

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：11501

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18993

研究課題名(和文) PMMA分子平滑基板上に積層したPMMA孤立鎖の高温AFM観察による表面特性解明

研究課題名(英文) Study on polymer surface properties by high-temperature AFM observation of poly(methyl methacrylate) (PMMA) isolated chains deposited on a PMMA molecularly flat substrate

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)：高分子表面の分子運動は内部に比べて著しく高いことが知られているが、最表面の分子運動を直接原子間力顕微鏡(AFM)で評価した例はない。本研究では、当初、最表面の分子鎖を観察することは不可能と考えたため、観察可能なポリメチルメタクリレート(PMMA)分子平滑板の上に積層したPMMA孤立分子鎖を用いて分子運動を評価することを目的とした。研究の進展の結果、当初不可能と考えていた高分子表面分子運動の直接評価が、高温AFMで連続観察することで評価できることを初めて見出した。また、水中の高分子表面分子運動も同様に直接評価できることも初めて見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子表面の特性を知ることは、超薄膜や医療材料等で益々重要になってきているが、従来、高分子最表面の分子運動を直接評価する方法は無かった。本研究の結果、高分子最表面分子の運動が、高分子表面を高温原子間力顕微鏡(AFM)で実時間観察することで直接評価できることが初めて明らかになった。また水中での高分子表面分子運動を同様に評価できることも示した。

研究成果の概要(英文)：It is well-known that the chain movements at polymer surface are significantly accelerated, however, the chain movements at the topmost surface have never been directly observed by atomic force microscopy (AFM). Then, in this study, we initially planned to evaluate chain movements using poly(methyl methacrylate) (PMMA) isolated chains deposited on a PMMA molecularly flat substrate. However, as the result of the research progress, we finally found that the chain movements of the topmost surface can be evaluated by in-situ real-time AFM observation of polymer surfaces at high temperatures for the first time. We also succeeded to evaluate the chain movements at the polymer surfaces in water for the first time.

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：高分子表面 分子運動 ガラス転移点 原子間力顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

高分子の表面は不安定で、ガラス転移温度(T_g)がバルクに比べて数十度程度低下していると考えられており、精力的に研究されてきた^[1]。表面層の T_g は、X線や中性子反射による膜厚測定、蛍光プローブ法、摩擦力顕微鏡等で観察されてきたが、最表面の分子運動を直接観察した例はない。もし、原子間力顕微鏡(AFM)で直接観察できると表面現象をより明らかにすることが期待されるが、AFMの分解能の制約のため、poly(methyl methacrylate) (PMMA)、polystyrene(PS)等の表面分子の運動を直接することはできないと考えられていた。

我々は、表面の分子の挙動を直接 AFM 観察することは不可能と考え、PMMA 板をサファイア原子ステップ基板(原子ステップ高さ: 0.21nm)をモールドとして熱インプリントすることにより、平滑な PMMA 分子ステップ基板を作成し、その上に PMMA 孤立鎖を Langmuir-Blodgett (LB 法)により積層し、AFM 観察した^[2]。その結果、PMMA 分子ステップ基板の上の PMMA 孤立鎖は、AFM 観察可能であり、PMMA 分子ステップ、PMMA 孤立鎖ともに、数か月室温で安定であることを見出した。これは、高分子材料の表面 T_g が大幅に低下しており、不安定であるという一般的な常識と矛盾している。そこで、本研究ではサンプルを高温 AFM で観察し、その熱安定性を明らかにすることを当初の目的とした。

研究は、当初の予定を超えて以下のように進展した。(1)初めに、PMMA 分子ステップ基板に積層した PMMA 孤立鎖を高温 AFM で観察し、PMMA 分子ステップ、PMMA 孤立鎖とも、PMMA のバルク T_g 近傍まで安定に存在し、表面での T_g 低下は極く僅かであることを確認した^[3]。(2)次に、特殊なサファイアステップ基板を用いなくても、汎用のマイカ基板をモールドとして熱インプリントすることで、PMMA 分子平滑基板が得られ、その上に LB 法で積層した PMMA 孤立鎖を観察できることを確認した^[4]。さらに、得られたサンプルを高温で連続 AFM 画像を撮影し、動画として評価することで、PMMA 孤立鎖が PMMA のバルク T_g 近傍で運動を開始することを明らかにした。さらに、PMMA 分子平滑基板表面の数 nm のナノ構造が同様にバルク T_g 近傍で運動を開始し、分子平滑基板そのものの T_g も評価できることを見出した。(3)この結果を踏まえて、当初不可能と考えていた PMMA、PS の通常フィルムを高温 AFM を用いて連続観察することで、表面の分子運動を直接評価できることが分かるに至った^[5]。さらに、(4)高分子表面の分子運動が AFM で直接評価できることから、PMMA および親水性ポリマーの水中での表面分子運動を水中 AFM 測定で検討し、明らかにした^[6]。

(3)、(4)で高分子表面の分子運動が直接 AFM 観察できるという重要な知見が得られたため、ここでは、それに至る(1)、(2)の研究経緯は省略し、(3)空気中高温、(4)水中における分子運動を評価した内容について報告する。(1)、(2)の詳細は既に発表済みの論文を参照頂きたい^[3,4]。

2. 研究の目的

当初の研究目的は、高温 AFM を用いて PMMA 分子平滑板、その上に積層した PMMA 孤立鎖の耐熱性を評価し、高分子表面の熱特性を明らかにすることであったが、上述の研究経緯を踏まえて、最終的な研究目標はより大きな目標として、AFM を用いて、高分子最表面の分子運動を直接評価することに挑戦すること、とした。

3. 研究の方法

(1) 空気中高温での表面分子鎖運動の観察^[5]

スライドガラス上にディップコート法により、PMMA 膜($M_n=181k$, $M_w/M_n=1.84$, $T_g=108^\circ\text{C}$, 膜厚 430nm)、PS 膜($M_n=140k$, $M_w/M_n=2.24$, 膜厚 350nm)を作成し、真空中 150°C で 24 時間アニール後、空気中・高温、タッピングモードで in situ AFM で連続観察した(Agilent 5500)。得られた同方向スキャンの 2 枚の連続画像を particle image velocimetry (PIV)法で画像解析し変位を評価した。また、PMMA 薄膜に PS-*b*-PMMA (M_n : 140k(PS), 656k(PMMA); $M_w/M_n=1.32$)の孤立鎖を LB 法で積層し、積層した PMMA ブロック鎖の運動を PMMA 膜表面の運動と比較した。

(2) 水中での表面分子鎖運動の観察^[6]

シリコンウェハ上にディップコート、もしくはスピンキャストで上述の PMMA (膜厚: 360–400nm)、poly(2-hydroxyethyl methacrylate)(PHEMA) ($M_v=300k$, 膜厚: 125–190nm, $T_g=68^\circ\text{C}$)、poly(2-methoxyethyl methacrylate)(PMEMA) ($M_n=46k$, $M_w/M_n=1.02$, 膜厚: 620–1100nm, $T_g=26^\circ\text{C}$)を作成し、24h 水中に浸漬後、水中で Peak Force Tapping モードで観察し

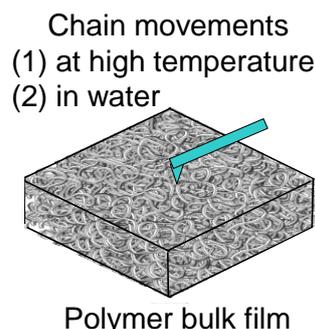


図 1. AFM による(1)高温、(2)水中での分子運動の観察(模式図)。

た(NanoScope 8)。また比較のために高温空气中での分子運動も観察した。

4. 研究成果

(1) 空気中高温での表面分子鎖運動の観察^[5]

図2はPMMA膜を温度を変えて観察したAFM高さ像である。当然のことながら意味のある構造は観察されず、119°Cでも変化は認められない。しかし、連続画像を撮り、動的に観察すると、幅数nm、高さサブnmのひも状の構造が100°C近傍から運動を始め、高温になるほど激しく運動していることが観察される。カンチレバーの先端径(4nm)を考慮すれば、これは分子鎖レベルの構造がカンチレバーのため、太って観察されていると考えてよい。図3は2枚の連続画像(5.67min間隔)をPIV画像解析して得られた変位のベクトル図であり、図4は、各温度での変位の平均値の温度依存性である(PMMA:▼)。

PMMA膜の運動は97°C近傍から開始しており、これはバルクの T_g (108°C)の約10度低温であり、PMMAでは、表面の T_g の低下はわずかなことが分かる。同様な検討をPS膜についても行い、結果を図4に合わせて示した(▲)。PSは、PMMAに比べて大幅に低温から運動を開始しており、開始温度はPSのバルク T_g の約50°C低温である。表面 T_g の低下は、ポリマーの種類に依存することが知られており、PMMAの表面 T_g の低下がPSに比べて小さいことも指摘されている^[7]。変位から2次元の拡散の式を用いて、見かけの拡散係数を求めると高温領域でアレニウスプロットに従い、その活性化エネルギーは、PMMAでは193kJ mol⁻¹、PSでは151kJ mol⁻¹であった。これはバルクのガラス転移温度に報告されている活性化エネルギーと同じオーダーで、やや小さな値である。表面分子が動きやすいことを考慮すると、AFMで測定されている運動が表面のガラス転移であると考えて矛盾しない。

次に、ここで観察されたPMMA表面運動が本当に分子鎖の運動に対応しているかを確認するために、PMMAの表面運動を、PMMA膜上にLB法で積層したPMMA孤立鎖の運動と比較してみる。LB法でPMMA孤立鎖を積層するためには、膜を希薄状態から積層する必要があり、表面の粗いPMMA膜上のPMMA鎖を探すのが難しいと予想されたため、PMMAホモポリマーの代わりにPS-*b*-PMMAブロック共重合体を使用した。図5左に示すようにPSは親水基を持たないため、水面上で単分子膜より厚い粒子を形成し、これをプローブとして、そこから伸びているPMMAブロック鎖を探すことができる。図5右には、PMMA

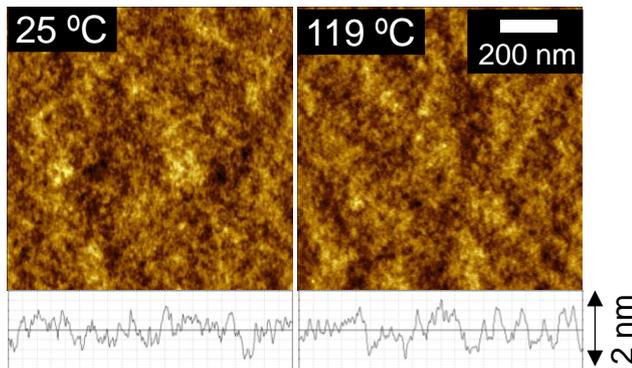


図2. PMMA膜のAFM高さ像。

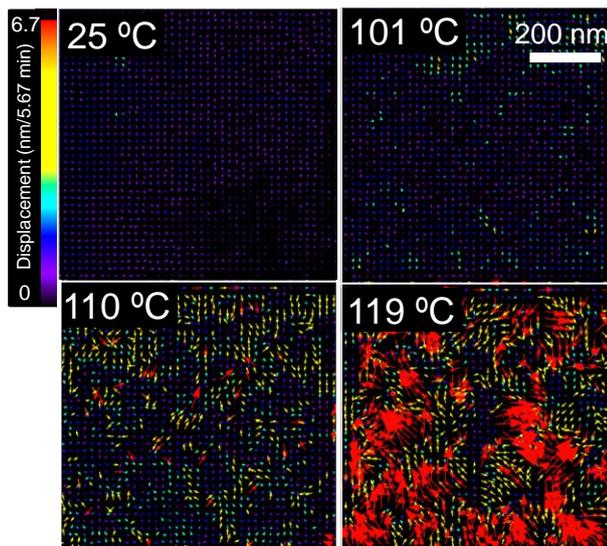


図3. 図2の連続AFM像をPIV解析して得られた変位のベクトル図(ベクトルは5倍に拡大表示)。

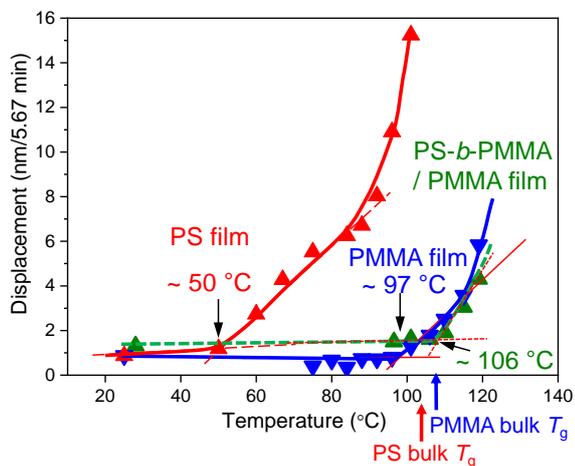


図4. PIV解析で得られた変位の温度依存性。

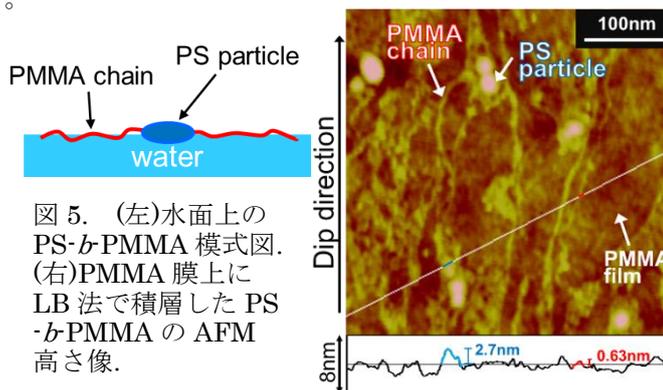


図5. (左)水面上のPS-*b*-PMMA模式図。(右)PMMA膜上にLB法で積層したPS-*b*-PMMAのAFM高さ像。

膜に積層した PS-*b*-PMMA の AFM 像を示した。PS 粒子から PMMA ブロック鎖が積層方向に引き延ばされて観察されている。高温で動的に観察を行った結果を図 4 に合わせて示した(▲)。低温でやや高い運動性を示しているが、高温領域の運動性は PMMA 膜表面の運動と同じであることが分かる。すなわち PMMA 膜表面で観察された運動は、PMMA 膜上に積層した PMMA 孤立鎖の運動と同等である。従って、PS、PMMA 膜表面で観察される数 nm 幅のひも状物の運動は、それぞれの孤立鎖に近い運動を観察しているものと結論できる。

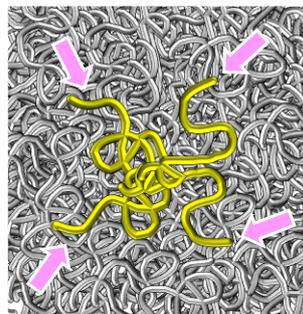


図 6. 高分子表面の模式図。

以上、PS、PMMA 膜表面を高温で *in situ* AFM 観察することにより、表面の分子運動を評価できることが明らかになった。ではどうして AFM で表面の分子運動の情報が得られるのだろうか。図 6 に高分子表面の模式図を示した。我々は、高分子材料の表面はグレーの分子鎖で示したように分子鎖が AFM の分解能以下の分子間隔で均一に凝集しており、AFM では観察できないものと考えている。しかし、実際の高分子材料の表面は平滑ではなく、分子レベルで見れば激しい凹凸を持っている。もし表面に出ている分子鎖の部分が黄色の分子鎖のように AFM の分解能以上に離れて積層されていれば、その運動の情報を AFM で観察できて不思議ではない。高分子材料の表面が分子レベルで平滑であるという思い込みで表面分子運動の情報が得られないと長い間誤って考えていたことになる。

(2) 水中での表面分子鎖運動の観察⁶⁾

高分子材料は、医療用材料等として水中で使用されることが多く、水界面での分子運動を知ることが重要である。次に、PMMA 及び親水性の高分子について水中での分子運動の評価を試みた。図 7 は、PMMA、PHEMA、PMEMA の空気中、水中での AFM 観察像である。空気中ではいずれも類似の表面粗さを示しているが、水中では PMMA がほとんど変化がないのに対して、水酸基有する PHEMA は大幅に表面粗さが増加している。PMEMA は水中で少し表面粗さが増加している。図 8 には、AFM の連続画像を PIV 解析したベクトル図を示し、図 9 には各条件での変位の平均を纏めて示した。空気中では、 T_g が室温以上の PMMA と PHEMA はほとんど運動していないのに対して、 T_g が 26°C の PMEMA はやや運動が認められる。水中では、PMMA がほとんど変化していないのに対して水酸基を持ち大きく吸水する PHEMA は 2 桁程度運動性が増加している。室温近くに T_g を有する PMEMA は水中で運動性が増加している。いずれも、化学構造から妥当な運動挙動を示している。

水中での運動の程度が分かりにくいので、高温（空気中）での運動と比較してみる。図 10 には、PHEMA、PMEMA を前節と同じように高温で運動性を評価した結果を PMMA の結果とともに示した。PHEMA、PMEMA ともバルクの T_g 近傍から運動性が増加しており、これらの系では表面での T_g 低下は限定的である。水中

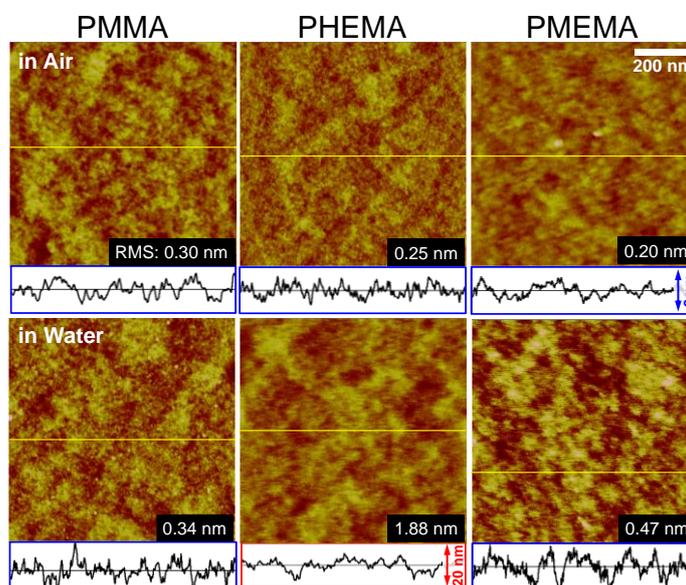


図 7. サンプル表面の空気中、水中での AFM 高さ像。

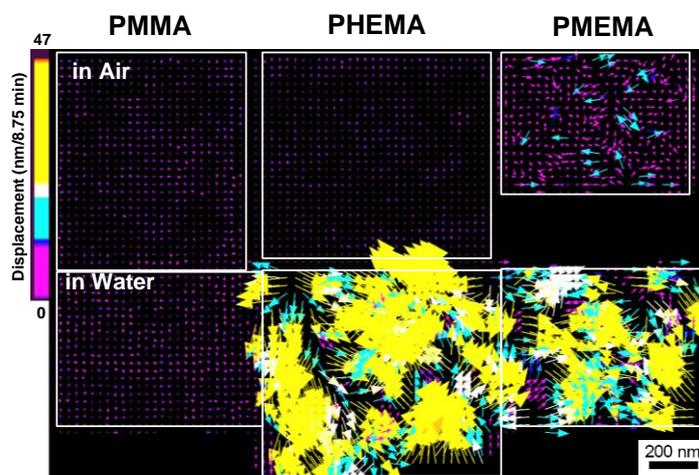
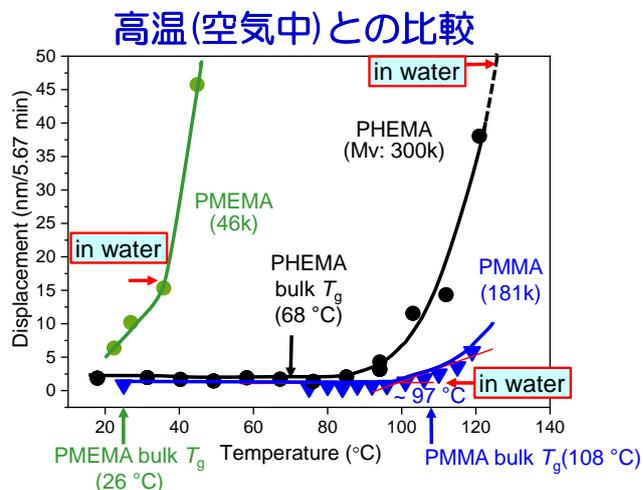
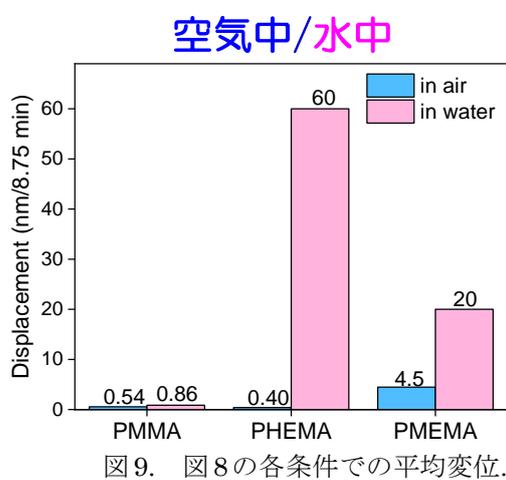


図 8. 図 7 の連続 AFM 像を PIV 解析して得られた変位のベクトル図（ベクトルは 5 倍に拡大表示）。

で評価した運動性のレベルをそれぞれ赤矢印で示した。PMMA では、水中の運動性は、空気中では室温から 97°C 程度までの運動性を示しており、PHEMA では 125°C、PMEMA では 35°C 程度の運動性を示していることが分かる。

以上述べてきたように、高温、及び水中で高分子表面を AFM で連続観察することにより、高分子最表面での分子運動が評価できることが明らかになった。高分子材料の最表層分子鎖の運動を直接評価可能になったことで、今後、高分子の表面現象がより明らかになっていくものと期待される。



<引用文献>

(1) 総説として、Ediger, M. D.; Forrest, J. A. *Macromolecules* **2014**, *47*, 41. (2) Umetsu, R.; Kumaki, J. *Macromolecules* **2019**, *52*, 6555–6565. (3) Umetsu, R.; Kumaki, J. *Polym. J.* **2021**, *53*, 1111–1121. (4) Ohkawa, J.; Kumaki, J. *Polym. J.* **2022**, *54*, 281–292. (5) Koike, K.; Kumaki, J. *Langmuir* **2022**, *38*, 13707–13719. (6) Kashiwaya, Y.; Kumaki, J. *Polym. Prep., Japan* **2023**, *72*, 1D08. (7) 例えば、Roth, C. B.; Dutcher, J. R. *Eur. Phys. J. E* **2003**, *12*, 103–107.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ryota Umetsu, Jiro Kumaki	4. 巻 53
2. 論文標題 Thermal Stabilities of a Molecularly Stepped PMMA Substrate Prepared by Thermal Nanoimprinting and Isolated PMMA Chains Deposited on It Evaluated by High-Temperature Atomic Force Microscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polym. J.	6. 最初と最後の頁 1111-1121
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41428-021-00508-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Jin Ohkawa, Jiro Kumaki	4. 巻 54
2. 論文標題 Chain Movements of a Molecularly Flat PMMA Substrate Surface Prepared by Thermal Imprinting with Mica and Isolated PMMA Chains Deposited on the PMMA Substrate Observed by AFM around the Bulk Tg	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polym. J.	6. 最初と最後の頁 281-292
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41428-021-00600-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kouki Koike, Jiro Kumaki	4. 巻 38
2. 論文標題 Chain Movements at the Topmost Surface of Poly(methyl methacrylate) and Polystyrene Films Directly Evaluated by In Situ High-Temperature Atomic Force Microscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 13707 ~ 13719
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.2c01788	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 熊木治郎
2. 発表標題 原子間力顕微鏡による高分子の高倍観察
3. 学会等名 光ナノサイエンス特別講義（奈良先端科学技術大学院大学）（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 梅津亮汰、熊木治郎
2. 発表標題 熱ナノインプリントで作成したPMMA分子平滑基板に積層したPMMA孤立鎖のAFM観察と耐熱性評価
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大川迅、熊木治郎
2. 発表標題 マイカ熱インプリントで作成したPMMA平滑基板とその上に積層したPMMA孤立鎖の高温実時間AFM観察
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小池仰輝、大川迅、梅津亮汰、熊木治郎
2. 発表標題 PMMA膜表面分子の高温AFM観察
3. 学会等名 2021高分子学会東北支部研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jiro Kumaki
2. 発表標題 In Situ Real-Time Observations of isotactic Poly(methyl methacrylate)(it-PMMA) Crystallization in Langmuir Monolayers by AFM
3. 学会等名 Sakura Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jiro Kumaki
2. 発表標題 AFM Observation of Polymer Structures at the Molecular Level
3. 学会等名 The Japan-Taiwan Bilateral Polymer Symposium 2022 (JTBPS2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小池仰輝、熊木治郎
2. 発表標題 高分子膜表面分子運動の高温in-situ AFM観察
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Jiro Kumaki
2. 発表標題 AFM Observation of Polymer Structures at the Molecular Level
3. 学会等名 Virtual Royal Microscopical Society (RMS) AFM & SPM Meeting 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小池仰輝、熊木治郎
2. 発表標題 高分子膜表面分子運動の高温in-situ AFM観察
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 熊木治郎
2. 発表標題 高分子鎖構造の高分解能原子間力顕微鏡観察
3. 学会等名 龍谷大学学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小池仰輝、熊木治郎
2. 発表標題 PMMA, PS膜表面分子運動の高温in situ AFMによる観察
3. 学会等名 第19回高分子表面研究討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 柏谷雄斗、熊木治郎
2. 発表標題 水中でのPMMAおよび親水性高分子表面分子運動のAFM直接評価
3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

山形大学熊本研究室
<https://kumaki-lab.yz.yamagata-u.ac.jp/index.html>
山形大学教員情報
https://yudb.kj.yamagata-u.ac.jp/html/100000173_ja.html

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------