大穂 1-1

2. 実 験

試料として、単分散の環状ポリスチレン(*c*-hPS), 線状ポリスチレン(*l*-hPS), 環状重水素化ポリスチレン(*c*-dPS)および線状重水素化ポリスチレン(*l*-dPS)を使用した。LCCC測定に基づき評価した*c*-hPSおよび*c*-dPSの純度はいずれも95%以上である。光散乱測定より評価した*c*-hPS, *c*-dPS, *l*-hPSおよび*l*-dPSの重量平均分子量 M_w は、それぞれ、43 k, 50 k, 47 k, 52 kであり、いずれも、*l*-PSの臨界絡み合い分子量30 kよりもわずかに大きい。*(l*-hPS/*l*-dPS)および(*c*-hPS/*c*-dPS)積層膜は、フローティング法により調製した。⁸⁹⁾ *c*-PSは分子量が高いにもかかわらず明らかに脆く、水面上で大面積の膜を維持することができなかった。これは*c*-PSの絡み合いが著しく減少しているためと考えられる。そこで、 M_w が 3.84×10^6 の*l*-hPSを支持層として、(*l*-hPS/*c*-hPS/*c*-dPS)三層膜を調製した。まず、*c*-dPS, *c*-hPS, *l*-hPSをそれぞれシリコンおよびガラス基板上にスピコーティング法により製膜した。カッターナイフで*l*-hPS膜の四辺に切り込みを入れ、水面上で剥離し、浮遊させた。基板に支持された*c*-hPS膜を*l*-hPS膜に対して気相側から貼り合わせ(*l*-hPS/*c*-hPS)二層膜を得た。さらにこの二層膜を水面上で剥離し、浮遊させた後、*c*-dPS膜ですくい上げ、(*l*-hPS/*c*-hPS/*c*-dPS)三層膜を得た。*l*-PS膜は水面上でも膜の形状を維持することができるので、三層膜と同様の操作により(*l*-hPS/*l*-dPS)二層膜を調製した。*(l*-hPS/*l*-dPS)二層膜および(*l*-hPS/*c*-hPS/*c*-dPS)三層膜ともに、付着した水を除去するため、真空下で24h以上乾燥させた。その後、窒素雰囲気下で熱処理を行った。熱処理温度は120℃とし、所定の時間熱処理を施した後、急冷した。

界面厚は動的二次イオン質量分析(DSIMS)および中性子反射率(NR)測定に基づき評価した。DSIMS測定は、Atomika SIMS 4000 (Seiko Instruments Inc. -Atomika Analysetechnik GmbH)を用いて行った。一次イオンに酸素イオンを使用し、加速電圧4 keV, 試料電流約30 nA, 走査面積 $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ の条件で測定を行った。一次イオン照射による試料のチャージアップを防ぐため、金層を20 nmスパッタコートした。NR測定は英国ラザフォード・アップルトン研究所のCRISP反射率計を用い、波長範囲0.05 - 0.65 nm, 入射角0.25°, 0.65°, 1.50°, 角度分解能5%の条件で行った。

3. 結果および考察

Figure 1(a)および1(b)は、それぞれ種々の条件で熱処理を施した(*l*-hPS/*c*-hPS/*c*-dPS)三層膜および(*l*-hPS/*l*-dPS)二層膜の中性子反射率プロファイルである。*(l*-hPS/*c*-hPS/*c*-dPS)三層膜のことを、以下では実質的な表現を使って(*c*-hPS/*c*-dPS)とする。図中、シンボルは実測値、実線はFigure 1(c)および1(d)で仮定した散乱長密度(b/V)プロファイルから計算した反射率である。実験値と計算値がよく一致していることから、仮定した散乱長密度プロファイルは試料の深さ方向の組成分布をよく反映していると考えてよい。

Figure 1(c)および1(d)から、(*c*-hPS/*c*-dPS)および(*l*-hPS/*l*-dPS)積層膜界面のいずれも、熱処理時間の増加とともに界面のプロファイルが広がっており、界面で相互拡散が起こっていることが明らかである。また、同じ熱処理時間で比較すると、(*c*-hPS/*c*-dPS)界面の広がりとは(*l*-hPS/*l*-dPS)のそれとほぼ同程

度であり、短時間領域では、*c*-PSと*l*-PSの拡散速度はほぼ等しいことがわかる。

定量的な解析を行うため、界面厚の時間発展について検討した。ここで、界面厚は散乱長密度プロファイルの深さに対する微分値をとり、それがガウス関数と仮定したときの標準偏差の二倍と定義した。DSIMSプロファイルからも同様に、界面厚を求めた。一般に、界面におけるDSIMSのプロファイルは、イオン注入やノックオン効果による原子のミキシング効果のため、真のデプスプロファイルと比較して広がる。実測のデプスプロファイルは、真のデプスプロファイルと分解能関数の畳み込み積分として表わされる。これまでの多くの実験例より、分解能関数はガウス関数で表わされることが確認されている。本実験では、分子量がともに115 k程度で熱処理を施していない(*l*-hPS/*l*-dPS)二層膜の界面厚(10 nm)をミキシング効果による装置の深さ分解能とした。熱処理した試料の界面厚から深さ分解能を差し引くことで、真の界面厚を算出した。Figure 2は、120℃での(*c*-hPS/*c*-dPS)および(*l*-hPS/*l*-dPS)界面の厚さの時間発展である。*c*-PSおよび*l*-PSの界面厚はともに $t^{0.5}$ に比例して増加していることから、高分子鎖はFickの法則に従って拡散したことがわかる。 5×10^3 sよりも短い時間領域では(*c*-hPS/*c*-dPS)界面および(*l*-hPS/*l*-dPS)界面の時間発展に大きな差はないが、 5×10^3 sよりも長い時間領域では、(*c*-hPS/*c*-dPS)積層膜の界面厚は(*l*-hPS/*l*-dPS)のそれと比較して有意に大きかった。この結果より、長時間領域では、環状PSの拡散係数は線状PSのそれよりも大きいことが明らかである。また、以前、我々が報告した $M_w = 115$ kの場合には、短時間領域においてすでに(*c*-hPS/*c*-dPS)積層膜の界面厚が(*l*-hPS/*l*-dPS)のそれと比較して有意に大きく、今回の結果とは

Fig. 1. Neutron reflectivity profiles for (a) (*l*-hPS/*c*-hPS/*c*-dPS) trilayer and (b) (*l*-hPS/*l*-dPS) bilayer films annealed at 393 K with various annealing times. Symbols are experimental values and solid lines are calculated ones from scattering length density profiles for (c) (*c*-hPS/*c*-dPS) and (d) (*l*-hPS/*l*-dPS) interfaces.

少し異なる。⁹⁾ 短時間領域における界面厚の変化は、セグメントスケールの緩和や絡み合いをほとんど過程と関連している。両者の差は分子量が50 k程度の*c*-PSと*l*-PSの間では小さいので、短時間領域における*c*-PSと*l*-PSの拡散速度の差は*c*-PSと*l*-PSの絡み合いの程度の差を反映したものと考えられる。したがって、これまでの結果から、 $M_w = 50$ kでは $M_w = 115$ kと比較して環状ポリスチレンと線状ポリスチレンの絡み合いの程度の差が小さいことが明らかである。

次に、 5×10^3 sよりも長い時間領域で、界面の濃度プロファイルから拡散係数を算出した。DSIMSで測定されたD-イオンの濃度プロファイル、 C_{app} は、式(1)で表される。

$$C_{app} = 0.5 + \operatorname{erf} \left(\frac{-x}{\sqrt{a^2 + 4Dt}} \right) \quad (1)$$

ここで、 x はhPS/dPS界面の中心からの距離、 t は拡散時間、すなわち熱処理時間、 a はDSIMSの装置関数に起因する見かけのプロファイルの拡がりである。解析の結果、*l*-PSの拡散係数は、 $(3.0 \pm 0.8) \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ であった。一方、*c*-PSの拡散係数は $(6.1 \pm 0.8) \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ であり、*l*-PSの2倍に相当する。

次に、この*c*-PSと*l*-PSの拡散係数の違いを絡み合い効果の観点から定量的に議論する。絡み合い点間分子量以下での高分子の拡散挙動は、Rouse鎖として記述できるものとして、ほぼ合意が得られている。浦川らは、絡み合い点間分子量以下の分子量である2 kの*l*-PSの拡散係数をフォワードリコイルスペクトロスコピーおよびNMR測定により評価している。⁹⁾ この実験値を基に、50 kの*l*-PSがRouse鎖と仮定したときの120 °Cにおける拡散係数を見積もった。本実験で用いた試料の T_g は102.6 °Cで、熱処理温度は120 °Cであるため、その差は17.4 °Cである。浦川らによると、2 kのPSの T_g は59.0 °Cである。⁹⁾ そこで、 $T_g + 17.4$ °Cとなる76.4 °Cにおける拡散係数を外挿して読み取ると、 $1.45 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ であった。Rouseモデルでは、拡散係数は分子量の逆数に比例するので、 $1.45 \times 10^{-14} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \times (2 \text{ k}/50 \text{ k}) = 5.8 \times 10^{-16} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ と見積もられる。この値は、実測した*l*-PSの拡散係数より1.9倍程度大きく、*c*-PSの拡散係数とほぼ同程度である。これは、実在の*l*-PS鎖の拡散は絡み合

い効果によって、Rouse鎖よりも約2倍程度の遅延効果があることを表している。また、50 kの*c*-PSはRouse的な振舞いをすることを示している。以上の結果より、50 kの*c*-PSは、同程度の分子量を有する*l*-PSと比較して絡み合いを生じにくく、その結果、Rouse鎖に近い振舞いをする事が明らかとなった。より詳細な検討を行うためには、*c*-PSの拡散係数の分子量依存性を明らかにする必要がある。

4. 結 論

分子量が50 k程度の*c*-hPS、*c*-dPSおよび*l*-hPS、*l*-dPSを用いて(*c*-hPS/*c*-dPS)積層膜および(*l*-hPS/*l*-dPS)積層膜界面の相互拡散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。熱処理時間が短い場合には、*c*-PSおよび*l*-PSの界面厚の時間発展に大きな差はなかったが、熱処理時間が 5×10^3 s以上になったときには、(*c*-hPS/*c*-dPS)積層膜の界面厚が(*l*-hPS/*l*-dPS)積層膜の界面厚と比較して大きかった。これは、環状PSの拡散係数が線状PSのそれと比較して大きいことを示している。その理由は、環状PSの絡み合いの程度が線状のそれと比較して小さいためである。Rouseモデルに基づく拡散係数の分子量依存性と実験結果との比較により、50 kの環状PS鎖はRouse鎖に近い振舞いをする事が明らかとなった。

REFERENCES:

- (a) Roovers J, Toporowski PM, *Macromolecules*, **16**, 843 (1983). (b) Roovers J, *J Polym Sci Polym Phys Ed*, **23**, 1117 (1985).
- McKenna GB, Hadziioannou G, Lutz P, Hild G, Strazielle C, Straupe C, Rempp, P, Kovacs AJ, *Macromolecules*, **20**, 498 (1987).
- Müller M, Wittmer JP, Cates ME, *Phys Rev E*, **53**, 5063 (1996).
- (a) Brown S, Szamel G, *J Phys Chem*, **108**, 4705 (1998). (b) Brown S, Szamel G, *J Phys Chem*, **109**, 6184 (1998).
- Ozisik R, von Meerwall ED, Mattice WL, *Polymer*, **43**, 629 (2002).
- Kawaguchi D, Masuoka K, Takano A, Tanaka K, Nagamura T, Torikai N, Dalglish RM, Langridge S, Matsushita Y, *Macromolecules*, **39**, 5180 (2006).
- Cho D, Masuoka K, Koguchi K, Asari T, Kawaguchi D, Takano A, Matsushita Y, *Polym J*, **37**, 506 (2005).
- (a) Kawaguchi D, Tanaka K, Takahara A, Kajiyama T, Tasaki S, *Macromolecules*, **34**, 6164 (2001). (b) Kawaguchi D, Tanaka K, Kajiyama T, Takahara A, Tasaki S, *Macromolecules*, **36**, 1235 (2003).
- Urakawa O, Swallen SF, Ediger MD, von Meerwall ED, *Macromolecules*, **37**, 1558 (2004).

Fig. 2. Time evolution of interfacial thickness for (*c*-hPS/*c*-dPS) and (*l*-hPS/*l*-dPS) multi-layer films annealed at 393 K. Open and closed circles represent the interfacial thicknesses for (*l*-hPS/*l*-dPS) and (*c*-hPS/*c*-dPS) multi-layer films, respectively.