

高分子薄膜表面の溶媒膨潤挙動

DIC株式会社 小池 淳一郎

1. Introduction

マイクロスイッチ、コンデンサー、各種コネクタあるいはトランジスタ封止などの電子デバイスには各種高分子材料が使用されている。また、より大量消費される食品包装用材料や各種フィルムも、バリア性付与や高耐久性など高機能化にともない多層化や薄膜化が行われている。これらの高分子材料にはコーティングや射出などの塗工性、成形性、柔軟性などの部品製造プロセスに関わる特性と、密着性、耐熱性、耐薬品性などの種々の使用環境での信頼性に関わる特性の向上も求められている。こうした材料の開発の方向性を鑑みると、そこに用いられる高分子材料の極表面の特性や固液界面など界面状態が重要視されてくる。具体的には、基材フィルムに対して溶媒を含むコート剤が接したときの基材表面の状態変化（膨潤、浸透、反応など）が密着性に大きく影響することなどが一例として挙げられる。こうした産業上の背景からも、溶媒の拡散・浸透やそれに伴う膜の表面（液界面）からの膨潤挙動など界面状態を直接的に評価する技術の確立が求められている。

近年、有機ポリマーの溶解性が低い溶媒であっても高分子膜を一部溶解・膨潤させることが、中性子反射率（NR）測定を用いた九州大学・田中らの研究により明らかにされ、溶媒による高分子薄膜の溶解膨潤挙動の把握が薄膜材料の設計指針構築にとって不可欠となってきた¹。

我々はこれまでに、課題番号 2016A0031 及び 2016B0024 において、幾つかのアルコールに対するスチレン-アクリル系ランダムコポリマー薄膜の膨潤挙動を、NR 測定に基づき検討してきた。その結果、溶媒の種類やポリマーの組成によって、膜の膨潤挙動が様々に変化することが見出された。

本検討では、更に産業上有用な知見を得るべく、ポリスチレン及びポリメチルメタクリレートといった比較的汎用的な樹脂が、種々の液状油脂に対してどのような膨潤挙動を呈するかを、NR 測定により評価することを目的とした。

2. Experiment

【試料】 Polystyrene- d_8 ($M_n = 178,000$, $M_w / M_n = 1.1$)及び Poly(methyl methacrylate)- d_8 ($M_n = 174,000$, $M_w / M_n = 1.9$)は、Polymer Source 社から購入したものを用いた。液状油脂として、トリブチリン (C_4)、トリカプリリン (C_8)、トリオレイン (C_{18}) (いずれも東京化成工業㈱から購入) を用いた。ポリマー薄膜は、ピラニア溶液で洗浄した直径 2 インチ、厚さ 3 mm の石英基板上に、トルエン溶液からスピンコート法により製膜後、真空下、120°C で 12 時間アニールした。

【実験】 空気界面における測定では、基板を両面テープで治具に固定し、空気界面側から中性子ビームを入射した。液体界面における測定では、空気界面での測定を行った基板をそのまま溶媒浸漬用のセルにセットし、液状油脂をシリンジで注入後、基板界面側から中性子ビームを入射した。中性子のパルスは 25 Hz、入射角は 0.25° から 1.2° の範囲であった。一部の液体浸漬実験では、時分割測定を行った。

3. Results

Figure 1(a) – (c)は、空気及び油脂界面における Polystyrene- d_8 (dPS)の NR プロファイルを示す。油脂の鎖長が短くなるほど、液中でのプロファイルのフリッジ間隔が長くなることから、液体界面での膜厚がより増加する傾向にあることがわかる。また Figure 1(b)は、 C_8 界面における 1 時間毎の時分割測定

の結果を示す。測定した時間内では、NR プロファイルに顕著な変化はみられなかった。

Figure 2(a) – (c)は、空気及び油脂界面における Poly(methyl methacrylate)- d_8 (dPMMA)の NR プロファイルを示す。C₁₈及び C₈界面においては 3 時間、C₄界面においては 6.5 時間に亘る時分割測定を実施した。C₁₈及び C₈界面における NR プロファイルは、フリンジ間隔に顕著な差がなく、また時間変化も認められなかった。一方、C₄界面におけるプロファイルは時間経過とともに大きく変化し、6.5 時間後にはフリンジが確認できなくなった。

4. Conclusion

鎖長が異なる油脂に対するポリスチレン (PS) 及びポリメチルメタクリレート (PMMA) 薄膜の膨潤挙動を、中性子反射率測定に基づき評価した。PMMA よりも PS の方が膨潤しやすく、また鎖長の短い油脂のほうが薄膜中へ浸透しやすいことがわかった。

今後は、Parratt の式に基づく NR プロファイルの詳細な解析を実施する予定である。

Reference

- 1) Atarashi, H.; Morita, H.; Yamazaki, D.; Hino, M.; Naganuma, T.; Tanaka, K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 881.

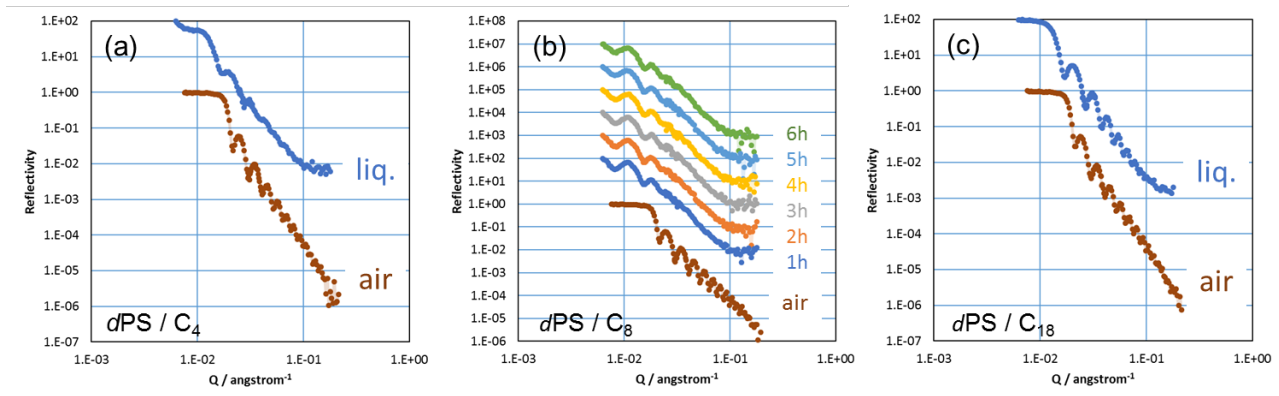


Figure 1. Neutron reflectivity for Polystyrene- d_8 films in contact with air and (a) Tributyrin, (b) Tricaprylin and (c) Triolein.

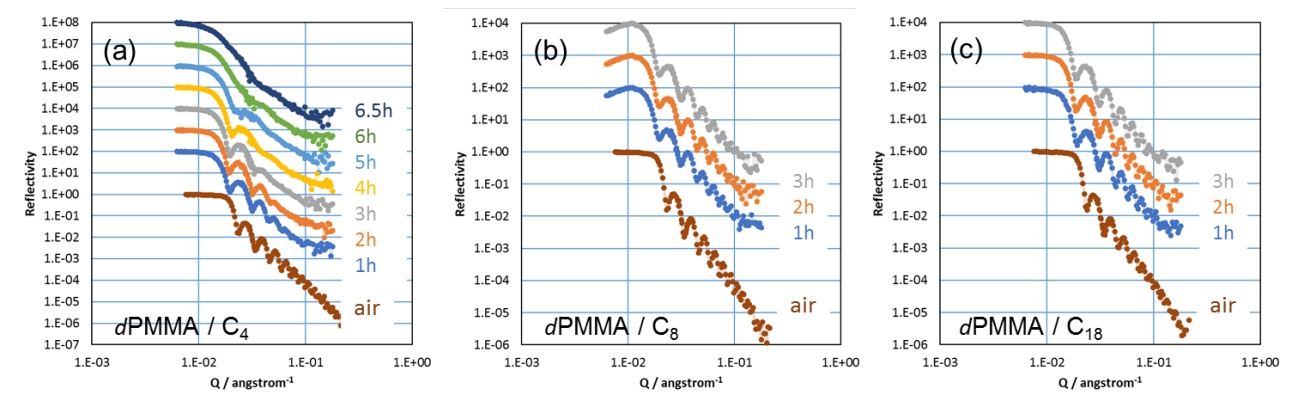


Figure 2. Neutron reflectivity for Poly(methyl methacrylate)- d_8 films in contact with air and (a) Tributyrin, (b) Tricaprylin and (c) Triolein.