

水晶振動子を用いた高分子薄膜の分子量測定

Molecular weight determination of polymeric thin films

by using quartz crystal microbalance

静大工, °西脇 優将, 日比野 拓矢, 前川 翔一, 久保野 敦史

Shizuoka Univ., °Yusuke Nishiwaki, Takuya Hibino, Shoichi Maekawa and Atsushi Kubono

E-mail: takubon@ipc.shizuoka.ac.jp

【緒言】 高分子試料の分子量測定には一般的にゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)やウベローデ粘度計を用いた粘度法などが利用されている。しかし、高分子薄膜などのように試料が極めて微量である場合には、上記手法で用いられる溶媒量では測定に必要な濃度の溶液を調製することが困難であるため、微量な溶液でも測定可能な手法の確立が求められている。そこで本研究では、従来の手法と比較して少ない溶液の量でも粘度を測定可能であると考えられる水晶振動子マイクロバランス(QCM)法に着目し、微量な試料の分子量測定について検討を行った。

【実験】 分子量の異なる 6 種類の単分散ポリスチレン(PS; SIGMA-ALDRICH, $M_w = 2460, 13000, 18100, 9.0 \times 10^4, 2.1 \times 10^5, 9.0 \times 10^5$)をトルエン(Wako)に溶解させ、それぞれの分子量について $0.01 - 0.05 \text{ g/cm}^3$ の溶液を調製した。恒温槽内でおおよそ 0.01 ml の試料溶液を QCM 基板(Au 電極, 9 MHz , $\phi 5 \text{ mm}$)に滴下し、共振抵抗変化 ΔR をクォーツクリスタルアナライザ(QCA922, Seiko EG & G)により測定した。測定中、恒温槽と試料溶液を 30°C で一定に保った。 ΔR は粘度の平方根に比例する^[1]ため、QCM で測定したトルエンの共振抵抗変化 ΔR_0 と試料溶液の共振抵抗変化 ΔR を用いて式(1)から相対粘度 η_r を求めた。

$$\eta_r = \frac{\Delta R^2}{\Delta R_0^2} \quad \cdots(1)$$

【結果・考察】 Figure 1 に様々な分子量をもつ PS の溶液濃度と η_r の関係を示す。PS 溶液の濃度と η_r には直線関係が得られ、近似直線の傾きは各試料で異なる値を示した。Huggins の粘度式により、この直線の傾き $d\eta_r/dc$ は高分子の固有粘度に相当すると考えられるため、傾き $d\eta_r/dc$ から分子量を見積もることが可能であると考えられる。

Figure 2 に示すように、明確な $d\eta_r/dc$ の分子量依存性が得られたことより、水晶振動子による測定結果から分子量を求めることが可能であると考えられる。水晶振動子は GPC と比較しておおよそ数十分の一、ウベローデ粘度計と比較しておおよそ数百分の一の体積の溶液試料で分子量を測定することが可能であり、これまで測定が困難であった微量な試料に対して、水晶振動子を用いることで分子量の測定が可能であることが示唆された。また、試料の分子量によって測定の精度が異なり、分子量がより小さい場合に精度が高い測定法であると考えられる。本手法を薄膜試料に適用した結果については当日報告する。

Ref. [1] H. Muramatsu, E. Tamiya and I. karube, *Anal. Chem.*, 60, 2142 (1988)

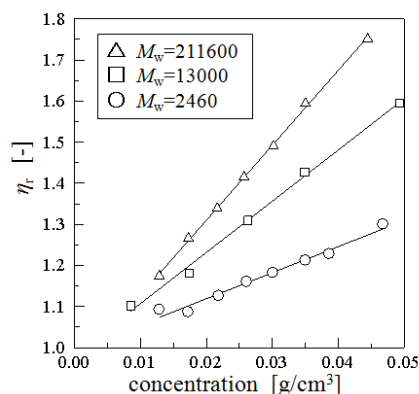


Fig. 1 溶液濃度と η_r の関係

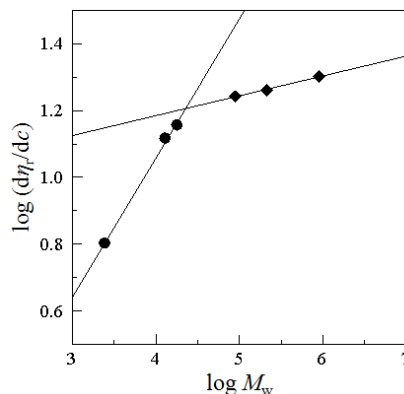


Fig. 2 傾き $d\eta_r/dc$ の分子量依存性