

平成 23 年度 修士論文
PEO－PMMA ブレンド膜の
表面面積弾性率測定とその形態観察

三重大学大学院 工学研究科
博士前期課程 分子素材工学科
有機素材化学研究室
加藤 聡明

1 章 緒言

2 章 実験

2-1 試料

2-2 表面圧および表面面積弾性率測定

2-2-1 測定原理

2-2-2 測定装置

2-2-3 測定方法

2-3 Langmuir-Blodgett(LB)膜作製

2-4 原子間力顕微鏡 (AFM) 観察

2-4-1 AFM 原理

2-4-2 装置

2-4-3 AFM 観察方法

3 章 結果と考察

3-1 単独膜の表面圧および表面面積弾性率

3-2 ブレンド膜の表面圧および表面面積弾性率

3-3 単独膜およびブレンド膜の AFM 像

4 章 結論

参考文献

謝辞

1 章 緒言

空気-水界面に対し、ポリエチレンオキシド (PEO) は膨張膜、ポリメチルメタクリレート (PMMA) は凝縮膜として広がり、その両者は相溶することが知られている。

単分子膜の研究は数多くなされており、本研究室でも、以前から表面圧測定やエリブソメトリーを用いて、様々な高分子 (PEO、PMMA、ポリ-*n*-イソプロピルアクリルアミド (PNIPAM) など) の空気-水界面における挙動を研究してきた¹⁷⁾。最近では表面のレオロジーに注目している。表面レオロジーはエマルジョンや泡の安定性に密接に関係している。例として、ポリ-*n*-ヘキシルイソシアナート (PHIC) -PVAc ブレンド膜、PMMA-PVAc ブレンド膜などの研究を行ってきた⁴⁶⁾。特に、PMMA-PVAc ブレンド膜は非相溶の系であり、相溶系である本研究と比較し、相溶、非相溶で物性にどのような違いが出るのか知見を得る事が出来る。そして、報告例の少ない、歪みを Sin 関数で与えた際の応力を縦軸に、その歪みを横軸とったリサージュ曲線に着目した。また、空気-水界面における、高分子の形態を観察するために、Langmuir-Blodgett (LB) 膜を作製した。LB 膜は気水界面に溶液を展開し、それを固体基盤に写し取って累積することで作製でき、分子レベルで構造制御が可能なために、機能性有機超薄膜としての応用が期待されている。

このように、本研究では、PEO、PMMA、および両者のブレンドのそれぞれの溶液を空気-水界面に単分子膜として展開し、表面面積弾性率を測定し、その濃度依存性、各表面濃度におけるリサージュ曲線を検討した。また、マイカ基板に LB 膜として累積し、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いてその形態を観察したので報告する。

2 章 実験

2-1 試料

ポリエチレンオキシド (PEO、東ソー株式会社 標準サンプル) の分子量は $M_w=1.07 \times 10^5$ のものを用いた。ポリメチルメタクリレート (PMMA、Shodex 社 標準サンプル) の分子量は $M_w=2.18 \times 10^5$ のものを用いた。それぞれの構造式を図 2.1 に示す。分子量はそれぞれの重合度が近くなるように選定した。溶媒はクロロホルム (ナカライテスク社 スペクトル用特級) とし、それぞれの高分子濃度が 0.5mg/ml となるように調整した。また PMMA-PEO ブレンド溶液はモル比 (PMMA/PEO = 4/1、2/1、1/1、1/2) で調製した。

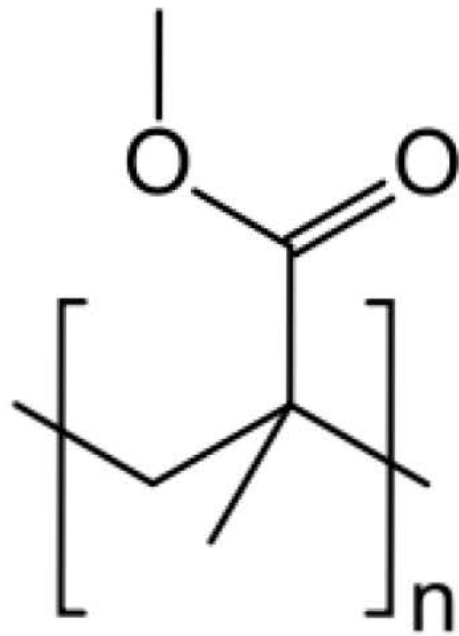
用いた水は純水製造装置(MILLIPORE 社 Elix 5, Milli-Q Academic-A10)によって脱イオン化したものとした。トラフ洗浄にはエタノール(ナカライテスク社 特級)を用いた。

LB 膜作製において用いた基板は MICA 基板 (応研商事社) である。MICA の側面構造を図 2.2 に示す。

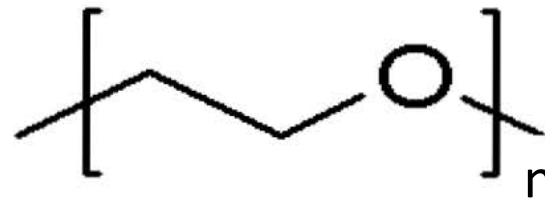
2-2 表面圧および表面面積弾性率測定

2-2-1 測定原理

図 2.3 のように、横軸に時間を取り、歪みを \sin 関数で与えた時に応答する応力を検出すると、粘性体の場合、その位相のずれ角 δ は 90° になる。この時、横軸に歪み、縦軸に応力をとったリサージュ曲線は、円形を示す。弾性体は、 δ は 0° で位相のずれはなく、リサージュ曲線は直線となる。そして、粘弾性体のリサージュ図形は楕円形をとる。応力はこの測定の場合表面圧の差であるので $\Delta \Pi$ 、歪み Δu はコンピューターでコ



poly(methyl
methacrylate) : PMMA



poly(ethylene oxide)
: PEO

図2.1 ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンオキシドの構造式

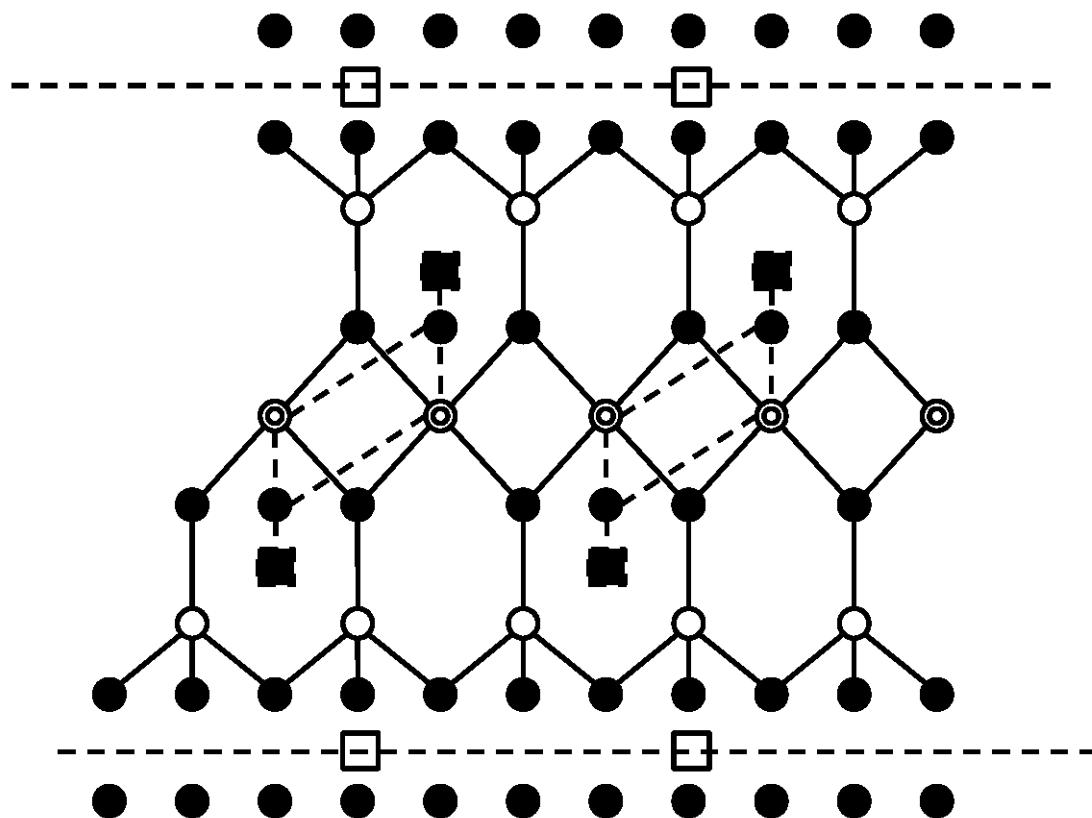
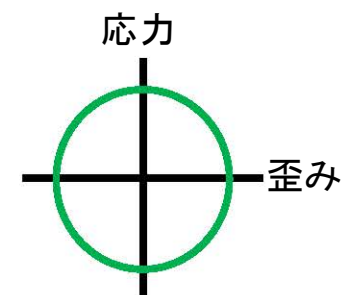
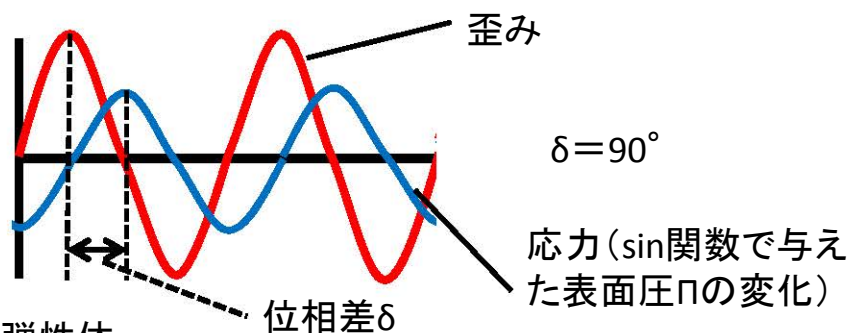
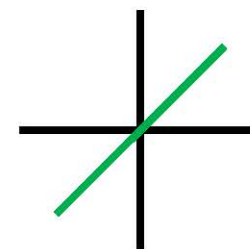
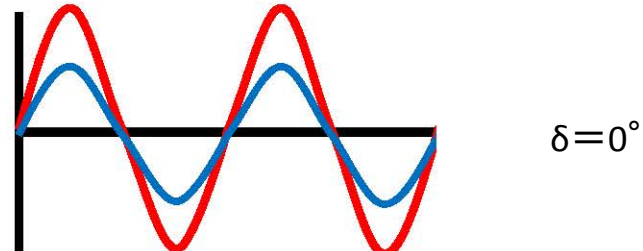


図2.2 MICA基盤の側面構造
□:K ○:Si ◎:Al ●:O ■:H

◆粘性体



◆弾性体



◆粘弾性体

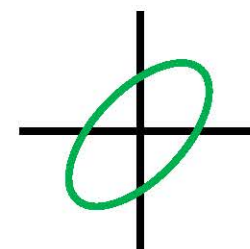
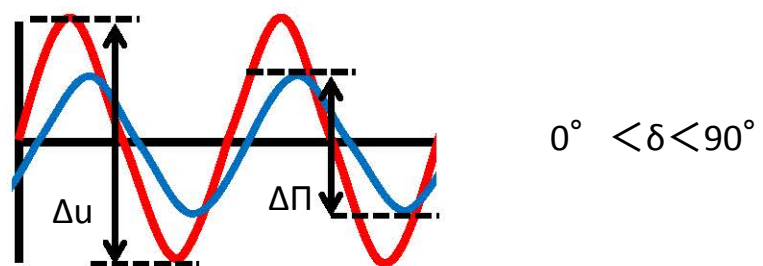


図2.3 粘性体、弾性体、粘弾性体の応力応答とリサージュ図形の違い

ントロールできる。表面面積弾性率 E^* は応力／歪みであるので、式 (1) の様になる。

この E^* と位相差 δ から式 (2)、(3) より E^* を貯蔵弾性率 E' (弾性成分)、損失弾性率 E'' (粘性成分) に分割することが出来る。⁸⁾

$$\text{表面面積弾性率 } E^* = \Delta \Pi / \Delta u \quad (1)$$

$$\text{貯蔵弾性率 } E' = E^* \cos \delta \quad (2)$$

$$\text{損失弾性率 } E'' = E^* \sin \delta \quad (3)$$

2-2-2 測定装置

測定装置は KSV Minitrough 2000 (KSV 社) とし、Wilhelmy プレートは白金プレートを用いた。装置の概略図を図 2.4 に示す。下相液を張るトラフはエッジから下相液の漏れを防ぐためテフロンで作成されている。トラフは内部に循環水を流すことにより温調できるようになっている。また、トラフは外気の対流や埃の影響を受けにくくするためにビニールシートで覆われている。

2-2-3 測定方法

トラフに水を張り、フレーミングした Wilhelmy プレートを吊るした後、水温 ($25 \pm 0.2^\circ\text{C}$) が安定するまで静置した。その後サッキングを行うことで水面のごみを取り除いた。バリアを表面積 700cm^2 に移動させ、PEO、PMMA あるいは両者のブレンド溶液をマイクロシリンジにより展開した。表面濃度は、展開時の溶液展開量をかえることにより決定している。溶媒蒸発時間を 30 分とった後、バリアを表面積 700 cm^2 から 100 cm^2 まで圧縮させ、表面圧測定を行った。バリアが 100 cm^2 に移動した後、緩和が 30 分間で 0.1mN/m におさまるまで待ち、バリアを \sin 関数に従って微小範囲動かすことで歪みを与え、表面面積弾性率 ($|E^*|$) を求めた。歪みの変化量は、測定時の設定入力でコントロールでき、歪みを 10%、周波数を 20mHz とした。

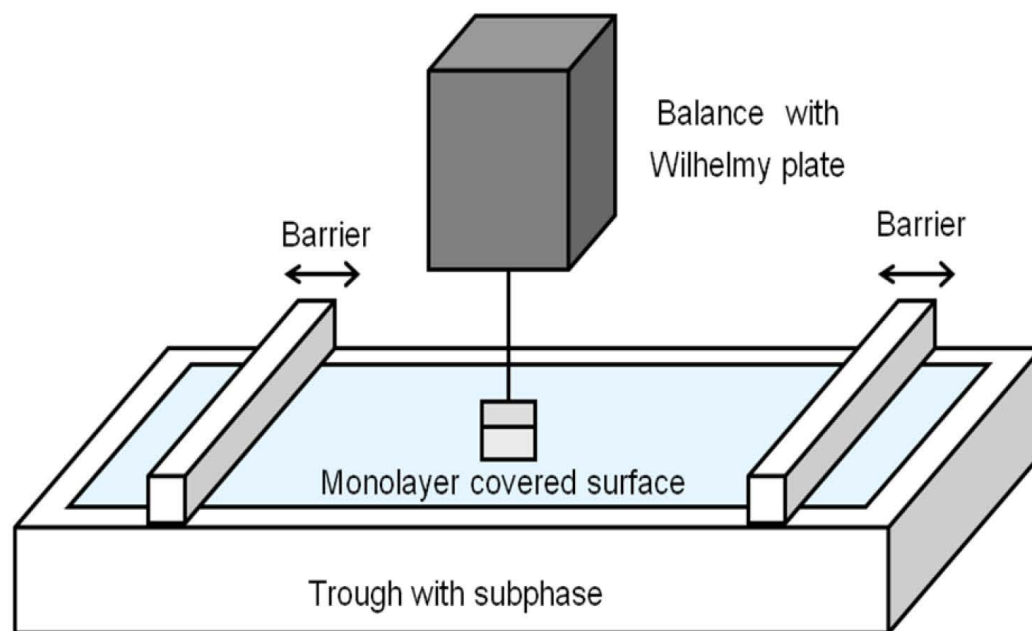


图2.4 KSV-2000 装置概略图

2-3 Langmuir-Blodgett(LB)膜作製

LB 膜は、気-液界面に存在する膜を固体基板上に転写したものである。転写方法には垂直浸漬法、水平付着法、水面下面付着法などがあり²⁾、今回は、垂直浸漬法を用いた。これは、水面に単分子膜を展開し、あらかじめ浸してある基板を垂直に引き上げることによって水面上の単分子膜を基盤に転写する方法である。

LB 膜作製装置は表面圧および表面面積弾性率測定装置と同じものである。へき開した 1cm×数 cm の MICA 基板をあらかじめディッパーにつけ、水面から 1.5cm ほど下げ、水温(25℃)が安定するまで待った。その後サッキングを行うことで水面のごみを取り除き、700cm²までバリアを移動させた後、PEO、PMMA 及び両者のブレンド溶液をマイクロシリンジにより展開した。溶媒蒸発時間を 30 分とった後、表面積が 100cm²になるまでバリアを 5mm/min で移動させた。圧縮完了後、緩和が 30 分間で 0.1mN/m 以内になるまで待ち、ディッパーを 5mm/min で引き上げた。乾燥後、転写した MICA 基板を 1cm×1cm に切り、円状の金属基板に両面テープで張り付けた。その試料をシャーレに入れ蓋をし、それをデシケーター内に入れて保存した。

2-4 原子間力顕微鏡 (AFM) 観察

2-4-1 AFM 原理

AFM の概略図を図 2.5 に示す。ピエゾが X-Y 方向に移動すると、試料の凹凸によりカンチレバーが反るまたはたわむ変化をする。この変化により、レーザーの反射光がシフトし Error 信号となる。それをゼロにするように、電圧が印加しピエゾの Z 方向が変化する。これにより、3 次元の形状を表示できるのである。表面観察方法には、コンタクトモード、タッピングモード、ノンコンタクトモードの 3 つがあり、今回は、タッピングモードで観察した。タッピングモードの利点は、試料表面を傷つけにくい

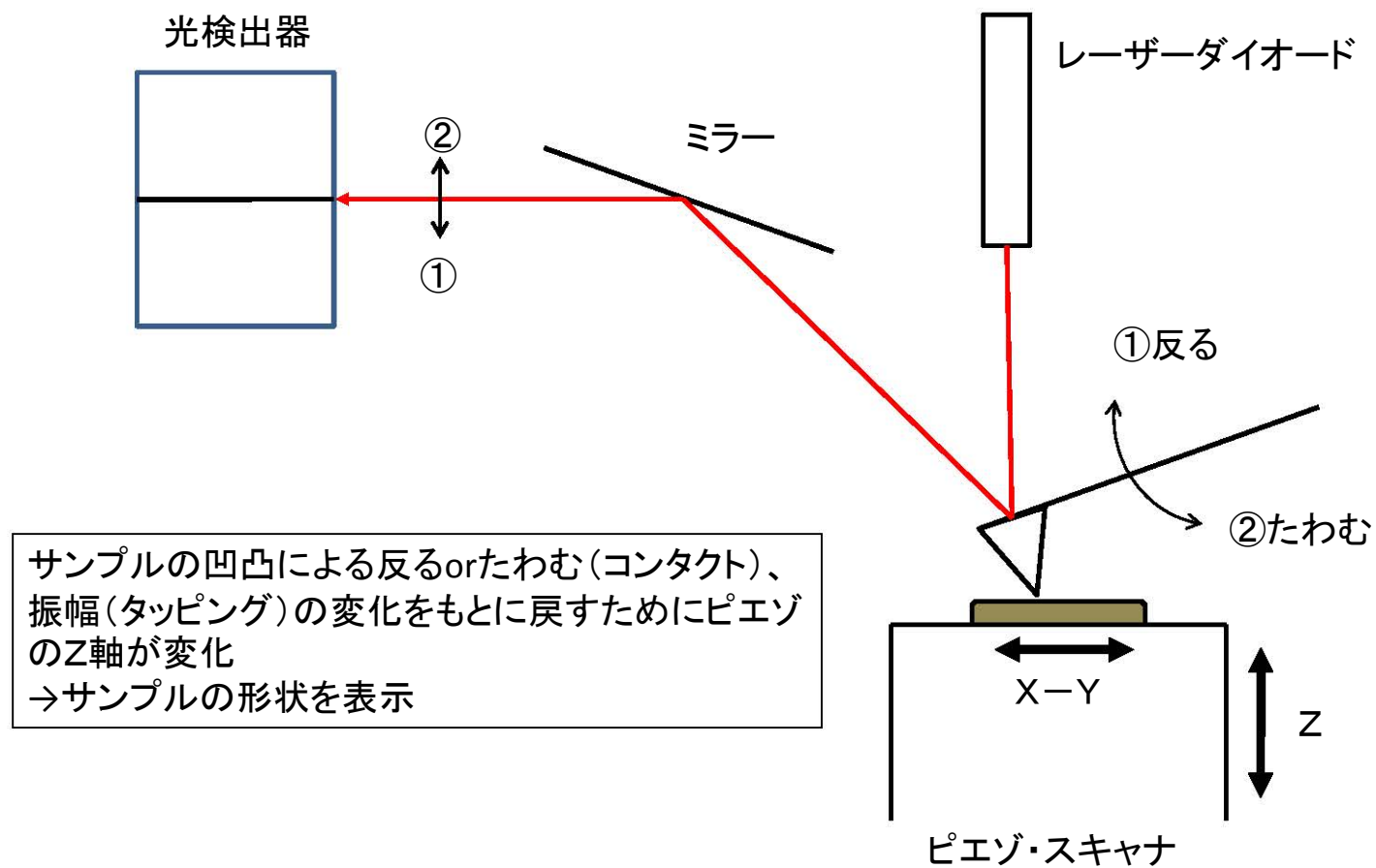


図2.5 AFM概略図

点である。タッピングモードは探針を共振周波数付近で振動させ、試料と探針間の相互作用による振幅の変化により、ピエゾの Z 方向が変化することで試料を画像化する。

2-4-2 AFM

Nano scope IIIa(ブルカーエイエックスエス(株))を用いた。探針は NCH-10V(ブルカーエイエックスエス(株))を用いた。この探針は Si 単結晶であり、ばね定数は 37N/m であった。外部の振動による影響を少なくするため、観察は防震台上で行った。

3 章 結果と考察

3-1 単独膜の表面圧および表面面積弾性率

図 3.1 に PEO、PMMA 単独膜の表面圧 Π —表面濃度 Γ の等温曲線を示す。PEO 単独膜は低い表面濃度から表面圧が立ち上がり、30 分で表面圧の変化が 0.1mN/m となるまで待った表面圧(平衡表面圧)は $\Pi = 10\text{mN/m}$ でプラトーとなった。PEO は比較的低い表面濃度から表面圧が立ち上がるので、膨張膜の特徴を示した。一方、PMMA 単独膜は高い表面濃度から表面圧が立ち上がり、平衡表面圧は $\Pi = 15\text{mN/m}$ でプラトーとなった。PMMA は比較的高い表面濃度から表面圧が立ち上がるので、凝縮膜の特徴を示した。平衡表面圧がプラトーとなった所、PEO は $\Gamma = 0.5\text{mg/m}^2$ 付近、PMMA は 1.5mg/m^2 付近で膜が崩壊している事が考えられる。また、PEO は圧縮による表面圧と平衡表面圧の値に差がないのに対し、PMMA のそれは大きな差がある事が分かった。プラトーとなる表面圧は過去の研究のエリプソメトリーによる PEO、PMMA 単独膜の結果と一致した。¹⁾

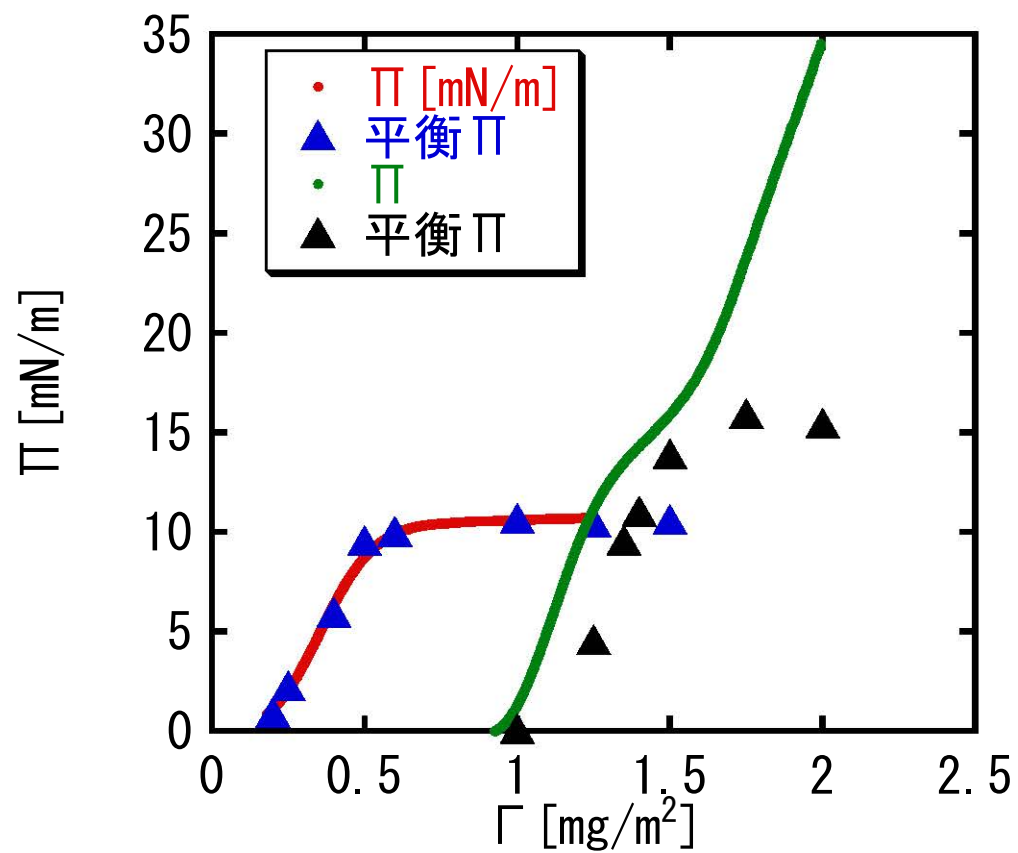


図3.1 PEO、PMMA単独膜の表面圧 Π －表面濃度 Γ 曲線
 ※▲は十分に緩和を待った後の表面圧のプロット

図 3.2 に PEO、PMMA 単独膜の表面面積弾性率を示す。また図 3.3 から 3.6 に時間を横軸にし、歪みを \sin 関数で与えた際の Π の変化のグラフ及びそのリサージュ曲線の一部を示す (PEO:図 3.3、図 3.4;PMMA:図 3.5、図 3.6) PEO の表面面積弾性率は $\Gamma = 0.4 \text{ mg/m}^2$ でピークを示し、その後 $\Gamma = 1.0 \text{ mg/m}^2$ 以降プラトーとなった。PMMA の表面面積弾性率は $\Gamma = 1.4$ 付近でプラトーを示し、右肩上がりに上昇した。また、表面面積弾性率の値から PEO は比較的柔らかく、PMMA は比較的に硬い高分子である事が分かった。PEO のリサージュ曲線において、プラトーとなる $\Gamma = 1.0 \text{ mg/m}^2$ 以降、リサージュの重なりが悪くなる。これは膜が完全に崩壊している事が考えられる。一方、PMMA のリサージュ曲線において、 $\Gamma = 1.35 \text{ mg/m}^2$ のリサージュ図形が交差し、それ以降リサージュ曲線のヒステリシスが正から負へ変化した。PEO にはこのような傾向は見られないので、凝縮膜である PMMA の特徴であると考えられる。

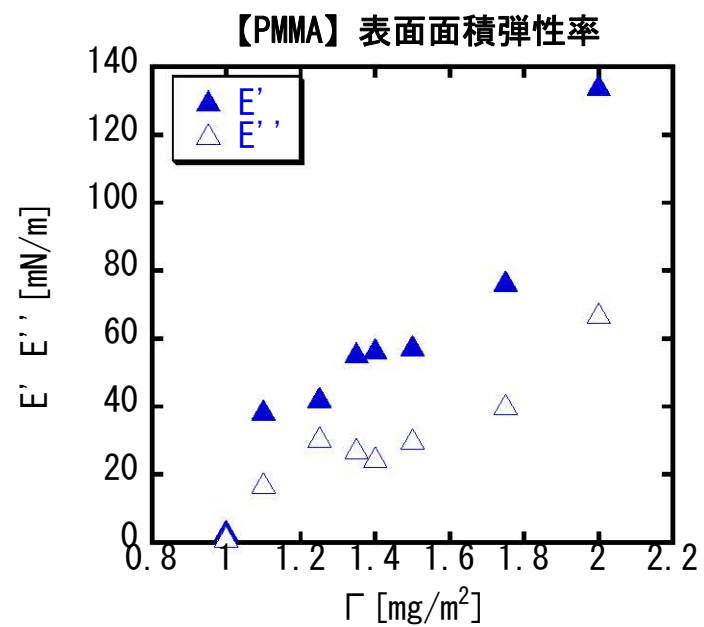
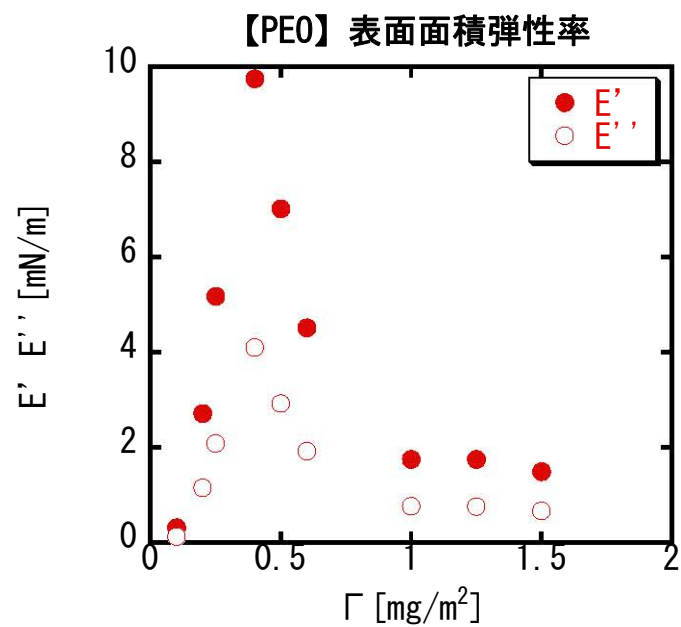


図3.2 PEOおよびPMMA単独膜の表面面積弾性率

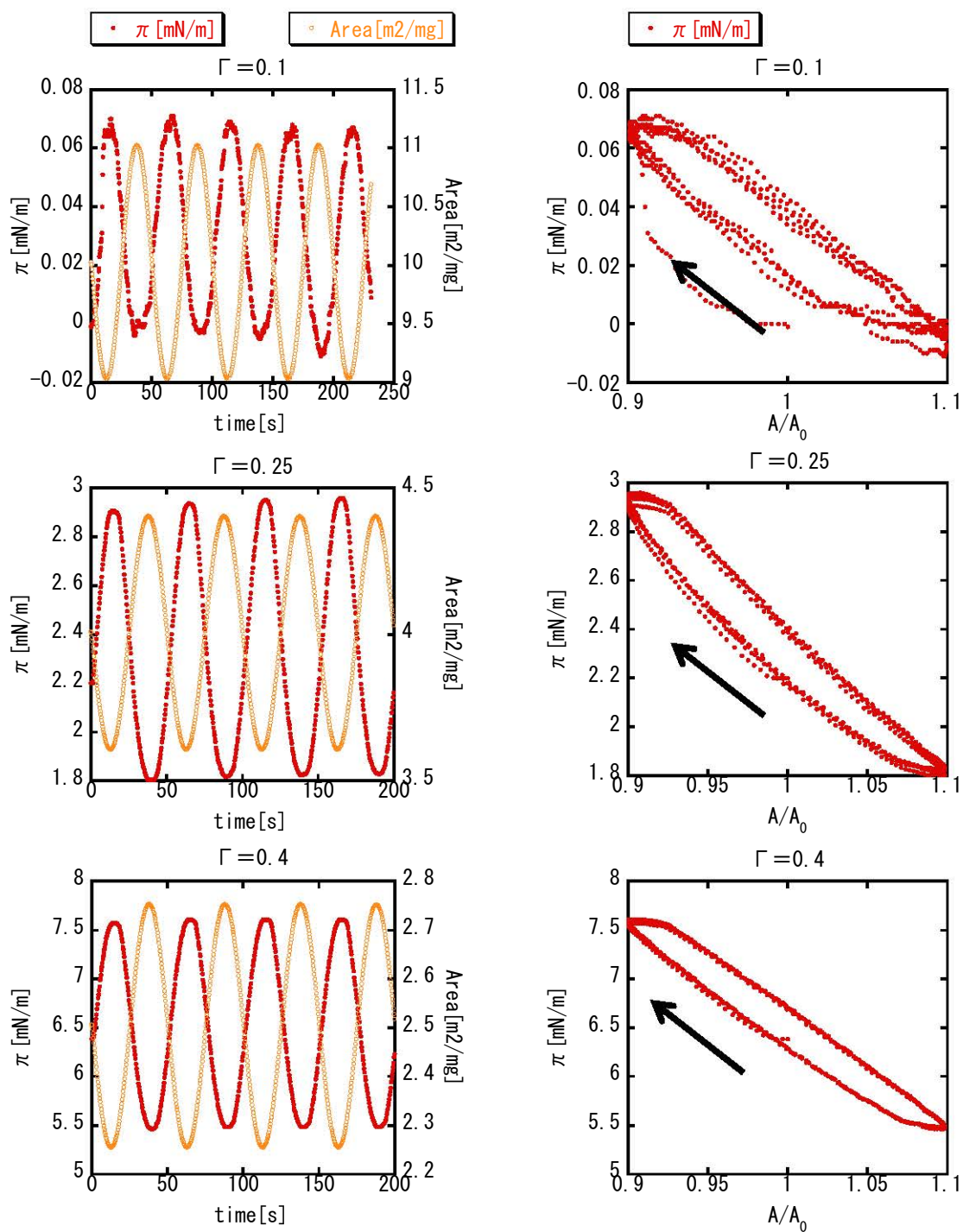


図3.3 PEO単独膜の歪みにおける Π の変化(左)
とリサージュ曲線(右)

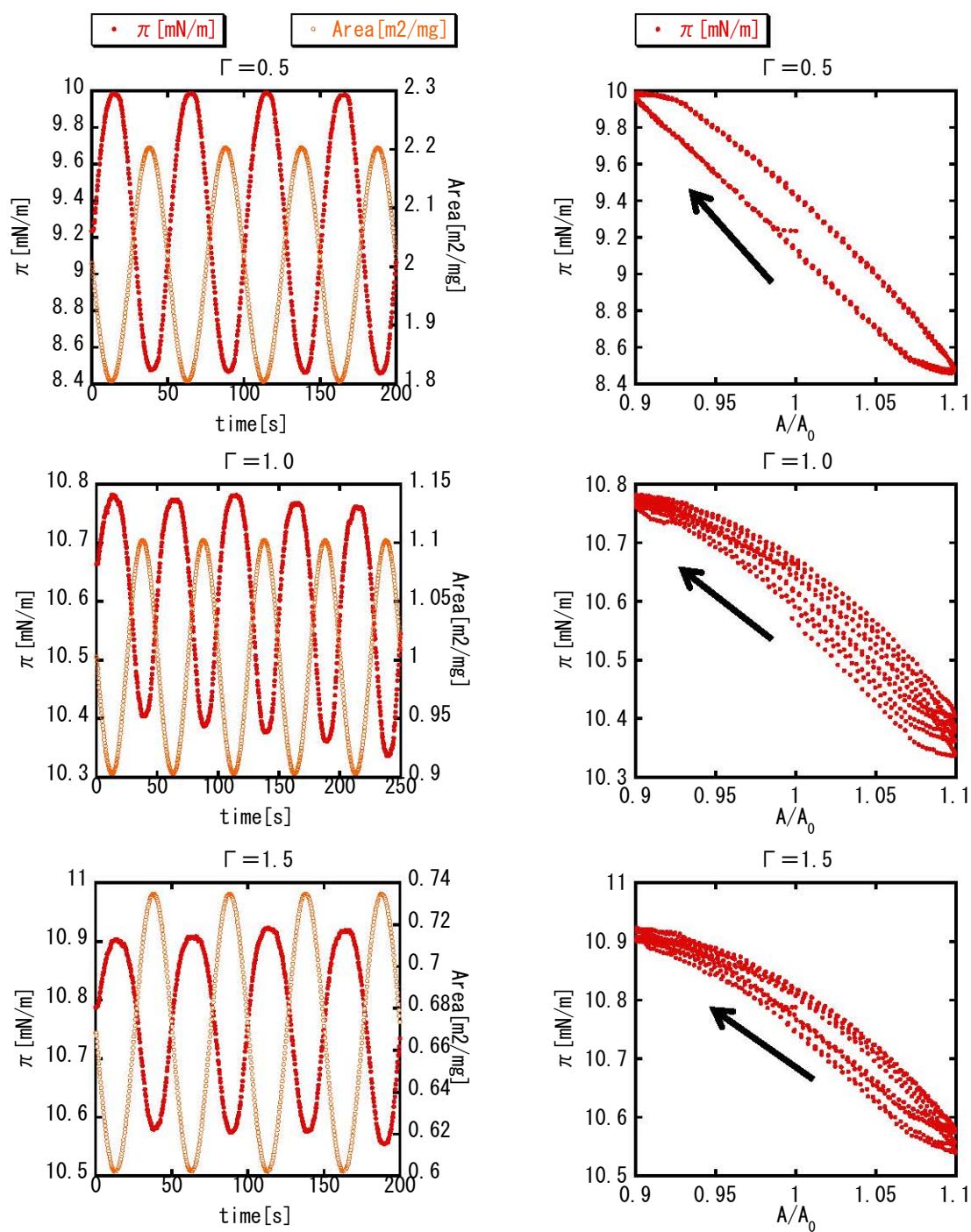


図3.4 PEO単独膜の歪みにおける Π の変化(左)
とりサーージュ曲線(右)

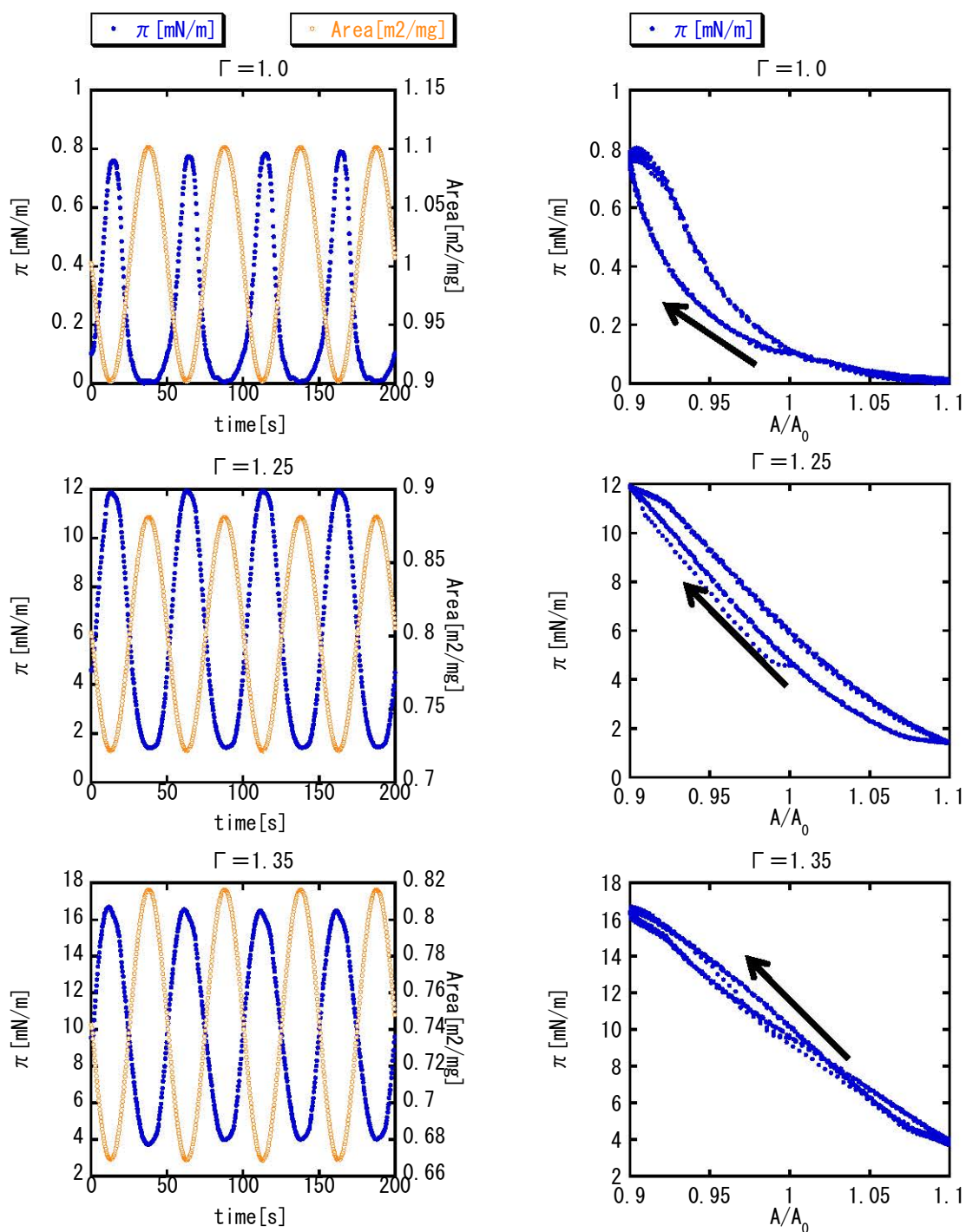


図3.5 PMMA単独膜の歪みにおける Π の変化(左)
とリサージュ曲線(右)

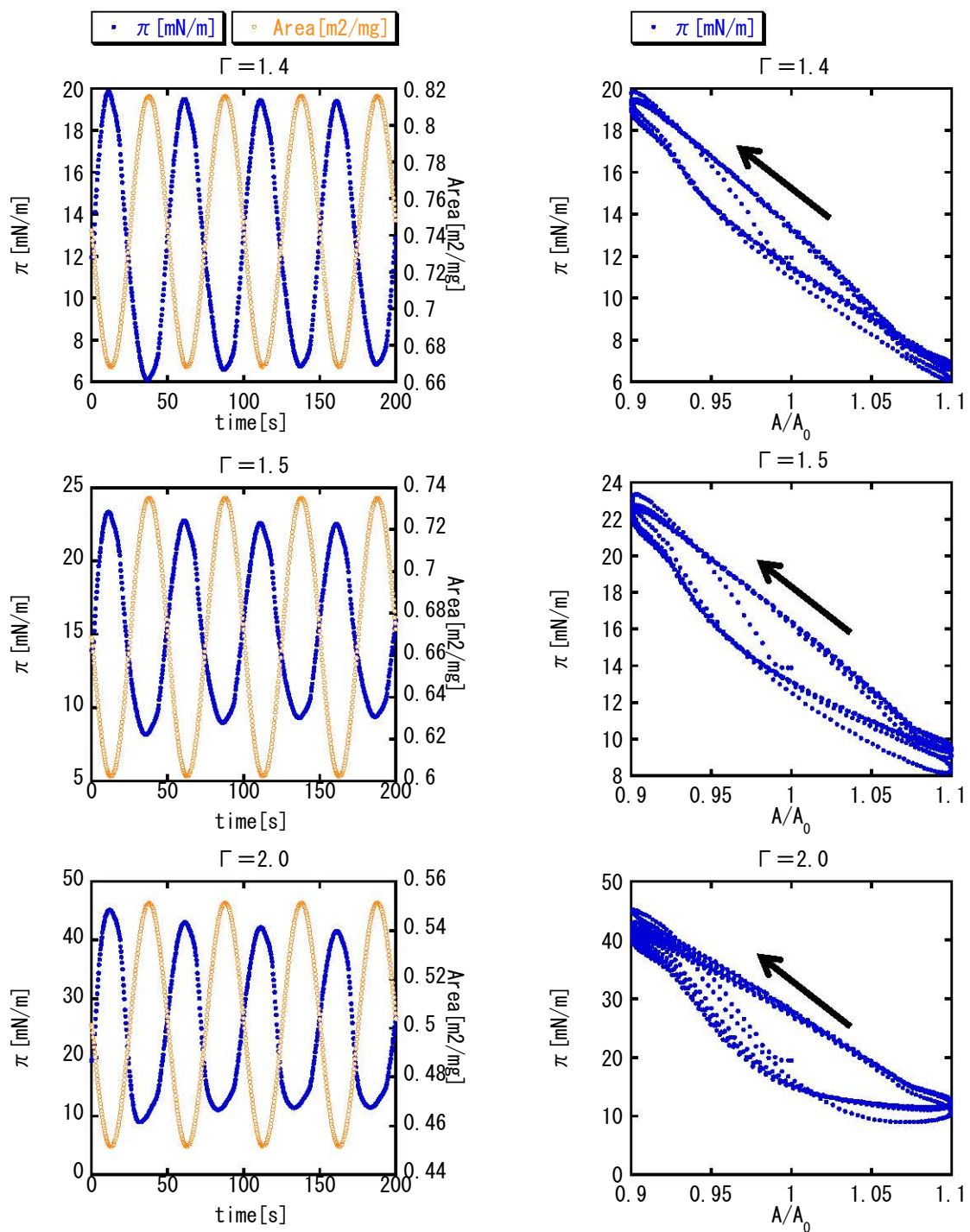


図3.6 PMMA単独膜の歪みにおける Π の変化(左)
とリサーチ曲線(右)

3-2 ブレンド膜の表面圧および表面面積弾性率

ブレンド膜の Π Γ 曲線を圧縮によって測定したものを図 3.7、平衡表面圧のプロット図 3.8 にそれぞれ示す。図の Γ_{PEO} および Γ_{PMMA} はブレンド膜中の PEO 成分、PMMA 成分に表面濃度を合わせた値であり、それぞれ単独膜の Π Γ 曲線も比較のために示してある。PEO 成分の多い PMMA/PEO=1/1、1/2 の Π Γ 曲線は、 $\Pi=10\text{mN/m}$ 付近でプラトーをとった。全てのブレンド膜の Π Γ 曲線において、PMMA 単独膜が PMMA 単独膜が $\Pi=10$ を越える辺りで同じように Π が上昇し、 $\Pi=15\text{mN/m}$ で一定値をとろうとする。 $\Pi=10\text{mN/m}$ は PEO 単独、 $\Pi=15\text{mN/m}$ は PMMA 単独のプラトーの値なので、PEO、PMMA の両方が界面に存在している事が示唆される。

図 3.9 にブレンド膜の表面面積弾性率を示し、ブレンド膜の歪みにおける Π の変化とリサージュ曲線の一部を PMMA/PEO=4/1 は図 3.10 と 3.11 に、PMMA/PEO=2/1 は図 3.12 と 3.13 に、PMMA/PEO=1/1 は図 3.14 と 3.15 に、PMMA/PEO=1/2 は図 3.16 と 3.17 にそれぞれ示す。表面面積弾性率において、PEO 単独膜の表面面積弾性率で見られたピークが、低い表面濃度 ($\Gamma_{\text{TOTAL}} < 1.0\text{mg/m}^2$) で観察され、PMMA 成分が多くなるほどピークは左にシフトし、そのピーク値が高くなった。 $1.0\text{ mg/m}^2 \leq \Gamma_{\text{TOTAL}}$ では、PEO 成分が多くなるほど、立ち上がりが右にシフトした。 $\Pi=10\text{mN/m}$ 付近のプラトー領域に差し掛かるとリサージュ曲線が乱れ、再び Π が変化する表面濃度付近でリサージュ曲線の形やそのヒステリシスの向きが正から負へ変化する傾向が見られた。PMMA は表面圧がすぐに低下するので、表面濃度が高くなるにつれて、PMMA の表面圧の低下が起こり、リサージュ曲線のヒステリシスの変化を起こしたものと考えられる。

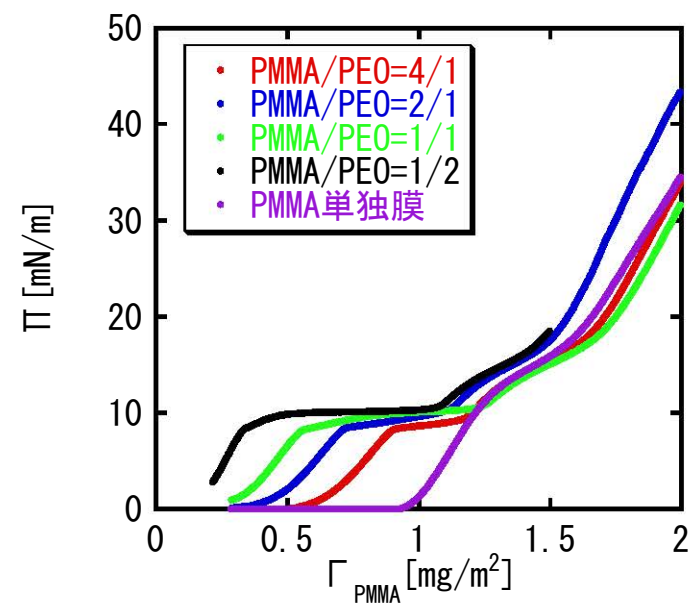
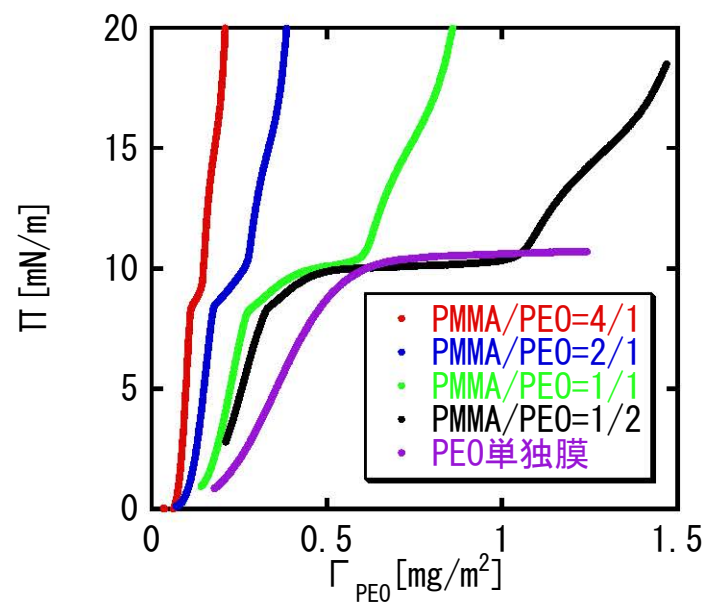


図3.7 ブレンド膜の Π Γ 曲線(圧縮)

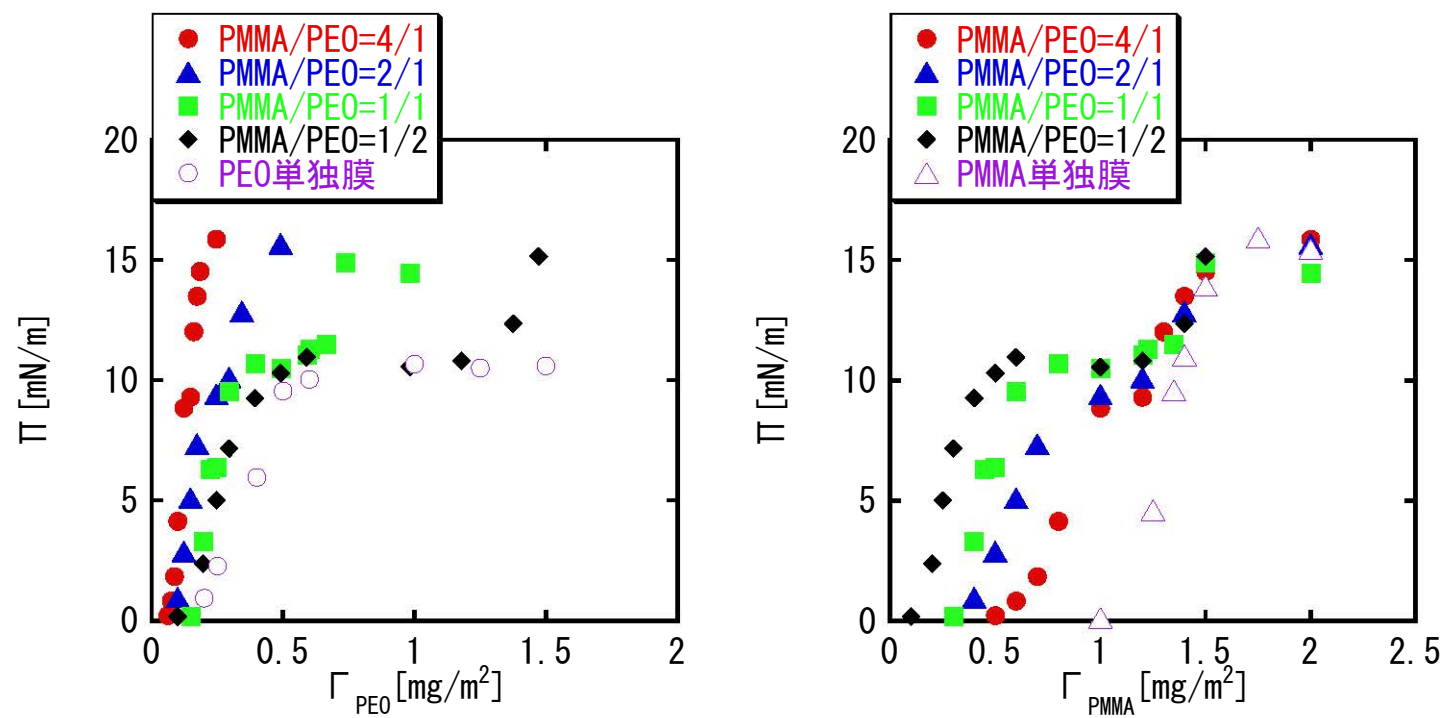


図3.8 ブレンド膜の Π Γ 曲線 (平衡表面圧)

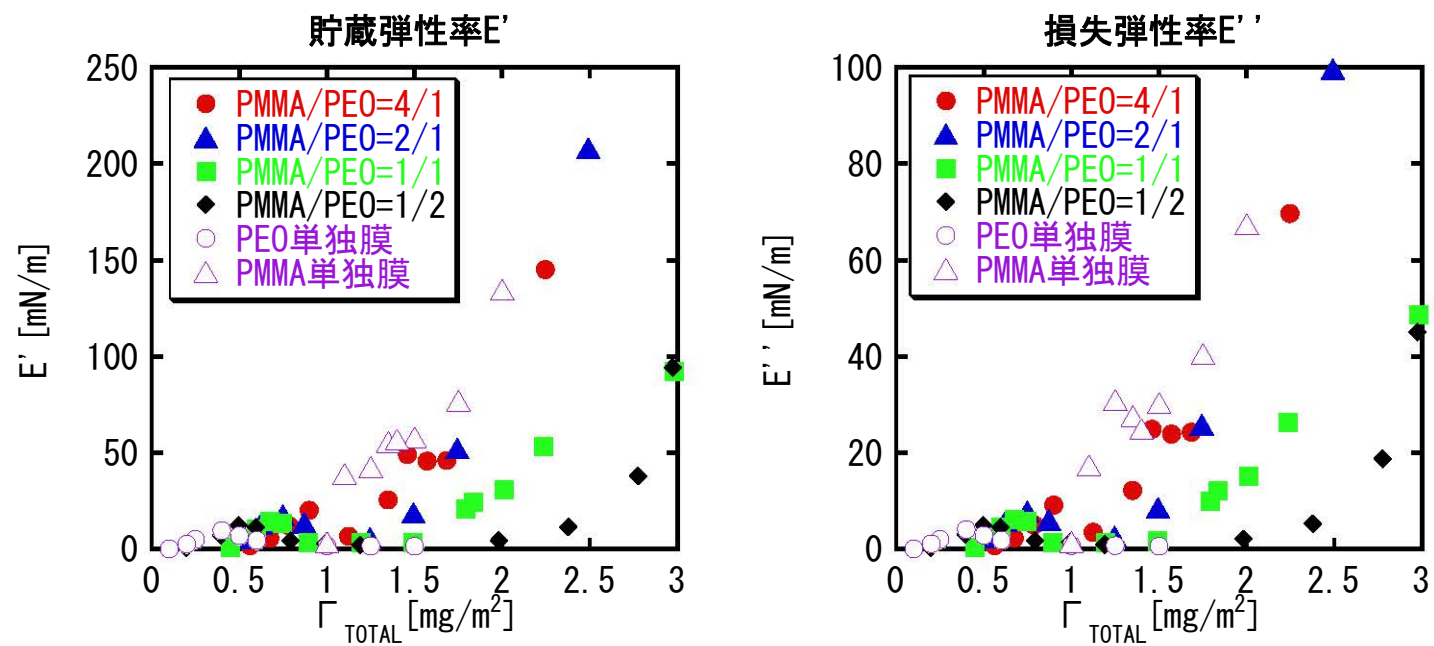


図3.9 ブレンド膜の表面面積弾性率

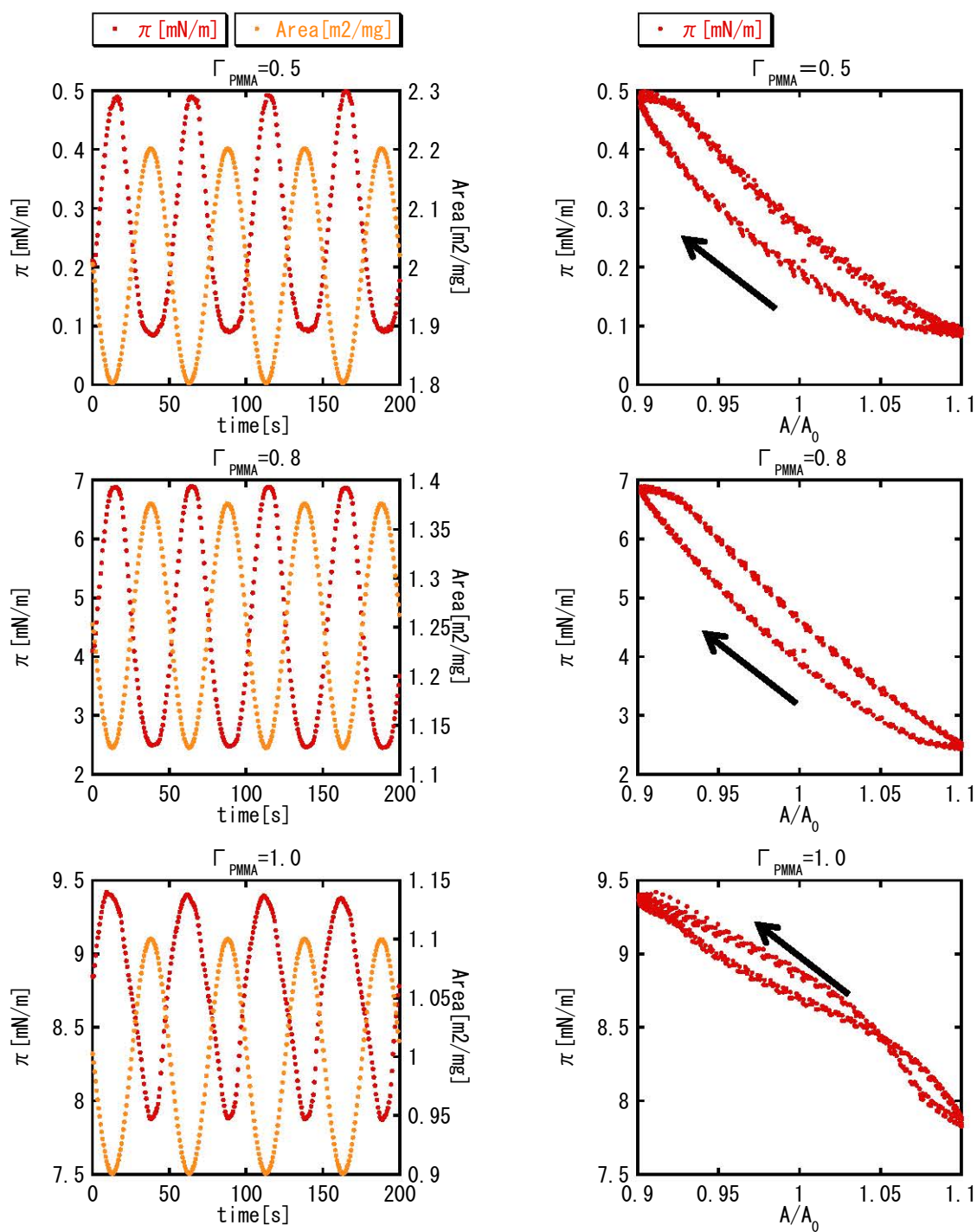


図3.10 PMMA/PEO=4/1ブレンド膜の歪みにおける Π の変化(左)とリサージュ曲線(右)

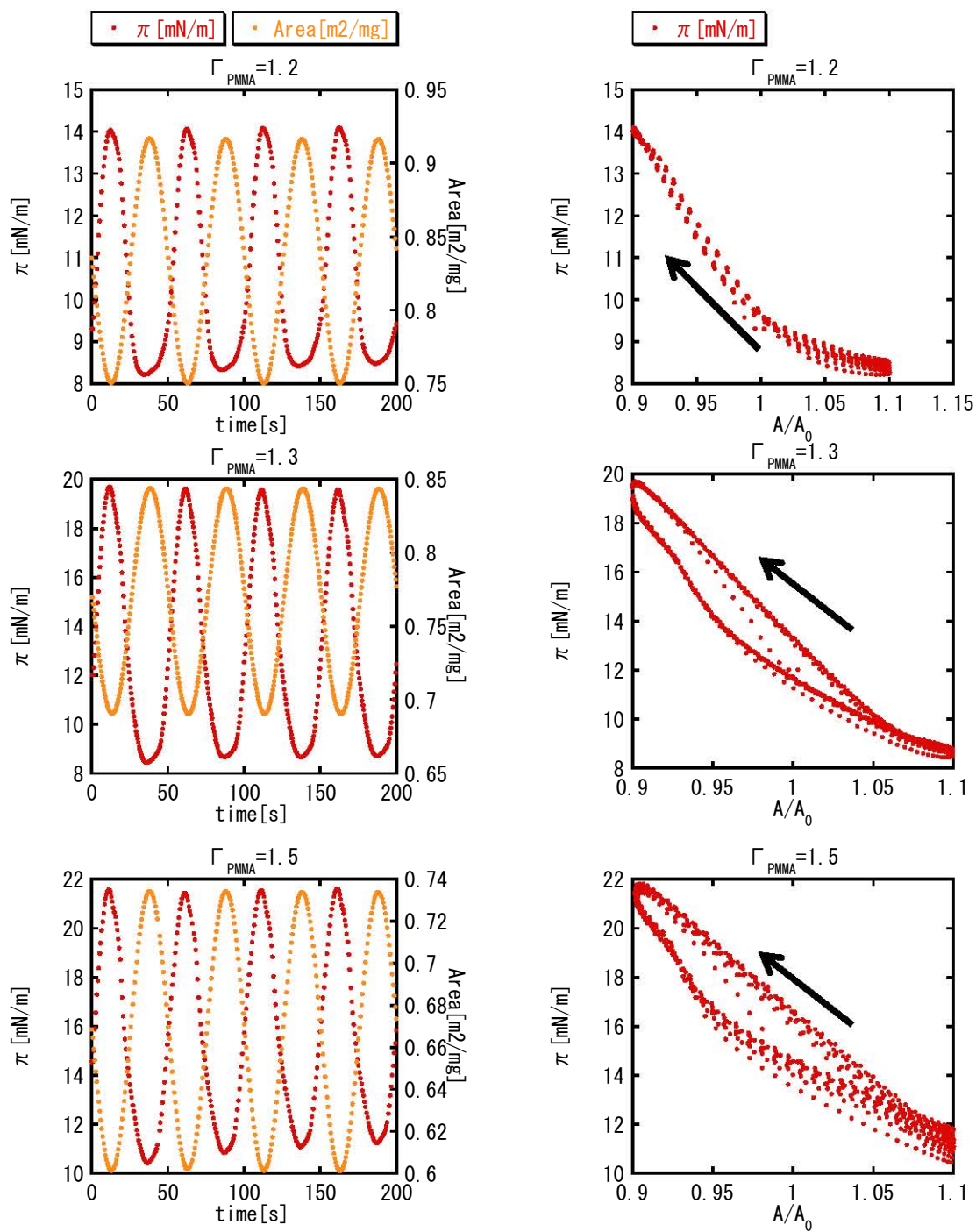


図3.11 PMMA/PEO=4/1ブレンド膜の歪みにおける Π の変化(左)とリサージュ曲線(右)

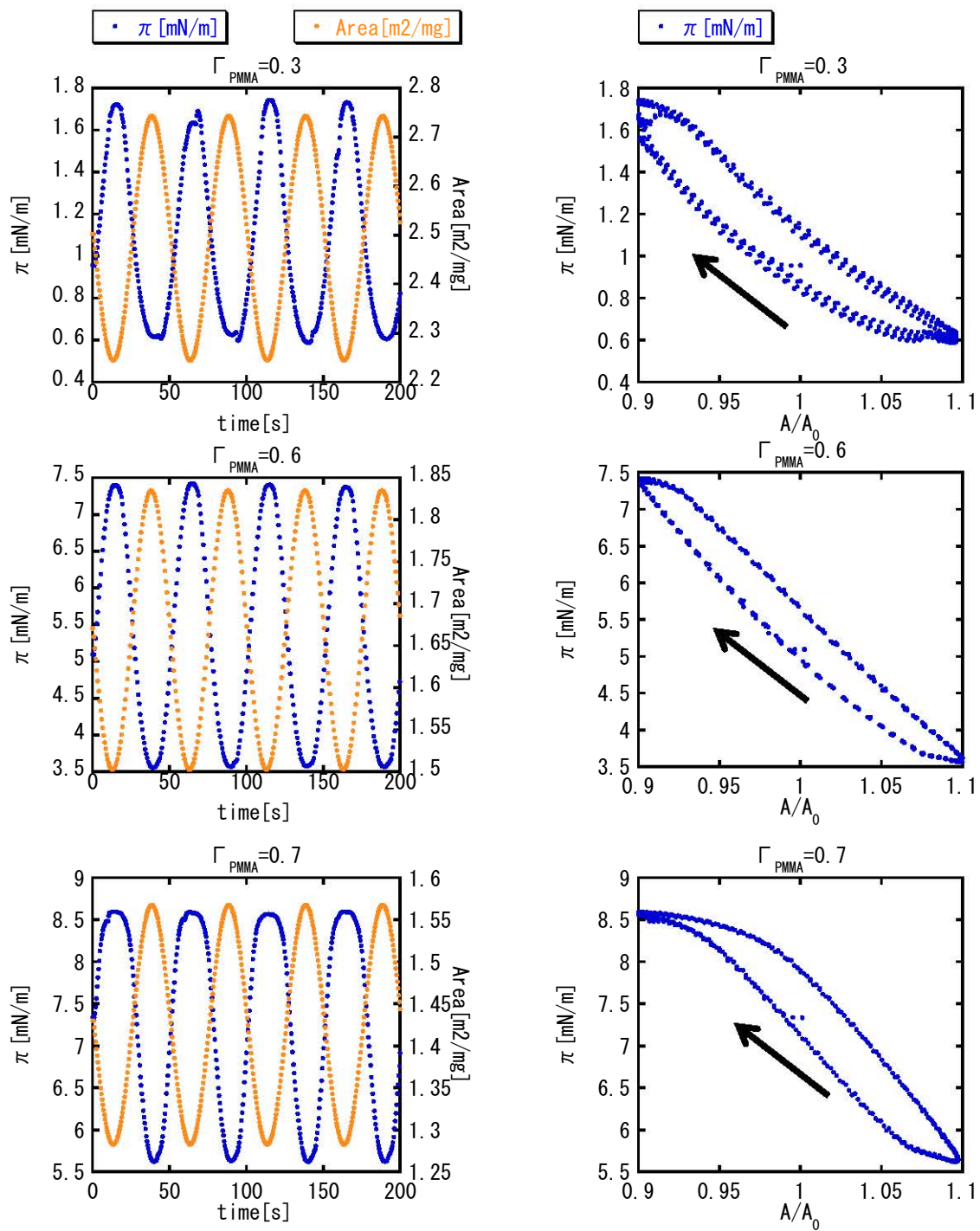


図3.12 PMMA/PEO=2/1ブレンド膜の歪みにおける Π の変化(左)とリサージュ曲線(右)

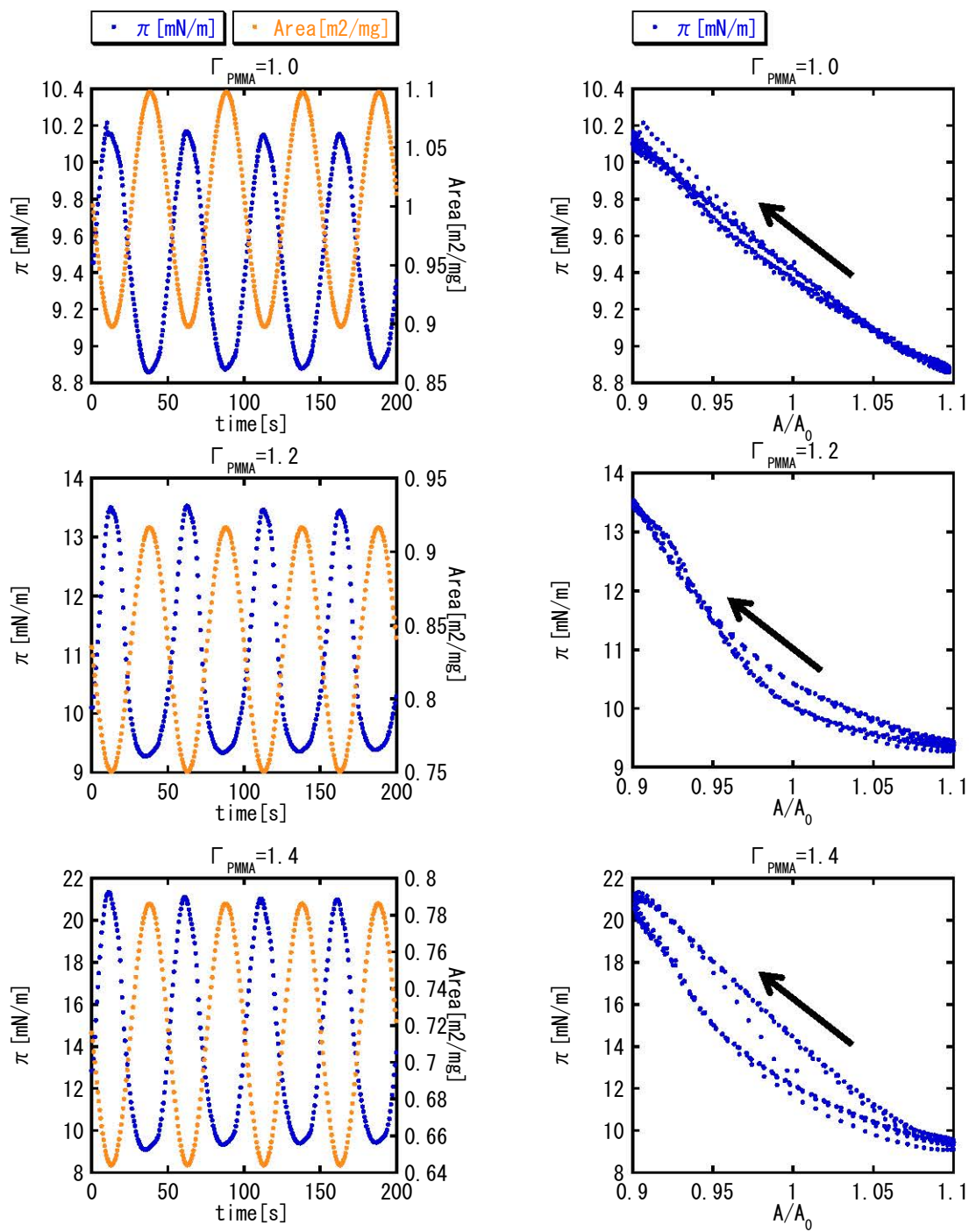


図3.13 PMMA/PEO=2/1ブレンド膜の歪みにおける Π の変化(左)とリサージュ曲線(右)

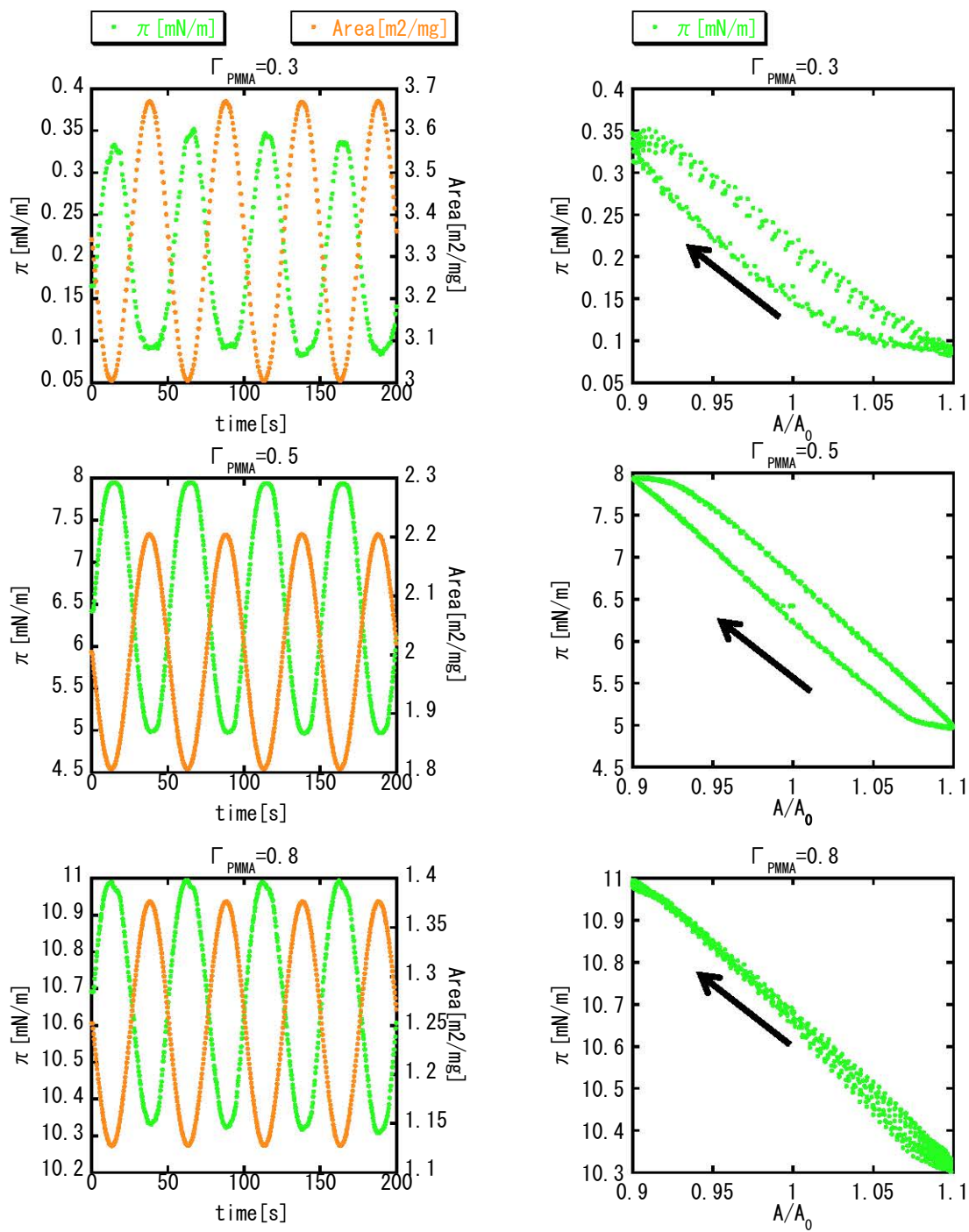


図3.14 PMMA/PEO=1/1ブレンド膜の歪みにおける Π の変化(左)とリサージュ曲線(右)

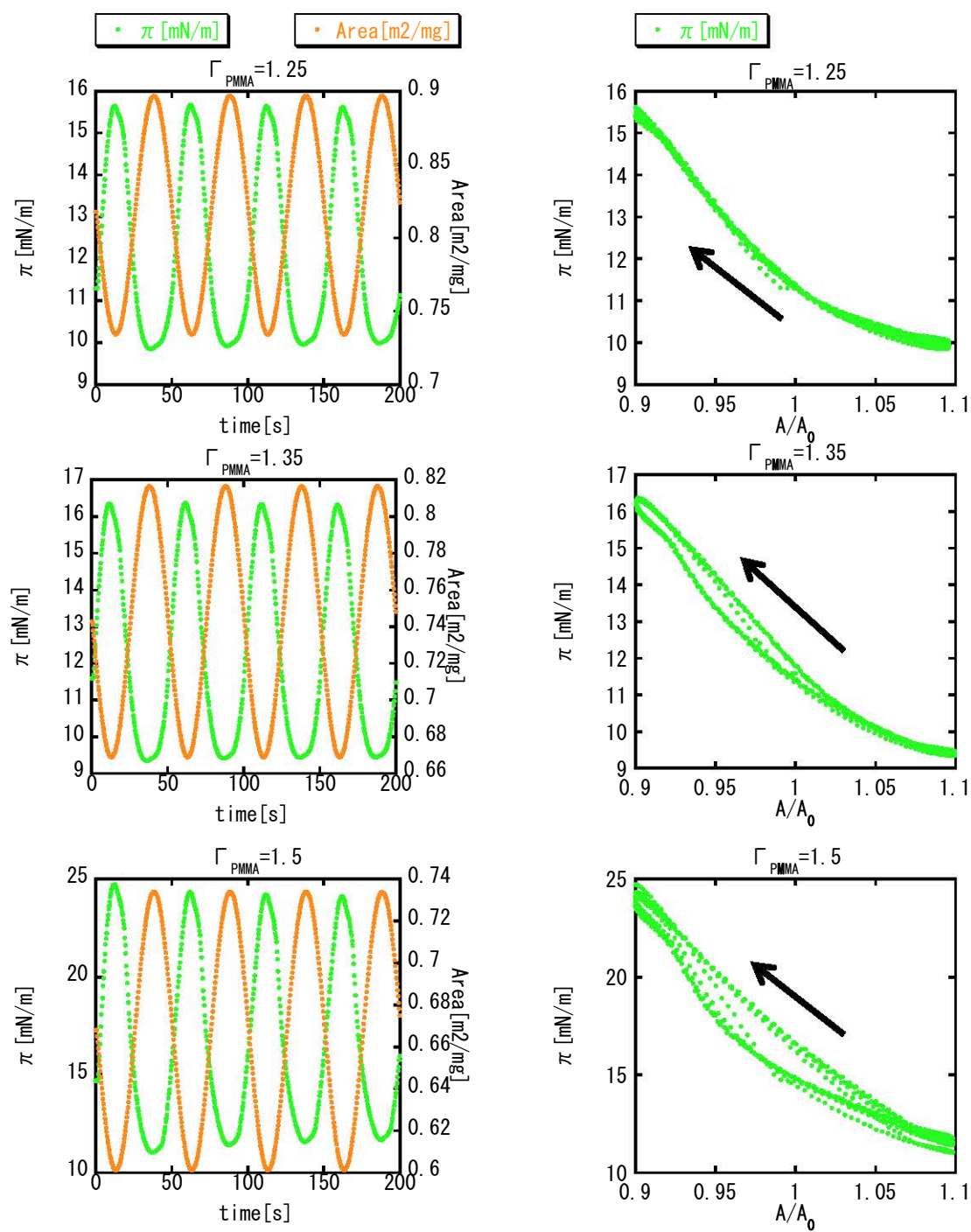


図3.15 PMMA/PEO=1/1ブレンド膜の歪みにおける Π の変化(左)とリサージュ曲線(右)

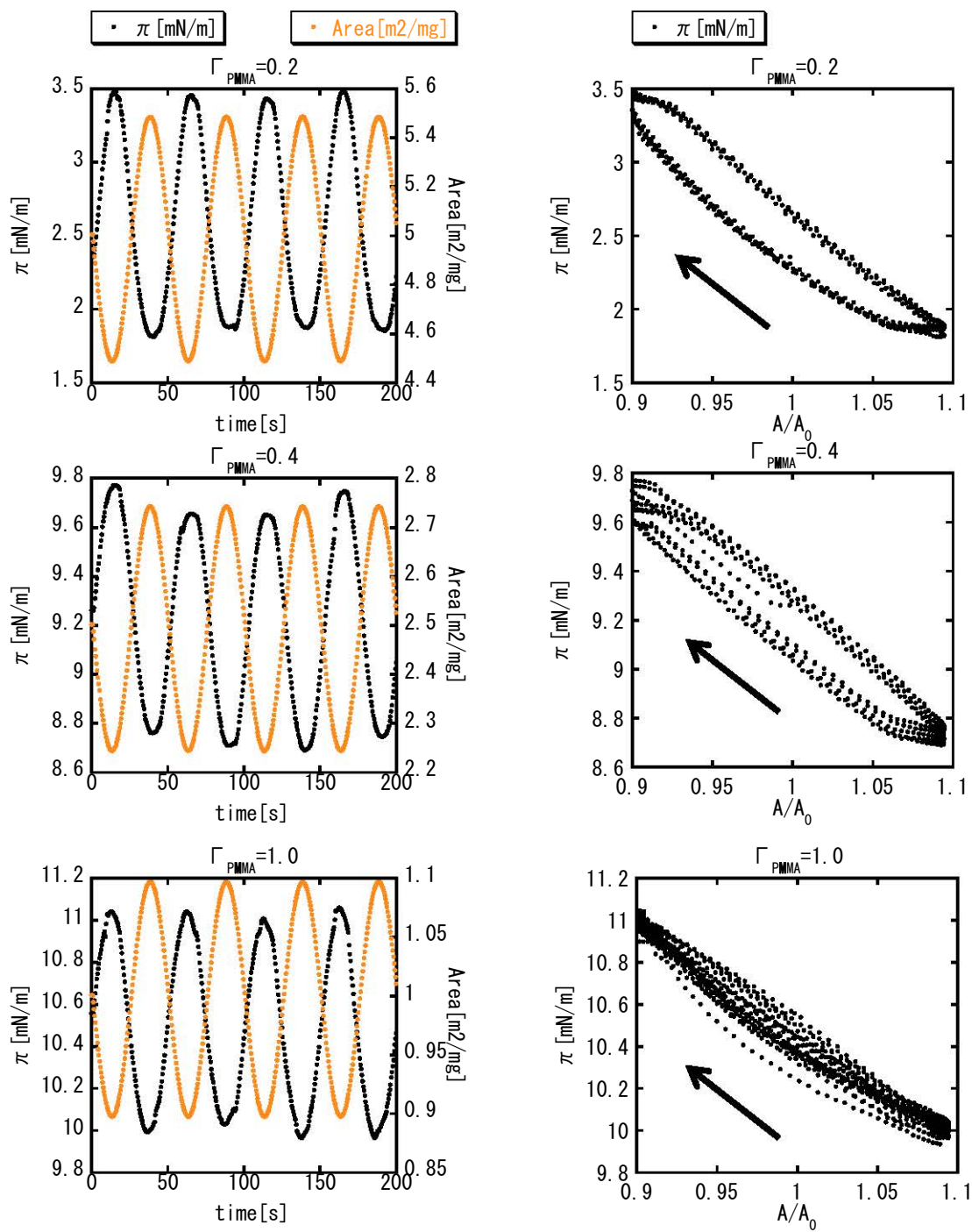


図3.16 PMMA/PEO=1/2ブレンド膜の歪みにおける Π の変化(左)とリサージュ曲線(右)

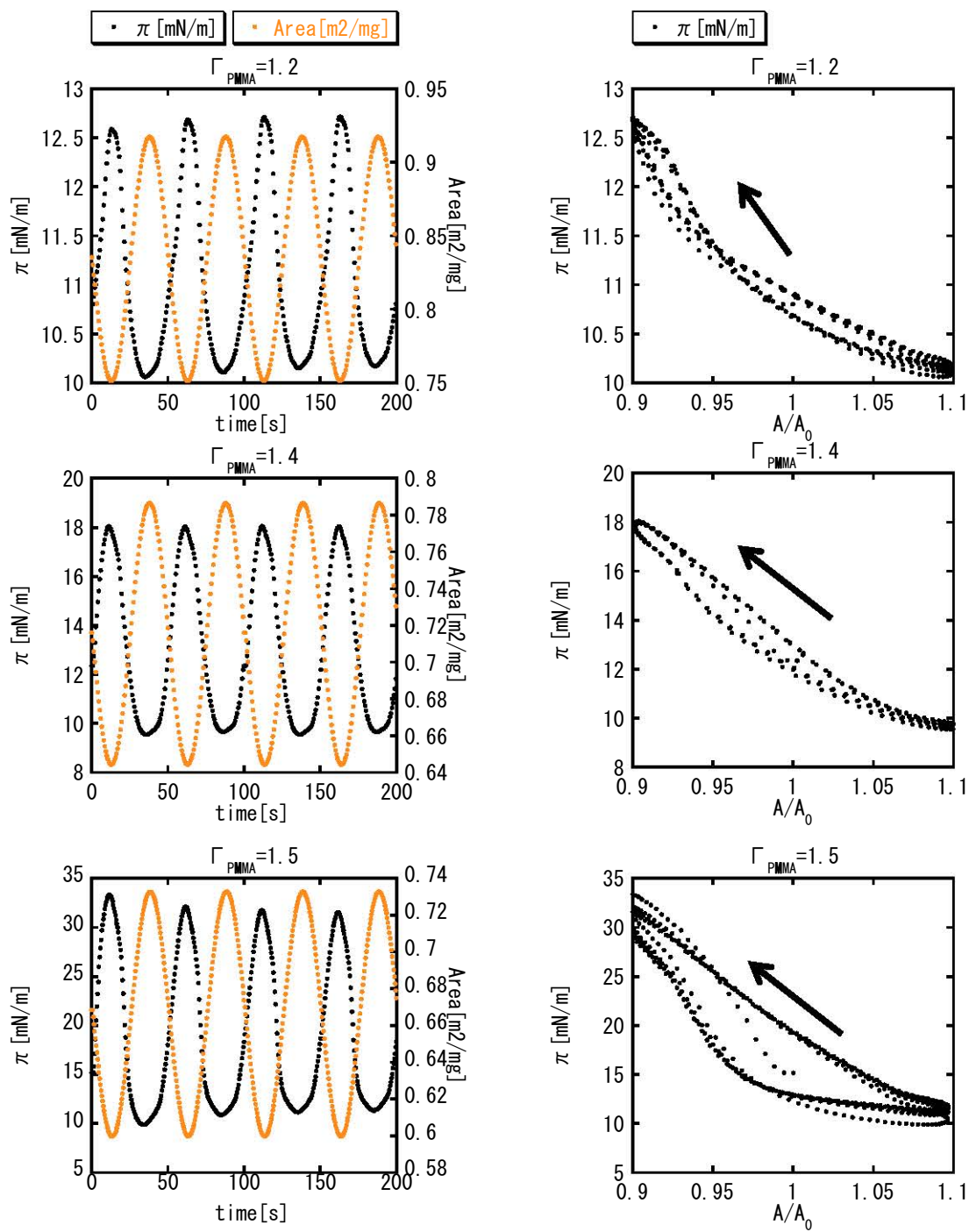


図3.17 PMMA/PEO=1/2ブレンド膜の歪みにおける Π の変化(左)とリサージュ曲線(右)

3-3 単独膜およびブレンド膜の AFM 像

単独膜の AFM 像 ($3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$) を図 3.18 に示す。PEO の AFM 像は濃度が増加するとともに、突起が増加し、その高さは、 $0.2\text{nm} \sim 1.0\text{nm}$ であった。PMMA の AFM 像は濃度が増加するとともに、チーズの穴のような窪みの大きさが減少し、その高低差は約 0.3nm であった。よって、図の黄色い部分に PMMA が存在していると考えられる。また、PEO は基板のどの部分を撮っても同じような像が得られたのに対し、PMMA はほとんどが平たんな像で、局所的に図のようなドメインがあった。

ブレンド膜の AFM 像を図 3.19、3.20、3.21、3.22 に示す。PMMA 成分の濃度を $\Gamma_{\text{PMMA}} = 0.5, 1.0, 1.5 \text{ mg/m}^2$ と固定し、モル比による形態の変化をおった。但し、AFM 像の上部が引き上げた基板の上部に当たる。PMMA/PEO = 4/1 の系では、PMMA 単独と同様に、図のようなドメインが基板のごく一部にしか存在していなかった。PMMA/PEO = 4/1 の系のみ、表面濃度の増加と共に窪みの面積と数が減少した。一方、それ以外の系では、 $\Gamma_{\text{PMMA}} = 1.0 \text{ mg/m}^2$ で窪みの面積が減少した後、再び増加した。また、PMMA 単独膜の円形に近いモルフォロジーが、PEO 成分を少量含むだけでその円形が上下に引き伸ばされるような AFM 像が得られた。これは、やわらかい PEO が PMMA と相溶し、製膜時の引き上げの際に上下に伸びた事が考えられる。

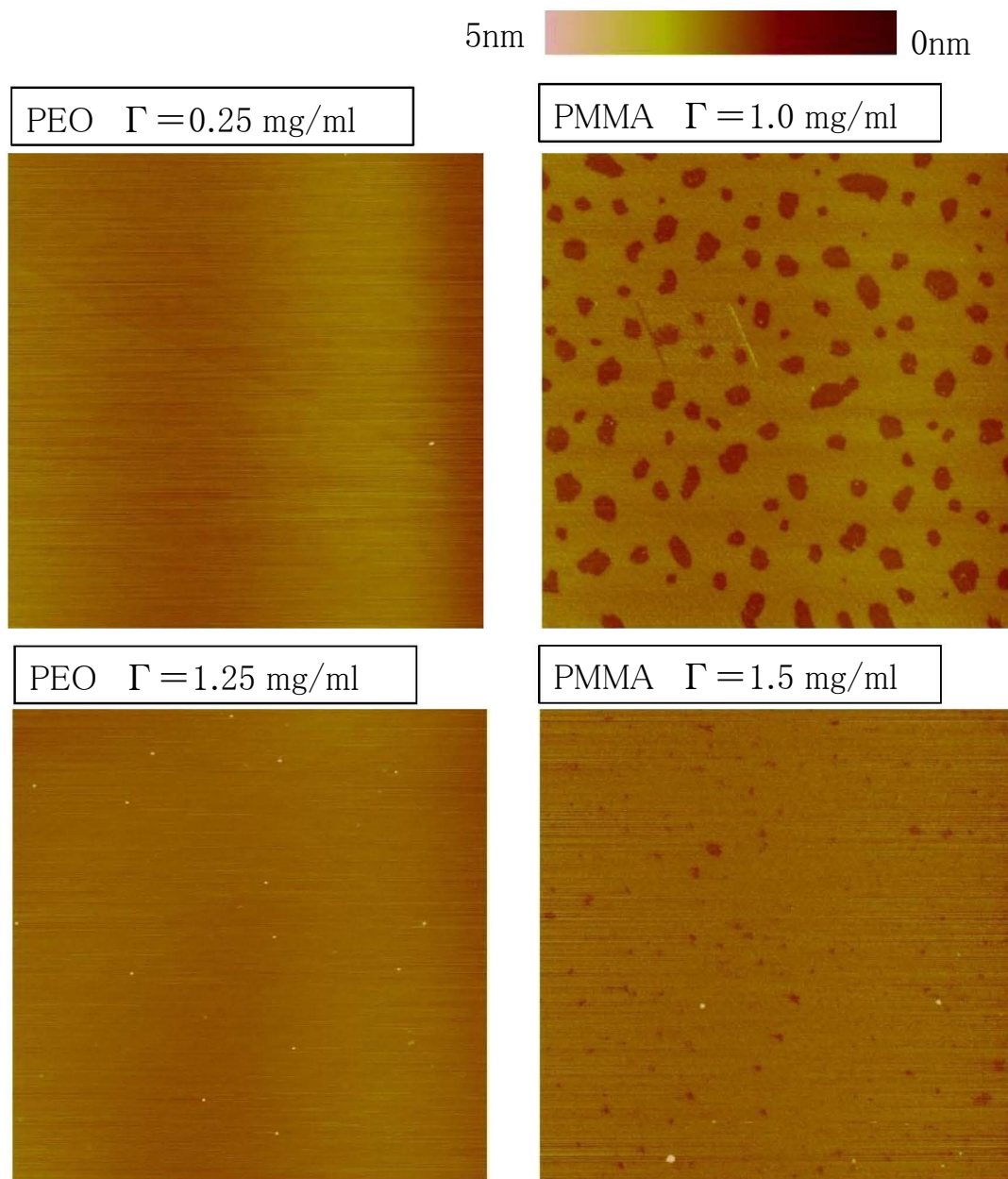


図3.18 PEO、PMMA単独膜のAFM像 ($3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$)

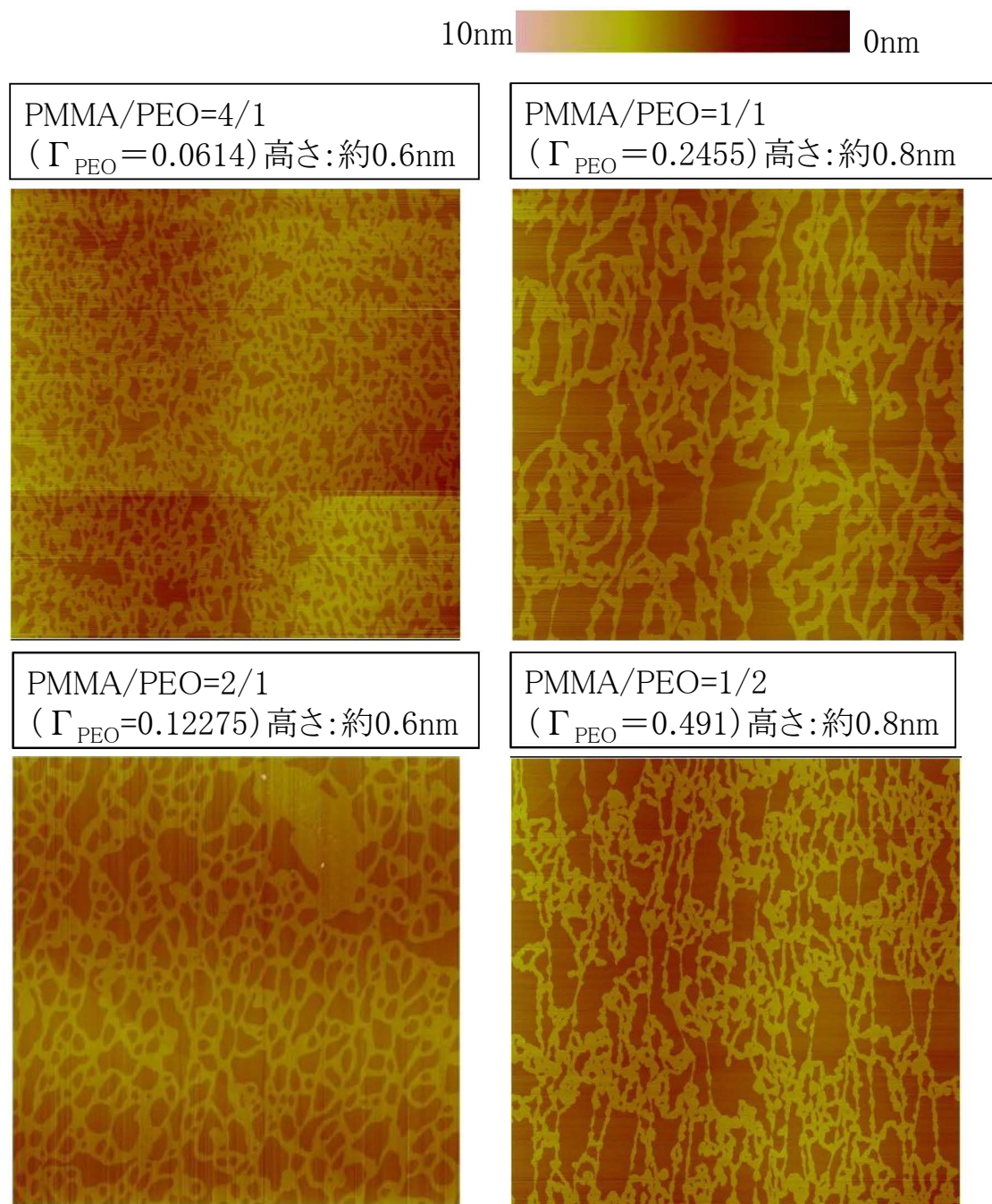


図3.19 ブレンド膜 ($\Gamma_{\text{PMMA}}=0.5\text{mg/m}^2$) のAFM像 ($14\mu\text{m} \times 14\mu\text{m}$)

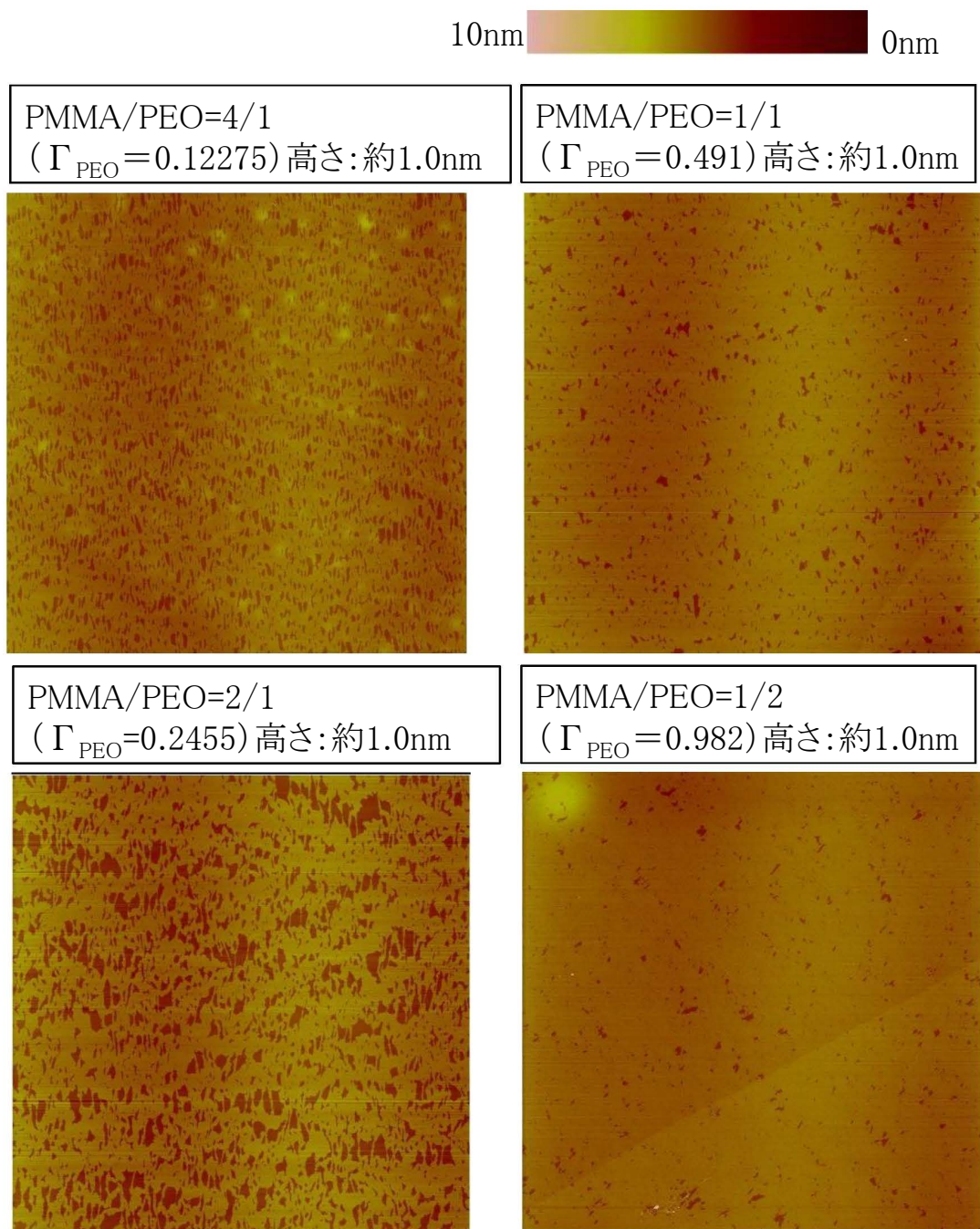


図3.20 ブレンド膜($\Gamma_{\text{PMMA}}=1.0\text{mg}/\text{m}^2$)のAFM像($14\mu\text{m}\times 14\mu\text{m}$)

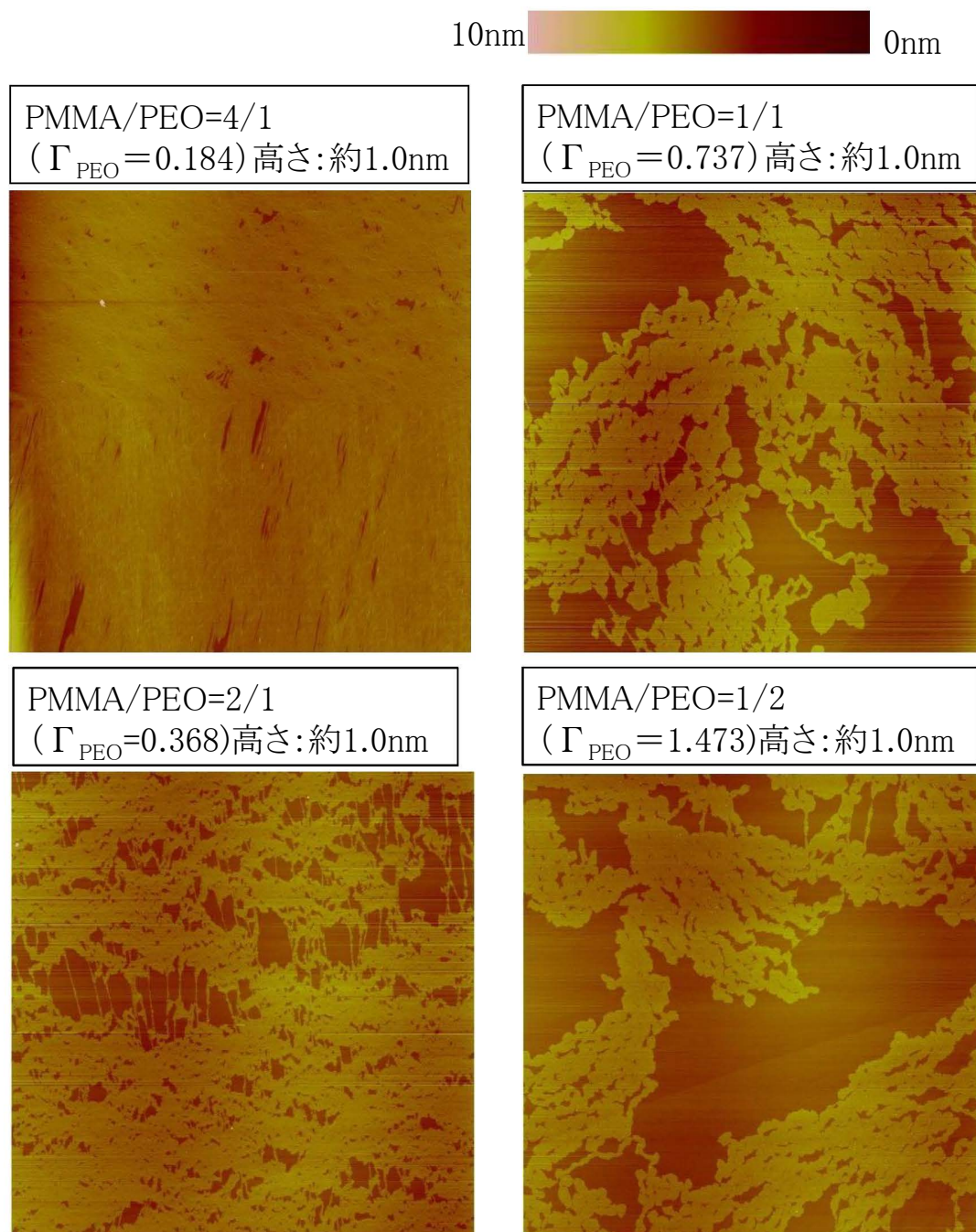


図3.21 ブレンド膜 ($\Gamma_{\text{PMMA}}=1.5\text{mg/m}^2$) のAFM像 ($14\mu\text{m} \times 14\mu\text{m}$)

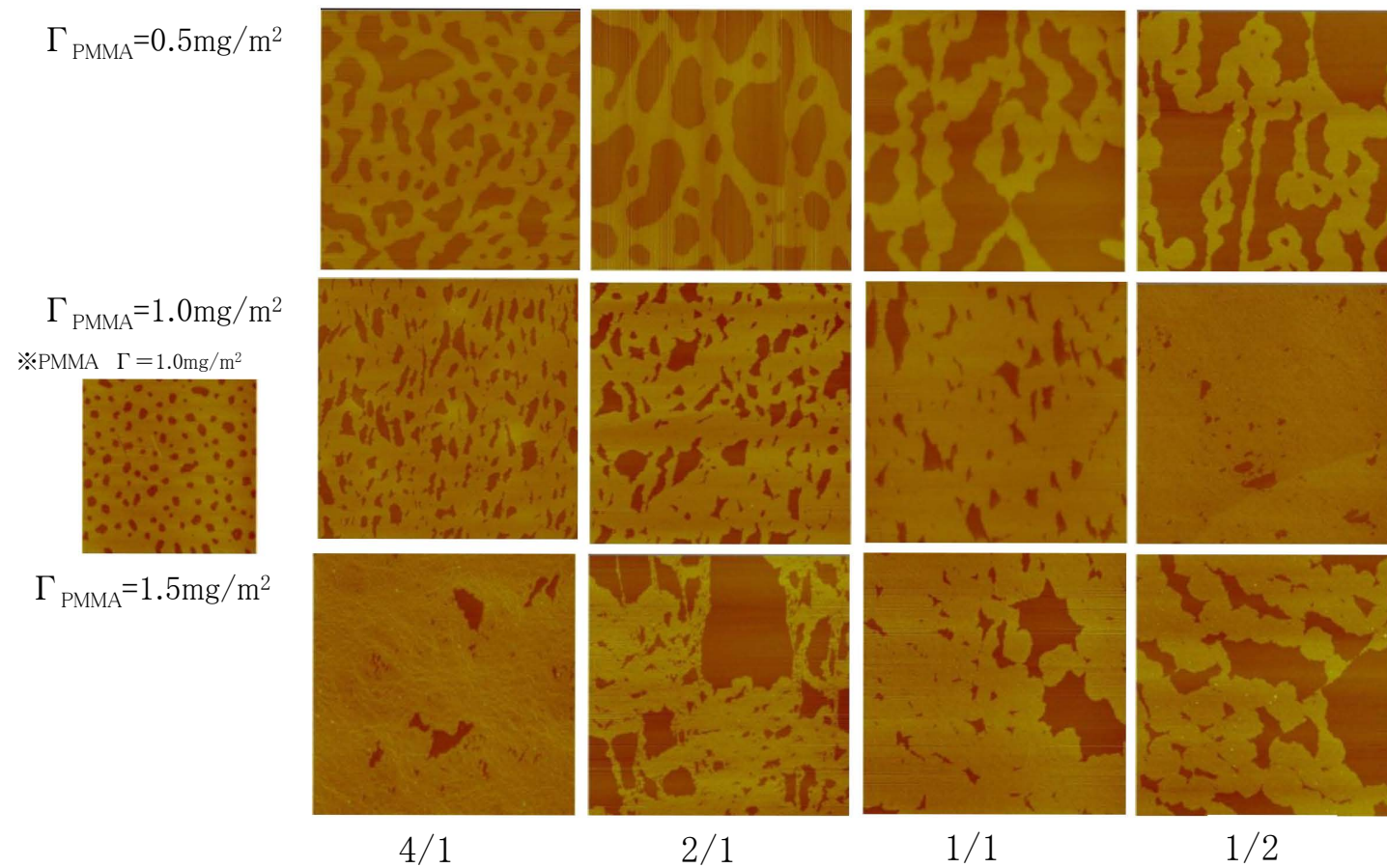


図3.22 ブレンド膜のAFM像 ($3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$)

4 章 結論

- ・ブレンド膜の Π Γ 曲線、表面面積弾性率は、表面濃度の低い領域で PEO 単独膜、表面濃度の高い領域で PMMA 単独膜と似た挙動をとり、このことは、PEO と PMMA が相溶性のために界面に両方が存在している事が示唆されている。

- ・PMMA 単独膜にリサ-ジュ曲線がクロスし、その後ヒステリシスの変化（正→負）が起こり、その傾向がブレンド膜でもみられた。

- ・ブレンド膜の AFM 像では、PEO 成分が少量含まれるだけで、上下に引き伸ばされたようなモルフォロジーが観察された。

参考文献

- 1) Masami Kawaguchi, Katsutoshi Nagata, *Macromolecules*, 23(17), (1990)
- 2) 本多 健一；表面・界面光学大系 上巻 基礎編；フジ・テクノシステム 2005
- 3) 平成9年度 鈴木晋介 修士論文
- 4) 平成22年度 三井直子 修士論文
- 5) Masakazu Makino, Kenichi Yoshikawa, *Langmuir*, 13, 7125-7134 (1997)
- 6) Takako Morioka, Masami Kawaguchi, *Langmuir*, 27, 8672-8677 (2011)
- 7) Masami Kawaguchi, Wataru Saito, Tadayo Kato, *Macromolecules*, 27, 5882-5884 (1994)
- 8) Juan M. Rodríguez Patino, Cecilio Carrera Sa´nchez, Ma Rosario Rodríguez Ni´o, and Marta Cejudo Ferna´ndez *Langmuir*, 17, 4003-4013 (2001)

謝辞

鳥飼直也准教授とのお酒の会はいいい思い出です。打ち上げ後だけでなく、何でもない時にでも付きあっていただき、おいしいお酒を飲む事が出来て幸せでした。実験面でもより多くのアドバイスをいただき、感謝しています。また飲みましょう。野村伸志助教との脱線の多く、それでいて大事な内容の会話とても楽しかったです。学生に近い立場で色々話していただき、僕の中でお兄さんの存在でした。学部3年の時に研究室どこにしようか迷っているときに相談に乗っていただいたのを今でも覚えています。技術職員の山本みどりさん、実験だけでなく生活面でも大変お世話になりました。いつも楽しそうに研究や趣味の話をされていて、僕自身も楽しい気分になりました。

そして、川口正美教授には言葉では表せないぐらい感謝の気持ちでいっぱいです。時に厳しく、時に優しく、常に学生の成長のための視点で研究に付きあって下さいました。失敗が続き、実験に対するモチベーションが下がりそうな時も、先生とのディスカッションで奮起できました。先生のような愛のある、意味のある、怒りができる方と出会えて幸せでした。本当にありがとうございました。

また、研究を行うにあたり、原子間力顕微鏡を貸していただききました北川敏一教授に感謝いたします。

同輩の皆にも感謝しています。岡田さんの多方面の知識と巻き込み力には圧倒されました。ぞえさんの陸上に対する熱意と頭突きには感動しました。敏君のいじられっぷりとはっきり言える時のギャップはすごいと思いました。しまず君の失礼な事を言っているのに嫌な気分にはさせないキャラとしまず語（干しレーズン、棒パン）は面白かったです。フィーバーの運気の強さとお兄さんっぷりは羨ましかったです。ハリさんの優しさと自転車で遠いところまでいける脚力と根性を吸収したかったです。夫馬くんの連日寝なくても実験出来てしまうエネルギー感と理不尽さはとても真似できません。D3の森岡さんには大変お世話になりました。研究に関する知識の深さに感

動しました。D1の丸中さんには研究を進める作業能率の早さに圧倒されました。丸中さんのようにお酒は良溶媒になりませんでした、すいません（笑）。M1の皆は頭がよくて、それぞれ独特のキャラを持っていて、それがバランスよく働いているのでそのまま突き進んでいってください。B4の皆も個性的な人が多くて楽しく過ごす事ができました。院に進む人たちは大変なこともあると思うけど、めげずに頑張っしてほしいです。（個人的にはおっくんとなりちゃんとパパには KSV 組としてエールを送ります。本来は見えない2次元中での高分子の形や動き方に想像を膨らませながら、楽しんで研究して下さい。）卒業していった、先輩や同期や後輩にも感謝しています。この研究室に入って本当に良かったです。ありがとうございました