

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 14 日現在

機関番号：11501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011

課題番号：23655208

研究課題名（和文） 高分子単分子膜中での分子鎖パッキング構造の直接観察

研究課題名（英文） Direct Observation of Polymer Chain Packings in Polymer Monolayers

研究代表者

熊木 治郎 (KUMAKI JIRO)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：00500290

研究成果の概要（和文）：ポリメチルメタクリレート(PMMA)／ポリノニルアクリレート(PNA)の分子相溶系ブレンド単分子膜を用いて、PMMA を少量添加した組成で、単分子膜に可溶化した PMMA 孤立鎖を直接原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した。PMMA 鎖の回転半径が PMMA の分子量の 0.63 乗に比例し、マトリックスの PNA の分子量には依存しないことがわかった。このことは、0.63 乗が 2 次元の良溶媒中の広がり、0.75 乗に比べて幾分低いものの、本系が極めて相溶性が高いことを示していると考えられる。本研究は、汎用ポリマーの単分子膜中での広がりを AFM を用いて分子レベルで直接評価した最初の例である。

研究成果の概要（英文）：Poly(methyl methacrylate)(PMMA)/poly(n-nonyl acrylate) blend monolayer was a miscible system, and if a small amount of PMMA chains was solubilized in a PNA monolayer, the isolated PMMA chains in the PNA monolayer were, for the first time, successfully visualized by atomic force microscopy. The radius of gyration of the PMMA chain solubilized in the PNA monolayer scaled with the PMMA molecular weight in a power of 0.63, but was independent on the molecular weight of the matrix PNA over a wide range. These results indicate that the PNA/PMMA monolayer is a strongly miscible system, although the scaling, 0.63 with the PMMA molecular weight is slightly smaller than the value for two-dimensional good solvent system (0.75).

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：ポリマーアロイ、高分子単分子膜

1. 研究開始当初の背景

高分子単分子膜、及びそれを基板上に積層した Langmuir-Blodgett (LB) 膜は、①高機能薄膜を創出する手法として精力的に研究が行なわれている。また、②高分子単分子膜は、高分子の 2 次元状態の優れたモデルであり高分子物理の観点からも極めて興味深い材料である。しかしながら、これほど多く高分子単分子膜が、研究されているにも関わらず、今日でも、単分子膜中で高分子鎖がどのようにパッキングされているかという最も基本

的なことが、必ずしも明確にはなっていない。

de Gennes は、2 次元の理想鎖が分子の絡み合いがなくても、2 次元固体の密度を取りうることから、単分子膜中で、高分子鎖は相互に分子が侵入せず、完全に segregate したコンフォメーションを取っている可能性があるとして指摘した (de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, 1979)。最近のコンピューターシミュレーションの結果もこのような完全に segregate した鎖の構造を支持している (Mayer, H. et al, *Phys. Rev.*

2009, E79, 050802)。しかしながら、このような segregate した鎖の構造を支持せず、分子鎖が相互に強く侵入しているとするシミュレーション結果や、それを示唆する実験結果も報告されている。

通常、高分子固体中の高分子鎖の広がりには中性子散乱等の散乱法を用いて評価されるが、高分子単分子膜は、膜厚が分子鎖レベルと薄く、散乱法で評価することができない。もっとも有効な方法は、原子間力顕微鏡 (AFM) 等を用いて分子鎖のパッキングを直接観察することであるが、AFM の分解能は一般の高分子鎖を解像できる分解能に達していないため、一般的な高分子の単分子膜中の分子鎖を直接観察することは不可能であった。

2. 研究の目的

我々は、最近、poly(methyl methacrylate) (PMMA) と poly(n-nonyl acrylate) (PNA) のブレンド単分子膜を AFM を用いて検討し、低表面圧領域 (<15mN/m) では分子相溶系であり、PMMA 少量添加領域では、PNA 単分子膜に可溶化された PMMA 孤立鎖を AFM で直接観察できることを見出している (Sasaki, et al., *Macromolecules* 2010, 43, 9077)。本系を用いれば、ブレンド系ではあるが、単分子膜中の高分子鎖のパッキングについての知見が得られるものと期待される。そこで、本研究では、PMMA/PNA ブレンド単分子膜を用いて、PNA 単分子膜に可溶化した PMMA の広がりを定量的に評価することを目的とした。

3. 研究の方法

具体的には、PMMA を少量添加した PMMA/PNA ブレンド単分子膜を原子間力顕微鏡で観察し、PMMA 鎖の回転半径 (R_g) を PMMA、およびマトリックスの PNA の分子量をそれぞれ変化させて測定し、分子鎖が各ポリマーの分子量に対してどのような指数を持っているかを調べ、高分子鎖のパッキング状態について明らかにする。

4. 研究成果

図 1 には、PMMA (M_n :292k)/PNA (M_n :13k) =100/1 wt/wt の単分子膜を水面に展開し、表面圧 1mN/m の相溶領域からマイカに一層移し取り、タッピングモードで AFM 観察した高さ像を示した。膜に高さ 0.3nm 程度の鎖状の構造が観察されており、その数、 $N_{PMMA}(AFM)=22$ は、LB の積層条件から予想される PMMA 分子鎖の数、 $N_{PMMA}(LB)=21$ と良く一致しており、PNA 単分子膜に可溶化された PMMA 孤立鎖が観察できていることが分かる (模式図参照)。ここで、PNA に可溶化された PMMA 分子鎖が観察できる理由は、両者のガラス転移温度 (T_g) の差により、常温では、AFM のカンチレバー

で両高分子をたたいた際に、PMMA 鎖の方が硬く、結果的に高さが高く検出されるためであると考えている (T_g : 105°C (PMMA)、-89°C (PNA))。

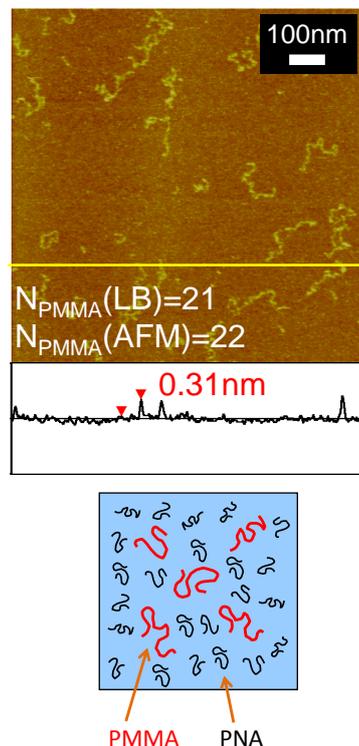


図 1 (上)PMMA/PNA ブレンド単分子膜の AFM 高さ像。(下)ブレンド単分子膜の模式図。

図 2A には、マトリックスの PNA の分子量を固定し (M_n :13k)、PMMA の分子量を変化させた時の、PMMA 鎖の回転半径の PMMA 分子量への依存性を示した。

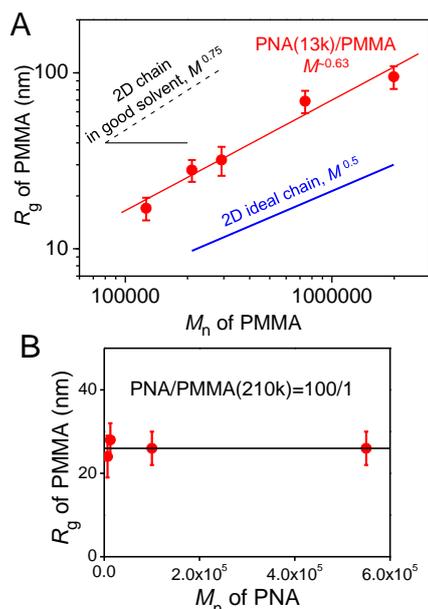


図 2 A. PNA (13k) 単分子膜に可溶化させた PMMA 鎖の回転半径の PMMA 分子量依存性。B. 分子量の異なる PNA 単

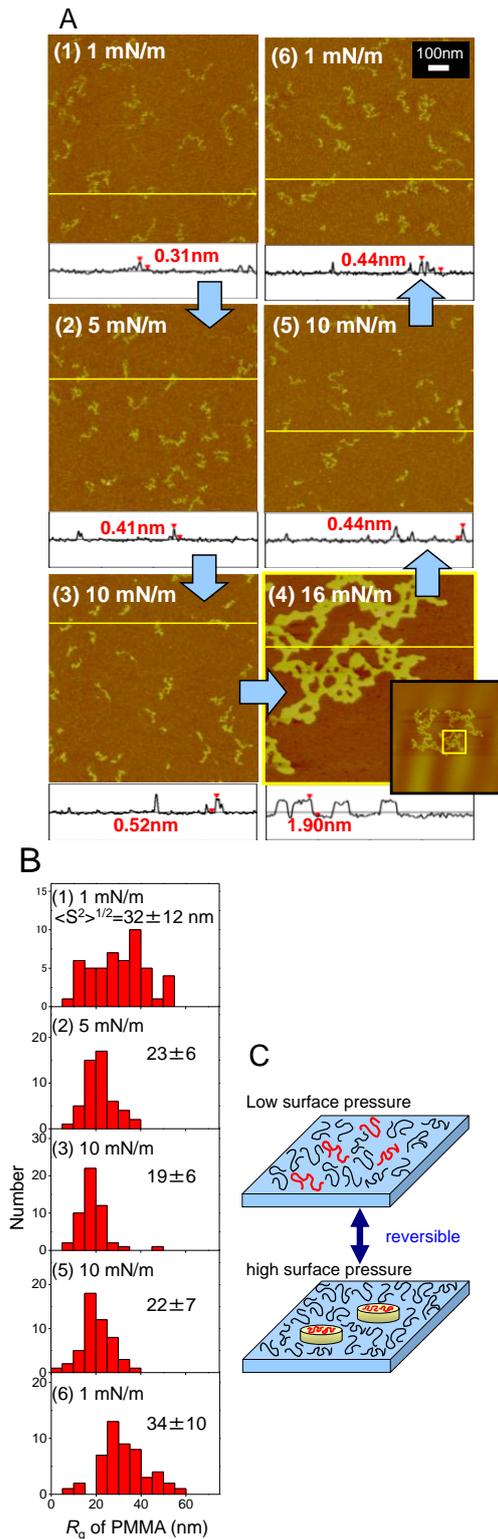


図3 A. PMMA(292k)/PNA(13k) (100/1 (wt/wt))単分子膜を水面上で、圧縮—膨張させながら、マイカに1層積層したLB膜のAFM高さ像。B. PMMA鎖の回転半径のヒストグラム。C. 階層的相分離の模式図。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① Kouki Sugihara, Jiro Kumaki, Visualization of Two-Dimensional Single Chain Conformations Solubilized in Miscible Polymer Blend Monolayer by Atomic Force Microscopy, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 6561-6568 (2012). [査読有]
- ② 熊木治郎, 合成高分子の高分解能原子間力顕微鏡観察, ネットワークポリマー, **33**, 42-49 (2012) [査読無]

[学会発表] (計6件)

- ① Jiro Kumaki, Visualization of Two-Dimensional Single Chain Conformations Solubilized in a Miscible Polymer Blend Monolayer by Atomic Force Microscopy, World Polymer Congress (MACRO 2012), June, 24-29, 2012, Virginia Tech, Blacksburg, VA, USA.
- ② 橋本紘志、杉原孝樹、熊木治郎、第61回高分子学会年次大会、2012年5月29-31日、パシフィコ横浜(神奈川県横浜市)。
- ③ 杉原孝樹、橋本紘志、生熊龍介、熊木治郎、分子相溶系ポリマーブレンド単分子膜に可溶化した高分子鎖のAFM観察, 2011 高分子学会東北支部研究発表会, 2011年11月17-18日、山形大学(山形県米沢市)。
- ④ 橋本紘志、杉原孝樹、熊木治郎、ポリノニルアクリレート単分子膜に可溶化されたit-PMMA鎖のAFM観察, 第60回高分子分子討論会, 2011年9月28-30日、岡山大学(岡山県岡山市)。
- ⑤ 生熊龍介、杉原孝樹、熊木治郎、各種ポリアクリレート単分子膜に可溶化されたat-PMMA孤立鎖の広がり, 第60回高分子分子討論会, 2011年9月28-30日、岡山大学(岡山県岡山市)。
- ⑥ 杉原孝樹、熊木治郎、分子相溶系ポリマーブレンド単分子膜に可溶化した分子鎖のAFM観察, 第60回高分子学会年次大会, 2011年5月25-27日、大阪国際会議場(大阪府大阪市)。

[その他]

ホームページ

<http://kumaki-lab.yz.yamagata-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

熊木 治郎 (KUMAKI JIRO)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：00500290