

中性子と放射光の相補的利用によるポリマーブラシの埋もれた界面構造評価

高原 淳

九州大学ネガティブエミッションテクノロジー研究センター 〒819-0395 福岡市西区元岡744

檜垣勇次

大分大学理工学部共創理工学科 〒870-1192 大分市且野原700



基板上に固定した親水性のカチオン型 (PMTA-Cl)、双性イオン型 (PMAPS, PMPC)、疎水性のフルオロアルキル型 (PFAC₈) ポリマーブラシの埋もれた界面の構造を、中性子反射率測定と放射光 X 線分光・散乱測定を相補的に利用して明らかにした。

1. はじめに

材料表面を有機単分子膜や高分子薄膜で被覆すると、濡れ性、防汚性、潤滑性などが改質されることは1930年代から知られている。固体表面に高分子鎖を化学結合、あるいは分子間相互作用により固定化 (グラフト) することで得られる「ポリマーブラシ」薄膜は、高分子鎖の性質が表面特性に直接反映されるため材料表面の改質手法として用いられることが多い。最近では、親水性高分子がグラフトされた親水性ポリマーブラシ薄膜の水溶液中における高度な防汚性、生体適合性、低摩擦性が明らかとなっており、新たな機能性薄膜として期待されている。ポリマーブラシ薄膜の界面特性を理解する上で、その液体界面における構造の解明が不可欠であるが、固液界面に存在するポリマーブラシ薄膜の構造解析は極めて困難である。

固体基板表面上にグラフトされたポリマーブラシ鎖の形態は、1 nm² あたりの高分子鎖の占める割合 (グラフト密度 σ) に応じて変化する。グラフト密度が低い場合 ($\sigma < 0.01$ chains nm⁻²) は、隣接するポリマーブラシ鎖間に相互作用が働かず、ポリマーブラシ鎖は3次元方向に拡がるため、分子鎖結合点間距離は希薄溶液中で孤立鎖として存在する高分子鎖の回転半径の2倍に近い値となり、マッシュルーム型の分子鎖形態をとる。グラフト密度が準希薄状態である場合 ($0.01 < \sigma < 0.1$ chains nm⁻²) は、隣接するポリマーブラシ鎖同士に相互作用が働くためポリマーブラシ鎖は基板から垂直方向に伸長した準希薄ブラシ構造を形成する。グラフト密度が高い場合 ($\sigma > 0.1$ chains nm⁻²) は、ポリマーブラシ鎖間に高い浸透圧が働くためポリマーブラシ鎖は垂直方向に伸長し、膜厚は高分子鎖の経路長に相当する厚みとなり、極めて高い圧縮弾性率を示す濃厚ブラシ構造を形成する¹⁾。しかしながら、溶媒中におけるポリマーブラシの分子鎖形態は未解明の部分が多い。

小角 X 線散乱 (SAXS) は X 線を試料に入射し、散乱された X 線強度の散乱角度依存性から散乱体の構造を測定する手法であり、溶液中に分散した孤立高分子鎖、高分子集合体や微粒子のサイズや形態の測定に有用である²⁻⁴⁾。希薄試料で粒子間干渉効果を考慮しなくてよい場合には、それぞれの粒子からの散乱強度の足し合わせが観測される散乱強度となる。したがって、散乱体の大きさや形状が揃っている場合には散乱関数でフィッティングすることで散乱体の構造情報が得られる。比較的分子鎖長の揃ったポリマーブラシを粒径分布の小さいナノ粒子にグラフトしたポリマーブラシグラフト化ナノ粒子の SAXS 測定結果を解析することで、粒子表面の分子鎖の液体界面での構造を評価することが出来る。

中性子線や X 線は、物質の表面で反射する。表面が平滑であればよく反射するが、表面に凹凸があると散乱や屈折のため反射は弱くなる。これは、光の反射と同じである。例えば、シリコンウエハなどの平滑固体基板表面に調製した高分子薄膜に中性子線あるいは X 線を入射し、入射角と反射角が同じ角度になる対称反射の条件で反射された中性子線あるいは X 線の強度を測定する。この場合、薄膜表面からの反射と、膜と基板の界面からの反射が干渉するため、入射角の関数として反射率 (反射強度/入射強度) の振動が観測される。この反射率の入射角 (あるいは散乱ベクトル) 依存性を解析することで、膜の厚さ、界面の粗さ、膜厚方向の組成分布などを明らかにすることができる⁵⁻⁷⁾。反射率で物質の表面・界面構造を解析する方法が反射率測定法であり、X 線をプローブに用いる場合を X 線反射率測定法 (X-ray Reflectivity: XR)、中性子線をプローブに用いる場合を中性子反射率測定法 (Neutron Reflectivity: NR) とよぶ。中性子は軽元素や磁性体に対する感度が高く、X 線に比べて水素に関する情報を選択的に識別する能力が高いため、水素を重水素に置換可能な

粒子表面上に PMAPS 鎖あるいは PMPC 鎖をグラフト化した PMAPS ブラシグラフト化シリカナノ粒子, PMPC ブラシグラフト化シリカナノ粒子の形態を SAXS により解析し, PMAPS ブラシ, PMPC ブラシの分子鎖形態に及ぼす NaCl 濃度の影響を研究した事例を紹介する^{10,11)}。

試料として ATRP 開始剤を固定化したシリカナノ粒子 (SiNP, 粒子直径: ~110 nm) 表面上に PMAPS 鎖 ($M_n = 2.38 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.27$, グラフト密度 $0.129 \text{ chains/nm}^2$) をグラフトしたシリカナノ粒子 (SiNP-PMAPS) とシリカナノ粒子表面上に PMPC 鎖 ($M_n = 2.09 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.72$, グラフト密度 $0.065 \text{ chains/nm}^2$) をグラフトしたシリカナノ粒子 (SiNP-PMPC) を用いた。それらの NaCl 水溶液の SAXS 測定を SPring-8 BL03XU および BL40B2 にて行った。

Fig. 2 は, 電解質濃度 (C_s) 0.50 M および 5.0 M の NaCl 水溶液中における SiNP-PMAPS と SiNP-PMPC の SAXS プロファイルである。散乱ベクトル q は, $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ と定義した。ここで, 2θ は散乱角, λ は X 線波長である。SiNP-PMAPS は, ポリマーブラシ層の存在によって SiNP とは異なる散乱プロファイルを示した。また, C_s の増加にともない PMAPS ブラシが膨潤するため, 散乱ピークが僅かに低 q 側へシフトした。一方, SiNP-PMPC では C_s の変化にともなう散乱プロファイルの変化は観測されなかった。SAXS プロファイルからシェル

厚みを算出するには, 一般的にシェル部分の電子密度を一定とするコア-シェルモデルが使用される。すなわち, コア-シェルモデルでは分子鎖形態 (分子鎖密度分布) は無視される。しかしながら, ポリマーブラシ鎖は SiNP 表面上に高密度にグラフトされており, SiNP 表面近傍では PMAPS 鎖が引き伸ばされた濃厚ブラシ構造, 外縁部ではコイル状態をとるため, シェル部分の分子鎖形態を無視することは適切ではない。そこで, Schulz 分布を仮定したコアと排除体積 (自己回避) 鎖の相互作用を考慮したシェルから成る Pedersen のコア-シェルモデルを適用し, ポリマーブラシの回転半径を評価した¹²⁾。

Fig. 3 は, シリカナノ粒子表面上に固定化した PMAPS ブラシ鎖と PMPC ブラシ鎖の拡がり (s) の塩濃度依存性の模式図である。PMAPS ブラシの s は, 希薄溶液中に孤立鎖として存在する PMAPS 鎖の回転半径の C_s 依存性と同様に, C_s の増加とともに増大した。一方, PMPC ブラシの s は, 希薄溶液中に孤立鎖として存在する PMPC の C_s 依存性と同様に, C_s が増加しても一定であった¹³⁾。このように側鎖の双性イオン基の相互作用の違いにより分子鎖の拡がりの塩濃度依存性が観測された。

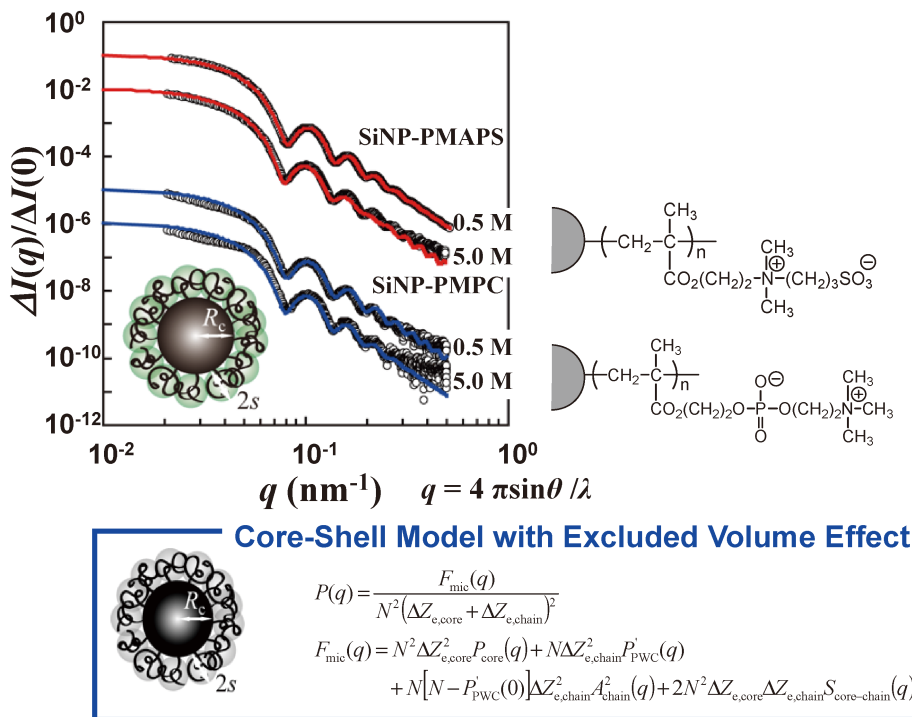


Fig. 2 (Color online) SAXS profiles of SiNP-PMAPS and SiNP-PMPC in the aqueous NaCl solutions at $C_s = 0.50$ and 5.0 M. The solid curves represent the theoretical curves calculated by the core-shell model taking into account the interacting excluded-volume chains and assuming the Schulz-distributed core. [Reproduced from Figures 6, 7 in Ref. 10.]

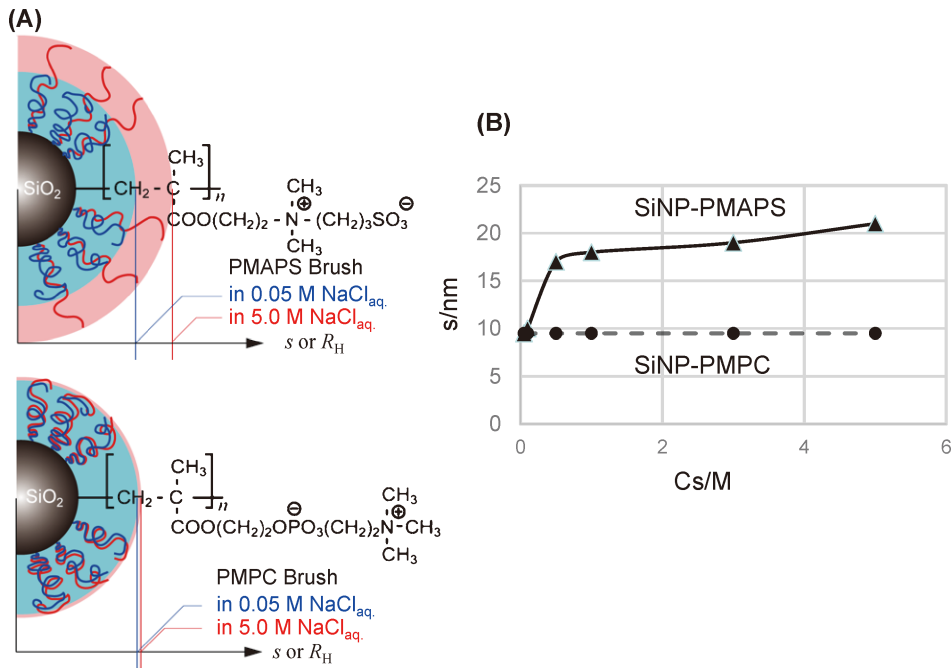


Fig. 3 (Color online) (A) Schematic cross-sectional cartoon of grafted chains of PMAPS and PMPC on SiNP and (B) the salt concentration dependence of s . [Reproduced from Figure 8 in Ref. 10.]

3. 中性子反射率測定によるポリマーブラシの溶液界面における分子鎖形態評価

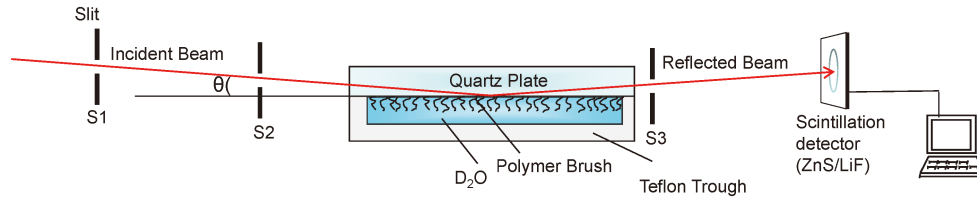
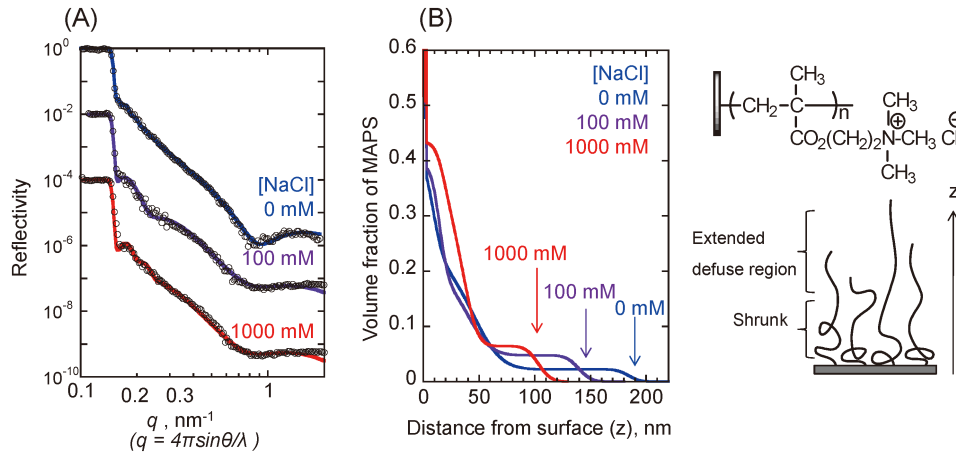
NR 測定は、薄膜における鉛直方向散乱長密度分布の非破壊計測を実現できる手法であり、散乱長密度 (SLD)、膜厚、層厚、界面粗さを定量的に明らかにするうえで、極めて有効な手法である。特に重水素ラベリングを適用することで、軽元素からなる薄膜の構造解析に威力を発揮する。本節では、NR 測定によるシリコンウエハ基板に PMAPS 鎖あるいは PMPC 鎖をグラフト化した PMAPS ブラシ、PMPC ブラシの分子鎖形態の解析、PMAPS ブラシ、PMPC ブラシの分子鎖形態に及ぼす NaCl 濃度の影響に関する研究について示す¹⁴⁻²⁰⁾。

NR 測定は、J-PARC MLF BL16 SOFIA にて行った^{21,22)}。Fig. 4 に SOFIA の測定系の模式図を示す。25 Hz 白色パルス中性子をディスクチョッパーで遮蔽することで中性子線の波長 (λ) を 0.2–0.88 nm に調整し、2 次元シンチレーションカウンター検出器により Time-of-flight 測定を行った。重水溶液中での測定は、自作液中測定セルを用いてポリマーブラシ薄膜と水溶液を接触させた状態で密閉し、シリコンウエハ基板側から中性子線を入射して反射率を測定した。得られた反射率データを解析ソフトウェア MOTOFIT でフィッティングし、SLD プロファイルを得た。散乱ベクトル q は、 $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ と定義した。ここで、 θ は反射角である。

Fig. 5 は側鎖に四級アンモニウム塩構造を含むカチオン性高分子電解質であるポリ [2-(メタクリロイルオキシ)

エチル] トリメチルアンモニウム塩化物塩 (PMTA-Cl) のポリマーブラシの重水および NaCl 重水溶液界面における NR 曲線 [Fig. 5(A)] と、フィッティングにより得られた鉛直方向の SLD プロファイル [Fig. 5(B)] である¹⁶⁾。重水中における PMTA-Cl ブラシの膨潤膜厚は 175 nm であり、NaCl 重水溶液中では膨潤膜厚は C_s とともに低下した。水溶液のイオン強度が増大することでカチオンへのイオン凝集により静電斥力が低減し、比較的伸長していた分子鎖が収縮した形態へ変化したためであると考えられる。また、重水中で膨潤状態にある PMTA-Cl ブラシの密度分布は一樣でなく、基板界面近傍に高密度層、水界面に散漫な低密度層を形成していることが明らかになった。

対イオンは高分子電解質の分子鎖の拡がりに大きな影響を及ぼす。塩化物イオン (Cl^-) を対イオンとする PMTA-Cl ブラシ、チオシアン酸イオン (SCN^-) を対イオンとする PMTA-SCN ブラシの、乾燥膜と重水浸漬膜の NR 曲線と、SLD プロファイルから算出した体積分率プロファイルを Fig. 6 に示す¹⁷⁾。乾燥膜では、PMTA-Cl ブラシ膜、PMTA-SCN ブラシ膜ともに、NR 曲線に明瞭な Kiessig フリンジが観測され、同様のプロファイルを示した [Fig. 6(A)]。乾燥状態では、高分子電解質鎖が凝集して平坦となり、対アニオンは分子鎖のアンモニウムカチオンとイオン対を形成するため、分子鎖形態に対イオン特異性が発現していない。一方、重水浸漬膜において、いずれの薄膜でも Kiessig フリンジが著しく減衰した [Fig. 6(B)]。また、PMTA-Cl ブラシではフリンジが見かけ上消失したのに対し、PMTA-SCN ブラシではフリンジがわ


Fig. 4 (Color online) Schematic representation of neutron reflectometer SOFIA.

Fig. 5 (Color online) (A) NR profiles of PMTA-Cl brush/D₂O containing 0, 100, 1000 mM NaCl, and (B) their corresponding volume fraction profiles of PMTA-Cl along with the distance from substrate surface. [Reproduced from Figure 4 in Ref. 16.]

ずかに観測された。フリンジの減衰は膜厚の不均一性に起因しており、PMTA-SCN ブラシでは PMTA-Cl ブラシよりも膜厚の不均一性が低減していることを示唆している。体積分率プロファイルより評価した膨潤膜厚は、PMTA-Cl ブラシが 38.7 nm、PMTA-SCN ブラシが 27.1 nm であり、PMTA-Cl ブラシの膨潤度が高い。すなわち、SCN⁻ アニオンは PMTA ブラシの水和膨潤の抑制と、PMTA-SCN ブラシ/重水界面厚の減少を誘導すると考えられる。さらに、基板界面層の SLD は、PMTA-Cl ブラシ膜よりも PMTA-SCN ブラシ膜の方が高い。このことは、重水界面層とは逆に、SCN⁻ アニオンが低膨潤度基板界面層の膨潤度を増大させるように作用していることを示唆している。構造破壊イオンである SCN⁻ アニオンは Cl⁻ アニオンと比較して水和水の 수소結合ネットワークが乱れており、弱く水和している²³⁾。そのため PMTA ブラシ鎖のアンモニウムカチオンと相対的に強く相互作用するため PMTA ブラシ鎖の親水性が低下し水和が抑制されていると考えられる。

一方、双性イオンポリマーブラシでは正負両電荷を持つ双性イオンの相互作用により、電解質ポリマーブラシとは異なる挙動を示す。**Fig. 7** は重水溶液中における PMAPS ブラシ膜の NR プロファイルと SLD プロファイルである¹⁶⁾。電解質を含まない重水において、PMAPS ブラシは水和膨潤するものの SLD の異なる 2 層で構成され、そ

の重水界面の界面厚は高分子電解質膜と比較して薄い。PMAPS 鎖はスルホベタインの双極子に起因する相互作用により水中において凝集するため、PMAPS ブラシはネットワーク状の膨潤膜を形成しており、カチオン性高分子電解質膜ほど散漫な界面を形成していない。さらに、膜厚方向の面内分子鎖密度に応じてスルホベタインの会合度に傾斜が生じるため、膨潤度の異なるに 2 層構造を形成したと考えられる。NaCl 重水溶液中では C_s の増大とともに NR プロファイルにおける Kiessing フリンジの減衰が観測された。SLD プロファイルにおいて、膨潤 PMAPS ブラシ層における SLD が増大し、重水界面厚が増大した。PMAPS ブラシの水和状態は共存するイオン種、スルホベタイン基の電荷間スペーサ長によっても多様に変化することが確認されている^{18,19)}。

同じ双性イオンでもリン脂質の極性基であるホスホリルコリン基を双性イオン基に有する PMPC ブラシ鎖は電解質存在下でも収縮せず、ほぼ伸びきり鎖の状態を維持していることが NR 測定から明らかとなった¹⁶⁾。PMPC は生体細胞膜表面のリン脂質極性基に着目して設計された生体適合性電解質ポリマーであり、ホスホリルコリン基間の弱い静電相互作用と特異な水和構造が塩濃度非依存性の要因と考えられている。

PMPC は水、エタノールに溶解するが、水とエタノールの混合溶媒には不溶化する共貧溶媒効果を示す。共貧溶

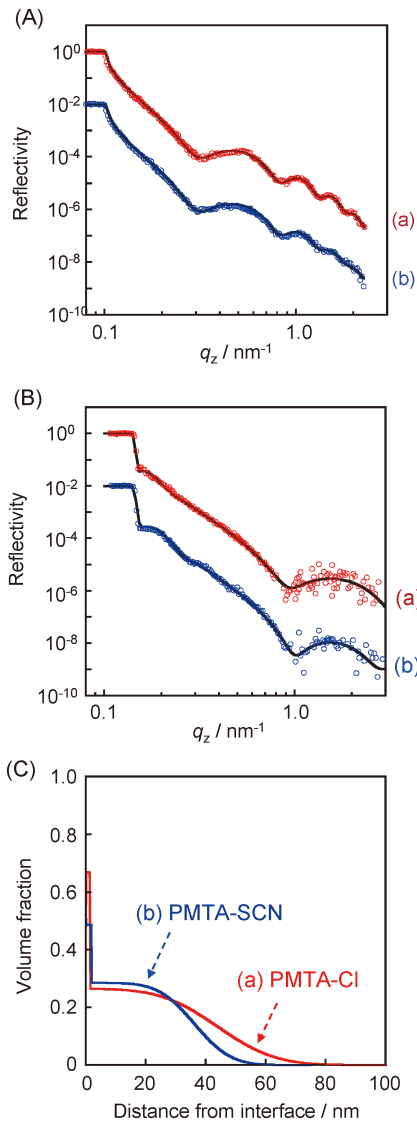


Fig. 6 (Color online) NR curves of (a) the PMTA-Cl brush and (b) the PMTA-SCN brush in (A) dry nitrogen atmosphere at 298 K and (B) salt-free D₂O at 298 K. The black solid lines are the fitting curves. NR intensities are offset by two decades for the sake of clarity. (C) Polymer volume fraction profiles for (a) the PMTA-Cl brush (red line) and (b) the PMTA-SCN brush (blue line) in salt-free D₂O. [Reproduced from Figures 5, S4 in Ref. 17.]

媒効果は、混合溶媒におけるクラスター形成や分子鎖の選択的溶媒和、水素結合の競争などが発現機構として提案されているものの、解明されていない。重水素化率の異なる混合溶媒を用いたコントラスト変調 NR 測定により、共貧溶媒効果により凝集した PMPC ブラシに含まれる混合溶媒の組成を明らかにすることで、共貧溶媒効果発現機構の解明を試みた²⁰⁾。Fig. 8 は D₂O/C₂D₅OD 混合溶媒中における PMPC ブラシの NR 曲線と SLD プロファイルである。D₂O、C₂D₅OD 中では NR 曲線に明瞭なフリンジは観測されず、PMPC ブラシは高度に膨潤した形態であった。一方、C₂D₅OD 体積分率 0.7~0.95 の D₂O/C₂D₅OD 混

合溶媒中では Kiessig フリンジが観測され、膨潤 PMPC ブラシの SLD が低下した。すなわち、PMPC ブラシは共貧溶媒効果により凝集した。H₂O/C₂D₅OH 混合溶媒中においても、PMPC ブラシは同様の共貧溶媒効果による凝集を示したが、混合溶媒の重水素化率が異なるため膨潤層の SLD は異なる。D₂O/C₂D₅OD 混合溶媒、H₂O/C₂D₅OH 混合溶媒中における PMPC ブラシ膨潤層の SLD より膨潤層に含まれる水とエタノールの組成を算出したところ、共貧溶媒効果により凝集した PMPC ブラシ層内部の溶媒組成は、媒質である混合溶媒と比較して水分率が高いことが明らかとなった。競争的水素結合と協同的溶媒和に基づく統計力学モデルシミュレーションによると、凝集した PMPC 鎖近傍では溶媒和する水とエタノールの体積が同等になる。したがって、共貧溶媒効果により凝集した PMPC ブラシ層が相対的に多くの水を含む結果より、競争的水素結合と協同的溶媒和に基づく共貧溶媒効果の分子機構の妥当性が示された。

4. 軟 X 線分光を用いた電解質ポリマーブラシに閉じ込められた水の水素結合状態の評価

SAXS 測定、NR 測定で示されたように電解質ポリマーブラシは、水中において高度に水和して膨潤する。高分子電解質鎖が基板表面に高密度に固定化された電解質ポリマーブラシでは高分子電解質が強制的に基板界面に局在化しており、その水和水は高濃度の高分子電解質に閉じ込められた状態であるため、バルク水とは異なる水素結合状態であることが推測される。膨潤した電解質ポリマーブラシに含まれる水の水素結合構造を明らかにするために、軟 X 線吸収・発光分光測定を用いてカチオン性高分子である PMTA-Cl ブラシ膜に閉じ込められた水の水素結合に関与する電子状態を測定した²⁴⁾。表面開始 ATRP により、金コートした SiC 基板にカチオン性高分子電解質である PMTA-Cl ブラシを調製した。XAS・XES 測定は、軟 X 線を大気圧下の液体試料に直接照射できる溶液フローセルを用いて、SPring-8 東京大学アウトステーションビームライン BL07LSU の超高分解能軟 X 線発光分光装置にて行った。Fig. 9 に実験系の模式図を示す。Fig. 10 は PMTA-Cl ブラシの水蒸気雰囲気での軟 X 線発光分光スペクトルである。PMTA-Cl ブラシに閉じ込められた水のスペクトルは、四面体配位した水素結合を示す 1b₁' のピークのみを有し、水が基本的にすべて水素結合でつながれていることが示唆された。また、水素結合の歪みの程度を示す 3a₁ のピークがバルク水と比較して強くなっていることから、その水素結合ネットワークがわずかに歪んでいることも示唆された。

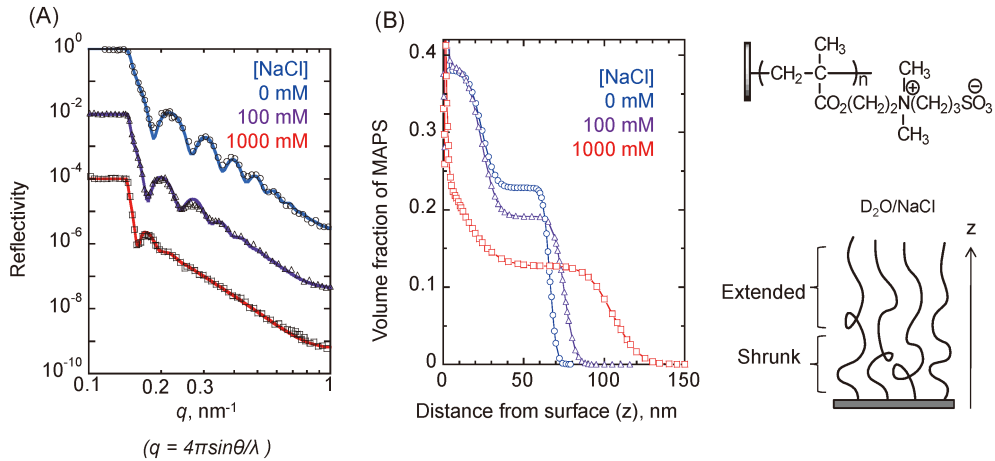


Fig. 7 (Color online) (A) NR profiles of PMAPS brush/D₂O containing 0, 100, 1000 mM NaCl, and (B) their corresponding volume fraction profiles of PMAPS along with the distance from substrate surface. [Reproduced from Figure 5 in Ref. 16.]

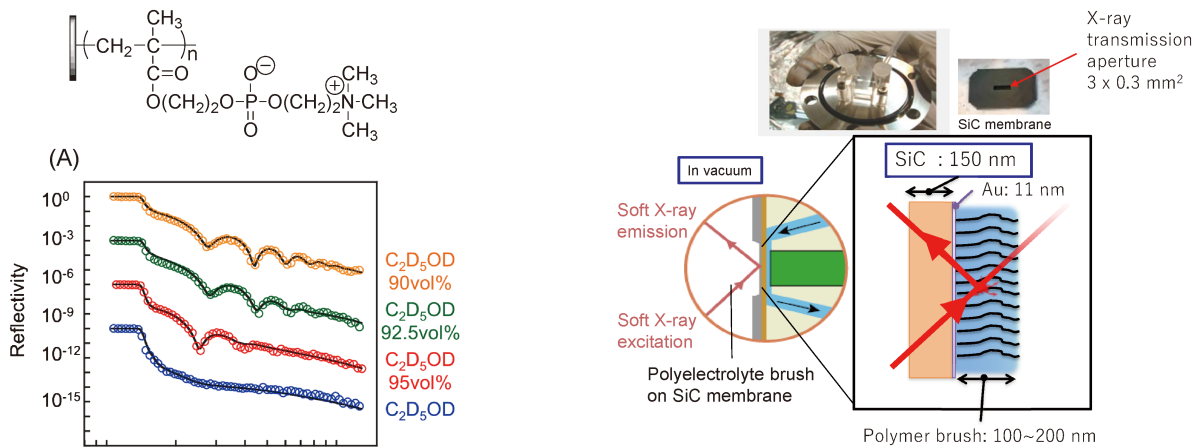


Fig. 9 (Color online) Schematic of the experimental setup for the XES of water confined in the PMTA-Cl brush. [Reproduced from Figure 3S in Ref. 24.]

Fig. 8 (Color online) (A) Neutron reflectivity of PMPC brush in D₂O/C₂D₅OD mixed solvent and (B) their corresponding neutron SLD profiles along with the distance from substrate surface. [Reproduced from Figure 2 in Ref. 20.]

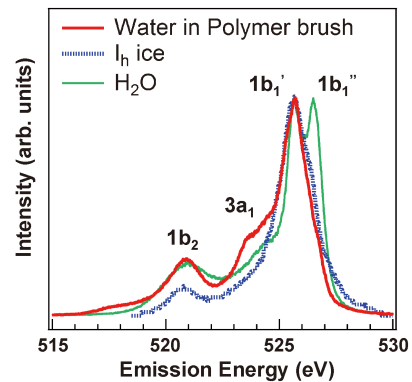


Fig. 10 (Color online) O 1s soft X-ray emission spectra of water confined in the PMTA-Cl brush, liquid H₂O, and ice I_h. The excitation energy is 550.3 eV, which is well above the ionization threshold. [Reproduced from Figure 3 in Ref. 24.]

5. ポリフルオロアクリレート (PFAC₈) ブラシの超臨界二酸化炭素中での膨潤挙動

超臨界二酸化炭素は環境に優しいグリーンな溶媒として着目されている。特にフッ素系高分子は超臨界二酸化炭素と強く相互作用することが知られている。超臨界二酸化炭素雰囲気下におけるポリフルオロオクチルエチルアクリレート (PFAC₈) の膨潤状態を解明するため、PFAC₈ ブラシの超臨界二酸化炭素雰囲気下における NR 測定を行った²⁵⁾。なおフッ素は散乱長密度が高いため重水素によるラベル化が不要である。

Fig. 11(A) に二酸化炭素雰囲気下にあるポリマーブラシの NR 測定の概略図を示す。反射率計はアメリカ NIST の NG-7 反射率計を用いた。シリコン基板側から CO₂ 雰囲気下にある PFAC₈ ブラシに中性子線を照射し、反射した中性子をシンチレーション検出器で計測した。Fig. 11(B) は種々の圧力条件における CO₂ 中の PFAC₈ ブラシの NR 曲線である。図中の実線は、Fig. 11(C) の PFAC₈ ブラシ鎖の体積分率プロファイルから計算された反射率曲線である。シリコン基板上に調製した PFAC₈ ブラシのフルオロアルキル側鎖は結晶化する²⁶⁾。超臨界二酸化炭素は PFAC₈ の溶媒として働くため圧力が高くなり超臨界状態

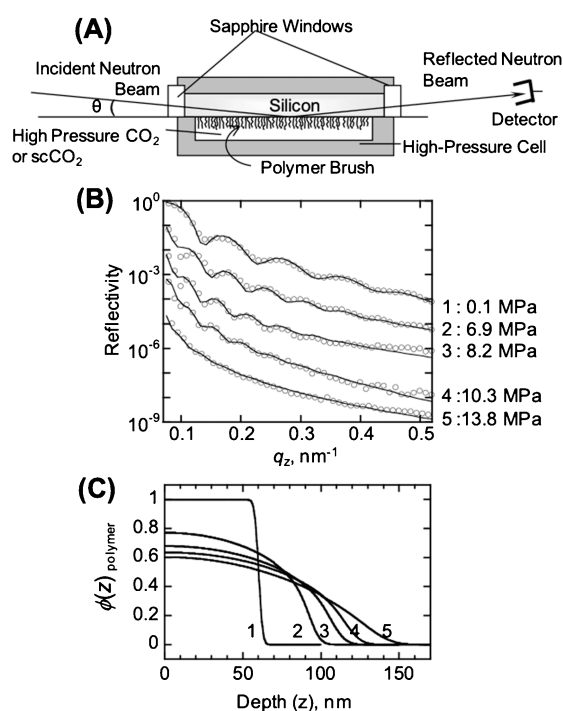


Fig. 11 (A) Schematic configuration of the high-pressure NR experiments for the PFAC₈ brush films. (B) NR profiles (circles) for the PFAC₈ brush thin film at different CO₂ pressures. Consecutive reflectivity curves have been offset from each other for clarity. The solid lines correspond to the calculated reflectivity curves based on the volume fraction profiles of the PFAC₈ brush thin film shown in (C). [Reproduced from Figure 1 in Ref. 25.]

となると、実験結果よりフリンジの間隔が狭くなり、PFAC₈ ブラシが膨潤する。PFAC₈ ブラシの膜厚は、乾燥状態の 60 nm から $P=8.2$ MPa で 120 nm に増加し、さらに $P=13.8$ MPa で 150 nm に達することが明らかになった。圧力を 13.8 MPa に上げると、膨潤した PFAC₈ ブラシの放物線状の界面構造のためにフリンジが消失しており、 $P=13.8$ MPa では CO₂ が PFAC₈ の良溶媒となっていることを示している。このように NR 測定により超臨界流体中での高分子鎖の膨潤状態が明らかとなった。

6. おわりに

放射光 X 線を利用した SAXS 測定、XES 測定と、中性子線を利用した NR 測定の相補利用により、液体界面におけるポリマーブラシ膜の膨潤状態、密度分布、界面厚、膨潤溶媒組成や水の水素結合状態を総合的に評価することが可能となり、それらの結果に基づき液体に埋もれたポリマーブラシの描像を明らかにした。親水性ポリマーブラシの生体適合性、防汚性や潤滑性の分子論的発現機構を理解する上で、湿潤環境下における分子鎖の実態は重要な情報となる。硬 X 線、軟 X 線、中性子線などの量子ビームの相補利用によるポリマーブラシの構造、構成する物質の電子状態やダイナミクス、それらの経時変化など、詳細な実態の解明により高度なソフト界面設計が可能となると期待される。

謝辞

本研究の一部は JST/ERATO 高原ソフト界面プロジェクト、文部科学省光・量子融合連携研究開発プログラムによる援助を受けたものである。中性子反射率測定を実施するにあたり KEK の山田悟史准教授、XES 測定を実施するにあたり原田慈久教授 (東大物性研) にご支援いただきました。また共同研究者である鳥飼直也教授 (現三重大)、瀬戸秀紀教授 (KEK)、小林元康教授 (現工学院大)、古賀忠典教授 (Stony Brook 大)、菊地守也博士 (現山形大) に深く感謝します。

参考文献

- 1) 辻井敬亘, 大野工司, 榎原圭太: ポリマーブラシ (共立出版, 2017).
- 2) W. H. de Jeu: Basic X-Ray Scattering for Soft Matter (Oxford, 2016).
- 3) J. Als-Nielsen: Elements of Modern X-ray Physics (Wiley, 2011).
- 4) R.-J. Roe: Methods of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science (Oxford, 2000).
- 5) T. P. Russell: Mater. Sci. Rep. **5**, 171 (1990).
- 6) 入門講座「中性子反射率測定」: 波紋 **18-20** (2008-2010).
- 7) A. Takahara and Y. Higaki: Molecular Soft-Interface Science (Springer, 2019) 129.
- 8) 徳島高, 堀川裕加: 分析化学 **64**, 237 (2015).

- 9) Y. Harada, J. Miyawaki, H. Niwa, K. Yamazoe, L. G. M. Pettersson and A. Nilsson: *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 5487 (2017).
- 10) M. Kikuchi, Y. Terayama, T. Ishikawa, T. Hoshino, M. Kobayashi, H. Ogawa, H. Masunaga, J. Koike, M. Horigome, K. Ishihara and A. Takahara: *Polym. J.* **44**, 121 (2012).
- 11) 菊地守也, 川口正剛, 高原淳: *色材協会誌* **88**, 341 (2015).
- 12) J. S. Pedersen, C. Svaneborg, K. Almdal, I. W. Hamley and R. N. Young: *Macromolecules* **36**, 416 (2003).
- 13) Y. Matsuda, M. Kobayashi, M. Annaka, K. Ishihara and A. Takahara: *Langmuir* **24**, 8772 (2008).
- 14) M. Kobayashi, Y. Terayama, M. Kikuchi and A. Takahara: *Soft Matter* **9**, 5138 (2013).
- 15) Y. Higaki, M. Kobayashi and A. Takahara: *Langmuir* **36**, 9015 (2020).
- 16) M. Kobayashi, K. Ishihara and A. Takahara: *J. Biomater. Sci.: Polym. Ed.* **25**, 1673 (2014).
- 17) Y. Higaki, Y. Inutsuka, H. Ono, N.L. Yamada, Y. Ikemoto and A. Takahara: *Ind. Eng. Chem. Res.* **57**, 5268 (2018).
- 18) Y. Higaki, Y. Inutsuka, T. Sakamaki, Y. Terayama, A. Takenaka, K. Higaki, N. L. Yamada, T. Moriwaki, Y. Ikemoto and A. Takahara: *Langmuir* **33**, 8404 (2017).
- 19) T. Sakamaki, Y. Inutsuka, K. Igata, K. Higaki, N. L. Yamada, Y. Higaki and A. Takahara: *Langmuir* **35**, 1583 (2019).
- 20) D. Ihara, Y. Higaki, N. L. Yamada, F. Nemoto, Y. Matsuda, K. Kojo and A. Takahara: *Langmuir*, in press (DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c01762).
- 21) N. L. Yamada, N. Torikai, K. Mitamura, H. Sagehashi, S. Sato, H. Seto, T. Sugita, S. Goko, M. Furusaka, T. Oda, M. Hino, T. Fujiwara, H. Takahashi and A. Takahara: *Euro. Phys. J. Plus.* **126**, 108 (2011).
- 22) K. Mitamura, N. L. Yamada, H. Sagehashi, N. Torikai, H. Arita, M. Terada, M. Kobayashi, S. Sato, H. Seto, S. Goko, M. Furusaka, T. Oda, M. Hino, H. Jinnai and A. Takahara: *Polym. J.* **45**, 100 (2013).
- 23) T. T. Duignan, D. F. Parsons and B. W. Ninham: *Chem. Phys. Lett.* **608**, 55 (2014).
- 24) K. Yamazoe, Y. Higaki, Y. Inutsuka, J. Miyawaki, Y.-T. Cui, A. Takahara and Y. Harada: *Langmuir* **33**, 3954 (2017).
- 25) H. Yamaguchi, P. Gin, H. Arita, M. Kobayashi, S. Bennett, S. K. Satija, M. Asada, T. Koga and A. Takahara: *RSC Adv.* **3**, 4778 (2013).
- 26) H. Yamaguchi, M. Kikuchi, M. Kobayashi, H. Ogawa, H. Masunaga, O. Sakata and A. Takahara: *Macromolecules* **45**, 1509 (2012).

著者紹介


高原 淳

九州大学ネガティブエミッションテクノロジー研究センター 特任教授

E-mail: takahara.atsushi.150@m.kyushu-u.ac.jp

専門: 高分子科学, 高分子表面科学, 高分子の崩壊と安定化

【略歴】

1983年九州大学大学院工学研究科博士課程修了。1983年九州大学工学部・助手。1985年九州大学工学部・助教授。1999年九州大学有機化学基礎研究センター・教授。2003年九州大学先端物質化学研究所・教授。2021年より現職。


檜垣勇次

大分大学理工学部共創理工学科 准教授

E-mail: y-higaki@oita-u.ac.jp

専門: 高分子構造, 高分子表面・界面

【略歴】

2006年九州大学大学院工学府博士課程修了。2006年帝人株式会社。2011年九州大学先端物質化学研究所・助教。2018年より現職。

Characterization of buried interface of polymer brushes by complementary use of neutron and synchrotron radiation X-ray beams

Atsushi TAKAHARA Research Center for Negative Emission Technology, Kyushu University, 744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, JAPAN

Yuji HIGAKI Faculty of Science and Technology, Oita University, 700 Dannoharu, Oita 870-1192, JAPAN

Abstract Buried interfacial structures of hydrophilic cationic (PMTAC), zwitterionic (PMAPS, PMPC), and hydrophobic fluoroalkyl (PFAC8) polymer brushes immobilized on the substrate were revealed by neutron reflectivity, synchrotron radiation soft X-ray absorption and emission spectroscopy, and X-ray scattering.