

混合溶媒に対する高分子薄膜の膨潤挙動に関する研究

DIC株式会社 里川雄一、小池 淳一郎

1. Introduction

溶媒に対する高分子の溶解性の理解は、学術的に重要であるばかりでなく、産業上でも極めて重要な知見を与え得る。例えば塗料・コーティング材料等における塗工性、乾燥性、造膜性ならびに膜の溶媒に対する耐久性の制御などがその一例である。

Poly(*N*-isopropyl acrylamide) (以下、PNIPAm) は、32°C付近に下限臨界相溶温度 (LCST) を有する、代表的な刺激応答性ポリマーであり、現在、ドラッグデリバリーシステム等への応用に向け、盛んに研究がなされている。PNIPAm は水だけでなく、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン等の単一の溶媒にはよく溶解する。しかし、水とそれらの混合溶媒においては、ある混合比で不溶化する現象が知られている (cononsolvency, 共貧溶媒効果)¹。PNIPAm の cononsolvency については実験・理論の両面から種々の研究がなされてきたが、現象の根本的理解には至っていない。

我々はこれまでに、水晶振動子マイクロバランス (QCM) 法を用いて、水晶振動子上に製膜した PNIPAm 薄膜を水、アルコール及びそれらの混合溶媒に浸漬した前後での膜の重量を比較したところ、それぞれ単独の溶媒と比べて、混合溶媒の方が、浸漬前後での膜の重量変化が小さいことを見出した。これは、混合溶媒に対しては、cononsolvency の影響で PNIPAm の溶解性が低下した結果であると推察される。しかし、具体的に混合溶媒に対して薄膜がどのように膨潤してポリマーを溶解させているかについて、具体的な描像を得るには至っていない。

PNIPAm の cononsolvency については、前述の通り既に多くの実験的、理論的研究がなされているが、多くは溶液状態での検討である。薄膜化した PNIPAm に対する溶媒の拡散挙動に関しては少数の検討例がみられるものの、cononsolvency にまで及ぶ検討例は、筆者の知る限り無い。

中性子を用いた反射率測定は、物質透過性が高いことから基板側からのビーム入射が可能な点、重水素置換により溶媒とポリマーとのコントラストを付与できる点などから、溶媒接触下におけるポリマー薄膜の構造解析のための強力な手法の一つとなっている。本検討では、PNIPAm からなる薄膜に対する混合溶媒の浸透・膨潤挙動について、中性子反射率 (NR) 法に基づき評価することを目的とする。

2. Experiment

【試料】 Polyscience 社より購入した、 $M_w \sim 40,000$ の PNIPAm (A)、及び PNIPAm を含有するポリマー B 及び C を測定に供した。溶媒には、methanol- d_4 と ethanol- d_6 とを体積比で 5 : 5 で混合したもの (以下単に混合溶媒と称する) 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 5 mm のシリコンウェハ上に、スピンコート法により製膜後、真空下、160°C で 24 時間アニールした。

【実験】 中性子反射率測定は、J-PARC MLF BL17 にて行った。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、溶媒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 0.3° から 2.0° の範囲であった。

3. Results

Figure 1(A) – (C)は、空気、混合溶媒及び溶媒浸漬・乾燥後の空気界面における PNIPAm 薄膜 A, B

及び C の NR プロファイルを示す。いずれの薄膜も、空気中における NR プロファイルの解析から、その膜厚は概ね 30 – 50 nm の範囲にあった。薄膜 A については、混合溶媒界面における NR プロファイルにてフリンジが消失した。また溶媒浸漬後、乾燥させた試料の NR プロファイルは、基板のみのプロファイルと一致した。以上の事実から、薄膜 A は不溶であるはずの混合溶媒に溶解してしまったと考えられる。一方、薄膜 B 及び C の混合溶媒界面における NR プロファイルは、空気中と比較して、フリンジが減衰していることから、これらの薄膜は溶媒により膨潤したことが示唆された。また乾燥後の NR プロファイル及び解析から得られた B 及び C の膜厚の値は、溶媒浸漬前と概ね一致した。以上の事実から、薄膜 B 及び C は混合溶媒に不溶であったと結論付けられる。上述の通り、膜の組成が混合溶媒に対する膨潤挙動を支配することが明らかとなった。

4. Conclusion

PNIPAm 系薄膜の混合溶媒に対する膨潤挙動を、NR 測定に基づき評価した。膜の組成によって、同種の混合溶媒に対して異なる膨潤挙動を呈することが明らかとなった。

今後は、混合溶媒界面における NR プロファイルの解析を実施し、溶媒による薄膜の膨潤状態を詳細に検討し、膜の組成と膨潤挙動との関係について議論する予定である。

Reference

- 1) Winnik, F. M.; Ringsdorf, H.; Venzmer, J. *Macromolecules* **1990**, *23*, 2415.

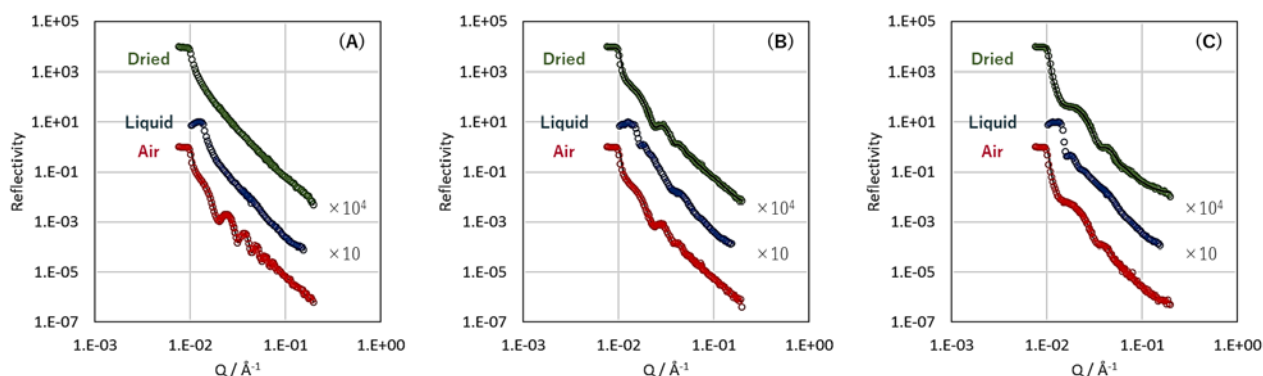


Figure 1. Neutron reflectivity for PNIPAm films (A), (B) and (C) in contact with air, mixed solvent of methanol- d_4 and ethanol- d_6 , and air after immersed in the mixed solvent. Solid lines represent the fitting results.