

1P069

ラマン散乱法によるポリエチルアクリレートの金属界付近における分子運動性の評価

(静岡大学・工) ○望月良剛、田坂茂、杉田篤史

序

異種物質同士の接触が起こる界面上では様々な現象が確認され、多くの分野からその現象の研究が行われている。粘着性高分子として知られるアクリレート系高分子は金属界面付近でバルク状態とは異なる分子運動性を示すことが特徴である。高分子が異種部物質と接する界面領域ではバルク状態とは異なる分子運動性を示すことが知られている。このような界面物性の調査は接着、吸着、表面改質といった産業に直結する基盤技術に重要な知見を与えるため、基礎から応用に至るまで幅広い分野での研究が行われている。本研究では粘着性高分子として知られるポリエチルアクリレート(PEA) (Fig1)の界面物性について熱分析とラマン散乱分光という2つのアプローチにより調査を行った結果について報告する。

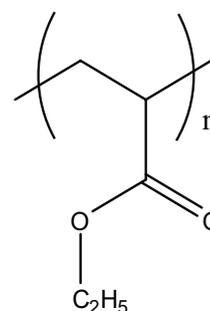


Fig1 PEAの構造

実験

熱分析は示差走査熱量計(Mac Science, DCS3000)によるDSC曲線の測定を行った。測定用試料はガラス基板上に真空蒸着法により銀薄膜をコートし、さらにその上に高分子薄膜をコートし、再びその上から再び銀薄膜をコートし、PEA薄膜を銀薄膜で挟みこんだものである。ポリエチルアクリレートはテトラヒドロフラン溶液に溶解し、その溶液を基板上にキャストすることにより薄膜試料が得られる。溶液中の高分子濃度を調節することにより高分子薄膜の膜厚を調節することができる。ここでは高分子膜厚は40nm、80nmの2種類を用意した。

ラマン散乱スペクトルはAr⁺レーザーの514.5nmの発振波長の光を励起源として利用した。ラマン散乱信号はホログラフィックノッチフィルターによりレイリー光を除去した後、マルチチャンネル分光器(SP-500, Acton Research)により波長分解し、液体窒素冷却型CCDカメラにより信号を検出した。測定用試料は、ガラス基板上に真空蒸着法により銀薄膜をコートし、さらにその上に高分子薄膜をコートしたものである。PEAはテトラヒドロフラン溶液に溶解し、その溶液を基板上にキャストすることにより薄膜試料が得られる。溶液中の高分子濃度を調節することにより高分子薄膜の膜厚を調節することができる。ここでは高分子膜厚は100nm、15 μ mの2種類を用意した。銀薄膜をコートすることの利点は銀界面効果をクローズアップして測定可能とするだけでなく表面増強効果の期待ができる点がある。

結果・考察

Fig2に膜厚40nm、80nmのPEAのDSC曲線を示す。

膜厚40、80nmの試料は-21 $^{\circ}$ C、24 $^{\circ}$ Cに2つのガラス転移点による比熱の変化が見られる。-24 $^{\circ}$ C付近のガラス転

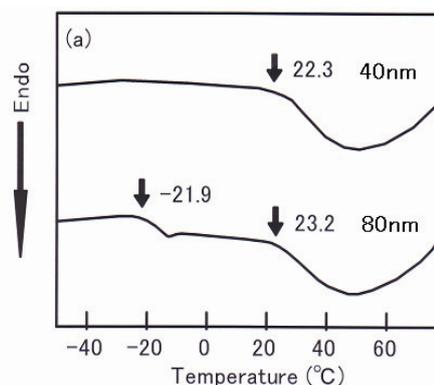
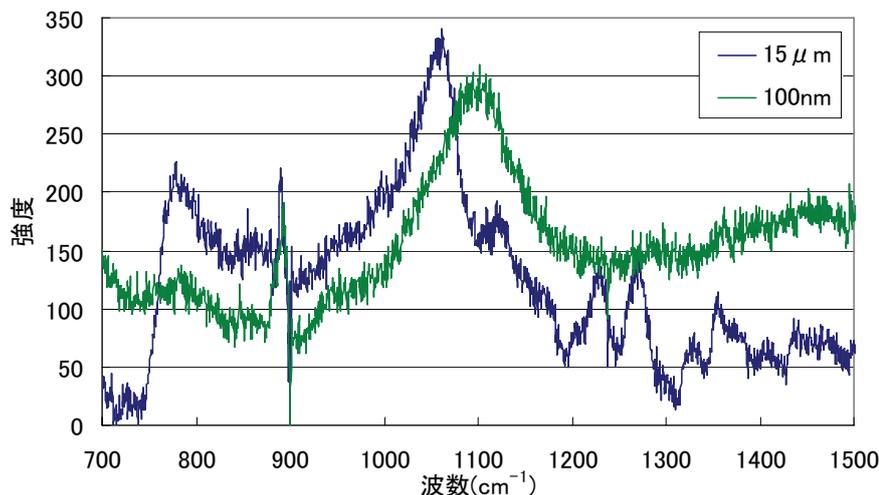


Fig2 PEA熱分析

移点は膜厚が厚くなるほど顕著に 24°Cのガラス転移点は膜厚が薄くなるほど明確になる。つまり -21°Cのガラス転移点はバルク状態の分子運動性によるもの、24°Cのガラス転移点は金属界面固有のものと考えられる。膜厚 40nm の試料の場合ガラス転移点は 22°Cにのみ見られる。このことから金属界面相は少なくとも金属表面から 40nm という長距離に及んでいるものと言える。また金属界面ではガラス転移温度がバルク中のそれよりも高いことから金属界面では高分子鎖の運動性の抑制がされているものと考えられる。

Fig3に膜厚 100nm、15 μ mの薄膜からのラマン散乱スペクトルを示す。いずれの試料も 1000 ~ 1100 cm^{-1} 付近にピークが見られる。この信号は側鎖のエステルにおけるC-O-C対称伸縮モードによるものと考えられる。



ピーク周波数、スペクトル幅は膜厚 15 μ mの試料は 1060 cm^{-1} 、60 cm^{-1} 、膜厚 100nmの試料は 1100 cm^{-1} 、90 cm^{-1} である。熱分析の結果と合わせて判断すると、膜厚 100nmの試料からのラマン散乱信号は金属界面付近の高分子からの信号、膜厚 15 μ mの試料からのラマン散乱信号はバルク状態の高分子からの信号だと考えられる。膜厚 100nmの試料ではピークが膜厚 15 μ mの試料と比較すると高周波側にシフトしている。このことより金属界面付近ではエステル結合の結合が短く、堅くなっていることを示す。これは金属界面付近では高分子鎖が強く束縛されているためだと考えられる。また膜厚 100nmの試料の信号では膜厚 15 μ mの試料に比べてスペクトル幅が広いことがわかる。このことより金属界面付近では構造がバルク中よりも乱雑であることが確認される。

これらの結果より金属界面にエステル結合が強く束縛されていることを意味すると考えられる。このことより金属界面付近のエステル結合の吸着相互作用が高分子鎖全体の束縛のきっかけを与えているといえる。またポリエチルアクリレートのラマン散乱スペクトルには主鎖部分のビニル結合に関連する信号が明確に観測されなかった。この金属界面によるプラズモン効果が主鎖部分のビニル結合には及んでいないためであろう。