

高分子薄膜の異なる界面における分子構造の評価

(科技団さがけ¹, 北大院地球環境², 北大電子研³, 北大触媒セ⁴)

○¹森田成昭, ²李桂峰, ³田中賢, ^{1, 4}叶深, ⁴大澤雅俊

【目的】 我々は, これまでに, 環境ホルモンの一種であるビスフェノールA (BPA) が, 生体適合性高分子であるポリ(2-メトキシエチルアクリレート) (PMEA) の薄膜に大量に吸着することを, 水晶振動子微量天秤 (QCM) 及び赤外反射吸収分光法 (IRRAS) による測定結果から報告している[1]. これまでの解析により, BPAの吸着は, PMEA薄膜表面だけでおこるのではなく, 内部にまで侵入することを報告してきた[1]. そこで, このような吸着に対し, 界面がどのような働きをするかを知るために, 界面に敏感な振動分光法である和周波発生 (SFG) 分光法を用い, 空気界面 (自由界面) と基板界面の異なる界面における分子構造を評価したので報告する.

【実験】 試料は, ガラス板上に金薄膜を蒸着し, その上にCH伸縮振動領域における透明基板として重水素置換ポリスチレン (dPS) 薄膜を, さらにその上に観察対象となるPMEA薄膜を作成した (PMEA/dPS/Au). 今回は自由界面としてair/PMEA界面を, 基板界面としてPMEA/dPS界面をプローブする. 測定はブロードバンドSFGシステム[2]を用い, 試料表面にナローバンド可視光 (800 nm) とブロードバンド赤外光 (～3300 nm) を照射し, 発生したSFG光を分光器に取り付けたCCDにより検出した.

【方法】 PMEA/dPS/Auを用いた場合, SFGはair/PMEA (自由界面), PMEA/dPS (基板界面), dPS/Au (Au界面) の3つの界面から発生するが, 我々の実験条件ではフレネル係数の違いによりAu界面からの信号は自由界面及び基板界面からの信号に比べて十分に小さく, 無視することができる[1]. 自由界面及び基板界面からは, それぞれ, 反射SFG光と透過SFG光が発生するが, それぞれの透過SFG光はAu基板に反射されて反射SFG光と同方向に観察される. レーザー径 (数 100 μ m) はdPSの膜厚 (数 100nm) に比べて十分に大きいので, 透過SFG光と反射SFG光は両方とも光検出器に入り干渉を起こす[3]. このため, SFG光強度は膜厚に依存し, 同位相となるような膜厚で最大, 位相差が π となるような膜厚で最小となる. この時, PMEAとdPSの膜厚をうまく選ぶと, air/PMEA界面の信号を強めあい, PMEA/dPS界面の信号を弱めあう試料 (PMEA75nm/dPS7nm/Au) と, air/PMEA界面の信号を弱めあい, PMEA/dPS界面の信号を強めあう試料 (PMEA75nm/dPS90nm/Au) を作成することができる. このように膜厚を変えて試料を作成することで自由界面と基板界面を選択的に観察できることがわかった.

【結果】 図1と図2にPMEA75nm/dPS7nm/AuとPMEA75nm/dPS90nm/AuのSFGスペクトルを示す. (a)は試料作成直後, (b)は飽和 (340ppm) BPA水溶液に 10 秒間浸漬した後, (c)は(b)をエタノールで洗浄した直後である. 測定は *ssp* 偏光 (SFG光-*s*, 可視光-*s*, 赤外光-*p*) で行った. 図2では2200-2350 cm^{-1} のCD伸縮振動領域にdPSの側鎖フェニル基に帰属される下向きのピークが観察されたのに対し, 図1では観察されなかった. また, 両方の試料で, 2750-3000 cm^{-1} にPMEAのCH伸縮振動に帰属されるいくつかの下向きのピークが観察された. これらのことから, 図1はair/PMEAの自由界面を, 図2はPMEA/dPSの基板界面を観察していることがわかった. これらの試料をBPA水溶液に浸漬すると(b), 両方において 3070 cm^{-1} 付近にBPAのリングCHに帰属されるピークが観察されたことから, BPAはPMEA表面に吸着するだけでなく, PMEA内部に侵入し, 基板界面にまで到達していることがわかった.

【解析】 SFGは実験室座標系の二次非線形感受率 $\chi_{ijk}^{(2)}$ を観察するが, 座標変換することで分子内座標系の超分極率 β_{abc} と関係づけることができる. 詳細は省略するが, 今回は, PMEA側鎖末端の OCH_3 基に着目し, 得られたSFGスペクトルを解析することで, 実験室座標系と分子内座標系とのなす角を OCH_3 基の配向角として評価した. 当日は, これらの結果から, 自由界面と基板界面の異なる界面における分子構造の違いを議論する.

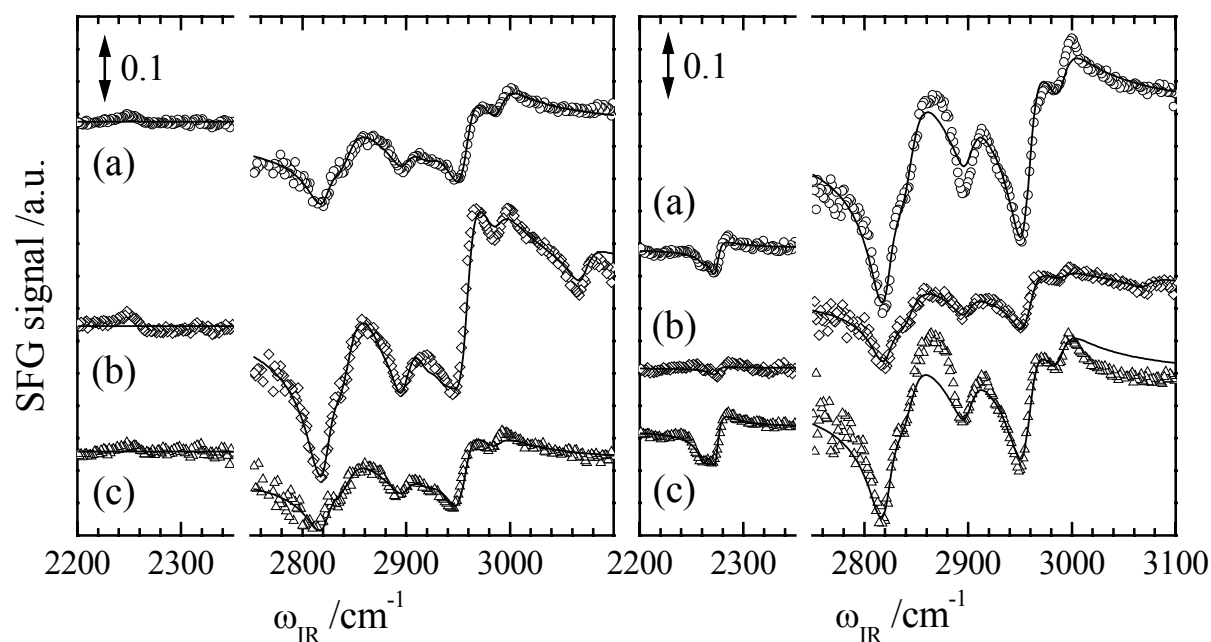


Fig.1 PMEA75nm/dPS7nm/Au

Fig.2 PMEA75nm/dPS90nm/Au

[1] S. Ye, *et al.*, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5694-5703.

[2] S. Ye, *et al.*, *Langmuir* **2003**, *19*, 2238-2242.

[3] P.T. Wilson, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *363*, 161-168.