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える。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) (PMA)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(Rg)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 (Mn:292k) /PNA (Mn: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<sub>PMMA</sub> (AFM)=22 は、LB の積層条件から予想される PMMA 分子 鎖の数、N<sub>PMMA</sub> (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(Tg) 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 (Tg:105℃(PMMA)、-89℃ (PNA))。



PMMA 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 2 A には、マトリックスの PNA の分子量を 固定し(Mn: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

分子膜に可溶化させた PMMA (210k)の回転半径のマトリ ックス PNA 分子量依存性. いずれも表面圧 1mN/m でマイ カに積層.

 $R_{g}$ (PMMA) ~ $M_{PMMA}^{\sim 0.63}$ のスケーリングを示し ている。2次元の理想鎖の指数は、分子量の 0.5 乗、2次元の良溶媒中の指数は、0.75 乗 であり、本結果は、理想鎖と良溶媒中の中間 の指数を示している。なお、青線で示した2 次元の理想鎖の広がりは、報告されている3 次元理想鎖の広がりを2次元に投影した値 を示しており、segregate した鎖の広がりを 示している。実際の PMMA 鎖はそれに比べて 4~6倍に広がっており、PMMA 鎖は PNA 鎖に 強く侵入し、大きく広がっていることがわか る。(なお、ここで示した指数は PNA の分子 量を一定にして PMMA の分子量のみを変化さ せているため、もし、PMMA の広がりが PNA の 分子量に依存すると 0.63 とは指数が異なる ことになる。しかし、以下に示すように PMMA の分子鎖の広がりはマトリックスの PNA の分 子量に依存しないため、0.63の指数は正確な 値である。)

一方、図2Bには、PMMAの分子量を一定に し(210k)、マトリックスのPNAの分子量を 変化させた結果を示した。マトリックスの分 子量をPMMAの分子量の1/30~2.6倍と大き く変化させても、PMMAの分子鎖の広がりは全 く変化していないことがわかる。通常、マト リックスの分子量を大きくすれば分子は凝 集し、分子量を下げると膨潤するはずである が、そのような挙動はとっていない。このこ とは、PMMA/PNA系が非常に相溶性が高いため、 PNAの分子量の影響を受けないためだと考え られる。

以上、相溶性のポリマーブレンド系を用い て単分子膜に可溶化した高分子鎖の広がり を定量的に評価し、それぞれのポリマーの分 子量に対する指数を定量的に求めることに 成功した。次に、ここで求めた分子鎖の回転 半径がはたして平衡状態のものと考えてい いのか確認する。

図3Aに、ブレンド単分子膜を水面上で圧 縮一拡張しながらマイカに一層移し取った LB膜のAFM像を示した。本系は、低圧で は、相溶であるが、表面圧を上げるとマイナ ーな成分が、メジャーな成分の単分子膜の上 に積層した階層的相分離を取ることが以前 の検討でわかっている(Sasaki, Macromolecules 2010)。AFM像に示すように、 (1)1mN/m~(3)10mN/mまでは、PMMA鎖の高さ も低く(0.3~0.5nm)、PNAに分子鎖状に可溶 化しているが、(4)16mN/mでは、PMMA鎖の高 さが1.9nmと異常に厚くなり、著しく凝集し ている。これは、模式図(C)に示すように、 PMMA鎖がPNA単分子膜の上部に析出し、凝集 したためである。しかし、その後(5)10mN/m、 (6) 1mN/m と表面圧を下げると、再び PMMA 鎖 は PNA に可溶化する。(1)~(6)の圧縮-拡張 過程の PMMA 鎖の回転半径の分布を図 3Bのヒ ストグラムに示した。圧縮により回転半径は 小さくなり、分子は凝集するものの、階層的 相分離を経て、再び 1mN/m に戻すと圧縮前の 値に誤差範囲で復帰していることがわかる。 このことは、ここで測定している PMMA 鎖の 回転半径が平衡状態の値に近いことを示し ており、分子量に対する指数も意味のある値 であることを示している。

以上、相溶性ブレンド単分子膜を用いるこ とで、単分子膜中に可溶化した高分子鎖の構 造を直接 AFM で観察することに成功した。こ れは、一般的なビニルポリマーの単分子膜中 での分子の広がりを分子鎖レベルで観察し た最初の例である。

PMMA の分子鎖の広がりがマトリックスの PNAの分子量に依存しないことから PMMA/PNA 系は高い相溶性を持った系であると考えら れるが、回転半径の PMMA の分子量に対する 依存性は、0.63 乗と良溶媒中の2次元鎖に予 想される値、0.75乗に比べて小さな値を示し てる。この理由については、現在のところ不 明であるが、次の点が影響を与えていると考 えている。(1)PMMA/PNA の相溶性がやや劣る 場合には、PMMA の高分子量体で分子の広がり が低下する。このため、分子量に対する指数 が 0.75 乗に比べて低下する可能性がある。 (2) 水面上に展開した高分子単分子膜は、実 在系としては最も理想的な2次元系に近い 系であるが、現実の単分子膜は有限の厚みを 持っており、分子鎖の小さなループや、テー ルを含んでいるはずである。このため、理論 やシミュレーションで扱われる完全な2次 元系の挙動とずれて、理想的な 0.75 乗より 指数が低下する可能性がある。(3) PMMA 鎖は、 PMMA-PMMA, PMMA-PNA, PMMA-空気, PMMA-水の 相互作用を受けており、コンフォメーション はその影響を強く受けているはずである。特 に実在の2次元系の場合は、分子を2次元に 強く吸着させるため、PMMA-水の相互作用が 最も強いと考えられる。しかし、通常、理論 や、シミュレーション系では、数学的に2次 元系を扱うため、この強い相互作用を無視す る場合が多い。実在の2次元系を検討するた めに、様々な相互作用を含んだ理論やシミュ レーションの発展が今後必要だと考えられ る。

実験的には、PMMA/PNA 系以外に相互作用の 異なる系を系統的に評価し、ブレンド膜中で の高分子鎖の広がりに与えるブレンド間の 相互作用の影響を明確化できれば、ブレンド 系ではないホモポリマーでの分子鎖のパッ キングについても明確化できると考えれる が、これは今後の課題である。



図 3 A. PMMA(292k)/PNA(13k) (100/1 (wt/wt))単分 子膜を水面上で、圧縮一膨張させながら、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)
- Kouki Sugihara, <u>Jiro Kumaki</u>, 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 <u>熊木治郎</u>, 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)

- 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.
- 橋本紘志、杉原孝樹、<u>熊木治郎</u>、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、<u>熊木治</u> <u>郎</u>,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、<u>熊木治郎</u>,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、<u>熊木治郎</u>,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、<u>熊木治郎</u>,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