

和周波発生分光法を用いた高分子界面の解析

犬 東 学

1 はじめに

高分子の異種物質との界面における構造および物性は、バルクとしてのそれらとは大きく異なることが知られている。高分子界面は、高分子材料の濡れ性、生体適合性、接着性、摩擦特性といった様々な機能を理解し制御する上でも重要である。例えば、ゴムとカーボンブラックから構成されるタイヤ用ゴム材料、炭素繊維に樹脂を含浸させた繊維強化プラスチックなどの高分子無機複合材料では、界面領域はいわば第3の成分として複合材料の性能を決定する重要な因子となりうる。しかしながら、こうした界面領域は物質に“埋もれて”おり、非破壊的に観測する分析手法が限られているため、その詳細は明らかではない。

和周波発生 (SFG) 分光法は、二つの光を試料に入射した際に、非線形光学過程により、入射した光の波数を足し合わせた波数の光 (和周波光) が発生する現象を利用した分析手法である¹⁾²⁾。入射光には赤外光および可視光を用い、赤外光の波数に対して分子振動スペクトルを測定することが多い。原理的に、SFG 光は等方的な媒質 (すなわち物質内部) からは発生せず、分子が特定の方向に配向した異方的な媒質 (すなわち界面など) からのみ発生するため、得られるスペクトルは界面で配向した分子や官能基の情報を含んでいる。界面において分子が配向するのは、およそ1分子 (高分子であれば1セグメント) 程度であると考え、SFG 分光は界面から数ナノメートル程度のごく近傍の情報が得られる貴重な手法であるといえる。また、界面に光が透過すれば測定可能なので、空気界面はもちろん、固体と液体や、固体と固体との界面など、前述した“埋もれた”界面の情報も非破壊で分析できる。これらの特徴から、SFG 分光は高分子のみならず様々な有機物質の表面・界面や表面吸着分子の分析など、物質の界面現象の分析に大いに役立つ手法である。本稿では、SFG 分光法を用いた

高分子界面の研究について紹介する。

2 SFG 分光測定の概要

2・1 原理

SFG 分光の原理について、本稿ではごく簡単にまとめる (詳細は他の文献²⁾を参照していただきたい)。一般に媒質に対して光が入射した際の電場 E に対する分極 P は、以下のように書ける。

$$P = \epsilon_0 [\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \dots] \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率、 $\chi^{(n)}$ は n 次の感受率である。式 (1) において [] 内の第一項は線形項であり、これ以降は非線形項となるが、SFG 光は二次の非線形項である第2項に由来する。通常、二次以上の非線形項は線形項に比べて極めて微弱であるが、パルスレーザー光など高強度の光を入射した場合は非線形項由来のシグナルも観測できるようになる。 $\chi^{(2)}$ は3階のテンソルであり、等方的な媒質中など反転対称性がある場合では0となる。すなわち、0でない値となるのは反転対称性のない媒質界面のみであることから、SFG 光は界面のみから発生するといえる。

分析する界面の二次の非線形感受率を $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ としたとき、発生する SFG 光の強度 I_{SFG} は以下のように書ける。

$$I_{\text{SFG}} \propto |\chi_{\text{eff}}^{(2)}|^2 I_{\text{vis}} I_{\text{IR}} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 I_{vis} および I_{IR} はそれぞれ可視光、赤外光の強度である。なお、実際に測定される SFG 光強度は、レーザー光源やサンプルを含めた光学系全体のアライメントにも依存するため、絶対的な SFG 光強度の比較は難しいことに留意されたい。入射する赤外光の波数が界面で配向した官能基の分子振動モードの波数に近い場合、発生する SFG 光強度は増大し、スペクトル上でピークとして観測される。

$$\chi_{\text{eff}}^{(2)} = \chi_{\text{NR}}^{(2)} + \sum_q \frac{a_q}{\omega_{\text{IR}} - \omega_q - i\Gamma_q} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $\chi_{\text{NR}}^{(2)}$ は非共鳴のバックグラウンド、 A_q , ω_q お

よび Γ_q はそれぞれ分子振動モード q における強度、共振周波数および減衰定数である。 A_q は振動の遷移双極子ベクトルとラマン散乱テンソルの積に比例するため、赤外活性かつラマン活性である分子振動モードしか SFG 分光では観測できないとされる。なお、赤外分光法等でもよく利用されるように、C-H 振動と C-D 振動では ω_q が異なることを利用して、試料中の特定の成分や部位だけ重水素化物を用いることにより、C-H 由来の SFG シグナルの帰属や分離を行うことも可能である³⁾。

検出する SFG 光および入射光の偏光の組み合わせから、分析対象とする官能基が界面に対してどのような角度で配向しているかを検討できる。面内方向の配向がランダムな場合、SFG 分光において SFG 光、可視光、赤外光の順に s,s,p および p,p,p (s および p はそれぞれ S 偏光および P 偏光を示す) などの偏光の組み合わせが有意であるが、それぞれの場合において、SFG 光強度の分子配向角 (θ) に対する依存性が異なる。このことから、異なる二つのパターンの偏光組み合わせ (例えば s,s,p と p,p,p など) で SFG 光強度を測定し、その強度比を理論値と比較することで θ を見積ることができる³⁾。

2.2 実際の測定

図 1 に、SFG 分光測定に用いられる試料の例を示す。筆者らがよく用いるのは、図 1 (a) に示すような半円筒型の石英プリズム上に、スピンコート法により高分子試料の薄膜を作製した試料である (アライメントのしやすさから半円筒型のプリズムを用いているが、三角形や半球のプリズム、平板基板でも測定は可能である)。この場合、石英プリズム/高分子界面と、高分子/空気界面 (液体に漬けた場合は高分子/液体界面) の二つの界面があり、いずれからも SFG 光が発生しうが、フレネル

係数を考慮すると、プリズムからのシグナルは相対的に弱い。そのため、高分子薄膜による入射光の吸収を無視できる場合は空気界面 (あるいは液体界面) からの SFG 光を観測しているとしてよい。これらの測定においては必ずしもプリズムを用いる必要はなく、図 1 (b) に示すように空気側から光を入射して SFG シグナルを観測することも可能である。また、空気あるいは液体界面ではなく石英と高分子膜試料との界面を測定したい場合には、図 1 (c) のようにプリズム上に製膜した高分子試料に対して下側の面も石英基板で挟むことにより分析することができる。

3 SFG 分光による界面分析の例

3.1 ポリエチレングリコール薄膜の分子配向

ポリエチレン、ポリプロピレンなどの汎用樹脂やエンジニアリングプラスチックなど、実用樹脂材料の大部分は結晶性高分子である。これらの表面・界面物性および機能には結晶構造が大きくかかわっていると考えられる。表面および界面における高分子の結晶構造については古くから様々な検討がなされているものの、直接的な分析が困難であり、明らかでないことが多い。本節では、薄膜試料の作製が比較的容易であるポリエチレンオキシド (PEO) をモデル試料として、これと空気および石英との界面における分子配向について SFG 測定から解析した結果を紹介する⁴⁾。

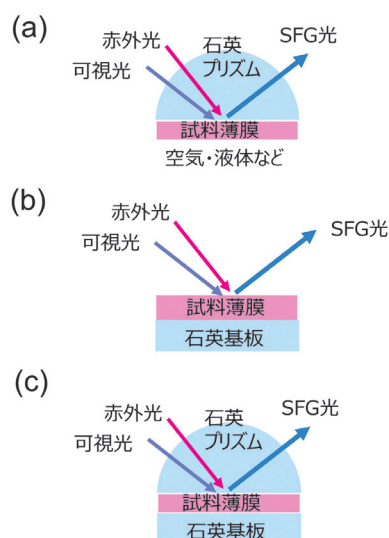


図 1 半円筒プリズムを用いた高分子界面の SFG 分光分析の模式図

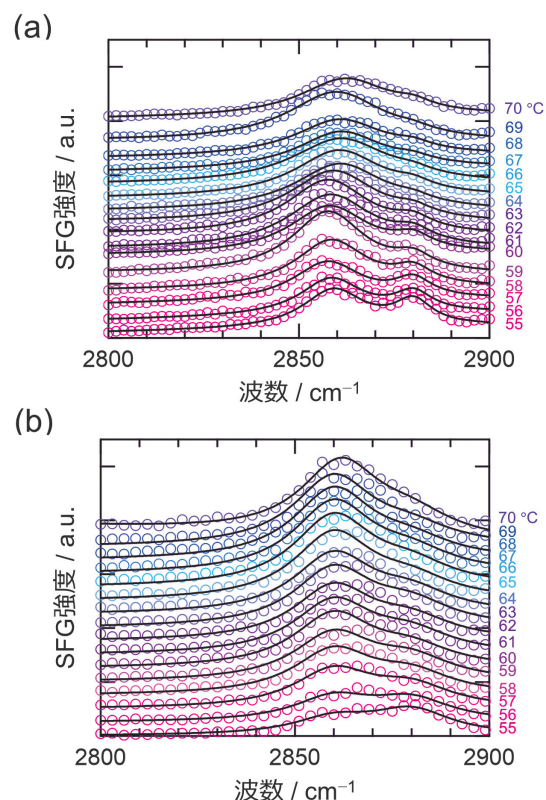


図 2 (a) 空気界面、および (b) 石英界面における PEO の SFG スペクトル⁴⁾
偏光は ssp とした。

図2 (a) および (b) は、それぞれ as-cast (スピニングによる製膜後に熱処理を施していない) のポリエチレンオキsid 薄膜の空気界面および石英界面における、55 °C から 70 °C まで 1 °C ごとに測定した SFG スペクトルである。2860 cm^{-1} 付近および 2880 cm^{-1} にそれぞれピークが観測された。2880 cm^{-1} のピークは低分子量の非晶性 PEO の表面を測定した場合の SFG スペクトルでは観測されておらず⁵⁾、また本実験で使用した PEO の融点近傍である 60 °C 近傍で消失していることから、PEO 結晶のメチレン基の CH 対称伸縮に由来するピークであると考えられる。これに対して、2860 cm^{-1} のピークは PEO の融点以上の温度でも観測されていることから、非晶性 PEO 由来のメチレン基の CH 対称伸縮振動と帰属できる。なお、前述の通り、結晶性高分子試料の場合は薄膜の内部で配向した分子由来の SFG シグナルも観測される可能性があるが、膜厚を変えた試料で測定しても SFG スペクトルの形状および強度に大きな差異は観測されなかったことから、観測された SFG スペクトルでは膜内部の影響は無視できると考えてよい。以上のことから、図2に示した SFG スペクトルは、空気界面および石英界面のそれぞれにおける PEO の局所的な融解挙動を示していると解釈できる。

得られた SFG スペクトルを式 (3) でフィッティングすることにより、特定の分子振動モード由来の SFG 信号強度の情報を抜き出すことができる。図3は、as-cast の PEO 薄膜の昇温過程における、結晶部のメチレン基 CH 対称伸縮振動の SFG 信号強度を試料温度に対してプロットしたグラフである。いずれも昇温に伴い強度が低下しているが、その挙動は大きく異なる。空気界面の場合では、SFG 強度の低下はバルク融点である 60 °C よりも低い温度から続いていることがわかる。これは、空気界面において、融点がバルクとして測定される融点よ

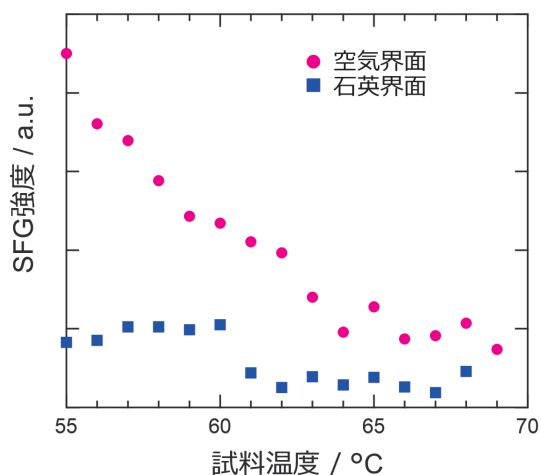


図3 空気界面および石英界面における、結晶部メチレン基の CH 対称伸縮振動由来の SFG シグナル強度の温度依存性⁴⁾

りも低い微結晶が多く存在すると考えれば理解できる。一方、石英界面においてはこのような融点以下の温度領域における強度変化はほとんどなく、ほぼバルク融点と同一の温度でステップ的に強度変化するのみであった。固体界面近傍においては、熱運動の抑制や吸着層の形成により、空気界面のように微結晶を形成できなかったとも推測できる。高分子の薄膜や界面において、結晶構造などの履歴がどのように形成され消去されるのか、さらにそれらが材料の物性にどのような影響を与えるのかを理解することが重要な課題である。SFG 分光で得られる情報は、これらを解明するための貴重な手掛かりとなりうる。

3・2 石英界面におけるポリ酢酸ビニルの分子配向

無機固体と高分子材料との接着現象において、接着界面における分子間の相互作用は重要な役割を果たすと考えられているが、これも“埋もれた界面”であるためその詳細は明らかではない。SFG 分光はこのような接着界面における分子スケールの現象を分析できる貴重な手法である。

図4 (a) は、木工用ボンドなどにも用いられているポリ酢酸ビニル (PVAc) と石英との界面における、PVAc 側鎖のカルボニル (C=O) 基伸縮振動付近の波数領域での SFG スペクトルである (なお、石英はこの波数領

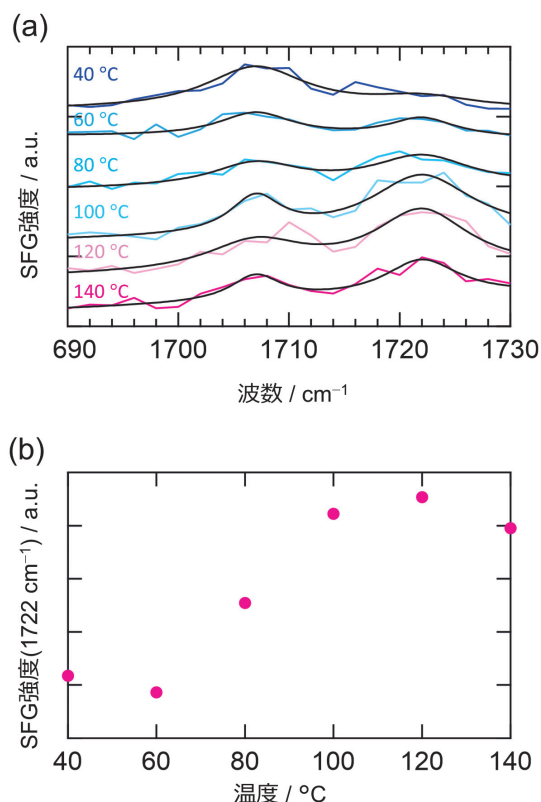


図4 (a) SiOx 蒸着層/PVAc 界面における C=O 伸縮振動領域の SFG スペクトル。偏光条件は *ssp* とした；(b) 各温度での 1722 cm^{-1} における SFG 強度

域では透過率が低いため、石英プリズムの代わりにフッ化カルシウムプリズムの表面に SiOx 薄膜層を蒸着して用いた)。40 °C から 140 °C までの昇温過程において、スペクトルの形状が変化していく様子が明らかである。1708 cm⁻¹ 付近のピークは PVAc 側鎖の C=O 基の伸縮振動による SFG 光であり、PVAc と石英との界面において C=O 基が配向していることを示している。SiOx 層表面に存在する水酸基とカルボニル基の水素結合の形成は、樹脂と無機固体との接着に重要な役割を果たしていると信じられており、SFG で観測された C=O 基の配向はこの水素結合と関係していると推測できる。一方、室温から昇温した場合の SFG スペクトルでは、1722 cm⁻¹ 付近に別のピークが出現し、高温になるにつれて、1707 cm⁻¹ のピークに対する強度が増加する様子が観測された。図 4 (b) は、それぞれのピーク強度の比をプロットした図である。高波数側である 1722 cm⁻¹ のピークは水素結合性の低い C=O 基由来の SFG 光に対応すると考えられる⁶⁾。高温では PVAc 側鎖の熱運動がより激しくなり、結果として C=O 基と石英表面の水酸基との水素結合が弱まったと解釈できる。

これらの界面分子配向の挙動は、熱処理による PVAc の接着強さの増加と関係していると考えられる。図 5 は、PVAc を石英基板およびガラス基板と接触させ、一定温度で 24 h 熱処理した後、室温において測定した引張せん断接着強さを熱処理温度に対してプロットした図である。より高温で熱処理するほど引張せん断接着強さが上昇している挙動が観測されたが、その閾値は 100 °C 程度であった。また、図 5 に合わせてプロットした通り、PVAc の吸着層（良溶媒であるトルエンに浸漬した後でも基板上に残留する吸着 PVAc）の厚さも、引張せん断接着強さと同様の傾向を示した。これらの結果は、界面近傍のナノスケールの吸着層形成と接着強さが密接

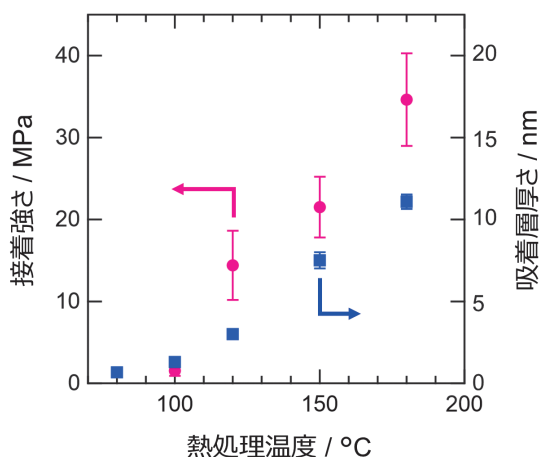


図 5 PVAc の接着強さおよび吸着層厚さの熱処理温度依存性
熱処理時間はいずれも 24 h とした

に関係していることを示していると考えられる⁷⁾。また、これらの閾値温度は、示差走査熱量計で測定した PVAc のバルクのガラス転移温度である 40 °C よりも高い温であり、固体界面において高分子鎖の熱運動が抑制されることを示唆している。これらの結果を SFG 分光の結果と比較すると、昇温により PVAc 分子鎖の熱運動が活性化することで C=O 基と石英表面の水素結合が弱まり、PVAc 分子鎖の熱拡散により吸着層形成が進んだことで、接着強さが増加したと解釈できる。このようなナノスケール・分子スケールにおける高分子の界面現象の情報は、高分子の接着を本質的に理解するための手がかりになると期待できる。

4 さ い ご に

本稿では、SFG 分光を用いた高分子界面分析の例として、結晶性高分子である PEO 薄膜の融解、および PVAc/石英界面における C=O 基配向の分析について紹介した。SFG 分光は界面を剥離させることなくそのまま測定できるという特徴があり、本稿で紹介したように試料温度や外場などを変化させながら、その応答や時間変化を観察するということも可能である。

謝辞 国立研究開発法人産業技術総合研究所 青柳将博士、渡邊宏臣博士、神奈川大学 丸山祐亮氏、佐藤大輝氏、池原飛之教授との共同研究によるものです。心より感謝申し上げます。

文 献

- 1) B. Li, S. Zhang, J. S. Andre, Z. Chen : *Prog. Polym. Sci.*, **120**, 101431 (2021).
- 2) Y. R. Shen : "Fundamentals of Sum-Frequency Generation Spectroscopy", (2016), (Cambridge Univ. Press, Cambridge).
- 3) Y. Tateishi, N. Kai, H. Noguchi, K. Uosaki, T. Nagamura, K. Tanaka : *Polym. Chem.*, **1**, 303 (2010).
- 4) M. Inutsuka, H. Watanabe, M. Aoyagi, Y. Maruyama, T. Satou, T. Ikehara : *Polym.*, **287**, 126416 (2023).
- 5) M. A. Even, C. Chen, J. Wang, Z. Chen : *Macromolecules*, **39**, 9396 (2006).
- 6) T. Miyamae, H. Nozoe : *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4373 (2004).
- 7) M. Inutsuka, H. Watanabe, M. Aoyagi, N. L. Yamada, C. Tanaka, T. Ikehara, D. Kawaguchi, S. Yamamoto, K. Tanaka : *ACS Macro Lett.*, **11**, 504 (2022).



犬束 学 (INUTSUKA Manabu)

早稲田大学カーボンニュートラル社会研究教育センター (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1 51 号館 8 階 06B 室)。東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻。博士 (科学)。《現在の研究テーマ》高分子/無機材料の接着と剥離。《趣味》早稲田周辺の散歩。

E-mail : Inutsuka-m@waseda.jp