

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350113

研究課題名(和文) AFMによる高分子2次元膜中の分子鎖回転半径の直接観察

研究課題名(英文) Direct observation of the radius of gyration of polymer chains solubilized in various polymer blend monolayers

研究代表者

熊木 治郎 (Kumaki, Jiro)

山形大学・理工学研究科・教授

研究者番号：00500290

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：高分子単分子膜は、高機能膜として広く研究されているが、膜中で分子鎖がどのようにパッキングしているかという高分子膜にとって最も基本的な点が現在でも明確ではない。本研究では、poly(methyl methacrylate)(PMMA)と各種ポリアクリレート(PA)の混合単分子膜を検討し、PMMAが様々な種類のPAと分子相溶した混合単分子膜を形成することを見出した。また、少量のPMMAをPA単分子膜に可溶化させると可溶化したPMMA鎖を原子間力顕微鏡で直接観察可能であり、その回転半径のPMMA、およびマトリックスPAの分子量への依存性を評価し、単分子膜中の分子パッキングについて検討した。

研究成果の概要(英文)：Polymer monolayers have been intensively studied, however, the chain packings in the monolayers, the most important point to understand them, are not well-understood. In this work, we studied mixed monolayers of poly(methyl methacrylate) (PMMA) with various poly(acrylate)s (PAs), and found the PMMA is miscible with the various PA monolayers. By solubilizing a small amount of PMMA in the PA monolayers, the PMMA chains solubilized in the monolayers could be directly visualized by atomic force microscopy. The radius of gyration of the PMMA were evaluated as a function of the molecular weight of the PMMA and the matrix PAs. The chain packings in the monolayers were discussed.

研究分野：化学

キーワード：高分子構造・物性 超薄膜 表面・界面物性 走査プローブ顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

高分子単分子膜は、高機能膜として広く研究されているが、膜中で分子鎖がどのようにパッキングしているかという高分子膜にとって最も基本的な点が現在でも明確ではない。我々は、poly(methyl methacrylate) (PMMA)/poly(*n*-nonyl acrylate) (PNA) ブレンドが相溶な単分子膜を形成し、少量の PMMA を PNA 単分子膜に可溶化させると PNA 膜に可溶化された PMMA 鎖を原子間力顕微鏡 (AFM) で直接観察可能であることを見出し(図 1a)、分子鎖の広がり、PMMA、及び PNA 分子量に対する依存性を求めることに成功した。

2. 研究の目的

本研究では、この知見を基に各種相溶性ブレンド単分子膜を用いて単分子膜中での高分子鎖の構造、およびその支配因子を明確化することを目的に研究を行う。高分子単分子膜は実用的に重要な高分子超薄膜の極限構造であり、本研究は①高分子の基礎科学としてだけではなく、②高分子超薄膜の高性能化を図るためにも重要と考える。

3. 研究の方法

水面上に作成した各種高分子ブレンド単分子膜の挙動を表面圧-面積( $\pi$ -A)曲線で検討し、さらに Langmuir-Blodgett(LB)法を用いてマイカ基板上に所定の表面圧で 1 層積層し、空气中タッピングモード AFM でその構造を検討する。

4. 研究成果

(1) PMMA 単分子膜に少量の PNA 分子鎖を可溶化した単分子膜の観察

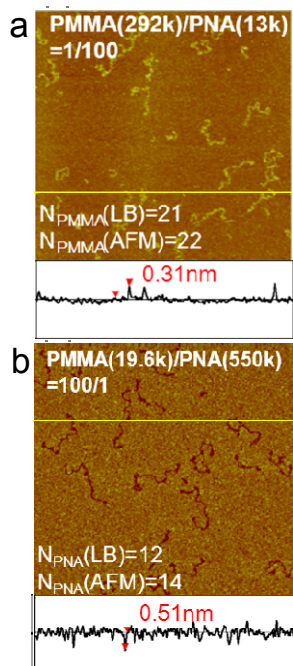


図 1. (a)PMMA( $M_n=292k$ )/PNA(13k)=1/100 wt/wt, (b)PMMA(19.6k)/PNA(550k)=100/1 wt/wt 単分子膜の AFM 高さ像.  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ .

図 1a に示すように、PMMA/PNA ブレンドは相溶な単分子膜を形成し、PNA 単分子膜に少量の PMMA を可溶化させるとガラス転移温度 ( $T_g$ ) の差により、 $T_g$  の高い PMMA( $T_g=105^\circ\text{C}$ ) が高く、 $T_g$  の低い PNA( $-89^\circ\text{C}$ ) が低く観察される。逆の組成である PMMA に PNA を少量添加した系を検討したところ、PMMA 膜に可溶化した PNA 分子鎖がマトリックスより低く観察されることを見出した。PMMA に可溶化された PNA の回転半径( $R_g$ )は、PNA の分子量の約  $0.71 \pm 0.04$  乗に比例し、マトリックスの PMMA の分子量には依存しない。これは、逆組成の PMMA 鎖の  $R_g$  が PMMA の約  $0.63$  乗に比例し、PNA マトリックスの分子量に依存しないことと良好に対応している。

(2) 各種ポリアクリレート単分子膜に可溶化させた PMMA 鎖の観察

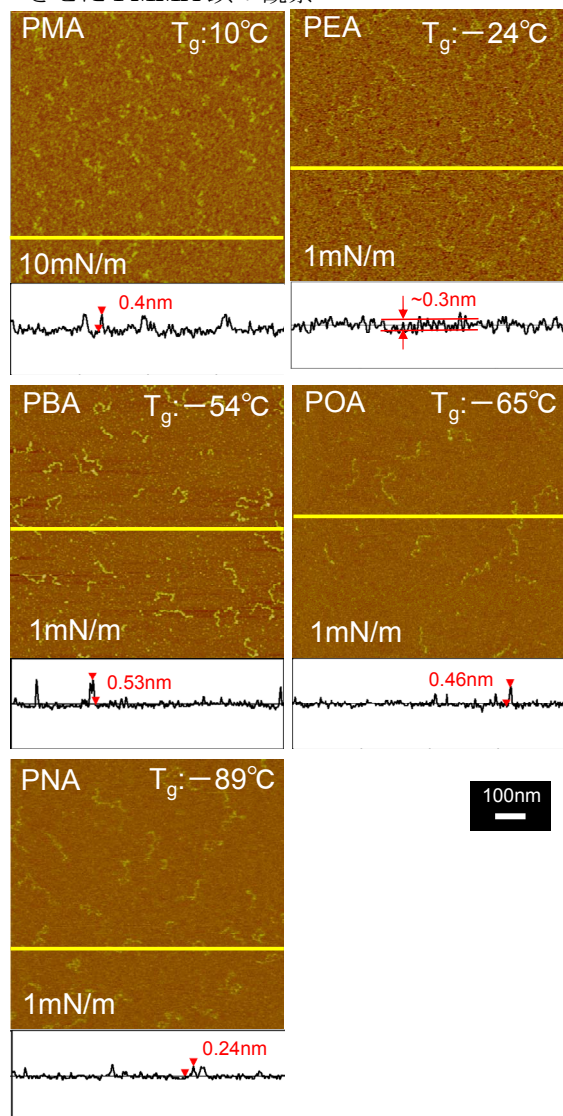


図 2. PMMA(210k)/各種ポリアクリレート (PMA(13k), PEA(12k), PBA(13k), POA(16k), PNA(13k))(2/98~1/200 wt/wt)ブレンド単分子膜の AFM 高さ像. 積層表面圧: 10mN/m(PMA), 1mN/m(それ以外). ポリアクリレートの  $T_g$  を併せて示した.

PMMA/PNA ブレンドが相溶な単分子膜を形成することから、様々なポリアクリレートとの相溶性を検討した。用いたポリアクリレートは、poly(methyl acrylate)(PMA,  $M_n=13k$ ), poly(ethyl acrylate) (PEA, 12k), poly (n-butyl acrylate) (PBA, 13k), poly(n-octyl acrylate)(POA, 16k) と PNA(13k)である。いずれも良好な相溶性を示した。図2には、PMMA(210k)をポリアクリレート単分子膜に少量可溶化させた混合単分子膜のAFM 高さ像を示した。検討した中で、 $T_g$ が最も高いPMA(10°C)は1mN/mでは分子鎖が観察しにくいので10mN/mで積層した結果を示したが、それ以外は全て1mN/mで積層したAFM像である。いずれの場合も、PMMAの分子鎖が明瞭に観察されており、分子レベルで可溶化していることがわかる。3次元状態のブレンドでは、このように構造が大きく異なるポリマー同士が広範囲で分子相溶することは考えられず、単分子膜中では、水面上でモノマーの親水基が水面に吸着し、モノマーが配向して相互作用するため、広範なペアで相溶することが可能になったものと考えられる。

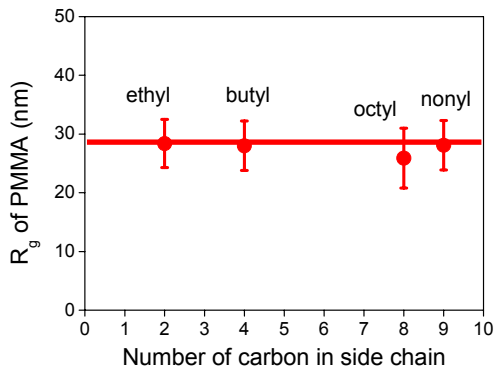


図3. PMMA(210k)/各種ポリアクリレート(PMA(13k),PEA(12k),PBA(13k),POA(16k) PNA(13k))(2/98~1/200 wt/wt)ブレンド単分子膜中のPMMA鎖の $R_g$ のポリアクリレート構造(エステル基のアルコール炭素数)依存性。

図3には、各種ポリアクリレート単分子膜に可溶化したPMMA(210k)孤立鎖の回転半径を示した。回転半径は、ほぼ一定であり、ポリアクリレートの構造を大きく変えてもその広がり大きな変化がないことがわかった。

### (3) PMMA/PBA ブレンド単分子膜中のPMMA鎖の広がり

図4上には、PMMA/PBAブレンドに可溶化したPMMA鎖 $R_g$ のPMMA及びマトリックスPBA分子量への依存性を検討した結果を、PMMA/PNA系の結果と比較して示した。

PMMA鎖 $R_g$ はPBAマトリックスでは、PMMAの0.69乗に、PNAマトリックスでは

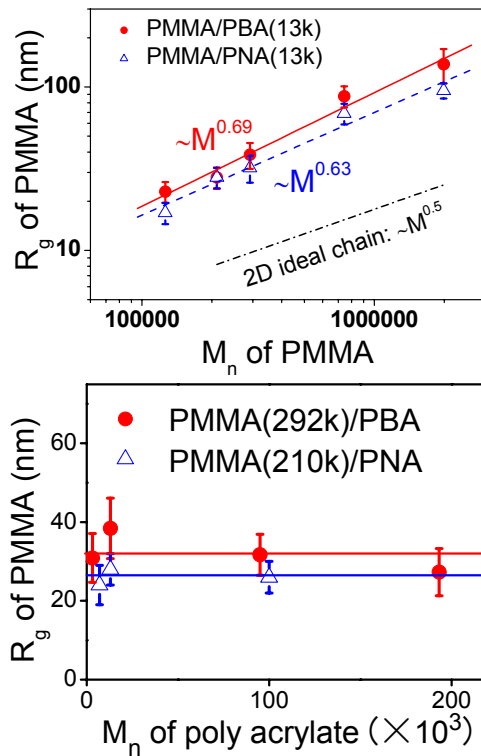


図4. (上)PBA(13k),PNA(13k)単分子膜にそれぞれ可溶化したPMMA分子鎖の回転半径のPMMA分子量依存性。(下)PMMA(292k)/PBA,PMMA(210k)/PNAブレンド単分子膜に可溶化したPMMA鎖の回転半径のマトリックス分子量依存性。

0.63乗に比例し、類似の挙動を示す。2次元では、理想鎖の広がり分子鎖の0.5乗、良溶媒中の広がり分子鎖の0.75乗に比例すると考えられている。得られた分子量依存性は両者の中間的な値を示しているが、分子鎖の広がり絶対値は、2次元の理想鎖の広がり(一点鎖線)に比べて明らかに大きく、分子鎖が大きく広がっていることがわかる。図4下には、PMMA鎖の $R_g$ のPBA,PNAマトリックス分子量に対する依存性を示した。この場合も、PBA,PNAマトリックスともに両者の分子量は、PMMA鎖の広がり大きな影響を与えない。

以上の結果から、検討した系は限られるが、①単分子膜中では、分子鎖はde Gennesが予想したように、2次元の理想鎖のように強くsegregateした構造で存在するのではなく、マトリックスの分子中に大きく広がってマトリックス分子と強くinterpenetrateしているものと考えられる。但し、その広がり、広い範囲でマトリックスの分子量を変化させても変化せず、マトリックス分子と相互作用して互いに可溶化しているという3次元の状態とは大きく異なっているのではないかと考えられる。

### (4) オリゴマー単分子膜に可溶化させた高分子鎖の観察

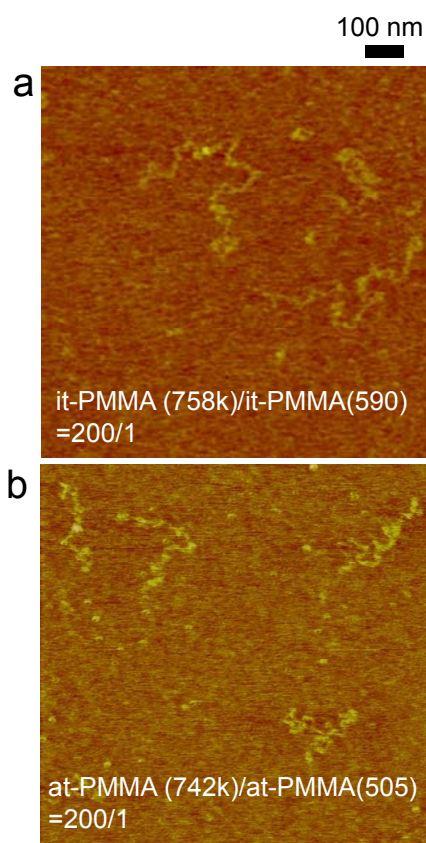


図5. it-PMMA, at-PMMAをそれぞれのオリゴマーの単分子膜に少量可溶化した単分子膜のAFM高さ像。1 $\mu$ m  $\times$  1 $\mu$ m.

以上、高分子鎖を低  $T_g$  ポリマーの単分子膜に可溶化させることで、単分子膜に可溶化した高分子鎖を観察できることを示した。ここでは、低  $T_g$  で相溶性のいいポリマーとして、ポリマー自身のオリゴマーをマトリックスとして観察することを検討した。

図5にそれぞれ、isotactic (it) PMMA, syndiotactic (st) PMMAをそれぞれのオリゴマー-it-PMMA(590), at-PMMA(505)に可溶化させた単分子膜のAFM高さ像を示した。

オリゴマー単分子膜に可溶化されたit-,st-PMMA鎖を明瞭に観察できることがわかる。この場合も、可溶化したPMMA鎖は大きく広がっており、回転半径はPMMAの分子量に対して、それぞれ0.72乗(it-PMMA)、0.73乗(at-PMMA)と2次元の良溶媒中での広がりに近いことがわかった。

#### (5)まとめ

以上、PMMAを少量各種ポリアクリレート単分子膜に可溶化させた単分子膜を検討し、①PMMAが広範囲のポリアクリレート単分子膜に可溶化すること、②可溶化したPMMA鎖はいずれもマトリックス単分子膜中で大きく広がったコンフォメーションをとっており、マトリックスポリマーと強く相溶していること、③但し、検討した範囲では、マトリックスポリマーの分子量を大きく変化させてもその広がりは大きな影響を受け

ないことが明らかになった。さらに④ポリマーをそのオリゴマー単分子膜に可溶化することで可溶化した分子鎖を観察できること、⑤高  $T_g$  ポリマーを、低  $T_g$  ポリマーの単分子膜に可溶化させるのではなく、逆に低  $T_g$  ポリマーを、高  $T_g$  ポリマーの単分子膜に少量可溶化させても、高低  $T_g$  のポリマーに可溶化された低  $T_g$  ポリマーの分子鎖が凹状に観察できることも見出した。

今後さらに検討を進めることで、高分子単分子膜中の分子鎖の構造をより明確化できるものと考えられる。

#### 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5件)

- 1) Takahiro Anzai, Mariko Kawauchi, Takehiro Kawauchi, Jiro Kumaki, Crystallization Behavior of Single Isotactic Poly(methyl methacrylate) Chains Visualized by Atomic Force Microscopy, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 338-347 (2015). dx.doi.org/10.1021/jp5090923 [査読有]
- 2) Go Sato, Shotaro Nishitsuji, Jiro Kumaki, Two-Dimensional Phase Separation of a Poly(methyl methacrylate) / Poly(L-lactide) Mixed Langmuir Monolayer via Spinodal Decomposition Mechanism, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 9067-9072 (2013). dx.doi.org/10.1021/jp403195g [査読有]
- 3) Yuma Takanashi, Jiro Kumaki, Significant Melting Point Depression of Two-Dimensional Folded-Chain Crystals of Isotactic Poly(methyl methacrylate)s Observed by High-Resolution In-Situ Atomic Force Microscopy, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 5594-5605 (2013). dx.doi.org/10.1021/jp401284t [査読有]
- 4) 熊木治郎、基礎講座「測る」高分子鎖1本を見る, *高分子*, **62**, 751-752(2013). [査読無]
- 5) 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). dx.doi.org/10.1021/jp303063c [査読有]

[学会発表] (計15件)

- 1) 影山諒、熊木治郎、孤立鎖状態からのPMMAステレオコンプレックス形成挙動観察、第64回高分子学会年次大会、札幌コンベンションセンター(札幌)(2015.5.27-29).

- 2) 熊木治郎, 特別講演: 高分子鎖構造の高分解能原子間力顕微鏡観察、第63回高分子学会北陸支部研究発表会、富山大学(富山)、(2014. 11. 22-23) [招待講演].
- 3) 一戸捷人、西辻祥太郎、熊木治郎、高分子ブレンド融液の展開挙動 AFM 観察、第19回高分子分析討論会、名古屋国際会議場(名古屋)(2014.10.16-17).
- 4) Jiro Kumaki, Takahiro Anzai, Crystallization Behavior of Single Isolated Polymer Chains Visualized by Atomic Force Microscopy, ICR Symposium on Polymer Crystallization 2014, Mielparque Kyoto, Kyoto, Japan, October 2-3, 2014. (invited)
- 5) 田中紀子、早坂啓、渡邊良太、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、第63回高分子討論会、長崎大学(長崎)(2014.9.24-26).
- 6) 熊木治郎, 高分子鎖構造の原子間力顕微鏡観察、第63回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場(名古屋)(2014. 5. 29) [平成25年度高分子学会賞受賞講演]
- 7) 熊木治郎, 合成高分子鎖の高分解能原子間力顕微鏡観察、高分子分析研究懇談会第365回例会、公益社団法人日本分析化学会、ゆうぼうと(東京)(2013. 12. 10) [招待講演]
- 8) 早坂啓、熊木治郎、高分子ブレンド単分子膜の AFM 観察、2013 高分子学会東北支部研究発表会、東北大学(仙台)(2013.11.14-15).
- 9) Jiro Kumaki, Atomic Force Microscopy of Polymer Langmuir-Blodgett Films, 2nd Fusion Materials Special Meeting Program, Arcadia Ichigaya, Tokyo, Japan, October 27-28, 2013.
- 10) 熊木治郎, 特別講演: 高分子の高分解能原子間力顕微鏡観察、第61回レオロジー討論会、日本レオロジー学会、山形大学(米沢)(2013. 9. 25) [招待講演].
- 11) 齋藤雄行、熊木治郎、高分子孤立鎖の原子間力顕微鏡高さ像反転のメカニズム、第62回高分子討論会、金沢大学(金沢)(2013. 9. 11-13).
- 12) 藤田良、西辻祥太郎、熊木治郎、PMMA/PEOブレンド単分子膜における相分離構造の制御、第61回高分子討論会、名古屋工業大学(名古屋)(2012.9.19-21).
- 13) 渡邊良太、熊木治郎、PMMA 単分子膜に可溶化した poly(*n*-nonyl acrylate)孤立鎖の AFM 観察、第61回高分子討論会、名古屋工業大学(名古屋)(2012.9.19-21).
- 14) 橋本紘志、杉原孝樹、西辻祥太郎、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立体規則性 PMMA 鎖の AFM 観察、「ソフトインタフェースの分

子科学」第8回公開シンポジウム、伝国の杜・置賜文化ホール(米沢)(2012.7.26-27).

- 15) 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立体規則性 PMMA 鎖の AFM 観察、第61回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜(横浜)(2012.5.29-31).

[図書] (計2件)

- 1) 熊木治郎、“第2章 2.2 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の分析・物性評価の実際 -基礎から最先端まで-、長谷川喜一、大島利行監修、合成樹脂工業協会、p.95-109 (2014).
- 2) 熊木治郎、“第4編 評価・解析技術の進展、第1章 ナノ構造解析、2節. 原子間力顕微鏡 (AFM)”、高分子ナノテクノロジーハンドブック ~最新ポリマーABC技術を中心に~、(株)エヌ・ティー・エス、p.616-625 (2014).

[その他]

ホームページ等

<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