

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 12 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 Chain Structures in Soft Interfaces

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

研究成果の概要（和文）：高分子ソフトインターフェースの2次元状態の極限モデルとして、高分子単分子膜の構造、物性について、主として原子間力顕微鏡(AFM)を用いて検討した。その結果、(1)高分子2次元結晶の融解挙動を *in situ* で分子鎖レベルで直接観察することに成功し、融点が著しく低下していることを見出した。また、(2)ガラス転移温度の大きく異なる相溶系ブレンド単分子膜を用い、片一方の成分を少量添加とすることで、単分子膜に可溶化した孤立鎖の形態を直接 AFM 観察することに初めて成功した。他にも、(3)ブレンド単分子膜がスピノーダル分解により相分離することを初めて見出した他、(4)孤立鎖の高温 *in situ* 観察、(5)基板上の気相ラジカル重合の AFM 観察等、について検討を行った。

研究成果の概要（英文）：The structures and properties of polymer monolayers were studied by atomic force microscopy (AFM) in order to understand the two-dimensional (2D) ultimate structures of polymer soft-interfaces. In this study, (1) we succeeded to observe the melting behaviors of 2D crystals *in situ* at the molecular level, and found the significant melting temperature depression up to 90 °C. (2) We also succeeded to visualize the isolated chains of a polymer of a high glass transition temperature ( $T_g$ ) solubilized in a monolayer of a low  $T_g$  polymer, and evaluated the chain conformations in the 2D monolayer. (3) We also found that a blend monolayer phase separated via 2D spinodal decomposition mechanism for the first time. (4) Polymer isolated chains deposited on a substrate were observed *in situ* at temperature much higher than the bulk  $T_g$  of the polymers. (5) Vapor phase deposition polymerization on mica was also studied by AFM.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,900,000	2,370,000	10,270,000
2009年度	12,400,000	3,720,000	16,120,000
2010年度	11,500,000	3,450,000	14,950,000
2011年度	10,800,000	3,240,000	14,040,000
2012年度	8,600,000	2,580,000	11,180,000
総計	51,200,000	15,360,000	66,560,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：走査プローブ顕微鏡、高分子構造・物性、超薄膜、ナノ材料、表面・界面物性

## 1. 研究開始当初の背景

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。我々は、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。

## 2. 研究の目的

本研究では、ソフトインタフェースの2次元極限モデルとして高分子単分子膜を取り上げ、その構造・物性の検討をAFMを用いて行う。また、ソフトインタフェースは、外部環境に柔軟に応答する表面あり、高分子単分子膜の各種環境、特に高温で分子レベルで観察する手法の確立を行う。

## 3. 研究の方法

Langmuir-Blodgett(LB)法で基板に積層した高分子単分子膜、および基板の上にスピネクヤスト等で載せた高分子孤立鎖を実験サンプルとして用い、主としてAFMを用いて、その構造・物性を分子鎖レベルで検討する。また、高温サンプルステージを備えた高温AFMを導入し、高温での分子鎖レベルの *in situ* 観察を行う。

## 4. 研究成果

### (1) 高分子2次元結晶の融解挙動の直接観察

高分子超薄膜の融点が低下することはいくつ報告されているが、通常スピネクヤスト膜を用いて検討されているため結晶が均

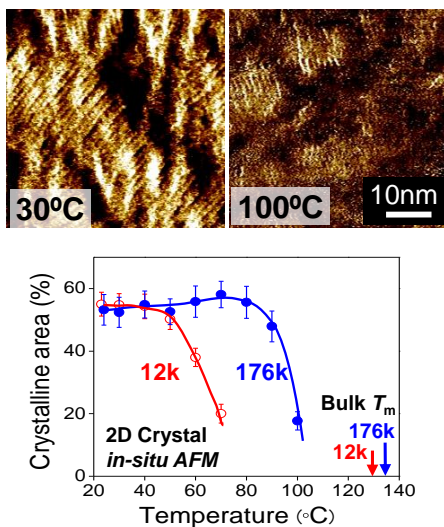


図1 it-PMMA 2次元結晶の融解挙動の*in situ* AFM観察。

一でなく、かつ膜厚も15nm程度までしか検討されていない。我々は、*isotactic poly(methyl methacrylate)* (it-PMMA) LB膜が2次元折りたたみ鎖結晶を形成し、AFMを用いて分子レベルで観察できることを報告している。本研究では、新たに導入した高温AFMを用いて、2次元結晶(厚み:1.2nm)の融解挙動を直接観察した。その結果、結晶の融解挙動を初めて分子鎖レベルの高分解能で観察することに成功し、2次元結晶の融点が固体に比べて、55~86度と大きく低下していることが分かった(図1)。また、融点は分子量、基板の種類によっても影響を受けることが分かった。今後、2次元膜の特性がさらに明らかになることで、高分子超薄膜の理解が進むものと期待される。

### (2) 高分子孤立鎖の高温 *in situ* 観察

現在でも、柔軟な主鎖を持つ汎用高分子の孤立鎖を高温で観察した例は、ほとんどない。ここでは、上述の新設高温AFMを用いて基板上的高分子孤立鎖を高分子のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)以上で観察した。その結果、用いたit-PMMA (T<sub>g</sub>:40°C)のT<sub>g</sub>の160°C以上高温でも孤立鎖が観察できることが分かった(図2)。高温になるにつれ分子運動が激しくなり、固体のT<sub>g</sub>の約60°C以上高温で分子の回転半径が減少し始める。これは分子運動が激しくなり、基板との吸着点がはずれ始めるため、

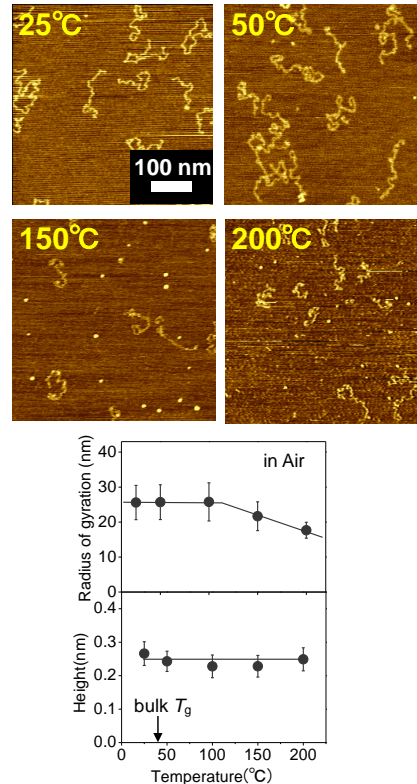


図2 it-PMMA孤立鎖の高温AFMによる*in situ*観察。

回転半径が減少したものと考えられる。回転半径が低下し始める温度を、基板上的孤立鎖の  $T_g$  と考えれば、孤立鎖の  $T_g$  はバルクに比べて  $60^\circ\text{C}$  上昇していることになる。なお、孤立鎖の高さは、温度によらずに一定であり、これは、高温で軟化しても分子鎖の実体は変化がないためと理解できる。高分子の接着、ぬれ、摩擦等の表面現象は今日でも不明な点が多い。接着現象の最も単純化された実験モデルは基板上的高分子孤立鎖であり、その運動を高温で観察することで、高分子鎖と基板の相互作用を系統的に検討することが可能である。今後、基板と孤立鎖の相互作用を検討することにより、高分子の接着現象をより深く理解可能になるものと期待される。

### (3) 高分子ブレンド単分子膜中の孤立鎖の AFM 観察

高分子 LB 膜は、機能性薄膜として今日まで数多くの研究がなされてきたが、高分子単分子膜中の分子鎖のパッキングという最も基本的なことが、現在でも必ずしも明確ではない。我々は、PMMA( $T_g:105^\circ\text{C}$ )/poly(*n*-nonyl acrylate) (PNA)( $T_g:-89^\circ\text{C}$ )ブレンド単分子膜が分子相溶系であり、PMMA 少量添加系で、PNA 単分子膜に可溶化された PMMA 孤立鎖を AFM 観察できることを見出した (図 3)。PMMA 孤立鎖が観察できる機構は、両成分の  $T_g$  が大きく異なるため、タッピングモードの AFM で観察した場合、カンチレバーで同じ力でタッピングしても、高  $T_g$  の PMMA が強く検出されるためと考えられる。PMMA の分子鎖の広がりやを定量的に評価し、PMMA 分子鎖が PNA と強く相溶し、互いに強く相互侵入していることが明らかになった。本研究は、高分子ブレンド単分子膜中の孤立鎖を初めて観察したものであり、今後、系統的な研究を進めることで 2 次元膜の特性が明らかになるものと期待される。

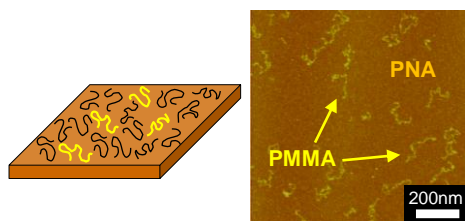


図3 PNA単分子膜に可溶化したPMMA孤立鎖のAFM像。

### (4) 高分子ブレンド単分子膜の 2 次元スピノードル分解による相分離制御

LB 膜の膜面に垂直な構造は、用いる両親媒性物質の分子設計により精密制御可能であるが、膜面に平行な構造をコントロールする有効な手立ては、ブロック共重合体を使う

手法以外、実質的にない。本研究では、PMMA/ポリ乳酸(PLA)ブレンド単分子膜が、圧縮により水面上で 2 次元スピノードル分解により相分離することを見出した (図 4)。スピノードル分解は、高分子ブレンド系で相分離構造をコントロールする手法として精力的に研究が行われてきたが、LB 膜における 2 次元スピノードル分解は、本系が初めてである。スピノードルの初期、後期過程のメカニズムも 3 次元系と酷似していることが分かっている。スピノードル分解は、2 次元薄膜の構造を精密制御する有効な手法となりうるものと期待される。

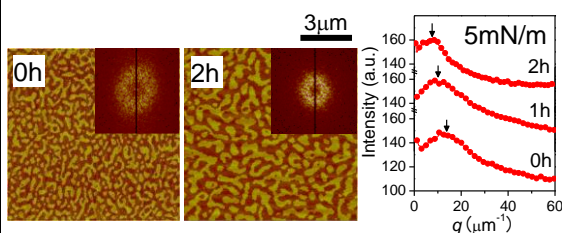


図4 PMMA/PLA単分子膜の2次元スピノードル分解。

### (5) 基板上での PMMA 気相ラジカル重合の AFM 観察

高分子の重合メカニズムを直接 AFM で観察できれば、高分子の重合に関する分子レベルの情報が得られるものと期待できるが、一般的な高分子の重合を直接観察した例はない。本研究では、マイカに極く少量塗布したラジカル開始剤を MMA の蒸気下で加熱し、マイカ上で MMA を気相重合し観察することを試みた。その結果、MMA はマイカ上で粒子状に重合するものの、基板上で有機溶媒で可溶化させることで、孤立鎖を観察できることが分かった (図 5)。孤立鎖の評価から、基板上で重合した PMMA の分子量を評価し、重合が通常気相ラジカル重合に比べて極めて高速に進んでいることが明らかになった。

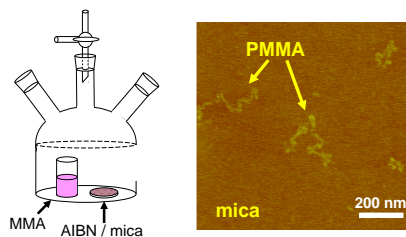


図5 基板上でのPMMA気相ラジカル重合のAFM観察。

### (6) 特定の高分子孤立鎖が基板上で凹状に観察される現象の解明

様々な高分子孤立鎖を AFM 観察する中で、



poly(*n*-butyl acrylate) (PBA) 鎖が、タッピングモード AFM 高さ像で基板上で凹状に観察されることを見出した(図 6)。この異常な現象を解明するために、新たに導入した PeakForce tapping AFM を用いて画像の各点でのフォースカーブを評価し、その原因が PBA の吸着力がマイカに比べて小さいためであることが明確になった(図 6)。即ちタッピングモードで、カンチレバーの振幅を一定にして測定しても、マイカに比べて吸着力の小さな PBA 鎖上では振幅が大きくなり、AFM が PBA で高さが減少していると誤って判断してしまうためである。Tapping mode AFM は多用されているが、相互作用の異なる多成分系を観察するためには、注意が必要であり、カンチレバーとサンプルの相互作用を定量化することが重要であることを示している。

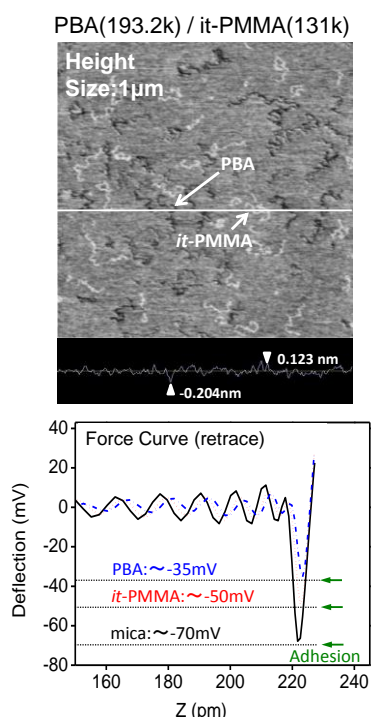


図6 マイカ上のit-PMMA、PBA孤立鎖タッピングモードAFM高さ像とそれぞれの点におけるretract時のForce curve.

##### 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) 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). [査読有]

- 2) 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). [査読有]
- 3) 熊木治郎, 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, *33*, 42-49 (2012). [査読無]
- 4) Naoyuki Aiba, Yuhtaro Sasaki, Jiro Kumaki, 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, *Langmuir*, *26*, 12703-12708 (2010). [査読有]
- 5) Yuhtaro Sasaki, Naoyuki Aiba, Hiroshi Hashimoto, Jiro Kumaki, Reversible Hierarchical Phase Separation of a Poly(methyl methacrylate) and Poly(*n*-nonyl acrylate) Blend in a Langmuir Monolayer, *Macromolecules*, *43*, 9077-9086 (2010). [査読有]

[学会発表] (計 35 件)

- 1) Yuma Takanashi, Jiro Kumaki, Strong Melting Point Depression of Two-Dimensional Folded Chain Crystals of Isotactic Poly(methyl methacrylate)s Observed by In-Situ High-Resolution Atomic Force Microscopy, Soft-interfaces Mini-symposium 2013 –Physical Chemistry and Characterization of Soft-interfaces- (SIMS2013), Kyusyu University Nishijin Plaza, Fukuoka, Japan, March 14-15, 2013.
- 2) Yuma Takanashi, Jiro Kumaki, Strong Melting Point Depression of Two-Dimensional Folded Chain Crystals of Isotactic Poly(methyl methacrylate)s Observed by In-Situ High-Resolution Atomic Force Microscopy, The 9<sup>th</sup> SPSJ International Polymer Conference (IPC2012), Kobe International Conference Center, Kobe, Japan, December 11-14, 2012.
- 3) 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) (2012. 12. 10) (招

- 待講演).
- 4) 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(名古屋市) (2012. 9. 19-21).
  - 5) 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(名古屋市) (2012. 9. 19-21).
  - 6) 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).
  - 7) Kouki Sugihara, Jiro Kumaki, Visualization of Two-Dimensional Single Chain Conformations Solubilized in a Miscible Polymer Blend Monolayer by Atomic Force Microscopy, World Polymer Congress (MACRO2012), Virginia Tech, Virginia, USA, June 24-29, 2012.
  - 8) 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 (横浜市) (2012. 5. 29-31).
  - 9) Jiro Kumaki, Strong Melting Point Depression of Two-Dimensional Folded Chain Crystals of Isotactic Poly(methyl methacrylate)s Observed by In-Situ High-Resolution Atomic Force Microscopy, IACIS2012 (International Association of Colloid and Interface Scientists), Sendai International Center, Sendai, Japan, May 13-18, 2012.
  - 10) 杉原孝樹、橋本紘志、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、2011 高分子学会東北支部研究発表会、山形大学工学部 (米沢) (2011. 11. 17-18).
  - 11) 高梨ゆま、熊木治郎、イソタクチック PMMA 2 次元折りたたみ鎖結晶の高分解能 AFM による融解挙動観察、2011 高分子学会東北支部研究発表会、山形大学工学部 (米沢) (2011. 11. 17-18).
  - 12) 安齋貴寛、熊木治郎、イソタクチック PMMA 単分子 2 次元折りたたみ鎖結晶の AFM 観察、2011 高分子学会東北支部研究発表会、山形大学工学部 (米沢) (2011. 11. 17-18).
  - 13) 佐藤剛、熊木治郎、PMMA/ポリ乳酸ブレンド単分子膜のスピノーダル分解による 2 次元相分離、第 60 回高分子討論会、岡山大学 (岡山市) (2011. 9. 28-30)..
  - 14) 柴田恒一郎、中野遼、川口正剛、熊木治郎、基板上における気相ラジカル重合の AFM による検討、第 60 回高分子討論会、岡山大学 (岡山市) (2011. 9. 28-30).
  - 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 it-PMMA 鎖の AFM 観察、第 60 回高分子討論会、岡山大学 (岡山市) (2011. 9. 28-30).
  - 16) 生熊龍介、杉原孝樹、熊木治郎、各種ポリアクリレート単分子膜に可溶化された at-PMMA 孤立鎖の広がり、第 60 回高分子討論会、岡山大学 (岡山市) (2011. 9. 28-30).
  - 17) 熊木治郎、合成高分子の高分解能原子間力顕微鏡観察、山形大学機能高分子工学科公開講座、東京 (山形大学サテライト) (2011. 8. 26) (招待講演).
  - 18) 高梨ゆま、熊木治郎、イソタクチック PMMA 2 次元折りたたみ鎖結晶の高分解能 AFM による融解挙動観察、第 60 回高分子学会年次大会、大阪国際会議場 (大阪市) (2011. 5. 25-27).
  - 19) 杉原孝樹、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分子鎖の AFM 観察、第 60 回高分子学会年次大会、大阪国際会議場 (大阪市) (2011. 5. 25-27).
  - 20) 柴田恒一郎、中野遼、川口正剛、熊木治郎、基板上における気相ラジカル重合の AFM 観察、第 60 回高分子学会年次大会、大阪国際会議場 (大阪市) (2011. 5. 25-27).
  - 21) 佐藤剛、熊木治郎、ポリマーブレンド単分子膜のスピノーダル分解による相分離、第 60 回高分子学会年次大会、大阪国際会議場 (大阪市) (2011. 5. 25-27).
  - 22) 熊木治郎、高分子の原子間力顕微鏡観察、高分子学会 10-5 ポリマーフロンティア 21、東京 (東京工業大学)、(2011. 1. 28) (招待講演).
  - 23) 柴田恒一郎・中野遼・川口正剛・熊木治郎、基板上における気相ラジカル重合の AFM 観察、2010 高分子学会東北支部研究発表会、山形大学工学部 (米沢) (2010. 11. 18-19).
  - 24) 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) (招待講演).
  - 25) 高梨ゆま、熊木治郎、AFM によるイソタクチック PMMA 2 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、北海道大学 (札幌) (2010. 9. 15-17).
  - 26) 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、北海道大

- 学 (札幌) (2010. 9. 15-17).
- 27) Jiro Kumaki, High-Resolution Atomic Force Microscopy of Helical Polymers in Langmuir-Blodgett Films, Chirality 2010 (ISCD-22), Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan, July 13-15, 2010.
  - 28) 高梨ゆま、熊木治郎、イソタクチック PMMA 2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、パシフィコ横浜 (横浜市) (2010. 5. 26-28).
  - 29) 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、パシフィコ横浜 (横浜市) (2010. 5. 26-28).
  - 30) Jiro Kumaki, High-Resolution Atomic Force Microscopy of Polymer Langmuir-Blodgett Films, 19th MRS-J Symposium, Yokohama Port Opening Plaza, Yokohama, Japan, December 8, 2009.(invited)
  - 31) Jiro Kumaki, Supramolecular Helical Structure of Poly(methyl methacrylate) Stereocomplex, The 1st Federation of Asian Polymer Societies (FAPS) Polymer Congress, Nagoya Congress Center, Nagoya, Japan, October 20-23, 2009.(invited)
  - 32) 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、熊本大学 (熊本) (2009. 9. 16-18).
  - 33) 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、熊本大学 (熊本) (2009. 9. 16-18).
  - 34) 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) (招待講演).
  - 35) 熊木治郎、高分子鎖の高分解能原子間力顕微鏡観察、第9回表面力セミナー、仙台 (東北大学多元物質科学研究所) (2009. 3. 6) (招待講演).

[図書] (計1件)

- 1) 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, 印刷中[査読無]

[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