

異なる溶媒により空気—水界面に展開された両
親媒性ブロック共重合体の
界面特性

平成 28 年度修士論文

三重大学大学院

工学研究科 分子素材工学専攻

有機素材化学研究室

塩見 直人

目次

第1章 緒言	1
第2章 実験	3
2-1 試料および試薬	
2-2 溶液調製	
2-3 表面圧測定	
2-3-1 測定原理	
2-3-2 測定装置	
2-3-3 測定方法	
2-4 緩和測定	
2-5 TEM 観察	
2-6 LB 膜	
2-6-1 調製方法	
2-6-2 観察方法	
第3章 結果	11
3-1 表面圧-面積等温曲線	
3-1-1 PEO ホモポリマー	
3-1-2 PS ホモポリマー	
3-1-2 PS-PEO ブロックコポリマー	
3-2 測定前静置後の界面挙動観察	
3-3 表面圧緩和	
3-4 TEM 観察	
3-5 LB 膜評価	
3-5-1 XRR 評価	
3-5-2 AFM 観察	
第4章 考察	27

- 4-1 表面圧-面積等温曲線
- 4-2 圧縮前の静置による界面挙動変化の確認
- 4-3 表面圧緩和
- 4-4 TEM 観察
- 4-5 LB 膜

第 5 章 総括	31
参考文献	32
謝辞	33

第1章 緒言

ナノサイエンスの目的は、5～200 (nm)サイズの形、量、機能を制御した構造を作り出すことである。その一般的な方法として挙げられるのは、秩序的かつ自発的に分子を組織化させる自己凝集である。自己凝集する化合物として期待されるものとして、互いに非相溶の成分からなるブロック共重合体が挙げられる。両親媒性ブロック共重合体のような表面活性を持つ高分子溶液を揮発性や水溶性の高い溶媒に溶解させた溶液をシリンジで空気－水界面に展開し、その後溶媒が揮発または水に溶解すると水面に一分子の膜厚の膜が形成する。この水面に形成した膜は Langmuir 膜(L 膜)と呼ばれる。この L 膜は 1 分子の厚さで形成する。L 膜が存在する空気－水界面に固体基板を通過させると、基板表面上の固体－空気界面に L 膜を転写・累積させることができる。水にあらかじめ浸けておいた基板を取り出せば 1 層の L 膜を累積でき、さらに出し入れをすれば差し込むときと引き出すときで計 3 層の L 膜を基板に累積できる。このように出し入れする回数分だけ基板に膜を累積できることから、膜厚を分子オーダーでコントロールでき、精密電子部品などへの応用が期待されている。この薄膜を制御する上で、L 膜の界面挙動を調べることは大きな意義がある。界面挙動を調べる方法として、空気－水界面に展開した単分子膜の表面圧-面積等温曲線(π -A 等温曲線)が一般的に研究されている。

数多くの高分子単分子膜についての π -A 等温曲線または累積させた LB 膜の研究がされており、特に疎水性 polystyrene(PS)と親水性 polyethylene oxide(PEO)の非相溶な 2 成分からなる PS-PEO ブロック共重合体について数多くの研究がなされている。Cheyne^{(1),(2)}らは空気－水界面において PS-PEO ブロック共重合体が形成する形態を観察し、展開溶液が高濃度から低濃度になるにつれて大陸状、スパゲティ状、ドット状と変化する濃度依存性を示した。Glagola ら⁽³⁾は PS-PEO ブロック共重合体の PS ブロック鎖の分子量を変化させ、その界面挙動と凝集形態を観察し、凝集形態の PEO%の依存性を示した。当研究室⁽⁴⁾でも PS-PEO ブロック共重合体にホモポリマーを添加した混合系についての研究を行ってきた。しかしながら単分子膜を展開する展開溶媒には一般的に揮発性や水溶性の高い良溶媒を用いるのが一般的であり、展開溶媒に焦点を当てた研究は少ない。ブロック共重合体は良溶媒中では膨潤した形態を形成するが、一方のブロック鎖に対して良溶媒で他方のブロック鎖に対して貧溶媒である選択溶媒中ではミセルを形成することが知られている。

そこで本研究は、PS-PEO ブロック共重合体を試料として、展開溶媒に PS と PEO に対して共通良溶媒であるクロロホルムと、PS には貧溶媒で PEO には良溶媒である選択溶媒メタ

ノールを異なる比率で混合した溶媒を用いて空気－水界面に展開し、その界面特性の様子を観察した。

第2章 実験

2-1 試料及び試薬

本研究では、高分子試料として PS ホモポリマーを Polymer Source から、PEO ホモポリマーを東ソーから、PS-PEO ブロック共重合体を Polymer Source から購入した3種類を用いた。それぞれの高分子試料の数平均分子量、繰返し単位数、多分散度を Table 1 に、構造式を Figure 1 にまとめた。

溶媒には、PS と PEO に対して共通良溶媒であるクロロホルム(ナカライテスク、スペクトル用特級)と、PEO に対しては良溶媒であり、PS には貧溶媒であるメタノール(ナカライテスク、試薬特級)を用いた。また溶解度パラメーターの値を Table 2 にまとめた。

Table 1 高分子試料の分子特性

	$M_n \times 10^3$	繰り返し単位数	M_w/M_n
PSホモポリマー (PS)	60	770	1.03
PEOホモポリマー (PEO)	107	2479	1.05
Polystyrene-poly(ethylene oxide) (PS-PEO)	40-53	385-1205	1.08

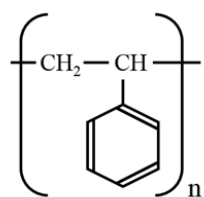
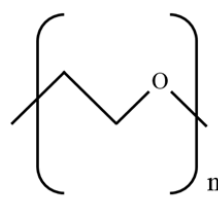
Polystyrene
(PS)Poly(ethylene oxide)
(PEO)

Figure 1 PS と PEO の構造式

Table 2 溶解度パラメーター値

Polymer or Solvent	δ (MPa ^{1/2})
PEO	20.2
PS	17.5-21.1
MeOH	29.7
CHCl ₃	19.0

2-2 溶液調製

高分子試料 PS と PEO、PS-PEO を、溶媒としてクロロホルムとメタノールの異なる比率で溶解させた 3 種類の溶液を調製した。3 種類の溶液は以下の調製方法で作成した。PS はクロロホルム溶液のみを調製した。

クロロホルムとメタノールは揮発性が高く、また溶液中で PEO は酸化による変化を避けるため、全ての溶液は調製後 1 週間以内に使用して測定を行った。調製した溶液の濃度は全て 0.5(mg/mL)に統一した。

・溶媒(CHCl_3 :MeOH=1:0)

高分子試料は、試料の重さが変化しなくなるまで真空ポンプを用いて乾燥させた後 50 (mg)量り取り 10 (mL)メスフラスコに入れクロロホルムを加えた。このとき、クロロホルムは標線まで加えず、24 時間静置することで高分子試料を完全に溶解させ、クロロホルムを標線まで加えることで、濃度 5 (mg/mL)のクロロホルム溶液を調製した。

この溶液をクロロホルムで 10 倍希釈することで溶媒(CHCl_3 :MeOH=1:0)の溶液の完成とした。

・溶媒(CHCl_3 :MeOH=1:9)

上記の溶媒(CHCl_3 :MeOH=1:0)の項で調製した濃度 5 (mg/mL)のクロロホルム溶液をメタノールで 10 倍希釈することで溶媒(CHCl_3 :MeOH=1:9)の溶液を調製した。

・溶媒(CHCl_3 :MeOH=1:19)

真空乾燥させた高分子試料を 10 (mL)メスフラスコに移し、クロロホルムとメタノールを 5 (mL)ずつ加えた。その後、24 時間静置させた後 1 (ml)量り取り、メタノールで 10 倍希釈することで溶媒(CHCl_3 :MeOH=1:19)の溶液を調製した。

2-3 表面圧測定

2-3-1 原理⁽⁵⁾

両親媒性分子は展開溶媒で調製した溶液をシリンジで水面に滴下することで素早く広がる。展開溶媒は揮発し、単分子膜が形成される。単分子膜が広がる範囲が大きい時は隣接する分子間の距離も大きくなるため相互作用が弱く、二次元のガスとみなす事もできる。このような条件下では単分子膜は水の表面張力に対し少ない作用しか持たない。バリアによって単分子膜が圧縮されると分子間相互作用が強まる。この二次元の圧力は表面圧 π と呼ばれ、次の関係が成り立つ。

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (1)$$

ここで、 γ_0 は純水の表面張力、 γ は単分子膜が存在する水の表面張力である。

本研究は、吊り板法で測定を行った。吊り板法は、Figure 2 に示した Wilhelmy プレートに加わる力の変化を測定することによって、次式より表面張力が得られる。

$$M_g - l' d' \omega' \rho = 2(l' + d') \gamma \cos \theta \quad (2)$$

ここで、 M_g は Wilhelmy プレートの重量、左辺の第二項は密度 ρ の液中に ω' の深さに沈んだ Wilhelmy プレートの浮力、 l' と d' はそれぞれ Wilhelmy プレートの幅及び厚さである。接触角 θ を 0 に保ち、浮力を無視すれば、表面張力は次式から算出することが出来る。

$$\gamma = \frac{M_g}{2(l' + d')} \quad (3)$$

また高分子膜を形成するためには 2 つの条件が必要となる。まず、高分子の拡張係数 S が正でなければならない。

$$S = \gamma_{v\omega} \cos \theta_{v\omega} - \gamma_{v0} \cos \theta_{v0} - \gamma_{\omega0} \cos \theta_{\omega0} \quad (4)$$

Figure 3 に示したように、 $\gamma_{v\omega}$ は水の表面張力、 γ_{v0} は高分子溶液の表面張力、 $\gamma_{\omega0}$ は水と高分子溶液の界面張力、 $\theta_{v\omega}$ は空気-水界面の接触角、 θ_{v0} は空気-高分子溶液の接触角、 $\theta_{\omega0}$ は水-高分子溶液界面の接触角である。また、展開溶媒は揮発性が高いか、下相に容易に溶解する溶媒が用いられる。

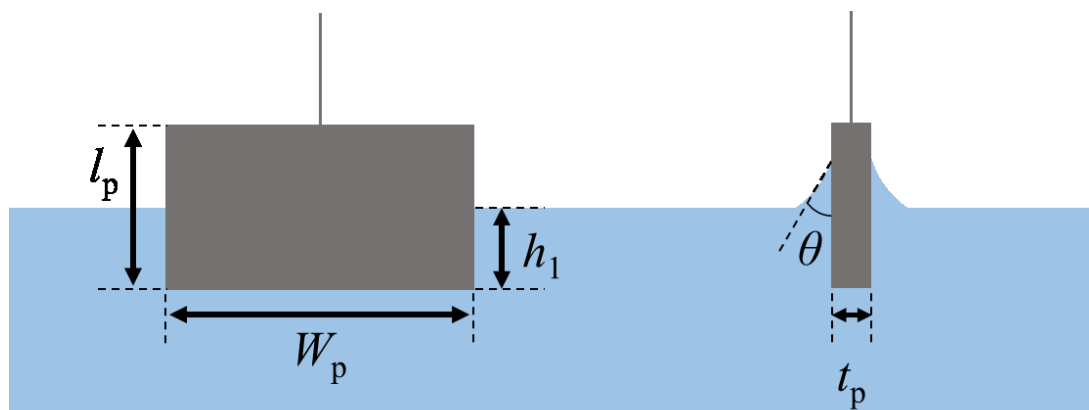


Figure 2 部分的に浸漬された Wilhelmy プレート

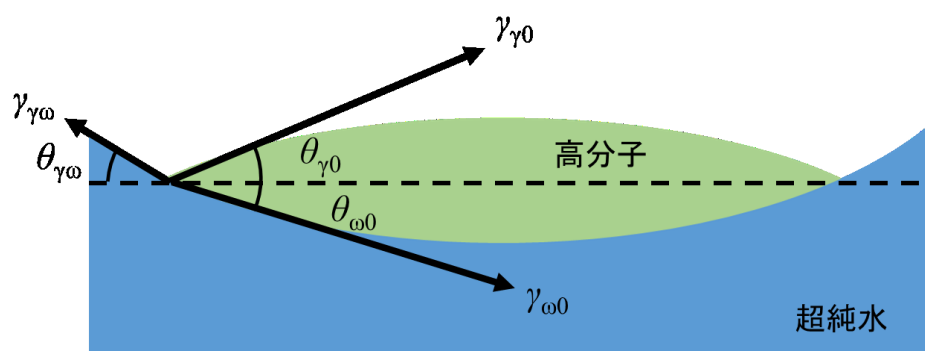


Figure 3 水面への高分子溶液の展開

2-3-2 測定装置

水面に調製した高分子単分子膜の表面圧測定と緩和測定は KSV 2000(アルテックアルト)、Wilhelmy プレートに白金プレートを用いて釣り板法により測定を行なった。装置の模式図を Figure 4 に示した。テフロン製のトラフ(650×150×5 (mm))に下相として、超純水(MILLOPORE、Erix 5、Milli-Q Academic-A10)を注ぎ入れ、同じくテフロン製の2つバリアを用いて表面積を変化させることで、面積あたり表面圧を連続的に測定できる。またトラフの下には水相と繋がっていない管があり、その管と恒温循環水槽とつなぐことでトラフ上の水相の温度を制御することができる。

測定装置は外部の気流や埃の混入を避けるためアクリルボックスとビニールシートで作成されたボックスで覆われている。

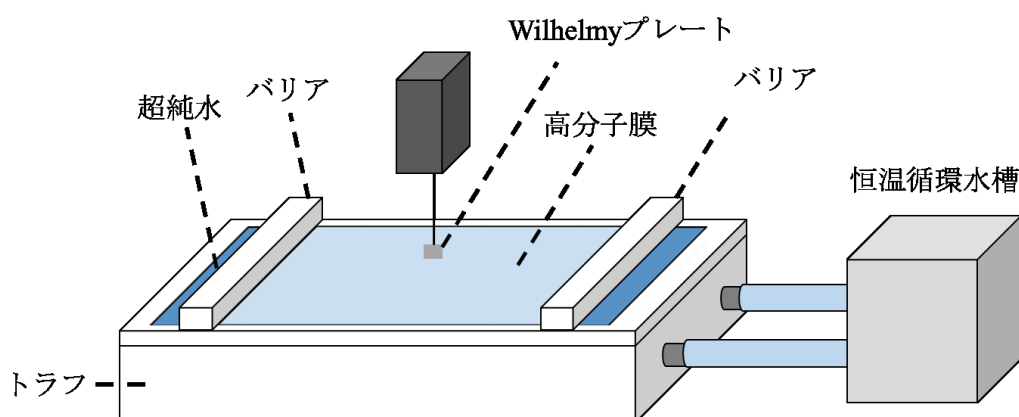


Figure 4 KSV-2000 表面圧測定装置の模式図

2-3-3 測定方法

エアコンで室温を 25 (°C)に設定し、トラフを超純水で満たしてから、恒温循環水槽を用いて水相の水温を 25.0 ± 0.1 (°C)に保った。Wilhelmy プレートをアルコールランプでフレーミング洗浄し、装置に設置し、下相である超純水に半分浸かるように吊るした。その後、面積 700 (cm²)から 65 (cm²)までバリア速度 100 (mm/min)で圧縮し、その表面圧の差が 0.1 (mN/m)以内になるように、水面の不純物をアスピレーターで取り除いた。

十分に水面の不純物を取り除けたことを確認した後、バリアを表面積 700 (cm²)の位置に置き、調製した高分子溶液 20–800 (μL)を水面に滴下した。滴下量を変化させることで、より広い高分子あたりの面積の表面圧を測定できる。溶液を滴下した後、静置させることで溶液中の溶媒を揮発または水相に溶解させて取り除き、表面積 65 (cm²)までバリアで連続的に圧縮することで表面濃度を増加させ、1 分子あたりの面積における表面圧を測定した。滴下後静置する時間は、特に表記しない限り 30 (min)とする。PEO ホモポリマーに対してはバリア速度 5 (mm/min)、PS-PEO ブロック共重合体に対してはバリア速度 1 (mm/min)で圧縮を行なった。PS-PEO ブロック共重合体に対してバリア速度を遅くしたのは、過去の研究で、圧縮速度が早くなると圧縮完了後に表面圧の急激な減少が観察され、バリアの圧縮により高分子試料がより非平行な状態で圧縮されている結果を報告しているため、できるだけ影響の少ない遅い速度で圧縮を行なった。

それぞれの測定条件で 3 回の再現性を確認した。

2-4 緩和測定

緩和測定は、目的の表面圧までバリア圧縮してから 100 秒間静置し、バリア速度 400 (mm/min)で、そのときの表面積に対して 10%圧縮した。その後、バリア位置は固定して表面圧の緩和挙動を観察した。測定方法は PVAc を用いた研究^{(6),(7),(8)}を参考にした。

2-5 TEM 観察

混合溶媒で調製した PS-PEO ブロック共重合体の溶液の凝集ミセルを観察するため、溶液をコロジオン膜に滴下し、乾燥させたから TEM を用いて観察した。TEM は、三重大学電子顕微鏡センターの JEOL1011(日本電子)を使用した。測定における加速電圧は、80 (eV)で行なった。

2-6 Langmuir-Brodgett(LB)膜

展開した高分子 L 膜の凝集形態を観察するため、L 膜を Si 基板上に LB 膜として転写させた。

2-6-1 調製方法

3×3 (cm²)に切り出した Si 基板をエタノール中で超音波洗浄を 30 (min)行い、切り出したときの切子などの不純物を取り除いた後、さらに硫酸(ナカライテスク、純度 97%、密度 1.84 (g/mL))と過酸化水素水(和光純薬工業、濃度 30%)を 3 : 1 で混合したピラニア酸で 90 (min) 酸処理を 1 時間行うことで、不純物を取り除き Si 基板の表面を親水性とした。その後、よく水ですすぎ、N₂ブローで水分を飛ばし乾燥させた。

LB 累積は、あらかじめ水相中に酸処理した Si 基板を垂直に浸して置き、その後空気-水界面に高分子溶液を滴下して 30 分静置後、目的の表面圧まで圧縮し膜を安定させるためさらに 30 分静置してから、浸しておいた Si 基板を速度 1 (mm/min)で垂直に引き上げることで、1 層の単分子膜を Si 基板上に転写した。

2-6-2 観察方法

得られた LB 膜は乾燥させた後、X 線反射率計(XRR)(RIGAKU SmartLab、波長: 1.54Å)と原子間力顕微鏡(AFM)(E-sweep, SII NanoTechnology Inc.)と SPI3800 controller を用いて、観察を行なった。

XRR は、X 線ビームを試料表面に対して非常に浅い角度で入射させ、その角度を変化させることで得られる膜の内部の反射、屈折、干渉パターンから、薄膜の深さ方向の内部構造や膜厚、密度、界面ラフネスを求めることができる。本研究では膜の累積を確認した。

AFM 観察はカンチレバー：SI-DF-3(材質：シリコン、背面コート：アルミ、ばね定数：1.6 (N/m)、共振周波数=27.534 (kHz)、振幅減衰率=-0.3、大気中で行なった。

第3章 結果

3-1 表面圧-面積等温曲線

3-1-1 PEO ホモポリマー

Figure 5 に異なる混合比率の展開溶媒で展開した PEO ホモポリマーの π - A 等温曲線を示した。縦軸は表面圧 π (mN/m)、横軸は滴下量と表面積から算出した高分子 1 分子あたりの面積 A ($\text{\AA}^2/\text{molecule}$) で示している。異なる混合比率で展開されたそれぞれの膜は、どれもよく一致した挙動を示し、広い面積から π が上昇し、これから得られる極限面積は 3 つともよく一致する結果となった。 $A \div 3 \times 10^4$ ($\text{\AA}^2/\text{molecule}$) でプラトー領域が得られているが、プラトーが起こる面積もよく一致している。プラトーは約 10 (mN/m) で観察され、Kawaguchi⁽⁹⁾ らの PEO ホモポリマーで測定した $\pi=10.2$ (mN/m) でプラトーと類似した結果となった。

3-1-2 PS ホモポリマー

Figure 6 には PS ホモポリマーを $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}=1:0$ の展開溶媒で展開した π - A 等温曲線である。縦軸は表面圧、横軸は一分子あたりの面積を示している。圧縮直後では表面圧は上昇しなかったが、圧縮が進み面積が小さくなると $A=1000$ ($\text{\AA}^2/\text{molecule}$) あたりで急激な上昇が観察された。

3-1-3 PS-PEO ブロック共重合体

Figure 7(a) は、高分子溶液の滴下量を少量にすることでモノマーが占める面積が比較的広い領域について測定をした π - A 等温曲線結果で、Figure 7(b) には、展開量を増やすことでモノマーが占める面積がより狭い領域についての π - A 等温曲線を示した。縦軸は表面圧、横軸は一分子あたりの面積を示している。

まず Figure 7(a) について、3 つの曲線は圧縮開始とともに表面圧が上昇するが、 $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}=1:19$ の曲線だけ大きく小さい面積側へシフトした。この曲線から得られる極限面積 $A_{0,\text{PEO}}$ はメタノールの混合比率によって変化した。

次に Figure 7(b) について、圧縮開始からプラトーを示した後急激な表面圧の上昇が観察された。この急激な上昇はメタノールの混合比率が増えるほど小さい面積側へシフトしていくことが観察された。

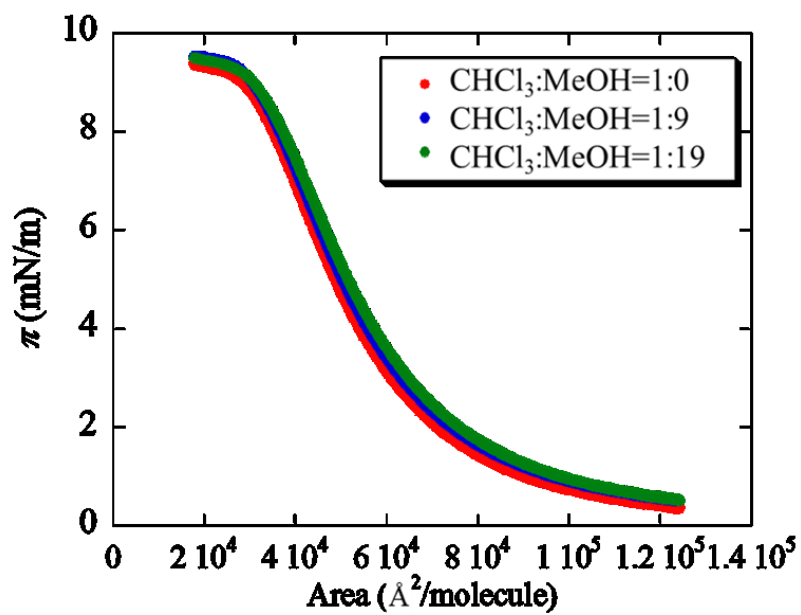


Figure 5 異なるメタノール混合比率の展開溶媒で展開した PEO ホモポリマーの π - A 等温曲線

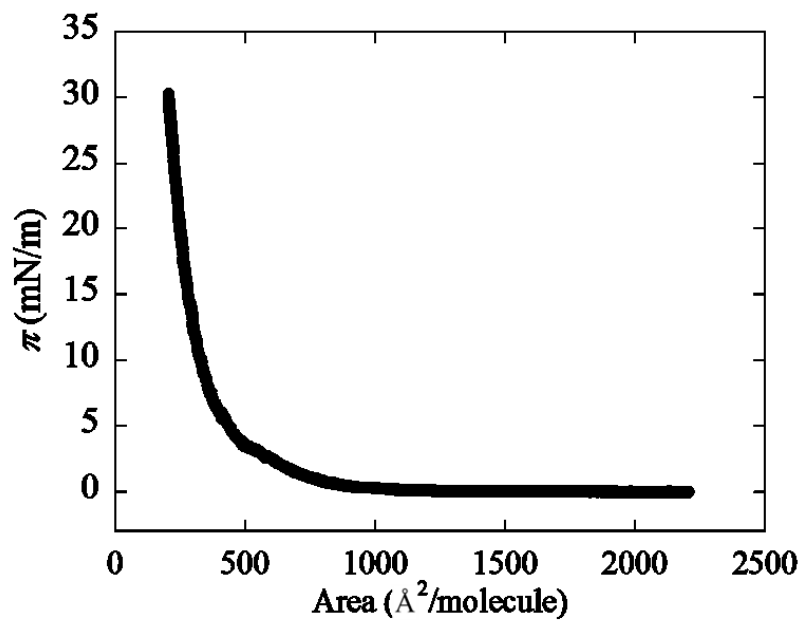


Figure 6 展開溶媒(CHCl₃:MeOH=1:0)で展開した PS ホモポリマーの π - A 等温曲線

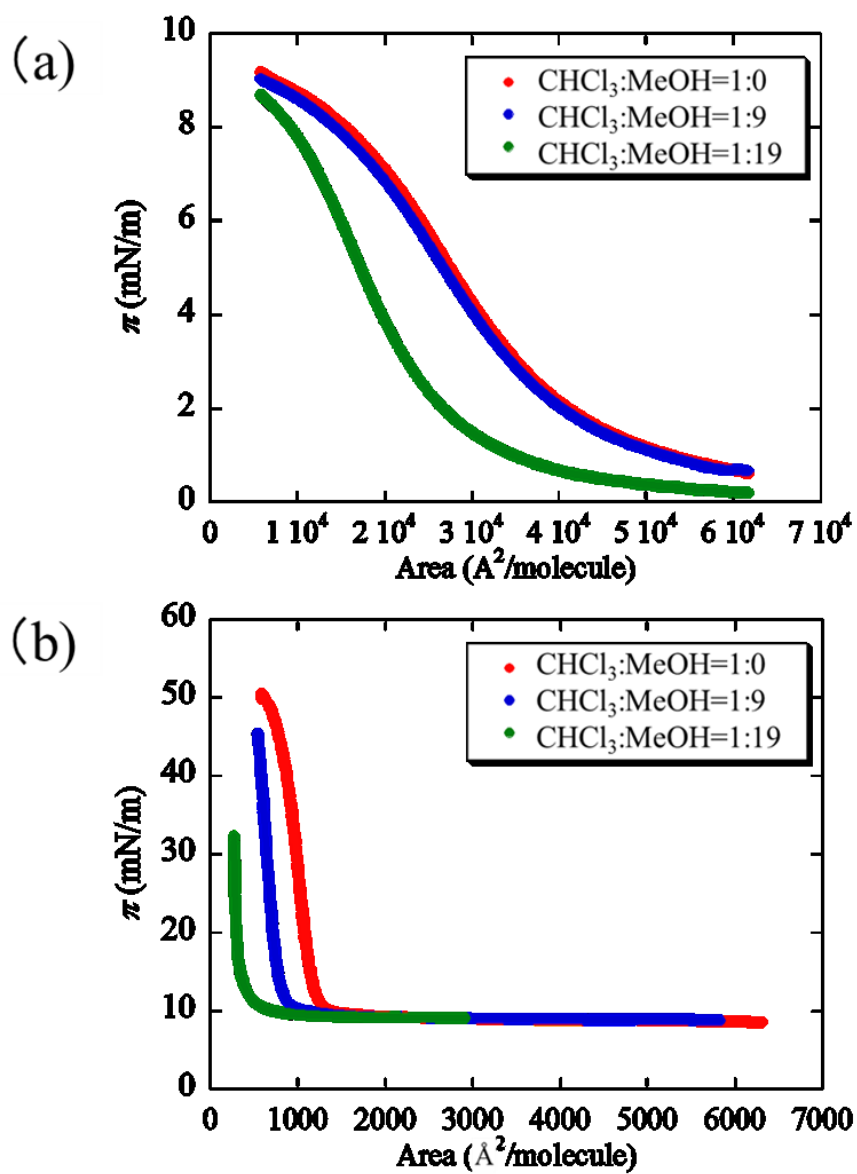


Figure 7 異なるメタノール混合比率の展開溶媒で展開した PEO ホモポリマーの(a)一分子あたりの面積が大きい場合、(b) 一分子あたりの面積が小さい場合の π - A 等温曲線

3-2 圧縮前の静置による界面挙動変化の確認

PEO ホモポリマーと PS-PEO ブロック共重合体を混合比率 $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}=1:0, 1:19$ の混合溶媒を用いて展開した L 膜について、溶媒を完全に揮発させるための 30 (min) と、さらに滴下後から圧縮開始までの静置時間を増やした π -A 等温曲線結果を Figure 8-10 に示した。

PEO ホモポリマーは展開溶媒のメタノール混合比率に関わらず、滴下後の静置時間を変化させても π -A 等温曲線が変化しないことが観察された。

PS-PEO ブロック共重合体も同様にメタノール混合比率に関わらず、静置時間はモノマーが占める面積が狭い場合も広い場合も π -A 等温曲線に変化は表れていない。

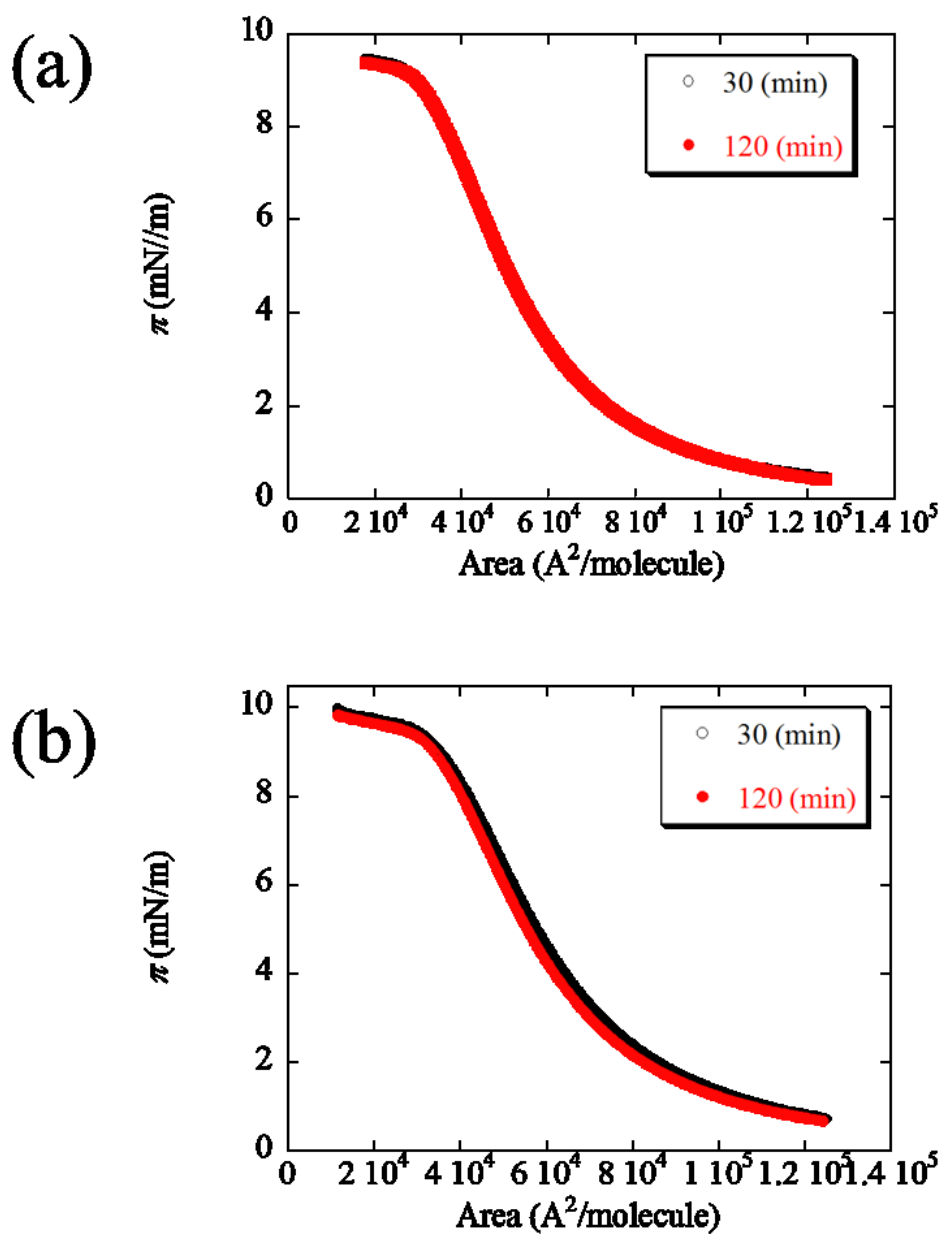


Figure 8 展開溶媒(a) $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}=1:0$ 、(b) $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}=1:19$ を用いて展開した圧縮前の静置時間による PEO ホモポリマーの π - A 等温曲線評価

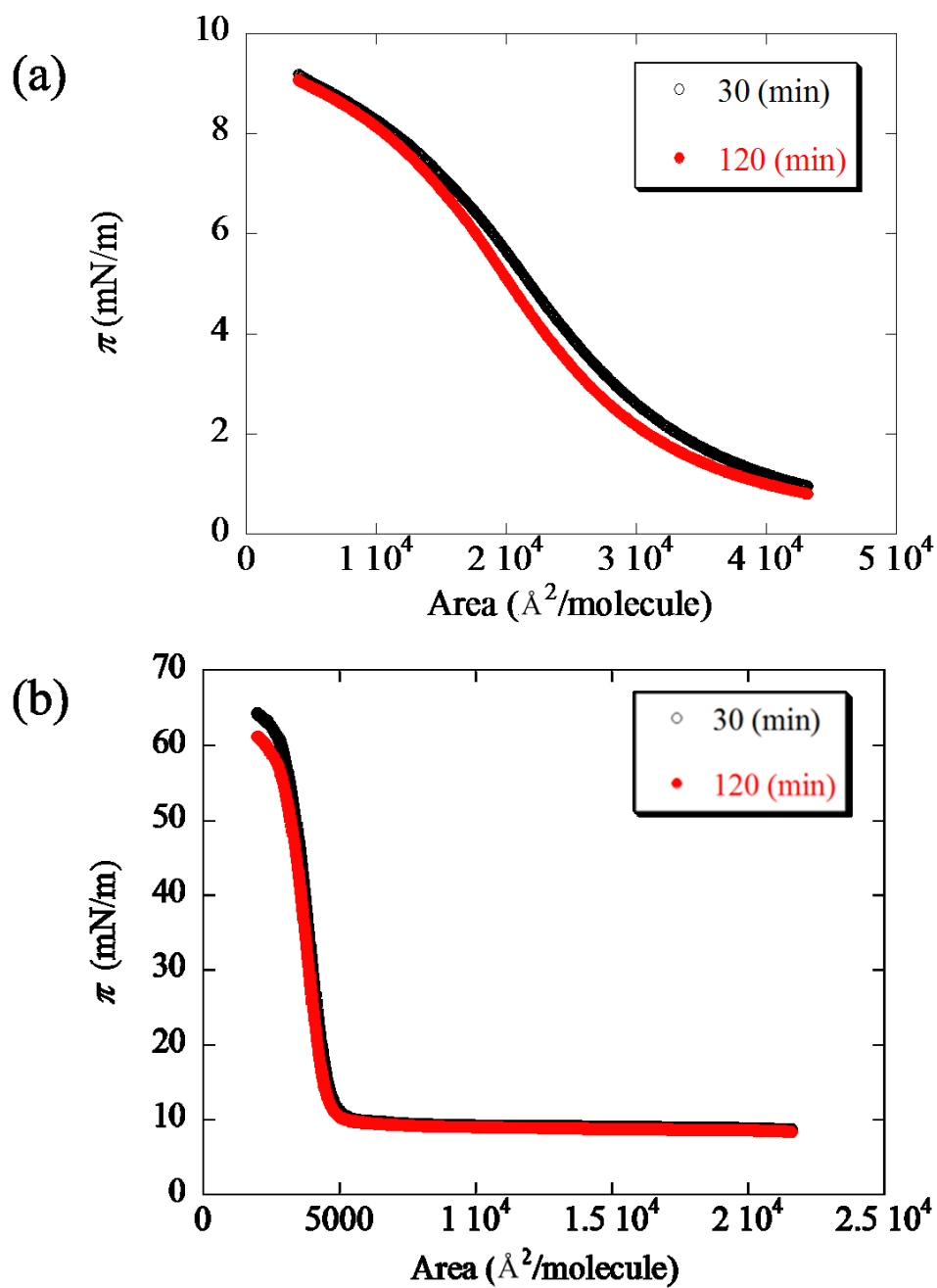


Figure 9 展開溶媒に $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}=1:0$ で展開した PS-PEO ホモポリマーの
(a)一分子あたりの面積が大きい、(b) 一分子あたりの面積が小さいときの π - A 等温曲線

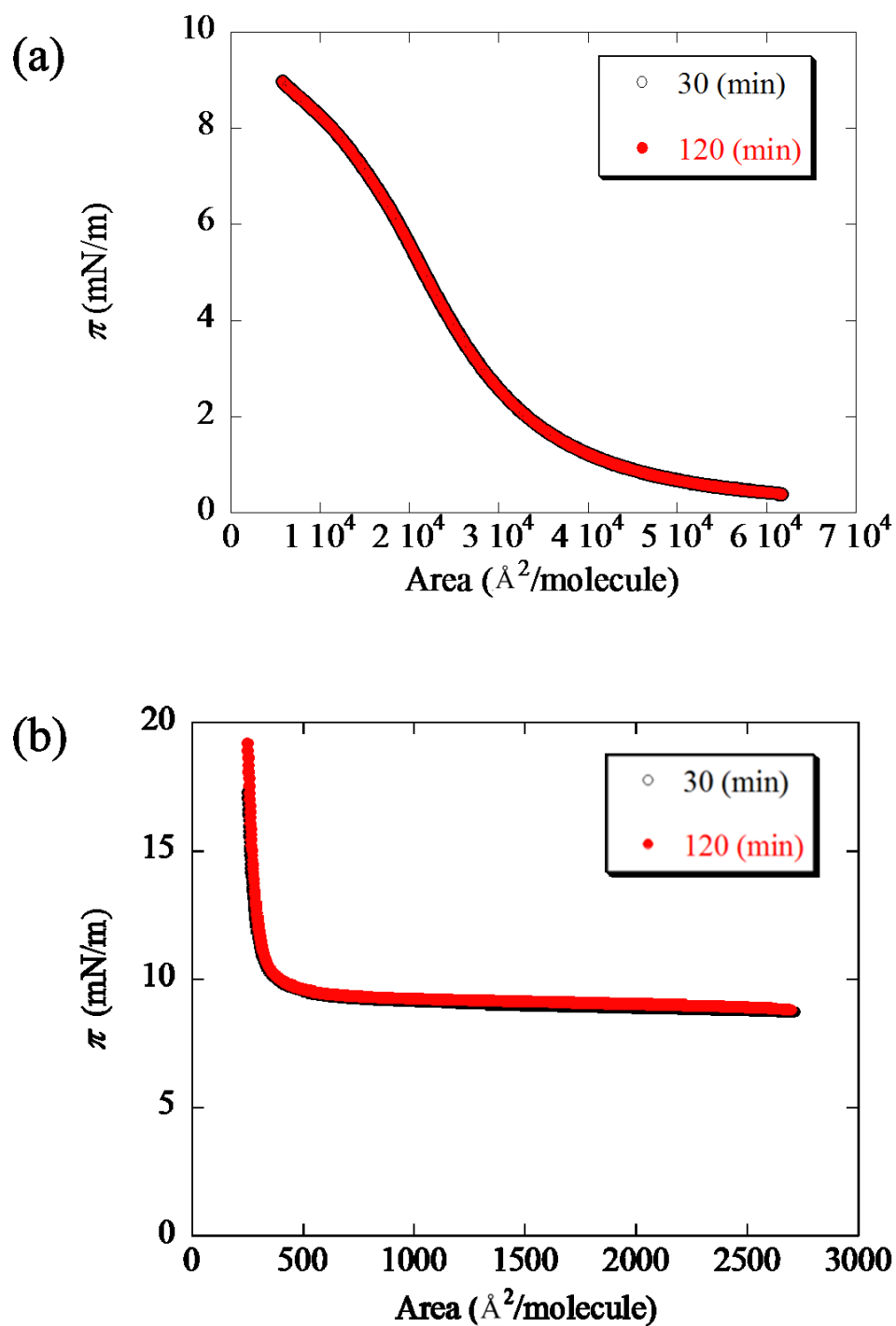


Figure 10 展開溶媒に $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}=1:19$ で展開した PS-PEO ホモポリマーの
(a)一分子あたりの面積が大きい場合、(b) 一分子あたりの面積が小さい場合の
 π - A 等温曲線

3-3 表面圧緩和

異なる混合比率の展開溶媒で展開した高分子 L 膜の表面圧緩和について、PEO ホモポリマーの $\pi=8$ (mN/m)での緩和曲線を Figure 11、PS-PEO ブロック共重合体の $\pi=8$ (mN/m)での緩和曲線を Figure 12、 $\pi=20$ (mN/m)での緩和曲線を Figure 13 に示した。得られた緩和曲線について、式(5)を用いてフィッティングを行なった

$$\pi(t)=\sum_i m_i e^{-t/\tau_i} \quad (5)$$

式(5)は応力緩和の式を表面圧に適応したものである。ここで、 t は緩和時間、 m_i はその成分であり、式(5)がフィッティングすることは、緩和時間 τ_i で特徴づけられる i 種の運動モードが存在することを意味する。緩和時間とは、内部構造の変化によって時間 $t=0$ における応力がその $1/e$ に減少するのにかかる時間である。PEO ホモポリマーの表面圧緩和は 1 つの運動モードで、PS-PEO ブロック共重合体の表面圧緩和は 2 つの運動モードでフィッティングを行なった。PEO ホモポリマーの $\pi=8$ (mN/m)からの表面圧緩和のフィッティング結果を Table 3、PS-PEO ブロック共重合体の $\pi=8$ (mN/m)と $\pi=20$ (mN/m)からの表面圧緩和のフィッティング結果を Table 4, 5 にまとめた。

PEO ホモポリマーの表面圧緩和について、3-1-1 の、 π - A 等温曲線から 10%圧縮した表面積における表面圧はそれぞれの混合比率で約 8.6 (mN/m)である。緩和時間はメタノールの混合比率が増えるほど長くなった。

PS-PEO ブロック共重合体の $\pi=8$ (mN/m)での表面圧緩和について、混合比率 $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}=1:0$ の緩和時間は、第一緩和時間と第二緩和時間どちらも $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}=1:9$ 、 $1:19$ と比べ短い時間となった。 $\pi=20$ (mN/m)での表面圧緩和について、第一緩和時間はすべてのメタノール混合比率で近い値となり、第二緩和時間は $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}=1:19$ が他のメタノール混合比率のものより長くなった。

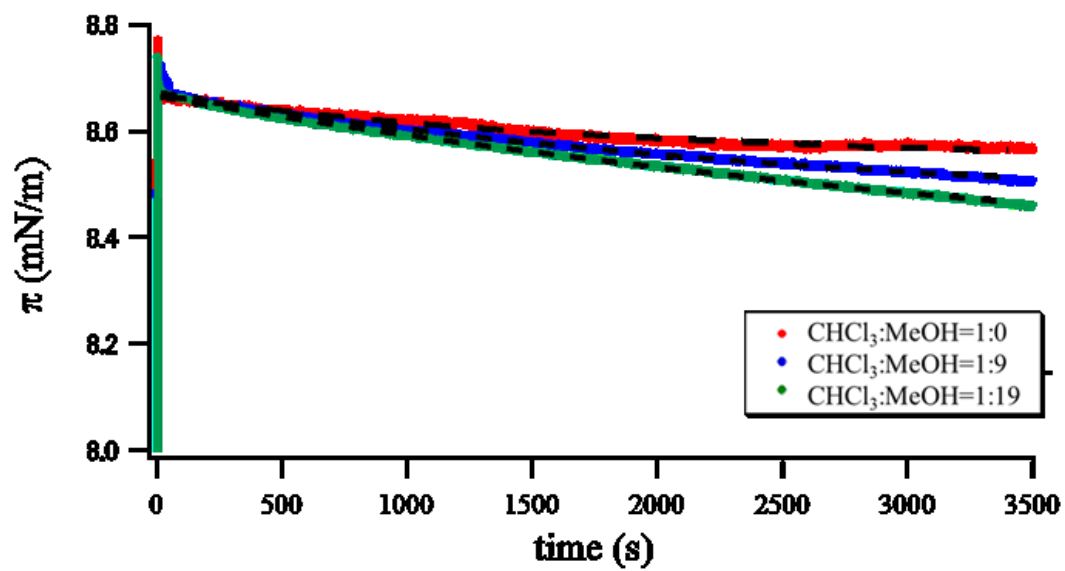


Figure 11 PEO ホモポリマーの $\pi=8$ (mN/m)からの表面圧緩和

Table 3 PEOホモポリマーの $\pi=8$ (mN/m)における表面圧緩和のフィッティング結果

CHCl ₃ :MeOH	1:0	1:9	1:19
m_1	0.12	0.22	0.40
τ_1	1800	2700	5000

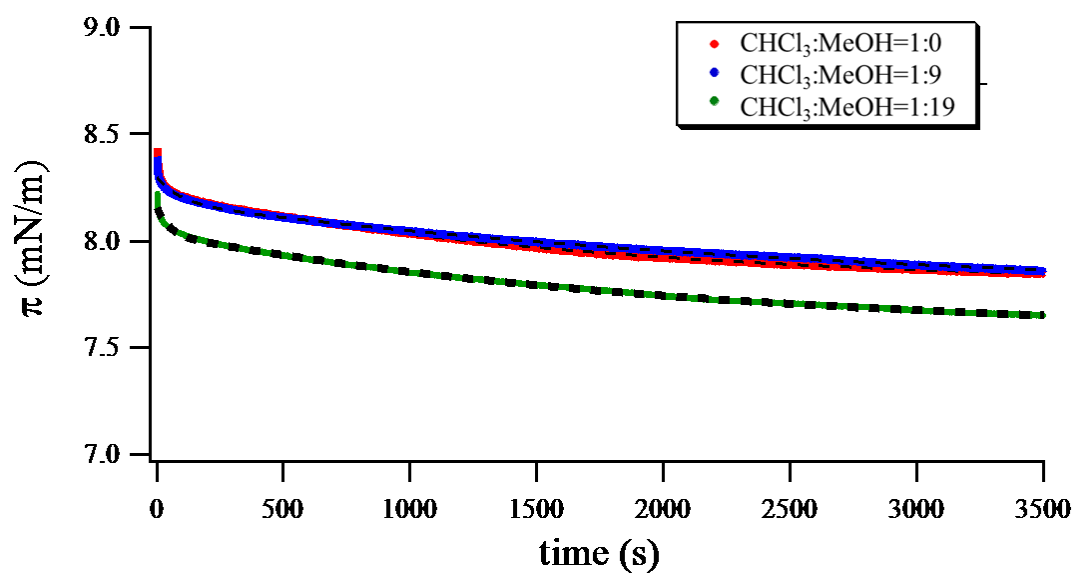


Figure 12 PS- PEO ホモポリマーの $\pi=8$ (mN/m)からの表面圧緩和

Table 4 PS-PEOブロック共重合体の $\pi=8$ (mN/m)における表面圧緩和のフィッティング結果

CHCl ₃ :MeOH	1:0	1:9	1:19
m_1	0.14	0.11	0.12
m_2	0.43	0.44	0.47
τ_1	23	87	46
τ_2	1600	2700	2043

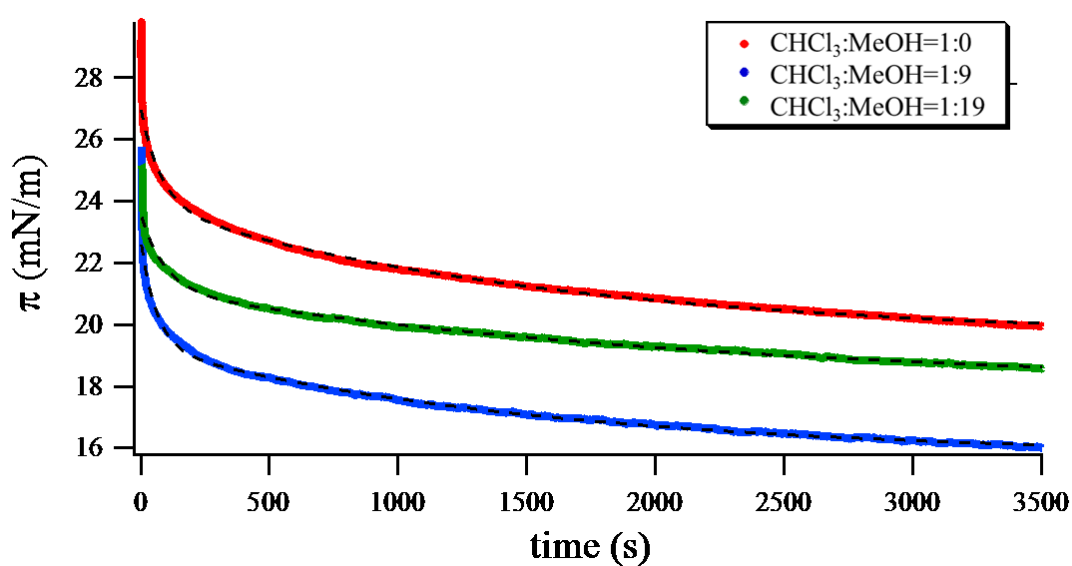


Figure 13 PS-PEO ホモポリマーの $\pi=20$ (mN/m)からの表面圧緩和

Table 5 PS-PEOブロック共重合体の $\pi=20$ (mN/m)における表面圧緩和のフィッティング結果

CHCl ₃ :MeOH	1:0	1:9	1:19
m_1	3.3	3.7	2.5
m_2	79	62	91
τ_1	4.3	3.5	3.2
τ_2	1600	1600	2200

3-4 TEM 観察

選択溶媒中で形成する凝集ミセルを観察するため溶媒(CHCl_3 : MeOH =1:0、1:9、1:19)で調製した PS-PEO ブロック共重合体の溶液をコロジオン膜に滴下し、乾燥させた TEM を用いて観察した。得られた画像を Figure 14 に示した。

溶媒(CHCl_3 : MeOH =1:9、1:19)で調製した溶液は、クロロホルムのみで調製した溶液と比べて凝集していることが確認できた。暗い領域で示される凝集ミセルに関して、ソフトウェア PicWorks を用いて平均の直径を計測すると、溶媒(CHCl_3 : MeOH =1:9)の溶液は 34 (nm)、溶媒(CHCl_3 : MeOH =1:19)の溶液は 29 (nm)であり、 MeOH 混合比率の増加でミセルの直径が小さくなっているのが観察された。

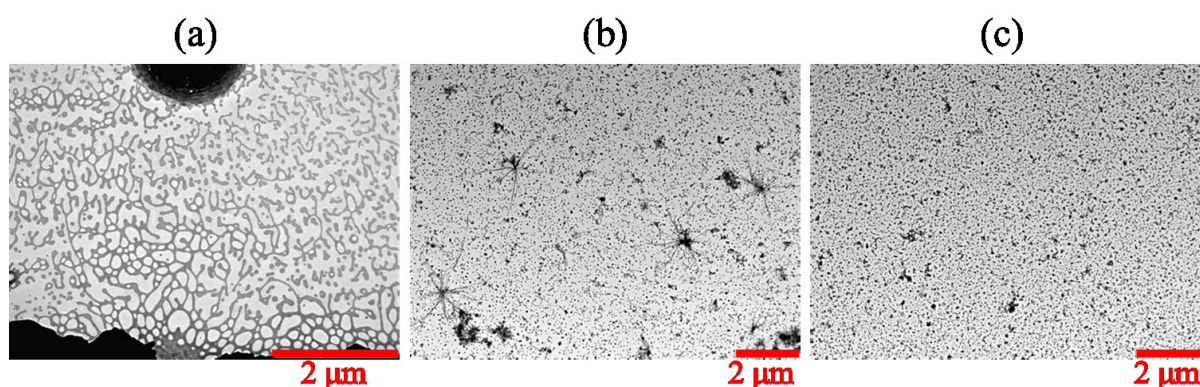


Figure 14 (a)溶媒(CHCl_3 : MeOH =1:0)、(b)溶媒(CHCl_3 : MeOH =1:9)、(c)溶媒(CHCl_3 : MeOH =1:19)で調製した溶液をコロジオン膜に滴下して観察した TEM 画像

3-5 LB 膜評価

3-5-1 XRR 評価

表面圧別で調製した PS-PEO ブロック共重合体の LB 膜の膜厚を XRR によって評価した。得られた反射率データを Figure 18-19 に示す。縦軸が反射率、横軸は式(6)で定義する入射角度に比例し、波長に反比例する移行運動量(q_z)(\AA^{-1})である。反射率は見やすいようシフトしてある。

$$q_z = 4\pi \sin\theta / \lambda \quad (6)$$

$\pi=2, 8$ (mN/m)で累積させた LB 膜は、全ての混合比率で展開した膜について累積していない Si 基板のプロファイルと比べて、high q 位置でフリッジが見られるため膜の累積が確認できる。

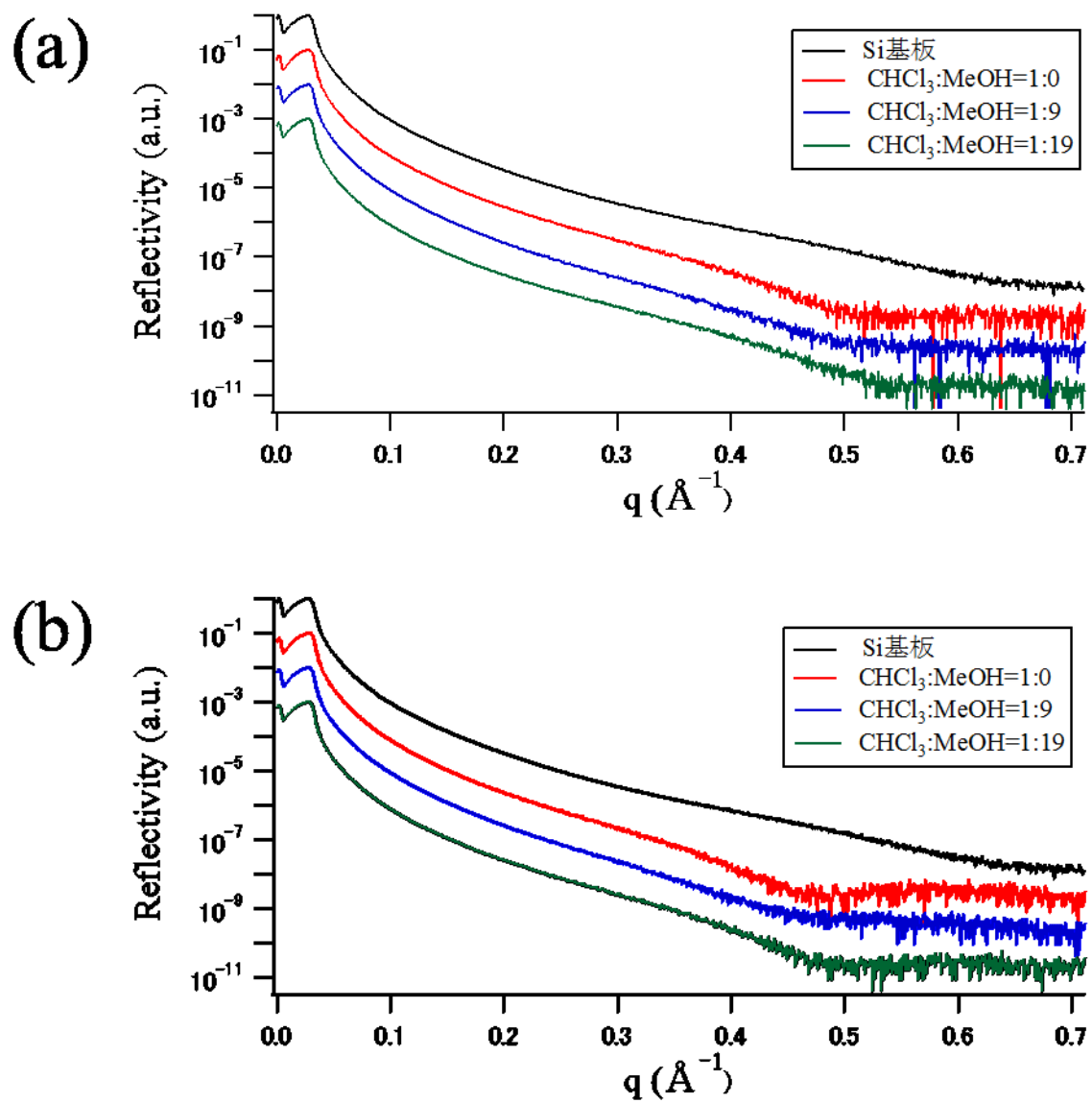


Figure 15 (a) $\pi=2$ (mN/m)、(b) $\pi=8$ (mN/m)で累積させた LB 膜の XRR 評価

3-5-2 AFM 観察

異なるメタノール混合比率で展開した PS-PEO ブロック共重合体 L 膜を $\pi=2, 8$ (mN/m) で累積させた LB 膜を AFM で観察した画像を Figure 15, 16 に、そこから得られた平均粒子径と粒子数を Table 6 に示す。

$\pi=2, 8$ (mN/m) で累積させた LB 膜はどちらも粒状の凝集が観察された。平均粒子径に大きな差はないが、粒子数はメタノール混合比率の増加で粒子数は増加している。

Table 6. AFMから得られた平均粒子径

表面圧 (mN/m)	CHCl ₃ :MeOH	平均粒子径 (nm)	粒子数
2	1 : 0	9.0×10	34
	1 : 9	9.0×10	26
	1 : 19	8.0×10	100
8	1 : 0	8.8×10	45
	1 : 9	1.0×10^2	74
	1 : 19	1.1×10^2	84

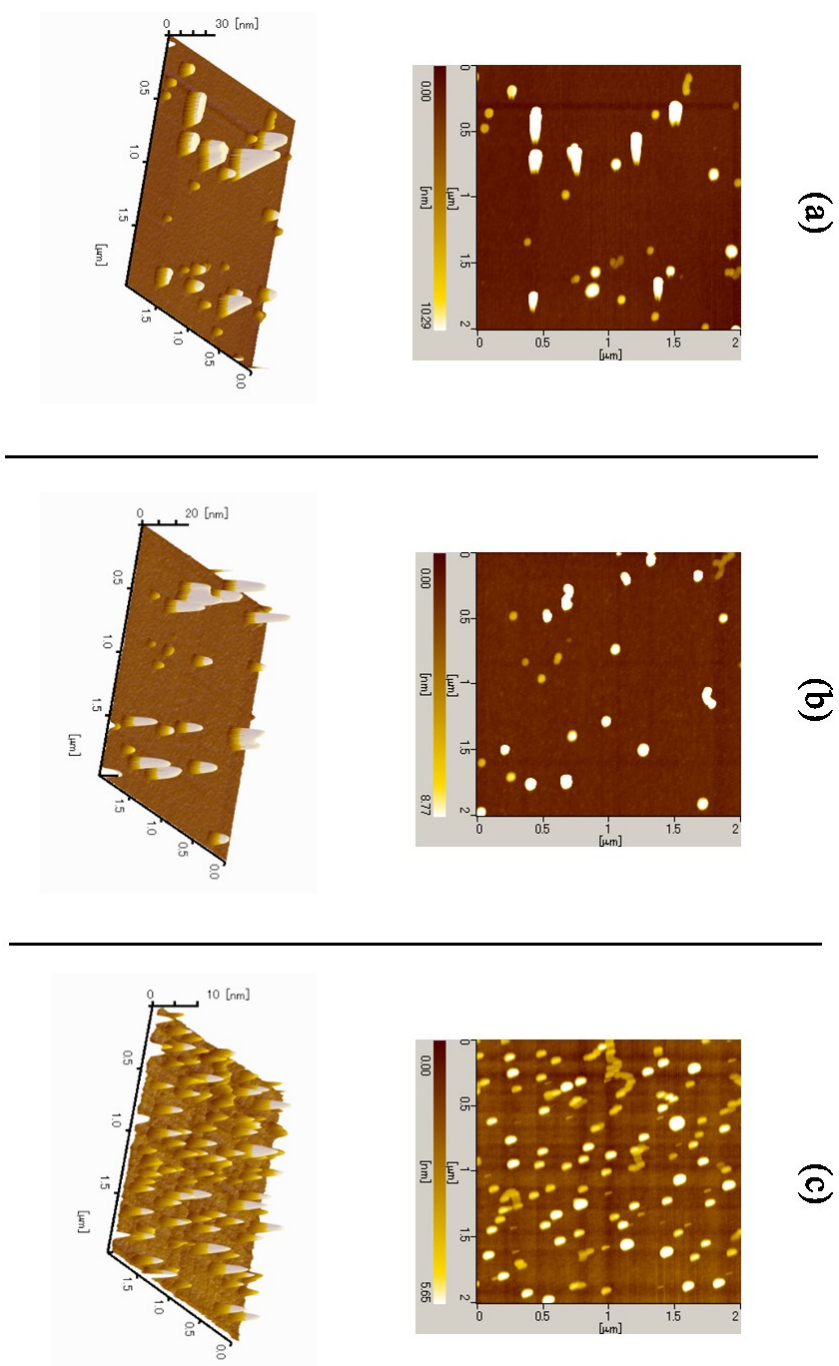


Figure 16 PS-PEOブロック共重合体を展開溶媒(a) $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}=1:0$ 、(b) $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}=1:9$ 、(c) $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}=1:19$ で展開し $\pi=2$ (mN/m)で累積させたLB膜のAFM画像

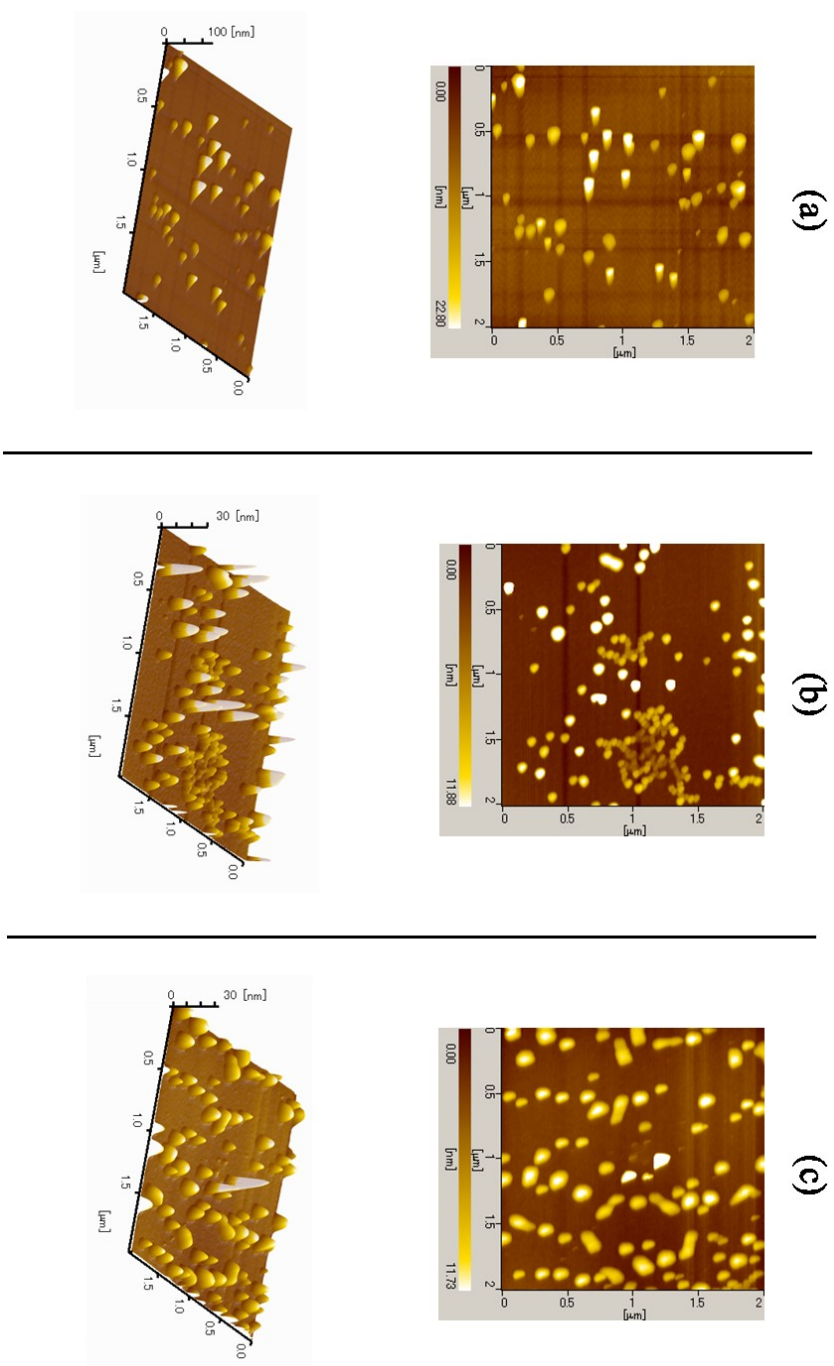


Figure 17 PS-PEOブロック共重合体を展開溶媒(a) $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}=1:0$ 、(b) $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}=1:9$ 、(c) $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}=1:19$ で展開し $\pi=8$ (mN/m)で累積させたLB膜のAFM画像

4 章 考察

4-1 表面圧—面積等温曲線

PS-PEO ブロック共重合体の π - A 等温曲線を調べた過去の研究で、pancake-brush 転移が起こることが報告されている⁽¹⁰⁾。pancake-brush 転移を模式的に示したものを Figure 18 に示す。1 分子あたりの面積が広い場合疎水性の PS がアンカーとなり、周りの空気—水界面に PEO ブロック鎖が広がり pancake 状の凝集を形成する。それが圧縮されることで 1 分子あたりの面積が狭くなると PEO ブロック鎖が水相へと押し込まれ brush 状へと転移する。Figure 5 と Figure 7(a)で示したバリア圧縮からの緩やかな立ち上がりは PEO ブロック鎖が水相に押し込まれている状態を示している。PEO ブロック鎖が全て押し込まれると、 $\pi \approx 10$ (mN/m)でプラトーとして反映される。この 2 つの曲線を変曲点から引いた接線と $\pi=0$ との交点から得られる極限面積から定量的に評価した極限面積 $A_{0,p}$ と PEO 一分子当たりの面積を Table 7 に示した。 $A_{0,p}$ は表面積が pancake 状の PEO ブロック鎖で完全に覆われ brush 状へ転移する面積である。PEO ホモポリマーでは溶媒のメタノール混合比に関わらずに、よく一致した $A_{0,p}$ が得られた。これはクロロホルムとメタノールはともに PEO に対して良溶媒であるから π - A 等温曲線に影響を与えなかったと考えられる。PS-PEO ブロック共重合体の $A_{0,p}$ はメタノールの混合により小さくなっている。しかし、メタノールが混合していない $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}=1:0$ の展開溶媒で展開された膜の $A_{0,p}/EO$ は PEO ホモポリマーの $A_{0,p}/EO$ と近い値となっている。このことから、PS は両溶媒中では π - A 等温曲線に影響を及ぼさないが、溶液中でメタノールの混合により形成した凝集ミセルが空気—水界面滴下後も残ったままであり、 π - A 等温曲線に影響を与えたことが考えられる。

Figure 7(b)は PEO の brush 状に由来するプラトーを示した後の急激な表面圧が起こる。これは Figure 6 で示した PS が重なり合い水相に押し込まれることによる膜崩壊であると考えられる。膜崩壊が起こる面積を急上昇に対して接線を引くことで求め極限面積 $A_{0,b}$ とし、Table 8 にまとめた。PS-PEO ブロック共重合体について、メタノールの混合比率が増えるに連れて $A_{0,b}$ は減少している。これは $A_{0,p}$ での考察と同様に、PS に対して貧溶媒であるメタノールの割合が増えることで凝集の度合いが増し専有する面積が小さくなることで膜崩壊が起こる面積が減少していったと考えられる。しかしながら、PS ホモポリマーから得られた $A_{0,b}$ と、PS-PEO ブロック共重合体の $A_{0,b}$ は一致しなかった。これは疎水性である PS ホモポリマーが水界面と出来るだけ接しないような形態をとるのに対して、PS-PEO ブロック共重合体は、親水性である PEO が共有結合していることにより界面に吸

着するため大きく面積を専有するのではないかと考えられる。



Figure 18 PS-PEO ブロック共重合体の pancake-brush 転移の模式図

Table 7 π -A 等温曲線から得られた $A_{0,p}$ と EO あたりの $A_{0,p}$

CHCl ₃ : MeOH	PS-PEO		PEO	
	$A_{0,p}$ (Å ² /molecule)	$A_{0,p}/EO$ (Å ²)	$A_{0,p}$ (Å ² /molecule)	$A_{0,p}/EO$ (Å ²)
1:0	42800	35.5	78500	31.7
1:9	42000	34.9	78500	31.7
1:19	29500	24.5	78500	31.7

Table 8 π -A 等温曲線から得られた $A_{0,b}$ と St あたりの $A_{0,b}$

CHCl ₃ : MeOH	PS-PEO		PS	
	$A_{0,b}$ (Å ² /molecule)	$A_{0,b}/St$ (Å ²)	$A_{0,b}$ (Å ² /molecule)	$A_{0,b}/St$ (Å ²)
1:0	1750.3	4.55	365	0.8
1:9	839.4	1.01	-	-
1:19	345.0	0.90	-	-

4-2 圧縮前の静置による界面挙動変化の確認

Figure 8 から PEO ホモポリマーは溶液滴下後静置しても π -A 等温曲線に影響を与えないことが確認された。PEO は親水性を示し水に可溶であるが、溶液を滴下してから圧縮終了後まで膜として存在する PEO に変化がないことを示している。このことから PS-PEO ブロック共重合体中の PEO ブロック鎖は水相へ溶解せず、 π -A 等温曲線にも影響を与えないことが確認された。

Figure 9,10 から溶媒(CHCl_3 :MeOH=1:0, 1:19)で展開された PS-PEO ブロック共重合体も π -A 等温曲線も変化していない。溶媒(CHCl_3 :MeOH=1:19)で展開された PS-PEO ブロック共重合体において、溶液内で形成したミセルは空気-水界面に滴下後静置しても緩和しないことが確認された。このことから溶液滴下してから圧縮終了まで形成した高分子膜はバリア圧縮以外の外力を受けないと考えられ、混合溶媒中で形成したミセルは溶液滴下から圧縮まで界面で維持されたままと考えられる。

4-3 表面圧緩和

目的の表面圧に達してから表面積を 10%圧縮した面積と、その面積において π -A 等温曲線の表面圧を Table 9 にまとめた。

PEO ホモポリマーは溶媒(CHCl_3 :MeOH=1:0)で展開した膜の表面圧緩和は π -A 等温曲線における表面圧に収束したが、混合溶媒ではさらに表面圧が下がっている。これはメタノールが PEO にとって良溶媒であるが、クロロホルムの方がより溶媒性が高いため表面圧緩和に変化がでたことが考えられる。

PS-PEO ブロック共重合体について、PEO ホモポリマーにおいて 1800-5000 (s)の長い緩和時間が観察されたことから第二緩和時間は PEO 由来のものであり、第一緩和時間は PS 由来のものと考えられる。 $\pi=20$ (mN/m)での第一緩和時間は $\pi=8$ (mN/m)と比べ短くなっている。 $\pi=20$ (mN/m)では膜崩壊の起きている状態で水相に押し込まれていた PS が素早く界面へと動くためと考えられる。

Table 9 緩和位置における π - A 等温曲線での面積と表面圧

目的の表面圧		CHCl ₃ :MeOH	1:0	1:9	1:19
PEO	8(mN/m)	Area (Å ² /molecule)	32000	33000	33000
		π (mN/m)	8.6	8.7	8.6
PS-PEO	8(mN/m)	Area (Å ² /molecule)	10300	9020	9020
		π (mN/m)	8.1	8.2	8.2
	20(mN/m)	Area (Å ² /molecule)	1085	529	215
		π (mN/m)	19.4	25.2	25.1

4-4 TEM 観察

Figure 14 で得られた TEM 画像から、溶媒 (CHCl₃:MeOH=1:9) よりも溶媒 (CHCl₃:MeOH=1:19) で調製した溶液の方が小さい凝集ミセルを形成していた。これは選択溶媒であるメタノールの混合比率が増えることで、より PS がより縮まったためであると考えられる。

4-5 LB 膜

LB 膜の AFM 観察で見られた粒状の凝集は、溶媒 (CHCl₃:MeOH=1:0) で展開した LB 膜でも観察されたことから、PS-PEO ブロック共重合体の pancake 状態に由来するものであると考えられる。AFM から得られた平均粒子径については大きな差はみられなかったが、メタノールの混合比率が増えるほど粒子数が増加し、TEM 観察から溶液中では凝集ミセルが小さくなっていることから、表面ミセルの形成の仕方は、クロロホルム (CHCl₃:MeOH=1:0) と混合溶媒 (CHCl₃:MeOH=1:0) では異なり、界面挙動の影響を与えたと考えられる。

5 章 総括

- PEO ホモポリマーの π -A 等温曲線はメタノール混合比率に依存せず、一定の極限面積が得られた。クロロホルムとメタノールはどちらも PEO に良溶媒であるため影響を与えなかったと考えられる。
- PS-PEO ブロック共重合体の π -A 等温曲線はメタノール混合比率が増加すると低面積側へとシフトした。これは選択溶媒中で形成したミセルが空気—水界面滴下後も残っており界面挙動に影響を与えたと考えられる。
- 高分子溶液を滴下後の L 膜は、圧縮前に静置しても π -A 等温曲線は変化しなかった。PEO ブロック鎖は水相に溶解せず、選択溶媒中で形成したミセルは緩和しないことが確認され、L 膜は圧縮以外の外力を受けていないと考えられる。
- PS-PEO ブロック共重合体の表面圧緩和は長い緩和時間が PEO 由来、短い緩和時間は PS 由来のものであると考えられ、 $\pi=20$ (mN/m)における第一緩和時間は $\pi=8$ (mN/m)と比べ短くなっており、PS ブロック鎖がより多く水相へ押し込まれたことに起因すると考えられる。
- LB 膜は累積させることはできたが、溶媒による依存性を AFM から確認できなかった。

参考文献

- (1) R.B. Cheyne and M.G. Moffitt: *Langmuir*, **2005**, *21*, 5453-5460.
- (2) R.B. Cheyne and M.G. Moffitt: *Langmuir*, **2006**, *22*, 8387-8396.
- (3) C. P. Glagola, L. M. Miceli, M. A. Milchak, E. H. Halle, and J. L. Logan: *Langmuir*, **2012**, *28*, 5048-5058.
- (4) 片岩翔平 平成 25 年度三重大学大学院工学研究科分子素材工学専攻 修士論文
- (5) KSV 2000 Instruction Manual
- (6) S. Srivastava and J.K. Basu: *J Chem. Phys*, **2009**, *130*, 224907.
- (7) H. Hilles and F. Monroy: *Soft Matter*, **2011**, *7*, 7790.
- (8) 浅尾洋貴 平成 26 年度三重大学大学院工学研究科分子素材工学専攻 修士論文
- (9) M. Kawaguchi, M Tohyama, Y Mutoh, and A Takahashi: *Langmuir*, **1988**, *4*, 407-410.
- (10) J K. Cox, K Yu, B Constantine, A Eisenberg, and R. B Lennox: *Langmuir*, **1999**, *15*, 7714-7718.

謝辞

本研究の一部は文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業(分子・物質合成)の支援により実施していただきました。ご支援くださった方々に深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり多くのご指導、ご助言を頂きました鳥飼直也教授、藤井義久准教授に厚く御礼を申し上げます。

私達が研究に専念できるように支えていただいた技術職員の藤田由紀子さんに感謝申し上げます。

修士から研究室に来た私を暖かく迎えていただいた先輩方、同期、後輩の皆様、支えていただいた全ての方々に感謝いたします。