

令和 6 年 5 月 29 日現在

機関番号：17102

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20537

研究課題名（和文）固体界面における孤立高分子鎖のセグメント運動の直接観察とダイナミクスの解明

研究課題名（英文）Direct observation of the dynamics of segmental motion for polymer chain isolated on the solid interface

研究代表者

盛満 裕真（Morimitsu, Yuma）

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：60961696

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、原子間力顕微鏡（AFM）を用いてポリスチレン（PS）吸着鎖の熱運動を可視化することを目的とした。シリコンステップ基板の上にポリスチレン超希薄溶液をスピんキャストすることで、基板上に分散したPS孤立鎖を調製した。AFMのタッピングモードに基づきPS孤立鎖の形状像の経時変化を評価した結果、孤立鎖の上に高さの揺らぎが観測された。各位置における高さの経時変化から、自己相関関数（ACF）を作成し、緩和時間を抽出することで、緩和時間マップを作成した。種々の温度で測定し、緩和時間マップの温度依存性を取得した。結果、ループの熱運動性の観測のみでなく、脱着や吸着といった現象が観測できたことが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子の熱運動の理解は、材料物性・機能性の正確な設計・制御に繋がる。特に、主鎖セグメントの解放（or凍結）によって達成されるガラス転移は重要な物性の一つである。これまで多くの概念が提唱されてきたが、その描像には未解明な点が多い。一方、固体上に吸着した分子鎖はループおよびトレインと呼ばれる形態を取る。ここでループおよびトレインは、それぞれ基板に接触点を持つおよび持たないセグメントを表す。今回直接観察に成功した、ループの熱運動性は、本質的にセグメント運動に近い運動であると考えられる。すなわち、今回の結果は、高分子のガラス転移の分子描像に大きな影響を与えると期待でき、学術的・社会的意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：In this study, we aimed to visualize the thermal motion of polystyrene (PS) adsorbed chains using an atomic force microscope (AFM). PS isolated chains dispersed on a silicon step substrate were prepared by spin-casting an ultra-dilute PS solution onto the substrate. The time-dependent change in the height image of the PS isolated chain was evaluated based on the tapping mode of the AFM. Height fluctuations were observed on the isolated chain. At each position, an autocorrelation function (ACF) was created from the time-dependent change in height, and the relaxation time was extracted to create a relaxation time map. Measurements were made at various temperatures, and the temperature dependence of the relaxation time map was obtained. As a result, it was found that not only the thermal motion of the loops but also phenomena such as desorption and adsorption could be observed.

研究分野：高分子・繊維材料

キーワード：一本鎖 直接観察 セグメント運動 固体界面 複合材料 高分子 構造 物性

1. 研究開始当初の背景

高分子の階層的熱運動の理解は、材料の物性や機能性の正確な設計・制御に繋がる。なかでも、主鎖セグメントの解放 (あるいは凍結) によって達成されるガラス転移は極めて重要な物性の一つであり、マクロな物性値である弾性率や粘性係数が数桁変化する。これまで Adam-Gibbs 理論や Donth の熱揺らぎ理論など、多くの概念が提唱されてきたが、その理解には程遠いのが現状である。一方、固体上に吸着した孤立分子鎖はループおよびトレインと呼ばれる局所コンフォメーションを取ることが知られている。ここでループおよびトレインは、それぞれ基板に接触点を持つおよび持たないセグメントを表す。すなわち、ループセグメントの熱運動を直接観察できれば、異種固体と高分子の界面形成はもちろん、セグメント運動の本質に迫れると期待する。

2. 研究の目的

本研究では、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、ポリスチレン (PS) 吸着鎖の熱運動を可視化することを試みた。

3. 研究の方法

試料として、Polymer Source Inc. から購入した数平均分子量(M_n)が 1,990k、分子量分布指標が 1.25 の PS を用いた。観察試料は、Si (111)ステップ基板上に PS/クロロホルム溶液をスピネクヤストすることで調製した。AFM 観察は、Cypher ES (Asylum Research) を用い、窒素雰囲気下、種々の温度で行った。測定中の熱ドリフトは、画像処理に基づき補正した。

4. 研究成果

Si (111) 基板上に吸着した PS 鎖を観察することに成功した。PS 孤立鎖は、両端にグロビュールを持つ平均高さ 0.5 nm のひも状構造体として観測された。ひも状構造体の体積は、分子量 4150k 相当であった。つまり、ひも状構造体は、分子量 2000k 程度の PS 分子鎖が 2 本からなると結論した。

同構造体を 298 K にて、26.2 秒ごとに 90 分連続観察した。この時、空間分解能は、0.39 nm/pixel である。各 pixel の高さ $h(t)$ の時間平均 ($\langle h(t) \rangle$)、および高さ揺らぎの振幅 (AMP) を算出した。 $\langle h(t) \rangle$ のヒートマップにおいても Si (111) のステップがシャープ観測された。これは熱ドリフトを正しく補正出来ていることを示す。AMP のヒートマップにおいて、基板は、ほぼ 0 を示した。一方、PS 鎖がある箇所は、有限の値を示した。これは、測定中のノイズが小さいこと、および分子鎖の熱揺らぎが観測されていることを示している。

続いて、それぞれのセグメントの運動性を評価するため、高さの自己相関関数 (ACF) を算出した。全ての点の ACF において、観測フレーム 0 から 1 の間に ACF が大きく減少し、その後緩やかな減少を示した。観測フレーム 0 から 1 の間の大きな ACF の減少は、測定間隔 (26.2 秒) よりも速い緩和が存在することを示唆する。本研究においては、その後に観測される緩やかな ACF

減少をもたらす比較的遅い緩和に着目した。 $\langle h(t) \rangle$ の比較的高い点 A ($\langle h(t) \rangle = 0.55$ nm) における ACF の緩やかな減少は、単一指数関数で再現され、緩和時間 (τ) は、131 秒であった。PS における β 緩和過程は、観測周波数 100 Hz において、323 K 程度に観測される。したがって、ここで観測した緩和過程は側鎖が関与する β 緩和よりも大きな時空間スケールの分子運動に帰属できる。一方、 $\langle h(t) \rangle$ の比較的低い点 B ($\langle h(t) \rangle = 0.12$ nm) および点 C ($\langle h(t) \rangle = 0.22$ nm) における τ は、それぞれ 256 秒および 1023 秒であった。ループはトレインと比較して、運動性が高いと考えられる。すなわち、今回の結果は、点 A のセグメントはループ状態に近く、点 B および C のセグメントは、トレイン状態に近いことを示唆している。

次に τ のヒートマップを作製した。同鎖中においても、 τ の値に分布が存在することが明らかになった。すなわち、セグメント毎に吸着状態が異なっていることが示唆された。また、グロービュール部位において、 $\langle h(t) \rangle$ が高いにも関わらず、 τ が大きい箇所が存在することが分かった。このことから、 τ は高さだけでなく、周囲の鎖の存在に依存すること、すなわち、協同運動性を反映することが明らかになった。

上述した解析を種々の温度で行い、各セグメントにおける緩和時間の温度依存性を得た。この時、各温度間での位置ずれは、画像処理にて補正した。いくつかの箇所にアレニウス型の温度依存性が観測された。これは、同箇所は、温度に対して構造があまり変化せず、分子鎖の熱運動の大きさに相当した依存性を示していると考えられる。一方、いくつかの箇所において、温度の増加と共に緩和時間が増加するという、一般的な温度依存とは逆の傾向を示した。これは、温度の増加とともにセグメントが基板に吸着し、運動性が低下したと考えることで説明できる。現在、世界トップジャーナルへの投稿に向けて、詳細を慎重に議論している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 盛満裕真、山本 智、田中敬二
2. 発表標題 吸着ポリスチレン鎖における熱運動の緩和時間マッピング
3. 学会等名 レオロジー学会2023年通常総会および第50回記念年会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 盛満裕真、山本 智、田中敬二
2. 発表標題 ポリスチレン鎖における高さ揺らぎの二次元マッピング
3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 盛満裕真、山本 智、田中敬二
2. 発表標題 ポリスチレン孤立鎖における熱運動の直接観察と緩和時間マッピング
3. 学会等名 23-1高分子基礎物性研究会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuma Morimitsu, Hisao Matsuno, Yukari Oda, Satoru Yamamoto, Keiji Tanaka
2. 発表標題 Cooperative Adsorption of Polymer Chains on Solids
3. 学会等名 The 9th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 盛満裕真、田中敬二
2. 発表標題 固体界面におけるポリスチレン鎖流動の直接観察
3. 学会等名 第71回レオロジー討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 志岐優太、盛満裕真、春藤淳臣、田中敬二
2. 発表標題 固体界面における直鎖エポキシ化合物の分子鎖運動の直接観察
3. 学会等名 第71回レオロジー討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuma Morimitsu
2. 発表標題 Chain Dynamics at Interfaces Visualized by Real Space Observation
3. 学会等名 Chemistry Seminar 2023 Fall @ HangYong Univ. (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 盛満裕真、田中敬二
2. 発表標題 最界面における孤立ポリスチレン鎖の流動の直接観察
3. 学会等名 九州地区高分子若手会・冬の講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 盛満裕真
2. 発表標題 接着界面における高分子鎖ダイナミクスの可視化
3. 学会等名 接着界面科学研究会Part 第7回例会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuma Morimitsu, Hisao Matsuno, Keiji Tanaka
2. 発表標題 Adsorption of Polymer Chains onto a Solid Surface during Spin Coating Process
3. 学会等名 APS march meeting 2024
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 盛満裕真、山本 智、田中敬二
2. 発表標題 固体表面におけるポリスチレン孤立鎖の熱運動
3. 学会等名 令和 4 年度 高分子若手研究会・夏の講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 盛満裕真、山本 智、田中敬二
2. 発表標題 Direct Observation of Local Conformational Change for Polystyrene Single Chains Adsorbed on a Solid Surface
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 盛満裕真、山本 智、田中敬二
2. 発表標題 ポリスチレン吸着一本鎖のループセグメントにおける熱運動の直接観察
3. 学会等名 第70回レオロジー討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 盛満裕真、山本 智、田中敬二
2. 発表標題 ポリスチレン吸着一本鎖の熱運動の直接観察
3. 学会等名 令和 4 年度九州地区高分子若手研究会・冬の講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuma Morimitsu, Satoru Yamamoto, Keiji Tanaka
2. 発表標題 Direct Observation of Thermal Molecular Motion of Polystyrene Single Chains Adsorbed on a Solid Surface
3. 学会等名 5th G'Lowring Polymer Symposium in KANTO
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 盛満裕真
2. 発表標題 走査型プローブ顕微鏡を用いたソフト界面評価
3. 学会等名 CIQuS研究会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------