

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K03775

研究課題名(和文) 固体基板に結晶性高分子をグラフトした単分子層でのラメラ晶と分子鎖の挙動

研究課題名(英文) Lamellar crystals and the behavior of molecular chains in the monolayers of crystalline polymers grafted onto solid substrates

研究代表者

池原 飛之 (Ikehara, Takayuki)

神奈川大学・工学部・教授

研究者番号：90242015

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：固体基板に末端を結合した結晶性高分子の結晶化と構造形成を、結合のない薄膜と比較することで、結晶性グラフト鎖の性質を明らかにした。グラフト膜の結晶成長速度は薄膜よりも速かった。グラフト膜でレジーム転移が起こることを明らかにした。結晶化速度と融解過程の結果からラメラ折りたたみ面と側面の表面自由エネルギー( $e$ と $s$ )を求めると、薄膜に比べてグラフト膜の $s$ の値は大きく、 $e$ の値は小さかった。この原因として、グラフト膜の方が薄膜に比べて分子が動きにくいいため、グラフト鎖のラメラ折りたたみはより乱れていること、及び、グラフト膜ラメラ側面は、薄膜の場合と比較して大気に多く接触していることが考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年ナノテクノロジーの発展により、ナノメートル領域における物質の挙動が注目されている。本研究は固体表面上に存在する厚さ10 nm程度の高分子膜に関する研究である。本研究の成果は、固体表面に高分子膜をコーティングする際のコーティングの安定性の評価、作製条件の設定、表面の機能制御などに波及することが期待できる。

研究成果の概要(英文)：The crystallization and structure formation of crystalline polymers end-grafted to solid substrates were investigated and compared with those of unbound thin films to reveal the nature of crystalline grafted chains. The crystal growth rate of grafted films was faster than that of thin films. Regime transition was found to occur in grafted films. The surface free energies of the lamellar folding and side surfaces ( $e$  and  $s$ ) were determined from the results of the crystallization kinetics and melting processes. The values of  $s$  were larger and those of  $e$  were smaller for grafted films than for thin films. This may be due to the fact that the lamellar folding of grafted chains is more disordered in grafted films than in thin films because the molecules are less mobile in grafted films, and that the lamellar side surfaces in grafted films are in contact with the atmosphere more than in thin films.

研究分野：高分子物性

キーワード：固体表面 グラフト鎖 表面自由エネルギー 結晶化速度 融点 単分子膜

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 固体表面に結晶性高分子である poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) をグラフトし結晶化させると、フラクタル的構造を持つ樹状結晶が形成される。また、ラメラ晶(板状結晶)が基板に対して平行(Flat-on)と垂直(Edge-on)に配列する場合がある。樹状結晶は Flat-on である。分子鎖が基板表面にグラフトされていない単純な薄膜と比較すると、グラフト層では必ず単分子層が形成され、dewetting (脱ぬれ)が起こらず、セグメントの移動が分子鎖の慣性半径以内に制限される。

(2) 研究開始当初までに明らかになっていたことは、グラフト鎖の結晶化は非常に遅いため結晶化温度をバルク試料よりかなり広範囲に設定できること、それに伴い膜厚と結晶化温度を変化させると多様な構造を示すことなどである。グラフト高分子の研究は、これまで主に表面改質や機能化などの化学的な立場から、非晶性高分子を用いた検討例が多い。結晶性高分子を用いた研究例もあり、そこでは樹状結晶なども報告されている。しかし、試料作製直後の構造が報告されているのみで、結晶化条件は変化させていない。

### 2. 研究の目的

(1) 結晶性高分子を基板にグラフトした高分子単分子層において形成される構造(Flat-on, Edge-on, 樹状結晶、結晶のサイズなど)の、結晶化温度など様々な条件に対する依存性を系統的に明らかにする。

(2) これと並行して、バルクでの結晶化に影響を及ぼす poly(vinyl butyral) (PVB) を添加して、グラフト膜における影響を明らかにする。

(3) 結晶化速度  $G$  を単純な薄膜と比較する際にレジーム転移を考慮することで、 $G$  の温度依存性を表す式に含まれるラメラ表面自由エネルギーを実験データから求め、その結果を空気との接触を考慮して議論する。

(4) Flat-on および Edge-on 結晶が生成することを、結晶形状だけでなく微小入射角 X 線回折法を用いて明らかにする。

### 3. 研究の方法

#### (1) 試料作成

洗浄したシリコン基板を  $1.5 \text{ mmol L}^{-1}$  の 3-aminopropyltrimethoxysilane/キシレン溶液中に 1 h 浸漬し、表面をシランカップリング反応によりアミノ基で修飾した。この基板の上に分子量 80,000 の PCL を乗せ、真空下で 100 °C、24 h 熱処理を施すことで PCL をグラフトし、クロロホルムによる加熱攪拌洗浄および超音波洗浄によって未反応の高分子を除去した後、真空乾燥機で 24 h 乾燥させることで PCL グラフト膜を作製した。また、0.001 wt% の PVB 溶液を PCL のグラフト膜にスピンコートし、真空下で 24 h 乾燥させることで PVB を含む PCL グラフト膜を作製した。PCL 薄膜はシリコン基板上に PCL 溶液をスピンコートすることで厚さ約 10 nm のものを用意した。

#### (2) 測定と解析

膜厚測定にはエリプソメーターを用いた。結晶形態の観察は原子間力顕微鏡(AFM)を用いた。また、薄膜 X 線回折を用いてラメラの配向性を調べた。融解挙動及び結晶化挙動では加熱ステージ付きの AFM を用いて観察を行った。また、融解挙動の観察から Gibbs-Thomson プロットを用いて平衡融点および結晶ラメラ折りたたみ面の表面自由エネルギーを求め、結晶成長速度のデータに対して Lauritzen-Hoffman 方程式を適用することでレジーム転移を確認し、核生成に関するパラメーターの値からラメラ側面の表面自由エネルギーを求めた。

### 4. 研究成果

#### (1) 結晶形態

PCL をグラフトした層の膜厚は 11.7 nm であった。これらの試料をホットステージで融解させた後、0 ~ 40 °C で等温結晶化させたところ、結晶化温度が高いほど Flat-on の樹状結晶は太くなる傾向を示した。一方で結晶化温度が低くなるほど、Edge-on の線状結晶が多く見られた。また、PVB を含む PCL グラフト膜は PVB を含まないときと比べて Flat-on の樹状結晶が多く見られた。

微小入射角 X 線回折の結果では、0 °C において結晶化させた PCL グラフト膜は (200) 面の回折ピークを示した。それに対して 50 °C で結晶化させた PCL グラフト膜は (200) 面の回折ピークを示さなかった。分子鎖が  $c$  軸方向に伸び、(200) 面は高分子鎖と平行であるとすると、これらの結果は 0 °C で結晶化させた PCL グラフト膜では Edge-on 結晶が多いことを示している。

この結果は AFM を用いた PCL グラフト膜の結晶形態の観察結果と一致していた。

## (2) 融解挙動

40 で 3 日間結晶化させた試料を、AFM の加熱ステージ上で 1~2 の間隔で昇温して観察し、融解直前の Flat-on 結晶の高さ(ラメラ厚)を測定した。PCL グラフト膜、PVB を含む PCL グラフト膜、PCL 薄膜の融解直前の結晶の高さは温度と共に高くなった。

Gibbs-Thomson 方程式は以下のように表される。

$$T_m = T_m^{\circ} \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{l_c \Delta H} \right) \quad (1)$$

ここで  $T_m$  は融解温度、 $T_m^{\circ}$  は平衡融点、 $\sigma_e$  は結晶ラメラ折りたたみ面の表面自由エネルギー、 $l_c$  は融解直前の結晶の厚さ、 $\Delta H$  は単位面積当たりの融解エンタルピーである。 $T_m$  を結晶の高さの逆数に対してプロットすることで、切片から  $T_m^{\circ}$  を、傾きから  $\sigma_e$  を求めることができる。また、 $\Delta H$  は文献値  $1.663 \times 10^8 \text{ J/m}^3$  を用いた[1]。Gibbs-Thomson プロットから求めた PCL グラフト膜、PVB を含む PCL グラフト膜、PCL 薄膜の平衡融点は、どれもほぼ DSC の融解ピークを融解温度として Hoffman-Weeks プロットを作製することにより求めたバルクの平衡融点の値と同程度であった。

## (3) 結晶化挙動

AFM の加熱ステージ上で試料を 90 において融解させた後、30~50 で等温結晶化させ、連続的に AFM 測定を行うことで、結晶成長速度を求めた。PCL グラフト膜に比べ PCL 薄膜の方が結晶成長速度は速くなった。

結晶成長速度を  $G$  とすると、球晶成長速度式は次式のように表される[2]。

$$G = G_0 \exp \left[ -\frac{U}{R(T - T_{\infty})} - \frac{KT_m^{\circ}}{T(T_m^{\circ} - T)f} \right] \quad (2)$$

ここで  $U$  は分子輸送に関する活性化エネルギー、 $R$  は気体定数、 $T$  は結晶化温度、 $T_{\infty}$  は分子鎖全体の運動が凍結される温度でガラス転移点より 30 K 程度低い温度、 $K$  は核生成に関するパラメーター、 $f$  は補正因子であり  $f = 2T/(T + T_m^{\circ})$  で表される。また  $G_0$  は温度に依存しない定数である。これを变形すると

$$\ln G + \frac{U}{R(T - T_{\infty})} = -\frac{KT_m^{\circ}}{T(T_m^{\circ} - T)f} + \ln G_0 \quad (3)$$

となる。PCL においては  $U = 6200 \text{ J/mol}$ 、 $T_g = -66.73$ 、 $T_{\infty} = 176.42 \text{ K}$  である。 $T_m^{\circ}$  は Gibbs-Thomson プロットで求めた値を使用した。結晶成長速度の結果を用いて、式(3)の左辺を  $T_m/T(T_m^{\circ} - T)f$  に対してプロットすると低温側の傾きは高温側の傾きの約 2 倍になった。この結果は、温度を高くしたとき、傾きが変わる温度でレジーム III からレジーム II へのレジーム転移が起きることを示している。PCL グラフト膜、PVB を含む PCL グラフト膜、PCL 薄膜はいずれも約 35~40 付近で転移した。

## (4) 表面自由エネルギー

核生成に関するパラメーター  $K$  は以下のように表される。

$$K = \frac{nb_0\sigma_e\sigma_s}{k\Delta H} \quad (4)$$

$n$  はレジーム II の場合 2、レジーム III の場合 4 の定数、 $b_0$  は分子の厚さ、 $\sigma_e$  は結晶ラメラ折りたたみ面の表面自由エネルギー、 $\sigma_s$  は結晶ラメラ側面の表面自由エネルギー、 $k$  はボルツマン定数、 $\Delta H_v$  は融解エンタルピーである。PCL において、 $b_0 = 0.412 \text{ nm}$ 、 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 、 $\Delta H = 1.663 \times 10^8 \text{ J/m}^3$  [1]、また  $\sigma_e$  は式(1)で求めた値を用いて、式(4)から  $\sigma_s$  を求めた。PCL 薄膜の  $\sigma_s$  と  $\sigma_e$  値はどちらも文献値とほぼ同程度だった[3,4]。また、PCL 薄膜に比べて PCL グラフト膜及び PVB を添加した PCL グラフト膜の  $\sigma_s$  は大きく、 $\sigma_e$  は小さな値を示した。PCL グラフト膜において  $\sigma_e$  が小さくなる原因として、高分子鎖の折りたたみの密度が低く乱れていることが考えられる。ラメラ折りたたみ面は PCL グラフト膜では分子鎖末端が固体基板に結合されているため PCL 薄膜に比べて分子運動しにくく、高分子鎖の折りたたみが不完全になりやすく乱れている可能性がある。 $\sigma_s$  は異なる物質どうしが接触していると、接触エネルギーの寄与で大きな値となる。このため、ラメラ側面は PCL グラフト膜の方が PCL 薄膜に比べて大気に多く接触している可能性があり、PVB を含む PCL グラフト膜はラメラ側面に PVB が接触していると考えられる。

## (5) 総括

PCL グラフト膜、PVB を含む PCL グラフト膜、PCL 薄膜について結晶化挙動と融解挙動において得られたデータから  $K$ 、 $\sigma_e$ 、 $\sigma_s$  の解析を行った。PCL グラフト膜及び PVB を含む PCL グラフト膜は結晶化温度が高いほど Flat-on 結晶が多く、低いほど Edge-on 結晶が多かった。ま

た、PVB を含む PCL グラフト膜は、それを含まない場合と比べて Flat-on の樹状結晶をより多く示した。結晶成長速度は PCL グラフト膜、PVB を含む PCL グラフト膜、PCL 薄膜の順に速くなった。また、結晶化温度が高くなると、レジーム III からレジーム II に轉移した。融解挙動では融解直前の結晶の高さは温度共に増加した。また、PCL グラフト膜、PVB を含む PCL グラフト膜、PCL 薄膜の  $\sigma_e$ 、 $\sigma_s$  の値を比較したところ、PCL 薄膜に比べて PCL グラフト膜及び PVB を添加した PCL グラフト膜は  $\sigma_s$  の値は大きく、 $\sigma_e$  の値は小さかった。この原因として、PCL グラフト膜の方が PCL 薄膜に比べて分子が動きにくいいため、グラフト鎖のラメラ折りたたみはより乱れていること、及び、グラフト膜ラメラ側面は、薄膜の場合と比較して大気に多く接触していることが考えられる。また PVB を含む PCL グラフト膜は PVB がラメラ側面に接触していると考えられる。

< 引用文献 >

- [1] T. Ikehara, T. Kataoka, *Polymer*, 2017, 112, 53-60.
- [2] J. D. Hoffman, R. L. Miller, *Polymer*, 1997, 38(13), 3151–3212.
- [3] D. Cava, R. Gavara, J.M. Lagarón, A. Voelkel, *J. Chromatogr. A*, 2007, 1148, 86–91.
- [4] L. Goulet, R. E. Prud'Homme, *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.*, 1990, 28, 2329–2352.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Inutsuka Manabu, Watanabe Hirohmi, Aoyagi Masaru, Yamada Norifumi L., Tanaka Chisa, Ikehara Takayuki, Kawaguchi Daisuke, Yamamoto Satoru, Tanaka Keiji	4. 巻 11
2. 論文標題 Effect of Oligomer Segregation on the Aggregation State and Strength at the Polystyrene/Substrate Interface	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Macro Letters	6. 最初と最後の頁 504 ~ 509
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmacrolett.2c00062	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ikehara Takayuki, Kataoka Toshiyuki, Inutsuka Manabu, Jin Ren-Hua	4. 巻 8
2. 論文標題 Chiral Nucleating Agents Affecting the Handedness of Lamellar Twist in the Banded Spherulites in Poly(ε-Caprolactone)/Poly(Vinyl Butyral) Blends	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Macro Letters	6. 最初と最後の頁 871 ~ 874
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmacrolett.9b00416	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 杉浦恭介, 片岡利介, 犬束学, 池原飛之
2. 発表標題 結晶性/非晶性グラフトコポリマーの結晶化に対する非晶性グラフト鎖の影響
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 手賀雄大, 犬束学, 池原飛之
2. 発表標題 シリコン基板にグラフトされたpoly(ε-caprolactone)の分子量と結晶化挙動
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 手賀雄大, 犬束学, 原秀太, 池原飛之
2. 発表標題 シリコン基板にグラフトされたpoly( $\epsilon$ -caprolactone)の結晶化と分子量の関係
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤大輝, 片岡利介, 犬束学, 池原飛之
2. 発表標題 高分子薄膜の球晶成長におけるレジーム転移温度の分子量・膜厚依存性
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 犬束学, 佐藤大輝, 山田悟史, 池原飛之
2. 発表標題 水界面におけるポリ( $\epsilon$ -カプロラクトン)の構造と物性
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 犬束学, 丸山 祐亮, 池原 飛之
2. 発表標題 結晶性高分子薄膜の融解挙動
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤 大輝, 犬束 学, 片岡 利介, 池原 飛之
2. 発表標題 Poly(ethylene oxide) 薄膜での結晶化における分子量及び膜厚の依存性
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 池原 飛之, 平本 純, 犬束 学, 片岡 利介
2. 発表標題 固体表面にグラフトされたポリ(ε-カプロラクトン)の平衡融点と結晶化速度
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 犬束 学, 丸山 祐亮, 池原 飛之
2. 発表標題 結晶性高分子薄膜の融解挙動と界面状態
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡 里沙子, 犬束 学, 片岡 利介, 池原 飛之
2. 発表標題 固体表面にグラフトされたpoly(butylene succinate)の結晶化挙動と融解挙動
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究紹介 | 応用化学領域 | 工学専攻 | 神奈川大学大学院 工学研究科  
[http://www.gen.kanagawa-u.ac.jp/engineer/applied/research.html#first\\_02](http://www.gen.kanagawa-u.ac.jp/engineer/applied/research.html#first_02)

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	犬束 学  (Inutsuka Manabu)  (70735852)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・機能化学部門・研究員    (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------