

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03861

研究課題名(和文) 高分子ブレンド単分子膜の動的挙動AFM観察

研究課題名(英文) AFM observation of the dynamics of polymer blend monolayers

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) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：高分子鎖は一般に柔軟な糸状の分子であり、その構造、運動性が高分子の材料特性の由来である。基板上的高分子孤立鎖の運動は、原子間力顕微鏡(AFM)により評価されているが、高分子の凝集体(固体、融体)中での高分子鎖の運動を直接観察した例はない。本研究では、基板の上に積層した高分子ブレンド単分子膜を用いて、ブレンド単分子膜に可溶化した高分子孤立鎖の運動挙動を直接AFM観察し、高分子の運動がマトリックス分子の影響を大きく受けることを見出した。また、単分子膜中での孤立鎖状態からのステレオコンプレックスの形成過程についても直接観察し評価した。

研究成果の概要(英文)：Polymers are generally composed of long flexible chains, and the structures and dynamics of these flexible chains determine the properties of polymer materials. Using atomic force microscopy (AFM), movements of isolated polymer chains on substrates have been observed at a molecular level, however, those in aggregates such as solids or melts have not been visualized, yet. In this work, we visualized movements of isolated chains solubilized in Langmuir-Blodgett (LB) films under high humidity, and found that the movements of the chains were strongly affected by the nature of matrix polymers. We also successfully observed the formation of a stereocomplex from isolated chains which were solubilized in LB films.

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：高分子の構造・物性 走査プローブ顕微鏡 高分子超薄膜 ナノ材料 表面・界面物性

1. 研究開始当初の背景

高分子鎖は、一般に柔軟な糸状の分子であり、固体状態ではそれが複雑に絡み合っている。基板上的高分子孤立鎖の運動は、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて観察されているが、固体や融体のような凝集物中での高分子鎖の運動を観察した例はない。

我々は、マイカ上の isotactic poly(methyl methacrylate)(it-PMMA) 孤立鎖の高湿度下での運動を直接、AFM で観察し、分子が主鎖方向に reptation 的に運動することを見出している¹。高湿度下では、湿度に応じたサブナノメートル厚の吸着水が基板上に生じることが知られており、その吸着水により it-PMMA 鎖の運動が加速され、分子鎖の一部が脱着することにより生じたループ部分が、分子鎖方向に移動することにより、分子が reptation 的な運動挙動を示すものと考えている。一方、ガラス転移温度の異なる高分子からなる相溶性高分子ブレンド単分子膜を用い、片方の分子を少量添加することでマトリックス単分子膜に可溶化した高分子孤立鎖を AFM 観察できることも見出している²。これは、2次元膜ではあるが、高分子が凝集した状態で、その中に可溶化された孤立鎖を観察した唯一の例である。孤立鎖ではなく、マトリックス単分子膜に可溶化した分子鎖は、マトリックス分子の運動や絡み合いの影響を受けて運動するはずであり、その運動を観察することにより、単分子膜の構造や運動性を評価できるものと期待される。

2. 研究の目的

本研究では、ガラス転移温度の異なる高分子からなるブレンド単分子膜を用い、高湿度下で単分子膜に可溶化した孤立鎖の運動を AFM で直接観察し、2次元膜中での分子運動の挙動を明らかにすることを目的とする。また、我々はマトリックス単分子膜に孤立鎖として可溶化させた分子からステレオコンプレックスが形成されることを見出しており³、同様に混合膜を高湿度下で観察することにより孤立鎖からのステレオコンプレックス形成等の複雑な自己組織化現象の動的観察にも挑戦する。

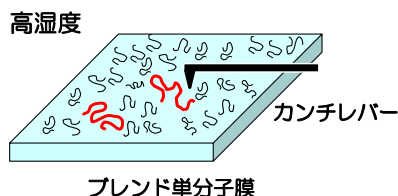


図 1. 高湿度下でのブレンド単分子膜に可溶化した高分子鎖の AFM 観察 (模式図)

3. 研究の方法

高分子のブレンド溶液を水面上に展開し、所定の表面圧で、マイカに垂直浸漬法で1層積層し、得られた Langmuir-Blodgett(LB)

膜を高湿度下、タッピングモードで in-situ AFM 観察した。

4. 研究成果

(1)ブレンド単分子膜中での高分子鎖の運動観察

it-PMMA は、poly(*n*-nonyl acrylate)(PBA)、poly(*n*-nonyl acrylate)(PNA)とそれぞれ相溶性の単分子膜を形成し、it-PMMA を少量添加することで、それぞれのマトリックス単分子膜に可溶化した it-PMMA 孤立鎖を観察することが可能である。それぞれの単分子膜中での it-PMMA 分子鎖の運動を高湿度下で in-situ AFM 観察した。

(1) it-PMMA(290k)/PBA(13k)=1/100 wt/wt

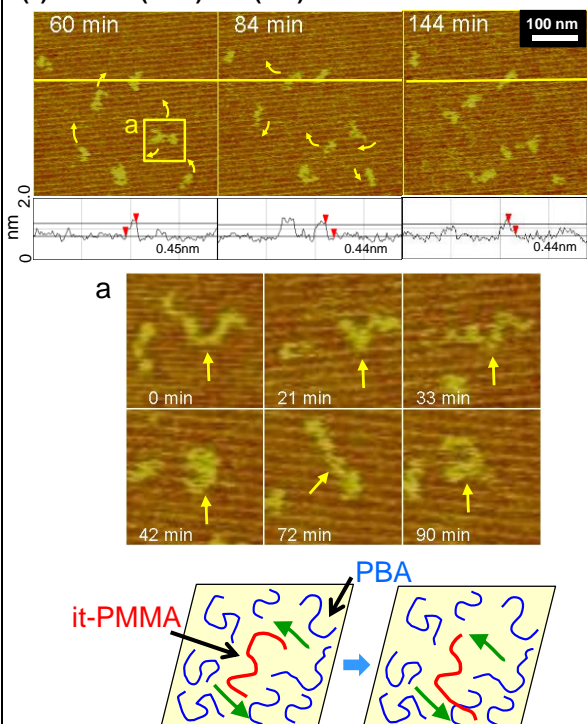


図 2. (上)1 mN/m でマイカに積層した it-PMMA/PBA 単分子膜の湿度 82% RH での AFM 高さ像の時間変化. (a) 拡大図. it-PMMA(M_n :290k, M_w/M_n :1.03, mm =98%), PBA(M_n :13k, M_w/M_n : 1.139)

図 2 に it-PMMA(M_n =290k)/PBA(13k)=1/100 の単分子膜を相対湿度 82% で AFM 観察した高さ像を示した。PBA 単分子膜に可溶化された it-PMMA 孤立鎖が観察され、活発に運動をしていることが分かる。it-PMMA のコントラストは it-PMMA($T_g = 40^\circ\text{C}$)と PBA(-54°C)の T_g の差によって生じており、 T_g の高い it-PMMA 鎖が PBA 単分子膜より約 0.4 nm 高く観察されており、it-PMMA 鎖が活発に運動しても、高さはほぼ一定であり、単分子膜状態を維持して運動していることが分かる。下図には、分子 a の運動挙動を詳しく示した。この湿度条件では、分子鎖の運動は激しく、必ずしも reptation 的な運動ではない。なお、マトリックスの分子量を高分

子量 (193k)に変更しても、実質的に運動挙動に変化は認められなかった。

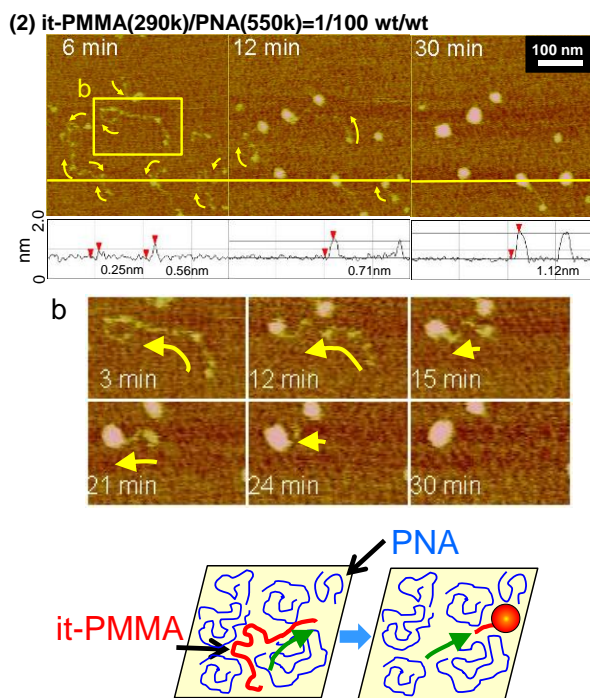


図 3. (上) 1 mN/m でマイカに積層した it-PMMA/PNA 単分子膜の湿度 82% RH での AFM 高さ像の時間変化. (b) 拡大図. PNA(M_n :550k, M_w/M_n : 1.19)

図 3 には、マトリックスを PNA(550k)にしたブレンド単分子膜(it-PMMA/PNA=1/100)を同様に in-situ AFM 観察した結果を示した。PNA (-89°C)マトリックスの場合でも it-PMMA は孤立鎖として分散しており、 T_g の高い it-PMMA が多く観察されている。PNA マトリックでは it-PMMA 孤立鎖が PBA の場合に比べて長く観察されており、これは PNA の方が PBA に比べて相溶性が優れているためと考えられる。高湿度下で AFM 観察を行うと、PNA 単分子膜に可溶化した it-PMMA 孤立鎖の一部が凝集を始め、それに残りの分子鎖が巻き取られるようにして、最終的に 1 本の分子鎖全体が高さ 1.1nm 程度の粒子状に凝集する様子が観察された(下図に it-PMMA b 鎖の凝集過程を示した)。また、マトリックスの分子量を下げても (7k)、同様の挙動を示し、マトリックスの分子量による差は認められなかった。

以上、マトリックスポリマーを PNA、PBA と変えることで可溶化された分子鎖の運動挙動が大きく変化し、分子運動がマトリックス単分子膜の影響を強く受けることが明らかになった。it-PMMA ($T_g=40^\circ\text{C}$) に比べてマトリックスポリマー (PBA(-54°C)、PNA(-89°C)) のガラス転移温度が著しく低いため、当初、it-PMMA の運動挙動の差は、より活発に運動しているマトリックスポリマーの運動の影響を受けているものと考えたが、それぞれのポリマーの希薄溶液をマイ

カ上にスピンキャストして作成した孤立鎖の高湿度下での運動性を評価したところ、it-PMMA の運動性が最も高く、PBA、PNA はほとんど運動していないことがわかった。これは、高湿度下での運動がポリマーの T_g ではなく、親水性に依存しており、最も親水性が高い it-PMMA の運動性が、より疎水性な PBA や PNA より高いためと考えられる。従って、ここで観察されている it-PMMA 鎖の運動は、マトリックスの単分子膜がほぼ固定された状態で、その間隙を縫って it-PMMA 鎖が運動している様子を観察していることになる。表面圧-面積曲線の測定結果から、PBA は水面上で膨張膜を形成するのに対して、PNA は凝集膜を形成するため、同じ低表面圧(1mN/m)で積層しても、PNA の方がより緻密な膜を形成していると考えられる。このため PBA マトリックス中では、it-PMMA 鎖が PBA マトリックス中の間隙を縫って、マイカに吸着したまま運動できるのに対して、PNA マトリックスでは、it-PMMA が運動すると凝集した PNA 単分子膜上ではじいて粒子状に凝集してしまうものと考えられる。it-PMMA 鎖が疎な PBA マトリックスの間隙を縫って吸着状態を維持したまま運動する際、固定された PBA 分子鎖を跨ぐ形で運動しているのか、分子鎖を乗り越えることは出来ず、PBA マトリックスの分子鎖間の空隙を忠実にたどる形で運動しているのか、興味を持たれる。図 2 の単分子膜は 1mN/m で積層した膜であるが、より低表面圧で積層を行うと PBA マトリックスが疎になり、PBA マトリックスの個々の分子鎖を確認できるようになる。その状態で it-PMMA の運動を確認したところ、it-PMMA は PBA 分子鎖を跨ぐ形で運動することが確認された。従って、図 2 の場合も it-PMMA 鎖は PBA 鎖を跨ぎ、マトリックス中のマイカが露出した部分に吸着することで、吸着状態を維持したまま、分子運動しているものと考えられる。

本検討では、マトリックス単分子膜が基板に強く吸着されているため、自由に運動できるマトリックス単分子膜中の分子運動を観察することはできなかったが、マトリックス分子が固定された状態で分子鎖が運動する場合は、マトリックスの構造に大きく影響を受けることがわかった。水面上の単分子膜では、ポリマーがそれぞれ水面上に吸着し、単分子膜を形成したまま活発に運動していると考えられる。今後は、より運動性の高いマトリックスポリマーを用いることで、2次元膜中での高分子鎖の運動を明らかにできるものと期待される。

(2)ブレンド単分子膜中での孤立鎖状態からのステレオコンプレックス形成挙動の観察

it-PMMA と syndiotactic (st-) PMMA は、多重らせんからなるステレオコンプレックスを形成する⁴。我々は、少量の it-PMMA および st-PMMA をマトリックス単分子膜に孤

立鎖状態で可溶化させた混合単分子膜を水面上で圧縮し、マイカに積層後観察することで、PMMA ステレオコンプレックスが孤立鎖状態から形成されることを見出している(挑戦的萌芽(26620092)、図4)³。このことは、孤立鎖として分散した it-,st-PMMA 分子が水面上の単分子膜中で活発に運動し、互いに頻りに衝突していることを意味している。高分子単分子膜に可溶化された孤立鎖は、AFM 像では分子鎖が止まって観察されているが、実際には水面上の単分子膜中で活発に運動しているものと考えられる。ここでは、it-,st-PMMA をマトリックス単分子膜に可溶化させた単分子膜を水面上で圧縮し、分子鎖の一部がステレオコンプレックスを形成した状態でマイカに積層した後(図4右)、さらに高湿度下でステレオコンプレックスの形成が進行する様子を実時間観察することを試みた。

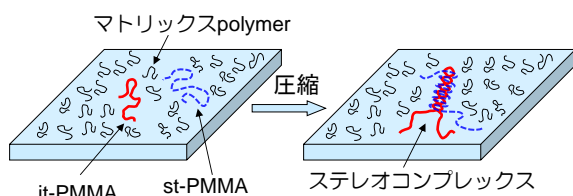


図4. it-,st-PMMA を少量マトリックス単分子膜に可溶化させた混合単分子膜を圧縮して得られるステレオコンプレックス(模式図)

図5には、it-PMMA(598k)/st-PMMA(591k)/at-PMMA(704)=1:1:207(wt)をステレオコンプレックス形成圧力以上の13 mN/mに積層して分子鎖の一部にステレオコンプレックスを形成させたサンプルを用いて、湿度90% RHでin-situ AFM観察したAFM像を示した。マトリックスとしては、ステレオコンプレックスの形成を阻害せず、かつit-,st-PMMAとガラス転移温度が大きく異なるatactic (at) PMMAオリゴマーを用いた。オリゴマーは液状であるため、it-,st-PMMAの分子鎖を観察可能である。矢印で示した部分が高さ約1nmであり、分子の一部がit-/st-PMMAの多重らせんからなるステレオコンプレックスを形成している部分である。ステレオコンプレックスから、2本の分子鎖が伸びており、模式図に示すように、コントラストの高い方がst-PMMA、コントラストの低い方がit-PMMAである。動画で観察するとst-PMMAはit-PMMAに比べて運動性が低く、両者を識別可能である。2時間、90%RHで観察を続けた結果を右に示した。ステレオコンプレックス部分の面積、st-PMMA、it-PMMAの分子鎖の時間変化を図6に示した。ステレオコンプレックスの高さは、約1nmで一定であるが、時間とともにステレオコンプレックスの面積が増加し、それにつれてst-PMMA分子鎖が短くなっており分子鎖

が巻き取られてステレオコンプレックスが形成されていることがわかる。本来であれば、it-PMMA分子鎖もステレオコンプレックスの生成につれて短くなっていくはずであるが、it-PMMA分子鎖の長さは大きく変化していない。これは、コントラストの低いit-PMMAが明瞭に観察されていないため、その長さを正確に評価できていないためと考えている。

以上のように、基板に積層した状態でステレオコンプレックスの形成を動的に観察できることがわかった。今後、より高倍で観察することにより、多重らせんであるステレオコンプレックスがどのように形成されているのか、明らかに出来るものと期待される。

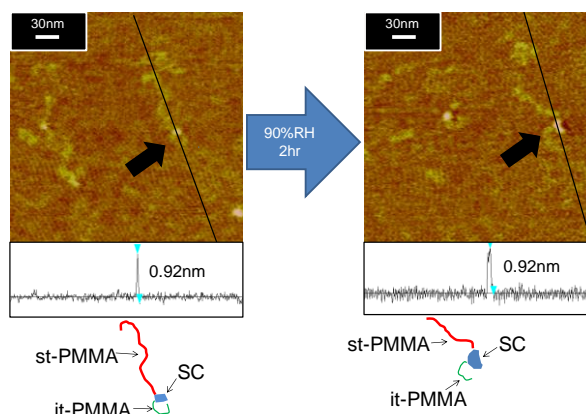


図5. 13 mN/mでマイカに積層したit-PMMA(598k)/st-PMMA(591k)/at-PMMA(704)=1:1:207(wt)混合単分子膜のAFM位相像の時間変化と、実線の部分に対応した高さプロファイル(90%RH)。

it-PMMA(598k): $M_n=598k, M_w/M_n=1.40, mmm=98\%$
st-PMMA(591k): $M_n=591k, M_w/M_n=1.23, rz=94\%$
at-PMMA(704): $M_n=704, M_w/M_n=1.05$

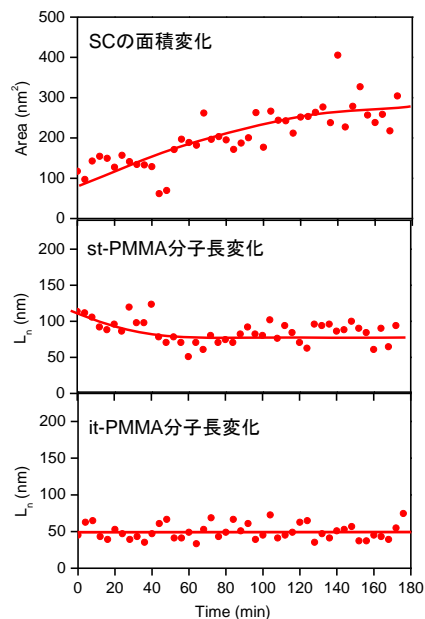


図6. ステレオコンプレックス(図5,矢印)の面積、it-,st-PMMA鎖の長さの時間依存性(90%RH)。

(3) 結論

マトリックス単分子膜に可溶化させた高分子孤立鎖の運動を高湿度下で AFM 観察し、マトリックス単分子膜の存在により、高分子の運動挙動が大きな影響を受けることを見出した。但し、用いたマトリックス単分子膜は基板に強く吸着し固定化されているため、本来観察予定であったマトリックス分子の運動の影響を受けた高分子鎖の運動挙動を観察することはできなかった。より運動性の高いマトリックス単分子膜を用いて、孤立鎖の運動を観察するのが今後の課題である。

また、it-st-PMMA を PMMA オリゴマー単分子膜に可溶化させたサンプルを用いて、高湿度下でステレオコンプレックスを形成する様子を実時間 AFM 観察することに成功した。今後、より高倍での観察を行うことでステレオコンプレックスの形成過程を分子レベルで明らかにすることが可能になるものと期待される。

<参考文献>

- (1) Kumaki, J. et al, *Macromolecules* **2006**, *39*, 1209-1215.
- (2) Sugihara, K. et al, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 6561-6568.
- (3) Kageyama, R. et al, *Polym. Prepr. Jpn*, **2015**, *64(1)*, 2E24.
- (4) Kumaki, J. et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5348-5351.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

- (1) Chisato Shimanuki, Yuuma Matsuta, Ryo Fujita, Jiro Kumaki, Molecular Combing of a Flexible Polymer Chain by Simple Spin Casting, *ACS Omega* **2018**, *3*, 3983-3990. DOI: 10.1021/acsomega.8b00325 [査読有]
- (2) Atsushi Watanabe, Jiro Kumaki, Morphology Control Through Hierarchical Phase Separation in Langmuir Monolayers of Poly(methyl methacrylate)-*b*-Poly(*n*-butyl acrylate), *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *486*, 316-324. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.10.004 [査読有]
- (3) 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]
- (4) Jiro Kumaki, Observation of Polymer Chain Structures in Two-Dimensional Films by Atomic Force Microscopy, *Polym. J.* **2016**, *48*, 3-14. (invited review) DOI: 10.1038/pj.2015.67 [査読有]
- (5) 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. DOI: 10.1021/jp5090923 [査読有]

〔学会発表〕(計 18 件)

- (1) 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).
- (2) 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 Convention Center, Los Angeles, CA, USA, March 5-9, 2018.
- (3) 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.
- (4) 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.
- (5) 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、第 66 回高分子討論会、2I01、第 66 回高分子討論会、愛媛大学 (愛媛) (2017.9.20-22).
- (6) 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.
- (7) 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.
- (8) 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
- (9) 渡邊康宏、熊木治郎、基板上に展開するブレンド融液中の高分子孤立鎖の in-situ AFM 観察、第 66 回高分子学会年次大会、幕張メッセ、幕張(2017, 5.25-27).

- (10) 渡邊康宏、一戸捷人、熊木治郎、基板上に展開するブレンド融液中の高分子孤立鎖の in-situ AFM 観察、2016 高分子学会東北支部研究発表会、山形大学工学部、米沢(2016.11.10-11).
- (11) 渡邊康宏、一戸捷人、熊木治郎、基板上に展開するブレンド融液中の高分子孤立鎖の in-situ AFM 観察、第 65 回高分子討論会、神奈川大学、横浜(2016. 9.14-16).
- (12) 大友政明、熊木治郎、ブレンド LB 単分子膜に可溶化した高分子孤立鎖の運動挙動 AFM 観察、第 65 回高分子討論会、神奈川大学、横浜(2016. 9.14-16).
- (13) 熊木治郎、合成高分子鎖の原子間力顕微鏡観察、16-1 高分子基礎物性研究会(高分子 1 分子計測と基礎物性)、高分子学会高分子基礎物性研究会、京都テルサ(京都)、平成 28 年 7 月 25 日.
- (14) 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、第 65 回高分子学会年次大会、神戸国際会議場、神戸(2016, 5.25-27).
- (15) 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)、平成 28 年 1 月 28 日.
- (16) 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(2015.11.12-13).
- (17) Jiro Kumaki, Visualization of Polymer Chain Structures by AFM Using Their Two-Dimensional Films, Yamagata University–France–Brazil Advanced Polymer Chemistry Symposium in Yonezawa, Yonezawa, June 4, 2015.
- (18) 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、札幌(2015.5.27-29).

[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・大学院有機材料システム研究科・教授

研究者番号：00500290