

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：11501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620092

研究課題名(和文)PMMAステレオコンプレックス形成挙動のAFM観察

研究課題名(英文)Direct Observation of PMMA Stereocomplexation from Isolated Chains

研究代表者

熊木 治郎 (Kumaki, Jiro)

山形大学・理工学研究科・教授

研究者番号：00500290

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：イソタクチック、シンジオタクチックポリメタクリル酸メチル(it-,st-PMMA)は、特異な多重らせん構造のステレオコンプレックス(SC)を形成するが、その形成メカニズムは現在でも必ずしも明確ではない。本研究では、it-,st-PMMAを少量、孤立鎖状態でマトリックス単分子膜に可溶化させ、それを圧縮することで、孤立鎖状態からSCを形成させ、分子レベルで原子間力顕微鏡観察を試み、少数のit-,st-PMMA分子鎖が会合しその一部分がSCを形成する構造を観察することに成功した。今後、さらに詳細に形成過程を検討することで、SCの形成メカニズムを明確化できるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：Molecular mechanism of poly(methyl methacrylate) (PMMA) stereocomplexation is still not well-understood. In this work, we tried to observe the stereocomplexation process from isolated chains by atomic force microscopy. We solubilized a small amount of stereoregular PMMAs in a matrix monolayer as isolated chains, then, compressed the mixed monolayer to form stereocomplex. We successfully observed stereocomplexes composed of a few PMMA chains, in which only a part of it- and st-PMMA chains gathered and formed a stereocomplex with the residual chains emanated from it. We believe that further detailed study will improve our understanding of molecular mechanism of PMMA stereocomplexation.

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：ステレオコンプレックス 超薄膜 走査プローブ顕微鏡 高分子多重らせん 高分子構造・物性

1. 研究開始当初の背景

isotactic(it)、及び syndiotactic(st) poly(methyl methacrylate) (PMMA)は溶液中、固体中で多重らせんからなるステレオコンプレックス(SC)を形成する。我々は、Langmuir-Blodgett(LB)法で作成したSCの分子像を原子間力顕微鏡(AFM)で観察することに成功し、SCが従来考えられてきた2重らせんではなく、it-PMMAの2重らせんの外側にst-PMMAが巻きついた3重らせん構造であることを示した<sup>1</sup>。また、分子量分布のないユニフォームポリマーを用いてSCを作成し、SCが分子量に対応した明確なサイズを持つ超分子として形成されていることを明らかにしている<sup>2</sup>。PMMA SCは多重らせん超分子の優れたモデルだが、その形成過程は現在でも不明な点が多い。もし孤立鎖状態からSCの形成過程を観察することができれば、その形成メカニズムをより明確化できるものと期待される<sup>3</sup>。

2. 研究の目的

そこで、本研究ではit-PMMAとst-PMMAを孤立鎖状態でマトリックス単分子膜に可溶化させた混合単分子膜を用い、圧縮によりSCが孤立鎖から形成する様子をAFM観察により検討することとした(図1)。

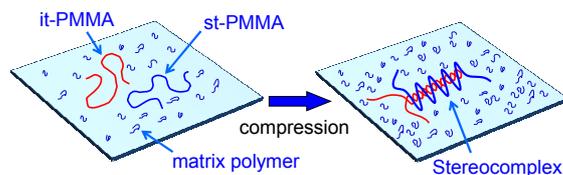


図1. it-PMMA/st-PMMA/マトリックス単分子膜を用いた孤立鎖状態からのSC形成(模式図)

3. 研究の方法

水面上に作成した混合単分子膜を圧縮し、所定の表面圧でマイカに垂直浸漬法で一層積層し、TappingモードでAFM観察した。

4. 研究成果

(1)マトリックスポリマーの選定

はじめに、①it-,st-PMMAに相溶で、それぞれの可溶化された孤立鎖が観察可能であり、②圧縮により、相分離等を起こさず、かつSCの形成を阻害しない、マトリックスポリマーの探索を行った。①の相溶化した孤立鎖を観察するためには、以前の知見から<sup>4</sup>、両ポリマーとガラス転移温度( $T_g$ )が大きく異なる必要がある。検討の結果、atactic (at) PMMAオリゴマー( $M_n$ :505)を用いることで、低表面圧で孤立鎖を観察でき、かつ圧縮によりSCの形成が可能であることがわかった。

(2)it-PMMA/st-PMMA/at-PMMA(505)を用いた孤立鎖状態からのSC形成挙動観察

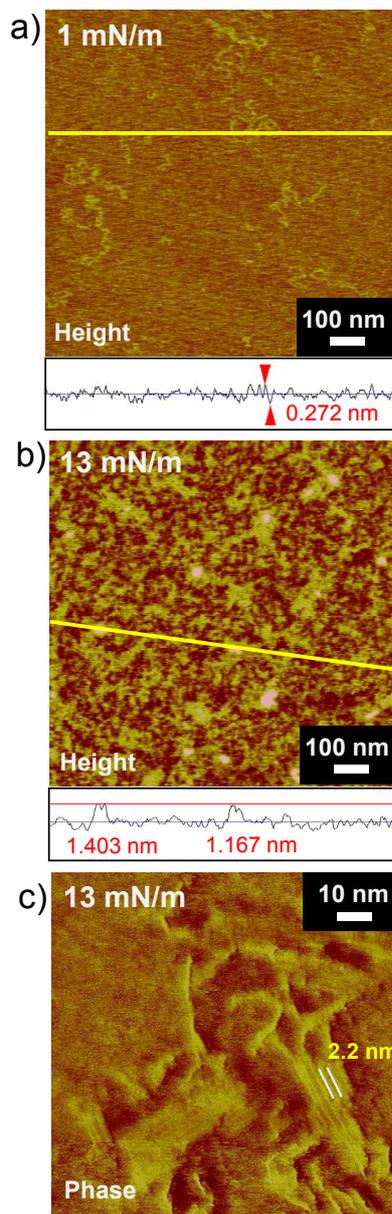


図2. (a) 1, (b) 13 mN/mで積層したit-PMMA(598k)/st-PMMA(591k)/at-PMMA(505)=1/1/200混合単分子膜のAFM高さ像。(c) 13 mN/mで積層した混合単分子膜の高倍AFM位相像。

図2に、it-PMMA( $M_n$ :598K)/st-PMMA(591K)/at-PMMA(505)=1/1/200(wt)の混合単分子膜を1及び13mN/mからマイカに1層積層したLB膜のAFM高さ像を示した。(a) 1mN/mでは、PMMAの孤立鎖がat-PMMA単分子膜に可溶化している様子が観察される。分子鎖のコントラストはマトリックスオリゴマーとの $T_g$ の差によって生じている。LBの積層条件から、AFM画像には、it-, st-PMMA鎖が平均してそれぞれ5本ずつ可溶化されていると推定される。(b) SCが形成する転移圧力以上の13mN/mに圧縮して積層したものでは、高さ1nm以上のSCが少量形成していることが確認される。形成したSCの高倍位相像を(c)に示した。幅約

2.2nm の構造が認められ SC が形成されていることが確認される。このように希薄な条件にも関わらず SC が形成されることは、水面上の単分子膜中で it-,st-PMMA 鎖が活発に運動して衝突を繰り返していることを示唆している。13mN/m で積層した場合、SC の周囲の高分子鎖は凝集しており凹凸があるため、分子鎖を観察することができない。そこで一旦、13mN/m に圧縮し SC を形成させた後、1mN/m に圧力を下げて積層した AFM 像を図 3 に示した。圧力を下げて一旦形成した SC が残存しており、その周囲に孤立鎖が明瞭に観察される。さらに孤立鎖の高さ、運動性から it-,st-PMMA を識別することが可能であり、本凝集体は、模式図に示す通り、it-,st-PMMA 孤立鎖が会合し、その一部が SC を形成した構造であることが確認される。今後、高倍観察を含め、形成過程を詳細に検討することで SC の形成メカニズムを明らかにできるものと期待される。

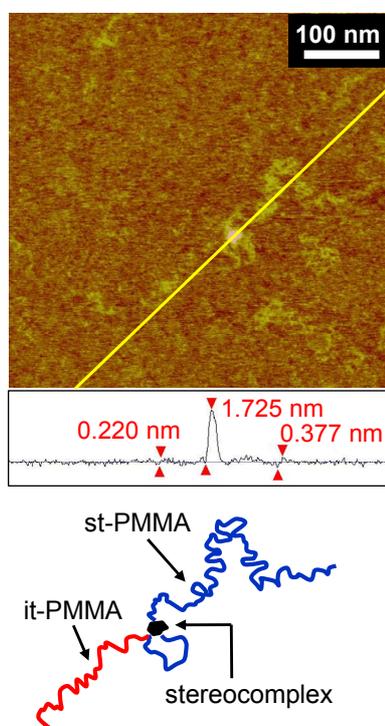


図 3. 13 mN/m に一旦圧縮後、1 mN/m に圧力を下げて積層した it-PMMA(598k)/st-PMMA(591k)/at-PMMA(505)=1/1/200 混合単分子膜の AFM 高さ像。下は、推定構造の模式図である。

(3) it-PMMA(オリゴマー)/st-PMMA(ポリマー)系を用いた孤立鎖状態からの SC 形成挙動

マトリックスポリマーを探索する過程で、 $T_g$  の低い it-PMMA、st-PMMA 自身のオリゴマーについても検討を行った。その結果、it-PMMA(ポリマー)/st-PMMA(オリゴマー)系では、圧縮により SC を形成しないのに対して、it-PMMA(オリゴマー)/st-PMMA(ポリマー)系では SC を形成することを見出

した。SC は、it-PMMA の 2 重らせんの周りに st-PMMA が 1 重らせんを巻いた構造であり、st-PMMA(オリゴマー)を用いた場合は、外側の 1 重らせんが良好に形成にできないのに対して、it-PMMA(オリゴマー)の場合は、st-PMMA(ポリマー)の 1 重らせんの中に it-PMMA(オリゴマー)の 2 重らせんが安定に形成できるために SC が形成できたものと考えられる(図 4)。

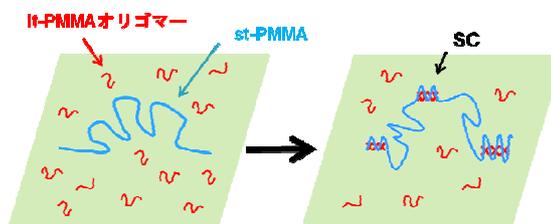


図 4. it-PMMA(オリゴマー)/st-PMMA(ポリマー)混合単分子膜での SC 形成。

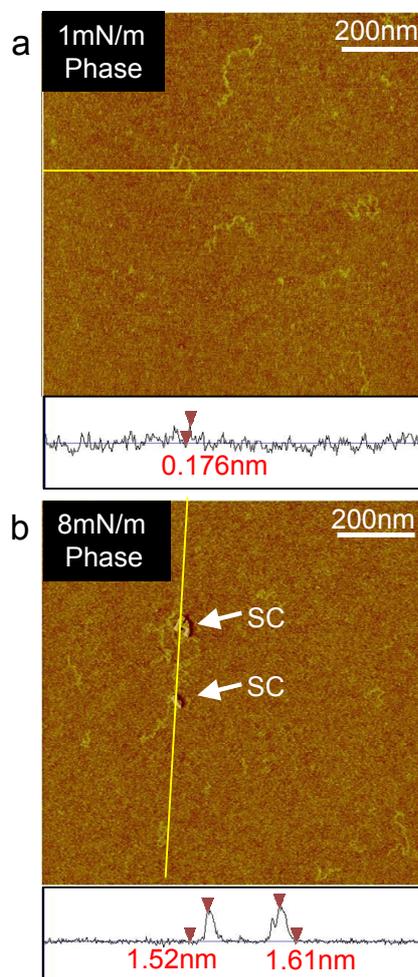


図 5. (a)1, (b)8 mN/m で積層した it-PMMA(590)/st-PMMA(220k)=200/1 (wt) 単分子膜の AFM 位相像と高さプロファイル。

it-PMMA(590)/st-PMMA(220k)=200/1 (wt) の単分子膜を(a)1, (b)8 mN/m で積層した AFM を図 5 に示した。1mN/m では st-PMMA 鎖が孤立鎖として可溶化しており、8mN/m ではその一部が SC を形成している

のが確認される。詳細な検討の結果、st-PMMA鎖の一部に形成されたSCは分子内で新たなSC核を形成するのではなく、初めに生成したSCが成長して分子全体がSCを形成する傾向にあることが確認されている。すなわち、st-PMMAの内部にit-PMMAオリゴマーの2重らせんが包接されSCを形成すると、その近傍のst-PMMA鎖はらせんを巻きやすくなり、it-PMMAオリゴマーを内部に包接してSCの成長が促されるものと考えられる。

#### (4)結論

it-PMMA(ポリマー)/st-PMMA(ポリマー)/at-PMMA(オリゴマー)系およびit-PMMA(オリゴマー)/st-PMMA(ポリマー)系混合単分子膜を用いることで、当初の目的であった孤立鎖状態からのSC形成過程をAFMで観察することが可能になった。今後、分子レベルでの高倍観察を含め、詳細に形成過程を検討することで、SC形成のメカニズムを明らかにできるものと期待される。

#### <引用文献>

- (1) Kumaki, J.; Kawauchi, T.; Okoshi, K.; Kusanagi, H.; Yashima, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5348.
- (2) Kumaki, J.; Kawauchi, T.; Ute, K.; Kitayama, T.; Yashima, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6373.
- (3) 孤立鎖からの it-PMMA の結晶挙動: Anzai, T.; Kumaki, J. *J. Phys. Chem. B*, **2015**, *119*, 338.
- (4) Sugihara, K.; Kumaki, J. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 6561-6568.

#### 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3件)

- 1) Jiro Kumaki, Observation of Polymer Chain Structures in Two-Dimensional Films by Atomic Force Microscopy, *Polym. J.* **2016**, *48*, 3-14.(invited) dx.doi.org/10.1038/pj.2015.67 [査読有]
- 2) Takahiro Anzai, Mariko Kawauchi, Takehiro Kawauchi, Jiro Kumaki, Crystallization Behavior of Single Isotactic Poly(methyl methacrylate) Chains Visualized by Atomic Force Microscopy, *J. Phys. Chem. B*, **2015**, *119*, 338-347. dx.doi.org/10.1021/jp.5090923 [査読有]

##### [学会発表] (計14件)

- 1) Jiro Kumaki, Evaluation of the End-to-End Distance of Chains Solubilized in a Polymer Langmuir Monolayer by Atomic Force Microscopy,

American Physical Society (APS) March Meeting 2016, Baltimore Convention Center, Maryland, USA, March 14-18, 2016.

- 2) 熊木治郎, 高分子鎖構造の高分解能原子間力顕微鏡観察, 平成28年東北ポリマー懇話会総会講演会, 東北ポリマー懇話会, 盛岡市産学官連携研究センター(岩手県盛岡市), H28.1.28.(招待講演)
- 3) 大友政明, 熊木治郎, 高分子ブレンド単分子膜中の高分子鎖の運動挙動観察, 2015 高分子学会東北支部研究発表会, 秋田大学(秋田県秋田市)(H27.11.12-13).
- 4) Fumiki Honma, Kenta Iwashima, Jiro Kumaki, Visualization of the End-to-End Distance of Chains in a Polymer Langmuir Monolayer, IUPAC 11<sup>th</sup> International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME2015), Pacifico Yokohama, Yokohama, Kanagawa, October 18-22, 2015.
- 5) Jiro Kumaki, Visualization of Polymer Chain Structures by AFM Using Their Two-Dimensional Films, Yamagata University-France-Brazil Advanced Polymer Chemistry Symposium in Yonezawa, Yamagata Univ., Yonezawa, Yamagata, June 4, 2015. (invited)
- 6) 影山諒, 熊木治郎, 孤立鎖状態からのPMMAステレオコンプレックス形成挙動観察, 第64回高分子学会年次大会, 札幌コンベンションセンター, 北海道札幌市(H27.5.27-29).
- 7) 熊木治郎, 高分子鎖構造の高分解能原子間力顕微鏡観察, 第346回ゴム技術フォーラム月例会講演, ゴム技術フォーラム, 東部ビル(東京都港区), H27.4.3.(招待講演)
- 8) Fumiki Honma, Jiro Kumaki, Direct Observation of the End-to-End Distance of Chains in a Polymer Langmuir Monolayer, The 10th SPSJ International Polymer Conference, EPOCHAL TSUKUBA, Tsukuba, Japan, December 2-5, 2014.
- 9) 熊木治郎, 特別講演: 高分子鎖構造の高分解能原子間力顕微鏡観察, 第63回高分子学会北陸支部研究発表会, 富山大学(富山県富山市), H26.11.22-23.(招待講演)
- 10) 一戸捷人, 西辻祥太郎, 熊木治郎, 高分子ブレンド融液の展開挙動 AFM 観察, 第19回高分子分析討論会, 名古屋国際会議場, 愛知県名古屋市(H26.10.16-17).
- 11) Jiro Kumaki, Takahiro Anzai, Crystallization Behavior of Single Isolated Polymer Chains Visualized by Atomic Force Microscopy, ICR

Symposium on Polymer Crystallization 2014, Mielparque Kyoto, Kyoto, Japan, October 2-3, 2014.(invited)

- 12) 本間史樹, 熊木治郎, 高分子単分子膜中の鎖末端間距離の直接観察、第63回高分子討論会, 長崎大学(長崎県長崎市)(H26.9.24-26).
- 13) 田中紀子, 早坂啓, 渡邊良太, 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, 第63回高分子討論会, 長崎大学(長崎県長崎市)(H26.9.24-26).
- 14) 熊木治郎, 平成25年度高分子学会賞受賞講演: 高分子鎖構造の原子間力顕微鏡観察, 第63回高分子学会年次大会, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市), H26.5.29.(招待講演)

[図書] (計1件)

- 1) 熊木治郎, “第2章 2.2 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の分析・物性評価の実際—基礎から最先端まで—、長谷川喜一、大島利行監修、合成樹脂工業協会、p 95-109 (総頁 276), 2014.

[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