

自己評価報告書

平成 23 年 5 月 9 日現在

機関番号：11501

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2008～2012

課題番号：20106009

研究課題名（和文） ソフトインターフェースの高分子鎖構造直接観察と解析

研究課題名（英文） Direct observation and analysis of polymer soft-interfaces in a Molecular level.

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

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合科学・高分子化学

キーワード：高分子超薄膜、ラングミュア プロジェクト膜、原子間力顕微鏡、

1. 研究計画の概要

ソフトインターフェースは、各種環境や作用物質の存在により柔軟に応答する表面である。従来、巨視的な方法で検討が行われてきたが、この応答を直接分子レベルで観察できれば、ソフトインターフェースの構造・機能解明が飛躍的に進歩すると期待される。原子間力顕微鏡（AFM）は、材料を分子・原子レベルで観察できる顕微鏡であるがソフトマテリアルを分子鎖レベルで観察するのは容易ではない。代表者らは、高分子の2次元膜である高分子単分子膜を用いることで分子鎖レベルの観察が可能になることを初めて示し、高分子孤立鎖、結晶、らせん高分子構造等を分子レベルで観察することに成功し報告してきた。本研究計画では、ソフトインターフェースのモデルとして高分子単分子膜を取り上げ、その構造を分子鎖レベルで観察する検討を進めるが、特に各種環境下（高温、高湿度、有機ガス等）での応答挙動を分子レベルで観察する手法の確立に注力する。

2. 研究の進捗状況

(1) 高分子単分子膜の各種環境下での分子レベル観察

各種環境の一つとして高温環境を取り上げ、Langmuir-Blodgett(LB)法で作成したイソタクチックポリメチルメタクリレート(it-PMMA) 2次元折りたたみ鎖結晶の融解挙動の観察に取り組んだ。初めに、予め各温度で熱処理したサンプルを室温でAFM観察し(RT観察)、2次元結晶で融点が大幅に低下することを見出した。さらに環境対応型のAFMを導入し、高温AFMを用いて in situ で融解挙動を直接観察することを試みた

(in-situ 観察)。その結果、高温でも 1.2nm の分子鎖の間隔が観察可能であることを見出し、分子鎖レベルで融解挙動を観察することに初めて成功した。RT 観察に比べて、in-situ 観察では後結晶化の影響がないため、分子鎖が一本一本融解する挙動を観察可能であり、さらに後結晶化の影響のない真の融点を測定することが可能であった。こうして測定した2次元折りたたみ鎖結晶の融点は、3次元結晶に比べて、40～100度と大幅に低下していることが初めてわかった。高分子超薄膜の特性を知る上で、環境下での in situ 観察が極めて重要であり、本研究の目的の意義が確認されたものと考えられる。

(2) 高分子単分子膜の分子レベル観察

高分子単分子膜の分子鎖レベル AFM 観察についても併行して検討を行った。高分子単分子膜は、高機能薄膜として広く研究されており、またソフトインターフェースの2次元極限構造としても重要であるが、高分子単分子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最も基本的な点が現在でも明確ではない。超薄膜であるため、分子鎖のパッキングを検討するには、AFM で直接観察するのが最も有効な手段であるが、AFM の現在の分解能(約 1nm)では、一般の高分子鎖の非晶状態でのパッキングを直接観察することは不可能である。そこで、我々はガラス転移温度(T_g)が室温以上で硬い PMMA と室温以下で柔軟な poly(n-nonyl acrylate)(PNA)の相溶ブレンド単分子膜を用いて、ブレンドに可溶化された高分子鎖を観察できないか検討を行った。その結果、PMMA の添加量を少なくすると、PNA マトリクスに可溶化された PMMA の孤立鎖を明

瞭に観察できることを見出した。これは、相溶ブレンド中の分子鎖を直接観察した初めての例である。高分子単分子膜の構造を理解する上で今後、重要な知見が得られるものと期待される。

3. 現在までの達成度

当初の計画以上に進展している。

- (1) 高分子単分子膜の各種環境下での分子レベル観察では、高温でも常温と同様に1nmの分解能で分子鎖を in situ 観察できることを初めて示した。さらに in situ 観察により、高分子2次元結晶の融点がバルクに比べて大幅に低下していることを明確に示した。以上の結果は、ソフトインターフェースの特性を考える上で重要な知見である。
- (2) 一般の高分子を用いて、高分子単分子膜中の高分子鎖の観察に初めて成功した。高分子単分子膜の本質的な理解に繋がる成果であると考えられる。

4. 今後の研究の推進方策

- (1) 高分子単分子膜の各種環境下での分子レベル観察
高分子2次元折りたたみ鎖結晶の融点がバルクに比べて大幅に低下することは、ソフトインターフェースの特性を理解する上で重要な知見であり、融点低下の原因を基板の影響等を明確化することで明らかにする。また、高温以外の各種環境として、低温、湿度、有機ガス雰囲気下等の in situ 観察について検討を進める。
- (2) 高分子単分子膜の分子レベル観察
相溶系ブレンド単分子膜に可溶化した高分子鎖が観察できたことから、環境下での観察を行い、2次元溶融体内での高分子鎖の運動観察に挑戦する。

5. 代表的な研究成果

(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. N. Aiba, Y. Sasaki, J. Kumaki, *Langmuir*, **2010**, *26*, 12703-12708. Strong Compression Rate Dependence of Phase Separation and Stereocomplexation between Isotactic and Syndiotactic Poly(methyl methacrylate)s in a Langmuir Monolayer Observed by Atomic Force Microscopy (査読有)
2. Y. Sasaki, N. Aiba, H. Hashimoto, J. Kumaki, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 9077-9086. Reversible Hierarchical

Phase Separation of a Poly(methyl methacrylate) and Poly(n-nonyl acrylate) Blend in a Langmuir Monolayer (査読有)

[学会発表](計11件)

1. 高梨ゆま、熊木治郎、AFMによるイソタクチック PMMA 二次元折りたたみ鎖結晶の融解挙動観察、第59回高分子討論会、札幌(2010-9-17).
2. 杉原孝樹、橋本紘志、熊木治郎、高分子多成分単分子膜の可逆的な階層的相分離形成、第59回高分子討論会、札幌(2010-9-16).
3. 高梨ゆま、熊木治郎、イソタクチック PMMA 二次元折りたたみ鎖結晶の融解挙動、第59回高分子年次大会、横浜(2010-5-26).
4. 杉原孝樹、熊木治郎、ポリマーブレンド LB 膜の可逆的な階層的相分離形成、第59回高分子年次大会、横浜(2010-5-26).
5. 相場直幸、佐々木雄太郎、熊木治郎、単分子膜中での PMMA ステレオコンプレックス形成挙動、第58回高分子討論会、熊本(2009-9-18).
6. 佐々木雄太郎、相場直幸、熊木治郎、ポリマーブレンド LB 膜の可逆的な階層的相分離構造形成、第58回高分子討論会、熊本(2009-9-16).

[その他]

[招待講演](計9件)

1. 熊木治郎、高分子の原子間力顕微鏡観察、高分子学会 10-5 ポリマープロンティア 21、東京(東京工業大学)(2011-1-23).
2. 熊木治郎、高分子 LB 膜の高分解能原子間力顕微鏡観察、高分子学会 10-1 高分子表面研究会、東京(東京理科大)(2010-10-22).
3. J. Kumaki, High-Resolution Atomic Force Microscopy of Polymer Langmuir-Blodgett Films, 19th MRS-J Symposium, Yokohama, Dec. 8, 2009.
4. J. Kumaki, Supramolecular Helical Structure of Poly(methyl methacrylate) Stereocomplex, The 1st Federation of Asian Polymer Societies (FAPS) Polymer Congress, Nagoya, Japan, Oct. 20-23, 2009.
5. 熊木治郎、合成高分子の高分解能原子間力顕微鏡観察、高分子学会 09-1 ナノテクノロジー研究会、東京(東京工業大学)(2009-6-25).

[新聞発表](計1件)

1. 知の最前線・山形大大学院理工学研究科(43)熊木治郎研究室(教授、原子間力顕微鏡による高分子鎖観察)、山形新聞(2010-9-6).