

令和元年5月23日現在

機関番号：11501

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19147

研究課題名(和文) 高分子鎖結晶化挙動の高分解能in-situ AFM観察

研究課題名(英文) High-Resolution In-situ AFM Observation of Polymer Crystallization

研究代表者

熊木 治郎 (KUMAKI, Jiro)

山形大学・大学院有機材料システム研究科・教授

研究者番号：00500290

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：高分子の結晶化挙動は現在でも不明な点が多い。もし、結晶化過程を、分子鎖レベルで実像観察することができれば、高分子の結晶化挙動の理解が飛躍的に進むものと考えられるが、現在まで観察に成功した例はない。我々は、イソタクチックポリメタクリル酸メチルの非晶単分子膜が高湿度下で結晶化する過程を、原子間力顕微鏡を用いて分子鎖レベルで観察することに成功した。ラメラが分子鎖より短いユニットで段階的に結晶成長する様子、ラメラ中で折り畳み鎖が協同的に滑って結晶化する様子、結晶核の生成・成長する様子を分子レベルで観察することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来不可能であった高分子の結晶過程を分子鎖レベルで初めて実像観察に成功したものであり、観察された結果は、従来考えられてきた高分子結晶化のメカニズムを見直す知見を含んでいる。今後、さらに検討を進めることにより、高分子の結晶化メカニズムを分子レベルで明らかにできるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：The crystallization process of a folded-chain crystal(FCC), the most common crystalline structure of polymer chains, was clearly visualized at the molecular level in situ and in real time for the first time. The sample was an isotactic poly(methyl methacrylate) monolayer deposited on mica in an amorphous state, the crystallization of which occurred under high humidity and was followed by atomic force microscopy. Various crystallization behaviors, for example, the stepwise growth of the FCC with blocks shorter than the chain, cooperative chain slipping in the FCC, and the formation of an anisotropic nucleus and its growth, were visualized at the molecular level.

研究分野：高分子物性、高分子超薄膜、原子間力顕微鏡

キーワード：高分子の結晶構造 原子間力顕微鏡 折り畳み鎖結晶 結晶化メカニズム 高分子超薄膜

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高分子の結晶化挙動は、古くから研究されているが、現在でも不明な点が多い。もし、結晶化過程を、分子鎖レベルで実像観察することができれば、高分子の結晶化挙動の理解が飛躍的に進むものと考えられるが、高分子の結晶化過程を分子レベルで観察することに成功した例はない。2000年代初頭には、サンプルを加熱できる原子間力顕微鏡(AFM)の開発により、高分子の結晶化過程を *in situ* 観察できるようになり、ラメラの成長過程を議論できるようになったが、ラメラ結晶の中の分子鎖の結晶化の様子を実像観察することはできなかった[1]。これは、従来の測定が比較的厚いスピんキャスト膜を用いて検討されたため、分子レベルで高倍観察できなかったためである。

我々は、イソタクチックポリメタクリル酸メチル(it-PMMA)の水面展開膜を圧縮により結晶化させ、マイカに移し取って AFM 観察し、it-PMMA が 2 次元の折りたたみ鎖結晶を形成することを見出し、その構造を分子鎖レベルで AFM 観察することに成功している[2]。これは、2次元膜であるが、高分子の折りたたみ鎖結晶をタイ分子等を含めて分子鎖レベルで初めて明確に観察したものである。従って、it-PMMA 単分子膜を結晶化する前の非晶状態で基板に移し取り、高温で結晶化することができれば、結晶化過程を分子レベルで観察することは原理的には可能である。但し、結晶化させるために、サンプルを高温に温度ジャンプさせると、AFM 装置や、サンプルの熱膨張のために、熱ドリフトが避けられず、分子鎖レベルでの高倍観察ができないという課題があった。しかし、予備実験の結果、非晶 it-PMMA 単分子膜が高湿度下、室温で結晶化することを見出した。高湿度下での結晶化は常温で進むために、熱ドリフトの影響を受けず、結晶成長を分子鎖レベルで高分解能観察できる可能性がある。本研究では、it-PMMA 単分子膜を非晶状態でマイカ基板に積層し、その膜が高湿度下で結晶化する過程を分子鎖レベルの高倍で *in-situ* AFM 観察することに挑戦する。

2. 研究の目的

本研究では、it-PMMA 単分子膜を非晶状態でマイカ基板に積層し、その膜が高湿度下で結晶化する過程を分子鎖レベルの高倍で *in-situ* AFM 観察する(図1)。本研究により、結晶核がどのように形成して、分子鎖が折りたたまれ、さらに結晶がどのように成長するかを分子鎖レベルで、初めて実験的に解明することが可能になると期待される。

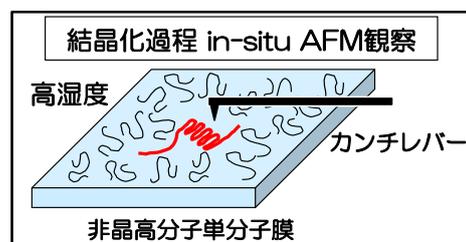


図1. 実験方法の模式図

3. 研究の方法

it-PMMA ($M_w = 2.90 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.13$, $mm = 98\%$) のベンゼン溶液を水面上に展開し、マイカに結晶転移以下の表面圧で 1 層垂直浸漬法で積層し、作成した it-PMMA 非晶 Langmuir-Blodgett (LB) 膜を AFM を用いて高湿度下タッピングモードで観察した。

4. 研究成果[3]

(1) it-PMMA 単分子膜の高湿度下での結晶化の積層表面圧、及び観察時の湿度依存性

最初に結晶化過程の全体像を検討した。3~5mN/m の表面圧で積層した非晶単分子膜の結晶化過程を 85~90%RH で観察した際の結晶面積の増加の様子を図2に示した。サンプル積層時の表面圧と観察時の湿度が高い程、成長速度が速いことが分かる。これは、湿度が高くなるにつれ単分子膜が吸湿して分子運動が活発になること、積層の際の表面圧が高いほど分子がより凝集し、結晶化条件に熱力学的に近くなるため、結晶化しやすくなるためだと考えられる。詳細は省略するが、結晶核の生成速度も、同様に、表面圧、湿度の上昇とともに増加する。また、予め高湿度下で少量の結晶を形成した後、さらに高湿度下で結晶成長を確認したが、その場合も核生成、結晶成長速度は、同様に表面圧、湿度の上昇とともに増加した。

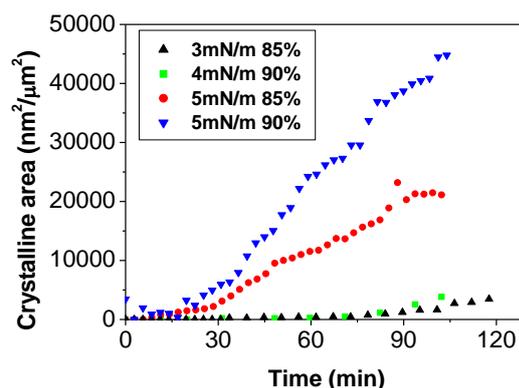


図2. 結晶化速度の表面圧、湿度依存性[3]

(2) 結晶化過程の高倍 AFM 観察

図3に表面圧 5mN/m で積層した it-PMMA (290k) 単分子膜を、湿度 85%RH で 30min 予備結晶化させ、その後湿度 80%RH で *in situ* 観察した AFM 位相像 (0分、130分後) を示した。高湿度下で結晶が成長しており、拡大図 (b) に示すように、結晶中の分子鎖が観察されている。分子鎖間の距離は、X 線解析で得られた it-PMMA 2 重らせんからなる結晶構造[4]と良好に一致しており、結晶化過程が分子レベルで観察されていることがわかる。これは、高分子の結晶化過程を分子レベ

ルで観察した最初の例である。結晶構造から、この分子量の PMMA が 1 分子で 2 重らせんを形成し、それが AFM 像に見られるラメラ厚 14nm で折り畳み鎖結晶を形成すると、(c) に示すように 2 重らせんが平均して 22 回折り畳まれた結晶を形成する。結晶サイズから生成した結晶は 1~3 分子からなる結晶であることがわかる。結晶成長の様子を詳しく観察すると、結晶成長は一定速度ではなく、stepwise であり、そのサイズから一分子が結晶化した後に、次の分子が stepwise に付着する形で結晶化が進行することがわかった。

図 4 には、結晶 B(図 3)の成長挙動を示した。矢印は各時間に於ける結晶の成長端面の位置を示している。結晶は、0 分の位置から左右に成長をしているが、成長速度が一定ではなく、stepwise に結晶成長していることがわかる。結晶 B は、サイズから最終的に 2 分子できており、結晶成長が分子鎖よりさらに短い単位で stepwise に進んでいることがわかる。このことは、①非晶鎖が結晶に付着する際に、結晶面で段階的に結晶化するのか、②非晶鎖が分子鎖より短いサイズの折りたたみ鎖からなるバンドルを形成し、それが付着していくのか、いずれかにより stepwise に結晶化しているものと考えられる。いずれにしても、従来考えられてきた、結晶が均一な速度で結晶化していくのとは、異なるメカニズムで成長していることが伺える。

図 5 には、結晶 C(図 3)の成長挙動を示した。時間 49 分まで成長した結晶のサイズが小さくなり、分子鎖が右下の新しい結晶に流れ込んでいることがわかる。結晶は 22 回程度折り畳まれているため、このような分子の移動は、結晶中の折りたたみ鎖が分子軸方向に協同的に滑ることで初めて可能になる。

図 6 には、結晶 E(図 3)の核形成・成長の様子を示した。長さ約 13 nm、幅約 5 nm の異方的な核が 62 分で出現し、直ちに分子鎖が 4、9、17 本と折りたたまれた結晶が成長し、その後結晶の形状が徐々に整然とした結晶に変化し、さらに 110 分で結晶中の折りたたみ数が 20 本まで増加している。

(3) 結論

it-PMMA の非晶単分子膜を高湿度下で観察することにより、高分子の結晶化過程を初めて分子鎖レベルで直接 AFM 観察することに成功し、①ラメラが分子鎖より短いユニットで段階的に結晶成長する様子、②ラメラ中で折り畳み鎖が協同的に滑る様子、③結晶核の生成・成長する様子を分子レベルで観察することに成功した。本方法は、現時点で高分子の結晶化過程を分子鎖レベルで実験的に観察できる唯一の手法である。今後、さらに詳細に結晶化過程を観察することにより、高分子の結晶化メカニズムを明らかにできるものと期待される。

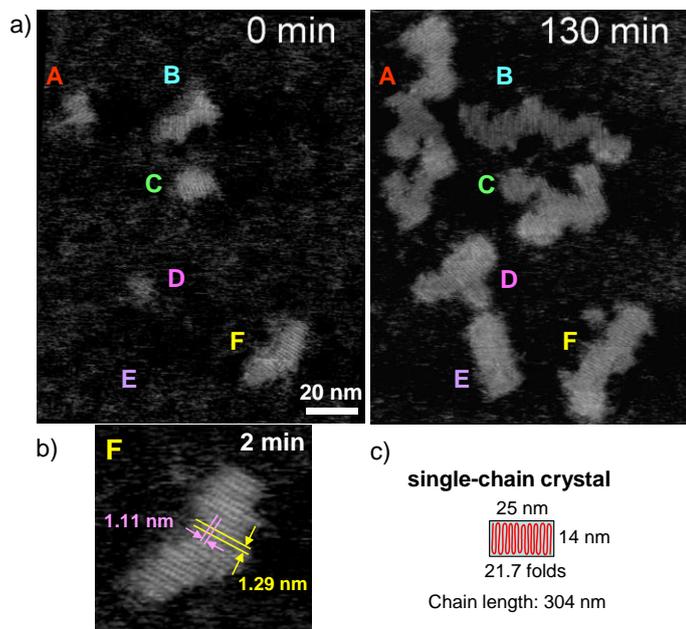


図 3. 5mN/m で積層し、予め 85%RH で 30min 予備結晶化させた it-PMMA(290k)単分子膜の 80%RH での結晶化挙動(AFM 位相像)[3].

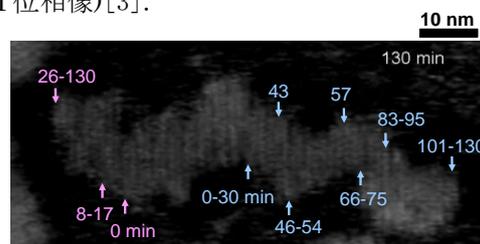


図 4. 結晶 B(図 3)の成長挙動[3].

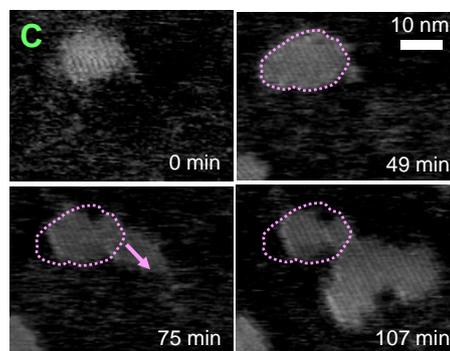


図 5. 結晶 C(図 3)の成長挙動[3].

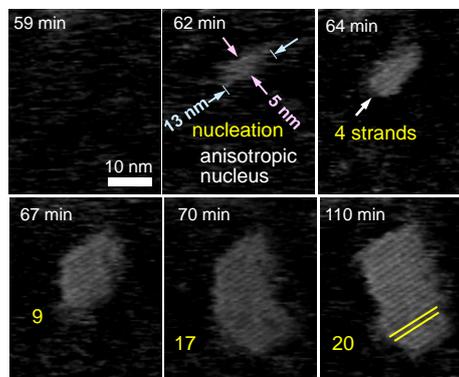


図 6. 結晶 E(図 3)の成長挙動[3].

<引用文献>

- 1) Hobbs, J. K.; Humphris, A. D. L.; Miles, M. J. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5508-5519.
- 2) Kumaki, J.; Kawauchi, T.; Yashima, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5788-5789.
- 3) Ono, Y.; Kumaki, J. *Macromolecules* **2018**, *51*, 7629-7636.

4) Kusanagi, H.; Chatani, Y.; Tadokoro, H. *Polymer* **1994**, *35*, 2028-2039.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- ① Yuki Ono, Jiro Kumaki, In Situ Real-Time Observation of Polymer Folded-Chain Crystallization by Atomic Force Microscopy at the Molecular Level, *Macromolecules* **2018**, *51*, 7629-7636. DOI: 10.1021/acs.macromol.8b01428 (査読有)
- ② 熊木治郎、単分子膜を用いた高分子鎖構造の原子間力顕微鏡観察の進展, *高分子* **2017**, *66*, 567-571. <http://main.spsj.or.jp/c5/kobunshi/kobu2017/1710.html> (査読有)

〔学会発表〕(計 12 件)

- ① Yuki Ono, Jiro Kumaki, In Situ Real-Time Observation of Polymer Folded-Chain Crystallization by Atomic Force Microscopy at the Molecular Level, American Physical Society March Meeting 2019, Boston, USA, March 4-8, 2019. (invited)
- ② Yuki Ono, Jiro Kumaki, In Situ Real-Time AFM Observation of Polymer Folded-Chain Crystallization at the Molecular Level, The First International Conference of Polymeric and Organic Materials in Yamagata University (IPOMY), Yonezawa, Japan, January 24-26, 2019.
- ③ Yuki Ono, Jiro Kumaki, In Situ Real-Time AFM Observation of Polymer Folded-Chain Crystallization at the Molecular Level, The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2018), International Convention Center Hiroshima, Hiroshima, Japan, December 4-7, 2018.
- ④ 小野裕貴、熊木治郎、高湿度下における it-PMMA 単分子膜結晶化過程の高分解能実時間 AFM 観察、第 67 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場(名古屋)(2018.5.23-25).
- ⑤ Yuki Ono, Jiro Kumaki, Real-Time High-Resolution AFM of Crystallization Process of Isotactic Poly(methyl methacrylate) Monolayer under High Humidity, American Physical Society March Meeting 2018, Los Angeles, CA, USA, March 5-9, 2018.
- ⑥ Yuki Ono, Jiro Kumaki, Crystallization of Isotactic Poly(methyl methacrylate) Monolayer Observed by High-resolution Atomic Force Microscopy in Real Time, American Physical Society March Meeting 2018, Los Angeles, CA, USA, March 5-9, 2018.
- ⑦ 熊木治郎、AFM を用いた高分子鎖構造の直接観察、平成 29 年度東海シンポジウム、高分子学会東海支部、名古屋国際会議場(名古屋)、平成 30 年 1 月 11-12 日。(招待講演)
- ⑧ 小野裕貴、熊木治郎、高湿度下での it-PMMA 単分子膜結晶化過程の in-situ AFM 観察、2017 高分子学会東北支部研究発表会、山形大学工学部(米沢)(2017.11.9-10).
- ⑨ 熊木治郎、単分子膜を用いた高分子結晶の高分解能原子間力顕微鏡観察、第 26 回有機結晶シンポジウム、日本化学会有機結晶部会、山形大(米沢)、平成 29 年 11 月 3-5 日。(招待講演)
- ⑩ Jiro Kumaki, Polymer Chain Structures Observed by Atomic Force Microscopy, Workshop: Recent Advances in Polymer Dynamics and Crystallization, University of Freiburg, Freiburg, Germany, September 14-15, 2017.
- ⑪ Kenta Iwashima, Kenji Watanabe, Jiro Kumaki, Crystallization Behavior of Polymer Langmuir Monolayers Observed by High-Resolution Atomic Force Microscopy, International Discussion Meeting on Polymer Crystallization 2017 (IDMPC 2017), Wittenberg, Germany, September 17-20, 2017.(invited)
- ⑫ Jiro Kumaki, Visualization of Polymer Chain Structures in Two-Dimensional Films by Atomic Force Microscopy, Japan-Taiwan Bilateral Polymer Symposium (JTBPS 2017), Yamagata University, Yonezawa, September 8, 2017. (invited)

〔その他〕

ホームページ等

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

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。