 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2014年4月22日
課題番号 Project No. 2013B0019 実験課題名 Title of experiment 固体基板上の両親媒性高分子薄膜の水中浸漬による膨潤・秩序構造形成過程 実験責任者名 Name of principal investigator 鎌田 洋平 所属 Affiliation 株式会社クラレ くらしき研究センター	装置責任者 Name of responsible person 山田 悟史 装置名 Name of Instrument/(BL No.) SOFIA/(BL16) 実施日 Date of Experiment 2014年2月27日～3月1日

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

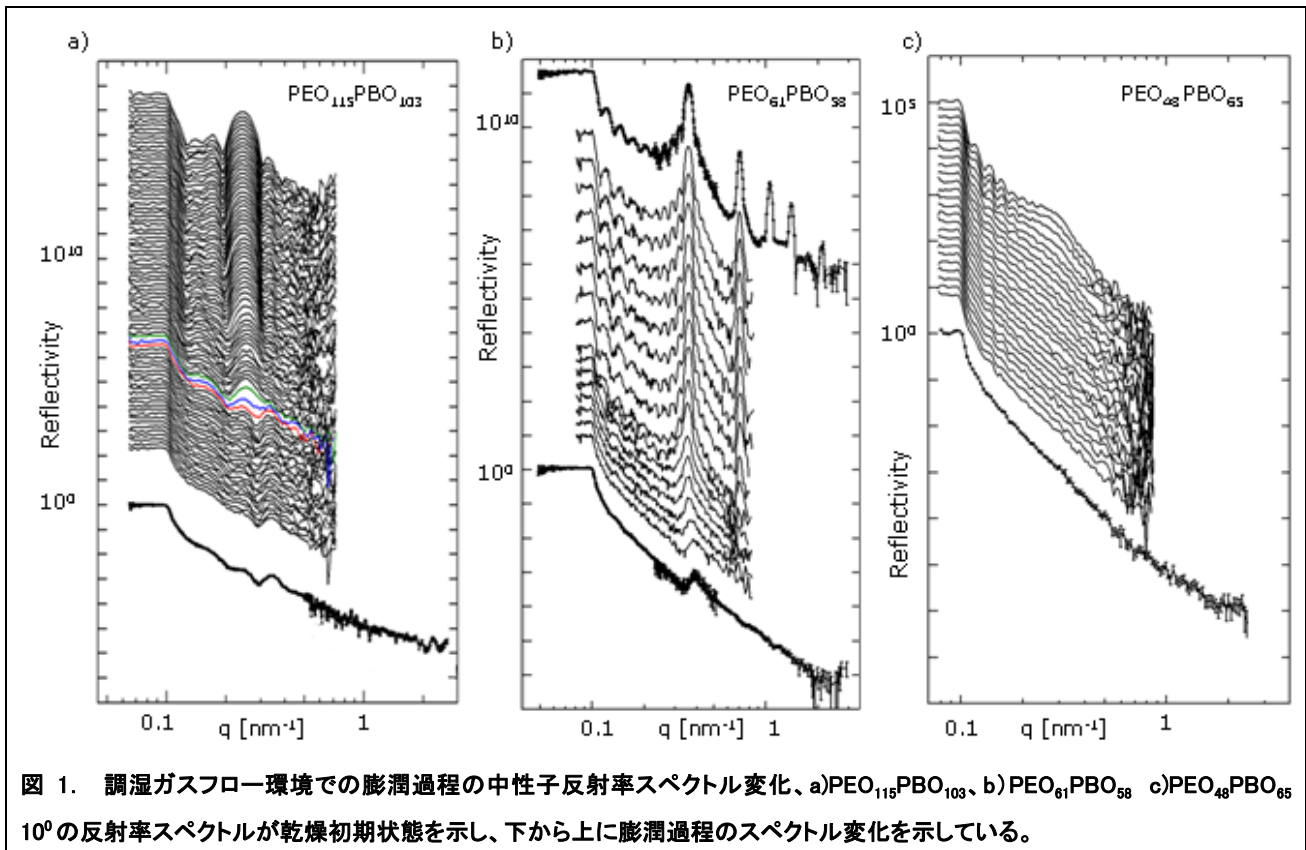
1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.

両親媒性高分子として、ポリエチレンオキサイド-*b*-ポリブチレンオキサイドを用いた。本実験では、 $PEO_{115}PBO_{103}$ 、 $PEO_{61}PBO_{58}$ 、および $PEO_{48}PBO_{65}$ の分子量および体積分率の異なる三種のジブロックコポリマーを利用した。ここでPEOはポリエチレンオキサイドユニット($-OCH_2CH_2-$ ユニット)をPBOはポリブチレンオキサイドユニット($-OCH_2CH(CH_2CH_3)-$ ユニット)を示している。バルク固体状態での親水性のPEO相の体積分率 ϕ_{PEO} は、それぞれ0.37、0.36、0.28である。これらの試料は、D2O調湿ガス中での膨潤過程について中性子反射率測定や斜入射X線小角散乱を行っているものであり、高湿度環境においては、それぞれ水平配向ラメラ、水平配向ラメラ、垂直配向シリンダーを形成することを確認している(図1)。

基板としてVUV洗浄を施したシリコン基板(直径3インチ、厚さ8mm)を用いた。表面の濡れ性を改善する為にポリスチレン(PSt)層を修飾した。PS層は、モノカルボキシ末端ポリスチレン($M_w=13000$)トルエン溶液(5[wt%])をシリコン基板上にスピコートし、真空120°Cで2日間熱処理後、トルエン洗浄することで修飾した。シリコン基板の表面酸化シリコン層、表面修飾PS層はともに2[nm]程度の層厚であり、分光エリブソメトリヤ中性子反射率測定により試料コート前に各層の層厚を導出した。

薄膜試料として、クロロホルム溶液(それぞれ0.8[wt%]、1.2[wt%]、1.2[wt%])をPS修飾シリコン基板上にスピコートし、100[nm]程度の厚みの試料を得た。

試料の膨潤液としては、重水および2wt%PEO($M_w=2$ 万)重水溶液、5wt%PEO($M_w=2$ 万)重水溶液を用いた。



2. 実験方法及び結果（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

2-1. 実験方法

薄膜試料をコート・乾燥後、初期構造として大気環境にて反射率測定を行った。初期構造については、0.3度、0.7度、1.8度の三つの異なる入射角を用いて測定を行い、それらをつなげ合わせることで、約 0.08～1.6[nm⁻¹]の q 領域での反射率を得た。

初期構造の評価の後、固液界面測定用セルに試料をセットし、光軸調整を行った後、シリンジポンプを用いて、膨潤液を固液界面測定用セル内に注入した。中性子はシリコン基板側面より入射し、固液界面からの反射を測定した。シリンジポンプの注入速度は約 8ml/min で、試料表面に膨潤液が滴下された直後からの中性子反射率スペクトルその場測定を行った。用いた固液測定用セルの内容積は約 9ml であり、およそ 1 分以内にはセル全域が膨潤液に満たされたことになる。中性子反射率測定には 0.4 度の入射角を用い、約 0.12～0.38[nm⁻¹]の q 領域での反射率の時間変化プロファイルを得た。

膨潤試験後に、固液界面測定用セルよりシリコン基板を取り出し、垂直に立てた状態で、膨潤液を自然乾燥し、膨潤試験乾燥後試料を得た。乾燥後試料については、膨潤液と接触していた領域について、初期構造測定と同じ条件で反射率を評価した。

実験により得られた反射率スペクトルは、Motofit を用いたモデル構造計算の結果との比較を行った。

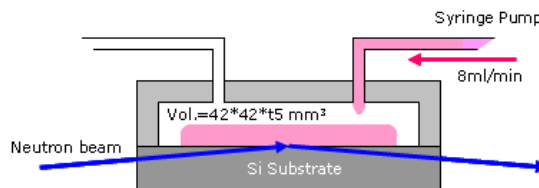


図 2. 固液界面測定模式図

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

2-2. 結果と考察

図3にPEO₁₁₅PBO₁₀₃の重水浸漬試験の結果を示す。初期構造のフィルム膜厚は77.1nmと見積もられた。また膜は、初期構造として $q=0.365\text{nm}^{-1}$ ($d=17.2\text{nm}$)に相分離構造由来の弱い回折ピークを持つことが確認された。

重水膨潤過程の反射率スペクトル変化を図3b)に示す。重水接触直後を0secとし、0-15sec、15-30sec、30-60sec、60-90sec、90-180sec、810-900secの間での積算により得られたスペクトルを示している。また図にはあわせて、初期構造のまま空気を重水と置き換えた場合のモデル反射率スペクトルを示している。

重水接触直後の0-15secの積算で得られたスペクトルにおいて、初期構造で観察された $q=0.365\text{nm}^{-1}$ の相分離構造由来の回折ピークは消失している。一方で、 $q=0.21\text{nm}^{-1}$ 近傍にブロードなピーク状の形状を有しており、膨潤により形成されたラメラ間の干渉由来のピークを示している可能性が考えられる。湿度環境下での膨潤試験においては吸水量40vol%において、 $q=0.21\text{nm}^{-1}$ 近傍に鋭い回折ピークが現れている。今回得られたブロードなピークがラメラ間の干渉由来であるとすると、湿度環境と比べて不均一に構造形成が進む可能性や、構造変化過程が早すぎて変化過程の平均的な構造として情報が得られている可能性が考えられる。重水接触後、更に時間が進むと、 $q=0.19\text{nm}^{-1}$ 近傍にピーク様の形状を持つ反射率スペクトルに変化し、その後、スペクトルは変化していない。今回の実験では、瞬間的に試料全面を重水で覆うことはできていないが、最長でも60sec以内では、重水接触による膜の構造変化は安定状態に達しているものと考えられる。

全反射の領域に着目すると、0-15secから15-30secへと大きく強度が増大している。これは重水接触面積がこの間に広がり、重水による反射領域が全面に広がるまでの変化と考えている。一方、15-30secから30sec以降では、強度が僅かに低下している。これは膨潤直後は重水界面が水平に近く、その後、膨潤による膜の形成・揺らぎにより水平でない界面が増えたことによるものではないかと想定している。

乾燥後試料を見ると、厚みは66.2nmと僅かに初期構造よりも低い値として導出された。水中でラメラシー

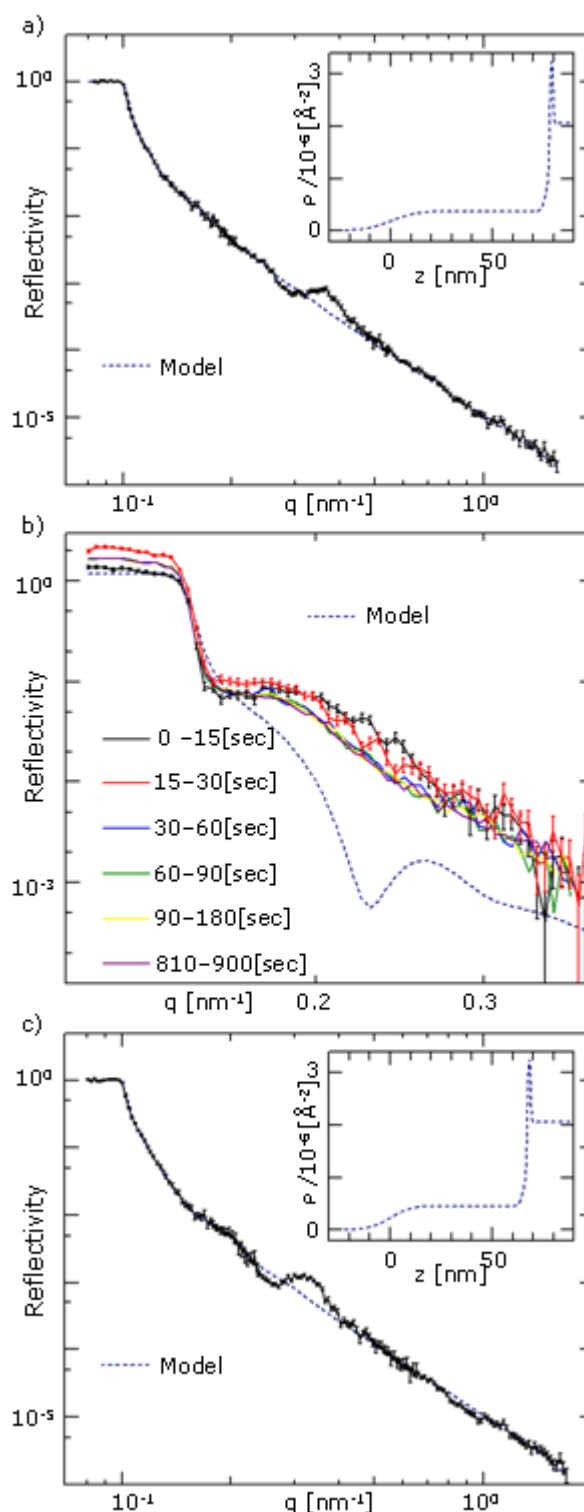


図3. PEO₁₁₅PBO₁₀₃の反射率スペクトル
a)初期構造、b)重水膨潤過程、c)乾燥後

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

トを形成し、剥離することを想定していたが、実際には膜の多くは基板に残存していることが確認された。今回の試料は大面積に均一にコートしているために、非常に広い面積のラメラシートが形成され、膨潤中もシート全体が剥離せず、ラメラシート間で部分的に相互作用し、基板から完全に剥離しなかったのではないかと考えている。厚みが僅かに減少している点については、ラメラシート形成時に表面で余剰分としてテラス様に形成された面積の小さいラメラシートが剥離したのではないかと推測している。

乾燥後の試料には、初期構造と同様に相分離構造由来と考えられる回折ピークが存在している。ピーク位置は $q=0.32\text{nm}^{-1}$ ($d=19.6\text{nm}$) とやや周期長が大きい方向に変化している。

図 4 に、 $\text{PEO}_{61}\text{PBO}_{58}$ の重水浸漬試験の結果を示す。初期構造のフィルム膜厚は 77.1nm と見積もられた。また膜は、初期構造として $q=0.351\text{nm}^{-1}$ ($d=17.9\text{nm}$) に相分離構造由来の回折ピークを持つことが確認された。また、 $q=0.686\text{nm}^{-1}$ 、 $q=1.003\text{nm}^{-1}$ に谷のような形状が現れていることが確認できる。これらの形状については、ラメラ構造の形状因子由来のものであると考えている。 $P(q) \propto (1 - \cos(q\delta))/q^2$ とした時に、それぞれ $q\delta$ が 4π 、 6π に対応すると仮定すると、ラメラ層厚 δ は、 18.3nm 、 18.8nm と算出される。相分離構造由来の回折ピークの低 q 側にも谷のような部分が現れているが、こちらは $q\delta$ が 2π に対応する谷を反映したものではないかと考えている。

重水膨潤過程の反射率スペクトル変化を図 4 b) に示す。重水接触直後を 0sec とし、 $0-15\text{sec}$ 、 $15-30\text{sec}$ 、 $30-60\text{sec}$ 、 $60-90\text{sec}$ 、 $90-180\text{sec}$ 、 $810-900\text{sec}$ の間での積算により得られたスペクトルを示している。また図にはあわせて、初期構造のまま空気を重水と置き換えた場合のモデル反射率スペクトルを示している。

重水接触直後の $0-15\text{sec}$ の積算で得られたスペクトルにおいて、初期構造で観察された $q=0.351\text{nm}^{-1}$ の相分離構造由来の回折ピークが $q=0.315\text{nm}^{-1}$ ($d=19.9\text{nm}$) にシフトしている様子が確認できる。重水接触直後に、基板に水平な PEO 膨潤ラメラ構造由来の回折ピークが見えているものと考えている。15~30sec では、回折ピークの強度が減少しているように見える。更に膨潤が進

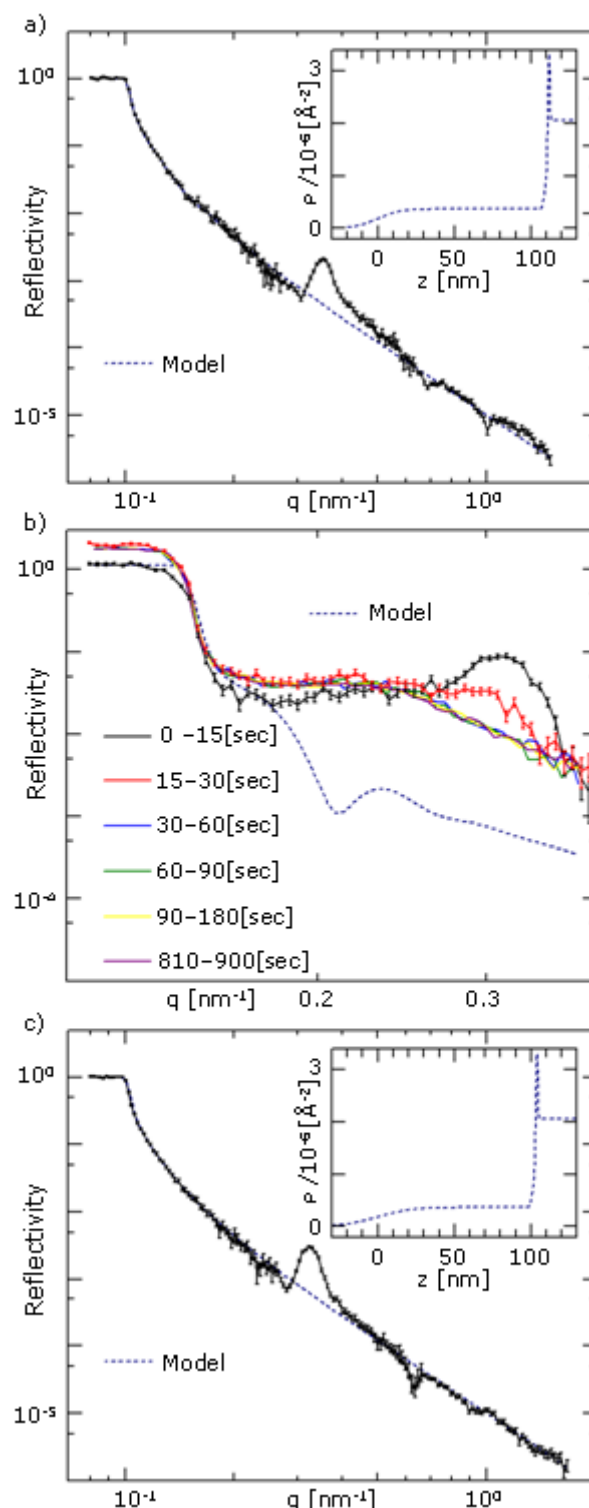


図 4. $\text{PEO}_{61}\text{PBO}_{58}$ の反射率スペクトル
a)初期構造、b)重水膨潤過程、c)乾燥後

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

んだ 30sec 以降のデータでは、 $q=0.22\text{nm}^{-1}$ 近傍にブロードなピーク状の形状に変化し、その後、スペクトルは変化していない。今回の実験では、瞬間的に試料全面を重水で覆うことはできていないが、最長でも 60sec 以内では、重水接触による膜の構造変化は安定状態に達しているものと考えられる。全反射の領域については前述の $\text{PEO}_{115}\text{PBO}_{103}$ の重水膨潤過程試験と同様の傾向である。

乾燥後試料を見ると、反射率スペクトルのフリンジ形状が明確でなく、解析の一義性は低いものの、厚みは約 100nm 算出された。 $\text{PEO}_{115}\text{PBO}_{103}$ の重水膨潤過程試験と同様に、多くのラメラシートは基板から完全には剥離せずに残存しているものと考えている。また乾燥後の試料には、初期構造と同様に相分離構造由来と考えられる回折ピークが存在している。ピーク位置は $q=0.32\text{nm}^{-1}$ ($d=19.6\text{nm}$) とやや周期長が大きい方向に変化している。

図 5 に、 $\text{PEO}_{48}\text{PBO}_{65}$ の重水浸漬試験の結果を示す。初期構造のフィルム膜厚は、フリンジ形状が不明瞭であり、中性子反射率スペクトルからの導出は困難であった。別途、膨潤試験後に、重水と接していない領域を用いてエリプソメリー測定を行った結果、104.9nm と見積もられた。また膜は、初期構造として水平方向に配向した相分離構造は有していないものと考えられる。

重水膨潤過程の反射率スペクトル変化を図 5 b) に示す。重水接触直後を 0sec とし、0-15sec、15-30sec、30-60sec、60-90sec、90-180sec、810-900sec の間での積算により得られたスペクトルを示している。

重水接触直後の 0-15sec の積算で得られたスペクトルにおいて、積層ラメラ構造に由来するような特徴的な回折ピークは現れていない。15-30sec では 0.2nm^{-1} 以上の領域の反射率が大きく減少している。30sec 以降では $q=0.21\text{nm}^{-1}$ 近傍にブロードなピーク状の形状に変化し、その後、スペクトルは変化していない。今回の実験では、瞬間的に試料全面を重水で覆うことはできていないが、最長でも 60sec 以内には、重水接触による膜の構造変化は安定状態に達しているものと考えられる。全反射の領域については前述の $\text{PEO}_{115}\text{PBO}_{103}$ や $\text{PEO}_{61}\text{PBO}_{58}$ の重水膨潤過程試験と同様に 0-15sec から 15-30sec で大きく強度が増加する。一方、15-30sec

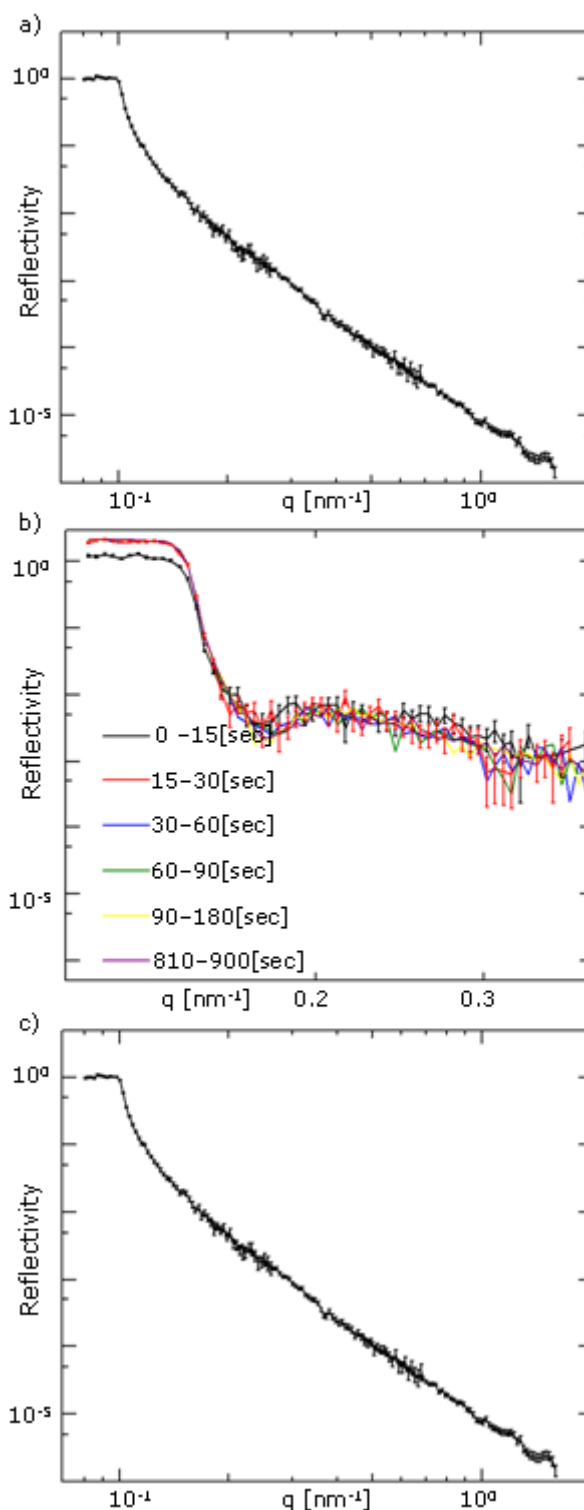


図 5. $\text{PEO}_{48}\text{PBO}_{65}$ の反射率スペクトル
a)初期構造、b)重水膨潤過程、c)乾燥後

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

と30sec以降ではほぼ同等の強度であり、 $\text{PEO}_{48}\text{PBO}_{65}$ では、他の二つの試料と比べてより早く構造変化が進んでいるものと想定している。

乾燥後試料を見ると、初期構造と同様に水平方向に配向した相分離構造由来の回折ピークは現れていない。また膜厚については、フリンジ形状が不明瞭なため中性子反射率からの導出は困難であった。エリプソメトリー評価の結果、乾燥後試料の膜厚は45.5nmと見積もられた。 $\text{PEO}_{115}\text{PBO}_{103}$ や $\text{PEO}_{61}\text{PBO}_{58}$ の結果と異なり、膜厚は初期構造の半分程度まで減少している。PEOブロックの長さが短いことにより、ラメラシート間の相互作用が弱く、一部のラメラシートは基板から完全に剥離したものと考えている。

図6に、 $\text{PEO}_{115}\text{PBO}_{103}$ の5wt%PEO重水溶液浸漬試験の結果を示す。初期構造のフィルム膜厚は106.7nmと見積もられた。また膜は、初期構造として $q = 0.344\text{nm}^{-1}$ ($d = 18.3\text{nm}$)に相分離構造由来の弱い回折ピークを持つことが確認された。

5wt%PEO重水溶液膨潤過程の反射率スペクトル変化を図6b)に示す。重水接触直後を0secとし、0-15sec、15-30sec、30-60sec、60-90sec、90-180sec、810-900secの間での積算により得られたスペクトルを示している。また図にはあわせて、初期構造のまま空気を5wt%PEO重水溶液と置き換えた場合のモデル反射率スペクトルを示している。

重水接触直後の0-15secの積算で得られたスペクトルにおいて、 0.19nm^{-1} および 0.23nm^{-1} 近傍にピーク状および肩のような形状が現れている。15sec以降の反射率スペクトルと比較すると、前者はPEO重水溶液との接触状態において膜が形成する安定構造に由来するもので、後者は膨潤直後に形成された水平なラメラ構造由来の回折ピークに相当するものと考えている。15sec以降では、 0.19nm^{-1} 近傍にピーク状の形状を持つ反射率スペクトルとなり、その後変化していない。今回の実験では、瞬間的に試料全面を重水溶液で覆うことはできていないが、最長でも15sec以内には、PEO重水溶液接触による膜の構造変化は安定状態に達しているものと考えられる。全反射の領域についてはPEO重水溶液の注入に伴い初期に相対強度が増加している。

図7に、 $\text{PEO}_{61}\text{PBO}_{58}$ の5wt%PEO重水溶液浸漬試験の結果を示す。初期構造のフィルム膜厚は112.0nmと見積もられた。また膜は、初期構造として $q = 0.344\text{nm}^{-1}$ ($d = 18.3\text{nm}$)に相分離構造由来の弱い回折ピークを持つことが確認された。

5wt%PEO重水溶液膨潤過程の反射率スペクトル変化を図7b)に示す。重水接触直後を0secとし、0-15sec

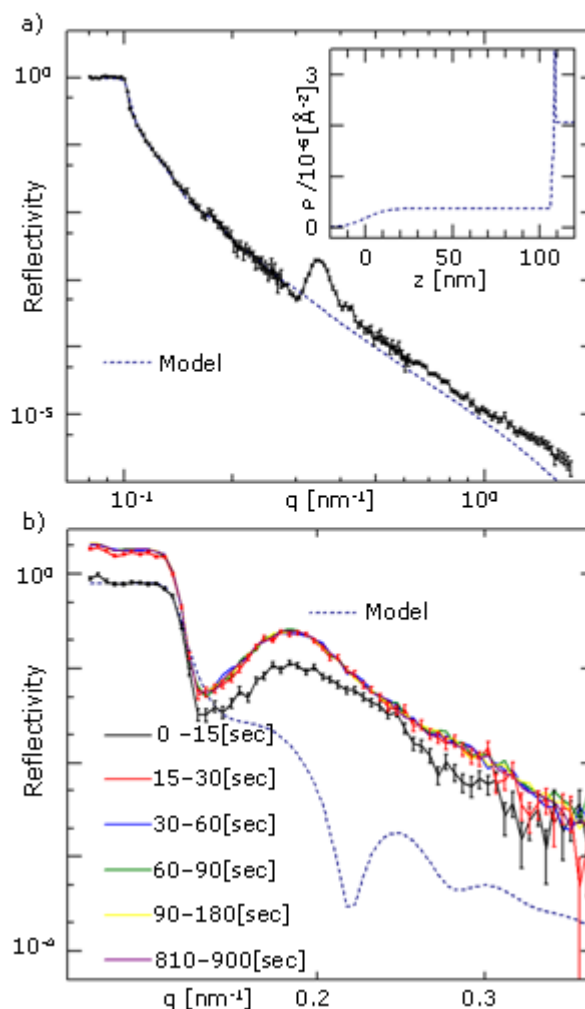


図6. $\text{PEO}_{115}\text{PBO}_{103}$ の反射率スペクトル

a)初期構造、b)5wt%PEO重水溶液膨潤過程

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

15-30sec、30-60sec、60-90sec、90-180sec、810-900sec の間での積算により得られたスペクトルを示している。また図にはあわせて、初期構造のまま空気を 5wt%PEO 重水溶液と置き換えた場合のモデル反射率スペクトルを示している。

重水接触直後の 0-15sec の積算で得られたスペクトルにおいて、 0.25nm^{-1} および 0.33nm^{-1} 近傍にピーク状の形状が現れている。15sec 以降の反射率スペクトルと比較すると、前者は PEO 重水溶液との接触状態において、膜が形成する安定構造に由来するもので、後者は、膨潤直後に形成された水平なラメラ構造由来の回折ピークに相当するものと考えている。15sec 以降では、 0.24nm^{-1} 近傍にピーク状の形状を持つ反射率スペクトルとなり、その後変化していない。今回の実験では、瞬間的に試料全面を重水溶液で覆うことはできていないが、最長でも 15sec 以内には、PEO 重水溶液接触による膜の構造変化は安定状態に達しているものと考えられる。全反射の領域については PEO 重水溶液の注入に伴い初期に相対強度が増加している。

図 8 に、 $\text{PEO}_{48}\text{PBO}_{65}$ の 5wt%PEO 重水溶液浸漬試験の結果を示す。初期構造のフィルム膜厚は 96.8nm と見積もられた。初期構造の反射率曲線には、水平配向の相分離構造由来の回折ピークは現れていない。

5wt%PEO 重水溶液膨潤過程の反射率スペクトル変化を図 8 b) に示す。重水接触直後を 0sec とし、0-15sec、15-30sec、30-60sec、60-90sec、90-180sec、810-900sec の間での積算により得られたスペクトルを示している。また図にはあわせて、初期構造のまま空気を 5wt%PEO 重水溶液と置き換えた場合のモデル反射率スペクトルを示している。

重水接触直後の 0-15sec の積算で得られたスペクトルにおいて、15sec 以降のスペクトルと比較すると、 0.27nm^{-1} 近傍にピーク状の形状が現れているようにも見えるが、差が僅かであり、有意なものかどうか判断できていない。15sec 以降では、反射率スペクトルは変化していない。今回の実験では、瞬間的に試料面全面を重水で覆うことはできていないが、最長でも 15sec 以内には、PEO 重水溶液接触による膜の構造変化は安定状態に達しているものと考えられる。全反射の領域については PEO 重水溶液の注入に伴い初期に相対強度が増加している。

各試料に共通して、重水と PEO 重水溶液に接触させた際の構造変化は、PEO 重水溶液のほうが、短時間で最終的な安定状態に到達しているように見える。しかし、今回の実験条件では、膨潤液接触開始直後から、試料全面を液が覆う状態までの時間が、重水と PEO 重水溶液の、粘性や濡れ性の差により異なる可能性もあり、厳密な議論は難しい。

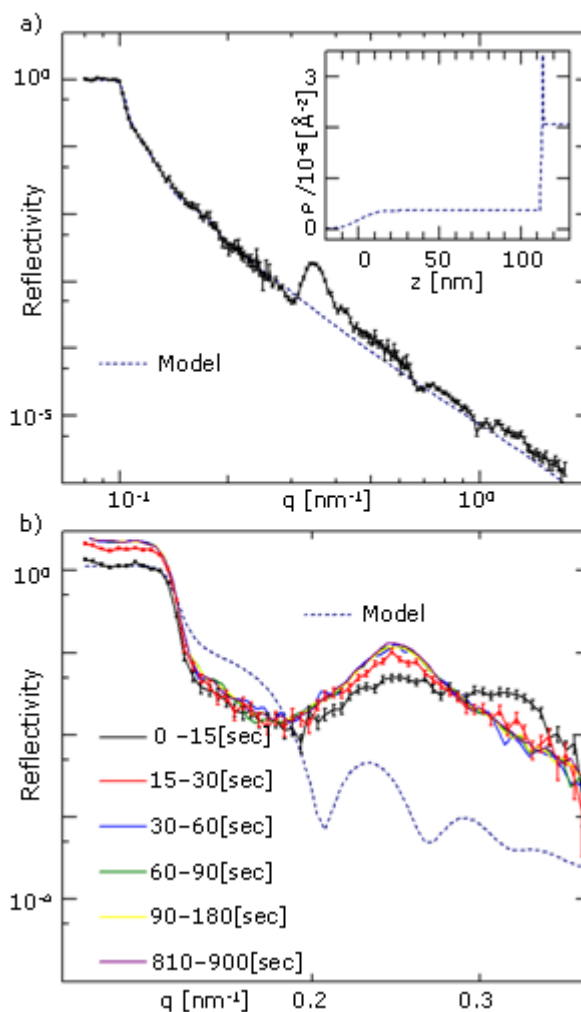


図 7. $\text{PEO}_{61}\text{PBO}_{68}$ の反射率スペクトル

a)初期構造、b)5wt%PEO 重水溶液膨潤過程

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

図 9 に液接触開始直後から 810sec 後から 900sec 後までの各試料、条件の中性子反射率スペクトルを示している。あわせて、各反射率スペクトルと近い反射率スペクトルを与える、散乱長密度モデルおよび、その反射率スペクトルを示している。ここでは、モデルの自由度として、PSt 修飾 Si 基板と膨潤液との間に 2 層存在するモデルを仮定し、それらの散乱長密度、膜厚、界面粗さについて可変とした場合において、実験スペクトルに近い形状を示すものを導出した。

図 9 a)に、 $\text{PEO}_{115}\text{PBO}_{103}$ の重水浸漬の結果を示す。モデルは実験の反射率スペクトルを良く再現しているように見える。散乱長密度モデルを見ると、PSt修飾基板上に散乱長密度の低い層が存在し、散乱長密度が増加し、 5.9×10^{-6} 程度の重水に近い散乱長密度を示す層の後、重水となる。散乱長密度の低い層は、低極性の PBO 層が形成し、その後の散乱長密度が増加する領域は PBO 層と結合している PEO ブロックと重水からなる層と考えている(第一層のシート)。一方、重水に近い散乱長密度を示す層については、そのような散乱長密度の層が均一に形成されているわけではなく、実際には、第 2 層および更に積層した層のシート (PEO-PBO-PEO) が不均一に分布しているような構造からの反射が得られているのではないかと推測している。

図 9 b)に、 $\text{PEO}_{61}\text{PBO}_{58}$ の重水浸漬の結果を示す。モデルは実験の反射率スペクトルを再現できていないが、比較的近い形状を有している。散乱長密度モデルを見ると、PSt修飾基板上に散乱長密度の低い層が存在し、散乱長密度が増加し、 5.5×10^{-6} 程度の重水に近い散乱長密度を示す層の後、重水となる。散乱長密度の低い層は、低極性の PBO 層が形成し、その後の散乱長密度が増加する領域は PBO 層と結合している PEO ブロックと重水からなる層と考えている(第一層のシート)。一方、重水に近い散乱長密度を示す層については、そのような散乱長密度の層が均一に形成されているわけではなく、実際には、第 2 層および更に積層した層のシート (PEO-PBO-PEO) が不均一に分布しているような構造からの反射が得られているのではないかと推測している。

図 9 c)に、 $\text{PEO}_{48}\text{PBO}_{65}$ の重水浸漬の結果を示す。モデルは実験の反射率スペクトルを良く再現しているように見える。散乱長密度モデルを見ると、PSt修飾基板上に散乱長密度の低い層が存在し、その次に、緩やかに散乱長密度が増加し、重水となる。緩やかに散乱長密度が増大するような領域について、重水含量が基板側から膜表面まで緩やかに増加するような構造は、モデルの全膜厚が、初期の膜厚よりも薄いことから考えにくい。重水を間を含むラメラシートを形成し、基板上に積層しているような構造を考えると、基板近傍にシート密度が高い領域が形成されていることを推測している。

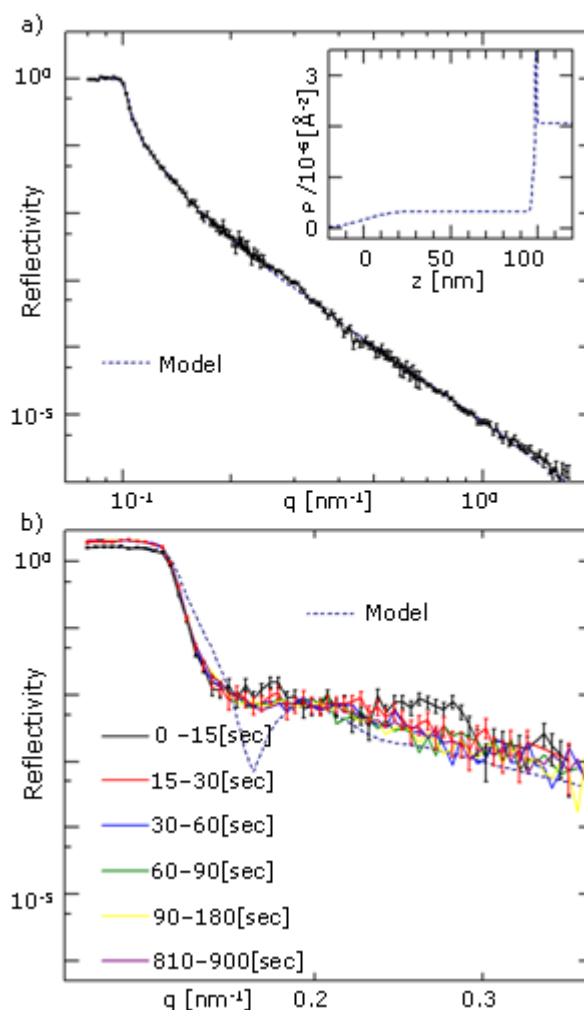


図 8. $\text{PEO}_{48}\text{PBO}_{65}$ の反射率スペクトル
a)初期構造、b)5wt%PEO 重水溶液膨潤過程

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

図 9 d)に、PEO₄₈PBO₆₅ の 5wt%PEO 重水溶液浸漬の結果を示す。モデルは実験の反射率スペクトルをある程度再現しているように見える。散乱長密度モデルを見ると、PSt修飾基板上に散乱長密度の低い層が存在し、緩やかに散乱長密度が増加し、重水となる。重水浸漬と同様に、重水を間に含むラメラシートを形成し、基板上に積層している構造を考えると、基板近傍にシート密度が高い領域が形成されていることを推測している。PEO 重水溶液浸漬では、散乱長密度の低い領域が重水浸漬に比べて厚い傾向にある。

なお、PEO₁₁₅PBO₁₀₃ および PEO₆₁PBO₅₈ の 5wt%PEO 重水溶液浸漬については、今回用いた 2 層モデルでは再現するようなモデルは得られなかった。ピークについては、重水を間に含む複数のラメラシート間の干渉性のものではないかと考えている。

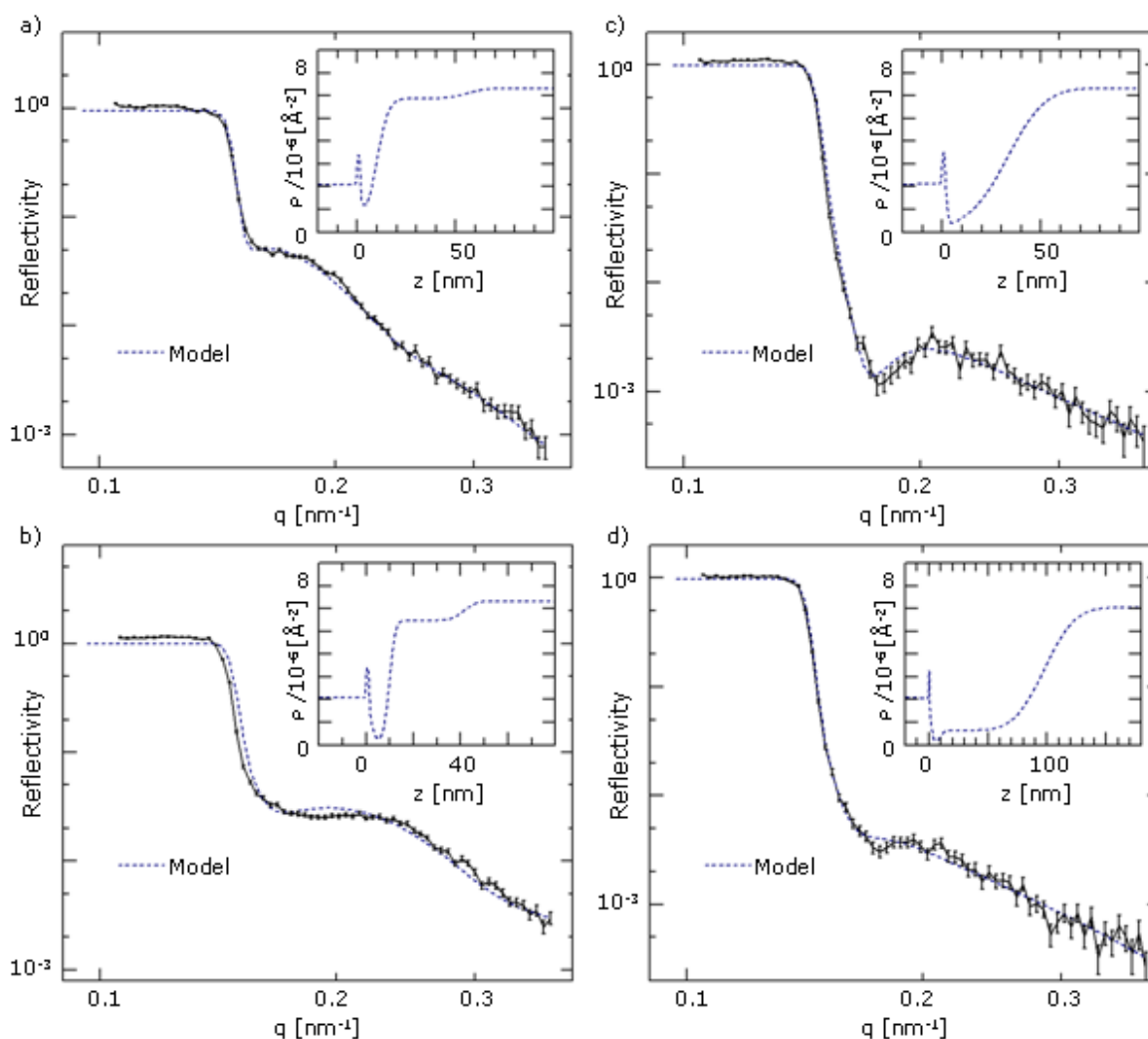


図 9. 810–900sec の反射率スペクトル、a)PEO₁₁₅PBO₁₀₃ 重水浸漬、b)PEO₆₁PBO₅₈ 重水浸漬
c)PEO₄₈PBO₆₅ 重水浸漬、d) PEO₄₈PBO₆₅ 5wt%PEO 重水溶液浸漬

図 10 a)に、各試料の重水浸漬の 810–900sec の反射率スペクトルを示す。分子量が低いほど、高 q 領域での反射率がより低下する傾向にある。図 9 のモデルと対応させて考えると、分子量が低いほど、基板近傍に散乱長密度の低い成分が多く存在するものと解釈することもできる。基板表面に第一層のラメラシートを形成し、更に複数のラメラシートが、ラメラシート間である程度相後作用を保ったまま存在しているような構造を考えると、分子量が低いものにおいて、基板近傍により多くラメラシートが存在している可能性が考えられる。

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

図 10 b)に PEO₁₁₅PBO₁₀₃ を PEO の濃度を変えた重水溶液に接触した際の 810sec から 900sec の反射率スペクトルを示す。PEO 濃度が高くなると、反射率にピーク様の形状が成長している様子が確認できる。また全反射からの反射率の低下も大きくなる傾向にある。このことから PEO 濃度が高い場合は、基板近傍に散乱長密度が低い成分が多く存在するものと解釈している。ラメラシートが形成されている構造を仮定すると、PEO 濃度が高いほど、ラメラシートは基板に近い距離に存在し、それによりラメラ間の干渉性由来のピークが反射率に現れているものと考えている。このような傾向を発現する要因としては、バルク重水中への PEO の添加による浸透圧の変化を考えている。

図 10 c)に各試料の異なる PEO 濃度の重水溶液浸漬の結果を示している。PEO₆₁PBO₃₈ が示す変化挙動は、PEO₁₁₅PBO₁₀₃ と同様である。また PEO 添加系でのピークが干渉性由来であるとする、ラメラシート間の平均距離が短く、かつより規則的に並んでいるものと考えられる。規則性が高い理由については、より基板近傍にラメラシートが多く集まっていることに由来するのではないかと推測している。

一方、PEO₄₈PBO₆₅ については明確なピーク様の形状は、反射率スペクトルに現れていない。図 9 で示した散乱長密度モデルでは、PEO を添加した場合のほうが、基板近傍に散乱長密度の低い成分が多く存在する可能性がある。また反射率の低下の度合いも一番大きいことから、他のポリマーと比較しても、基板近傍により多くのラメラシートが存在しているものと推測している。そのような状況で干渉性のピークが現れない理由として、PEO 相のブロックが短いことから、ラメラシート間の相互作用が弱く、シートの運動性が高く、水平方向に並んでいないラメラシート領域が多く存在しているのではないかと想像している。

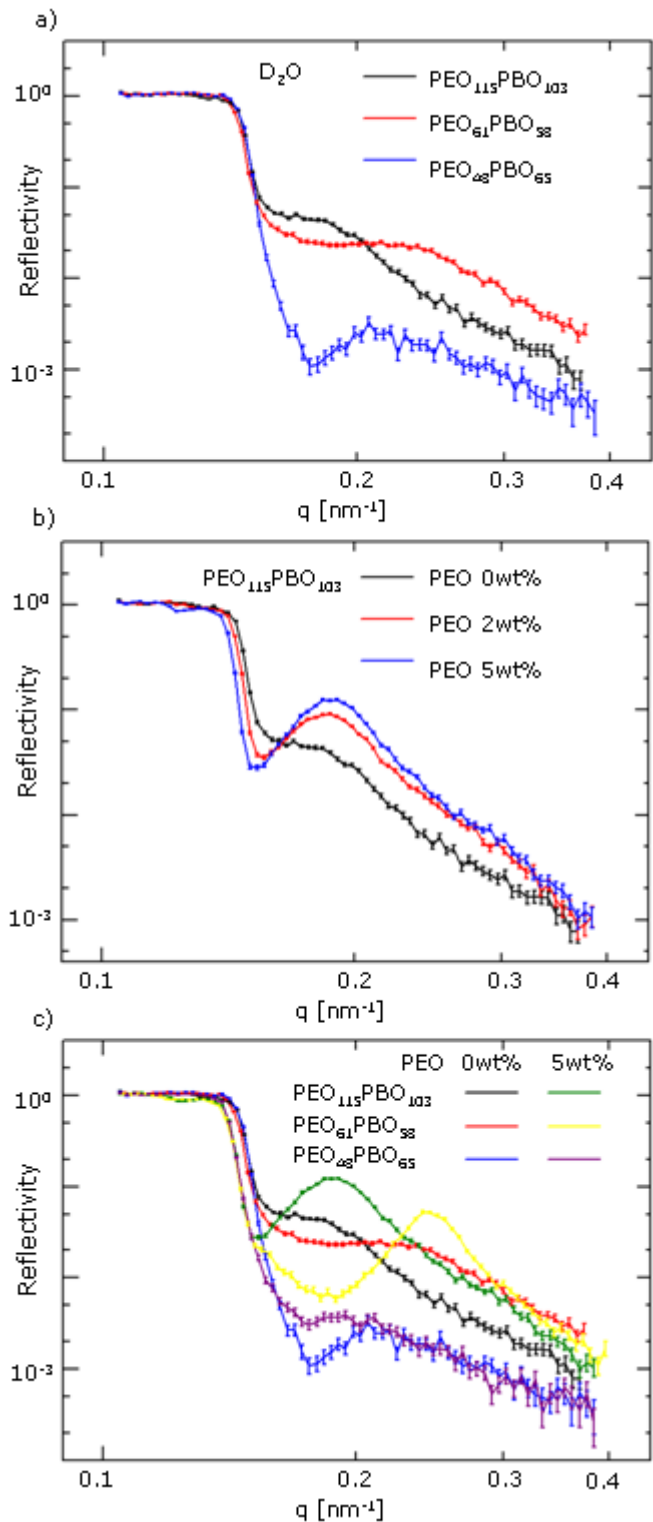


図 8. 810-900sec の反射率スペクトル、a)重水浸漬
 b)PEO₁₁₅PBO₁₀₃ 重水・PEO 重水溶液浸漬
 c)ポリマー・浸漬液差比較

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

2-3. まとめ

両親媒性高分子(PEO-*b*-PBO)薄膜について、重水、PEO 重水溶液浸漬下における、膨潤、構造変化過程を中性子反射率その場解析により評価した。

薄膜が吸水しラメラシートを形成し剥離、ベシクルを形成するものと想定していたが、今回の実験条件では、ラメラシートの多くは基板から完全に剥離することなく、基板表面に留まる傾向にあることが明らかとなった。

また基板近傍の構造に関しては、重水およびPEO 重水溶液下やポリマーの分子量、PEO ブロック長の違いにより異なる安定構造を形成している可能性が示唆された。

本課題では、あわせてオフスペキュラー反射データについても得られている。オフスペキュラーの解析・解釈は未検討であり、今後検討を進める予定である。