

令和 4 年 6 月 27 日現在

機関番号：13401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2021

課題番号：18K19110

研究課題名（和文）高分子の一分子構造物性相関の解明

研究課題名（英文）Elucidation of structure-property relationship of single polymer chain

研究代表者

前田 寧（Maeda, Yasushi）

福井大学・学術研究院工学系部門・教授

研究者番号：60242484

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）：原子間力顕微鏡とラマン分光光度計を組みあわせることにより分子構造や分子間相互作用に関して豊富な情報をもたらし、高速・高空間分解能で分子イメージングが可能な顕微分光システムを試作し、高分子材料の微細な構造や配向の解析に応用した。高分子やその複合材料の結晶において組成分布、分子配向、分子間の相互作用を解析し、結晶形成の過程を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子材料が医療からエレクトロニクスまで多方面で利用されている今日、その微細構造を可視化すると同時に組成分布や分子配向、分子間の相互作用を解析する技術の高度化が求められている。ラマン散乱光を用いる方法は試料に優しく、しかもそのスペクトルは分子構造に関する豊富な情報をもたらす。通常のラマン散乱は強度が低いために長時間の測定を要するという欠点を克服した本方法は、高い汎用性と拡張性を持ち、波及効果は大きいと考えられる。

研究成果の概要（英文）：By combining an atomic force microscope and a Raman spectrophotometer, we have developed a microspectroscopy system capable of molecular imaging at high speed and high spatial resolution. The device provided a wealth of information on molecular structures and intermolecular interactions and was applied to the analysis of the fine structure of polymer materials. The composition distribution, molecular orientation, and intermolecular interaction in the crystals of polymers and their composite materials were analyzed, and the process of crystal formation was clarified.

研究分野：高分子物理化学

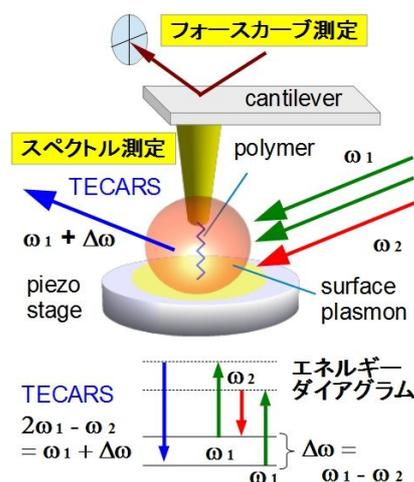
キーワード：高分子構造・物性 ラマン分光法

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

高分子系の新素材の開発に際して、求められる物性や機能を発現させるために高度な分子設計がなされており、そのための構造物性に関する知見の集積が望まれている。nm レベルでの高次構造制御が行われている今日、バルクの構造と物性の解析から得られる多数の分子の平均ではなく、一分子の構造物性相関を知る必要性も高まってきている。一分子計測を行うことを考えると、ラマンスペクトルは分子の1次構造、コンフォメーション、分子間相互作用などに関する豊富な情報を与える上、多くの有機化合物を「そのまま」の状態での測定対象にでき、大気中や液中でも測定できるため非常に高い可能性を秘めていると言える。しかし、通常ラマン散乱は著しく強度が低く、また、光を用いる測定法の宿命として回折限界(数百nm)に空間分解能が制限されるという弱点も持つ。近年、金属表面の表面プラズモンによるラマン散乱の増強(表面増強ラマン、SERS)や、AFMや走査型トンネル顕微鏡(STM)の探針先端のプラズモンを利用するTERSの発展により、nmレベルの領域のラマンスペクトルの測定が可能になり、その究極として一分子のスペクトルの測定も報告されている。しかし、通常のTERSにおいて一分子計測を行うためには、レーザーによる試料のダメージを軽減するために極低温に冷却する必要がある。本研究は、TERSとCARSを組み合わせることで相乗効果が期待でき、常温常圧でごく普通の分子の一分子計測が可能になるのではないかとこの着想に基づく。さらに、短パルス光を用いるために試料のダメージも軽減でき、励起光より短波長側に観測されるCARSでは蛍光の妨害を受けることなく、もともとS/N比が高いスペクトルを得やすいという利点もある。一方で、nmレベルで構造や物性を可視化する種々の走査型プローブ顕微鏡(SPM)が開発されており、その性能の向上により一分子レベルでの粘弾性、電気・磁気的特性などの物性測定が可能になってきている。この二つの手法を組み合わせることで、単一の高分子鎖の構造と物性を同時に測定することが可能になり、一分子の構造物性相関の解明につながると考え、本研究を提案するに至った。

探針増強アンチストークスラマン  
分子構造・相互作用に関する豊富な情報  
TERS + CARS で一分子計測  
+  
走査プローブ顕微鏡  
分子・原子レベル分解能  
一分子物性計測  
||  
単一高分子鎖の構造物性相関

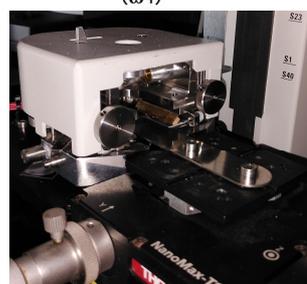
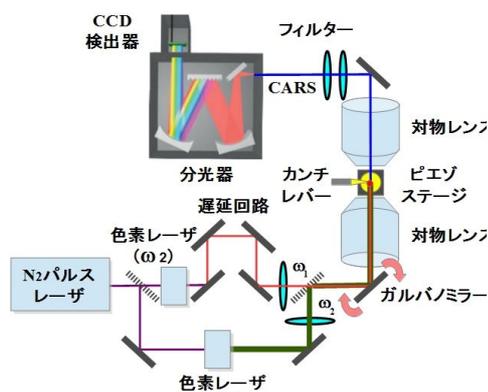


### 2. 研究の目的

本研究では、いずれもラマン散乱光の増強効果を持つ探針増強ラマン分光法とコヒーレントアンチストークスラマン分光法とを組み合わせることで、常温常圧で一分子の高分子鎖のコンフォメーション解析をも可能にする感度を実現する。同時に原子間力顕微鏡により物性測定を行い高分子の一分子構造物性相関を解明することで、高分子科学に新たなパラダイムを構築することを目指す。

### 3. 研究の方法

金または銀をコートした原子間力顕微鏡(AFM)の探針の先端に発生する局在表面プラズモンによるラマン散乱の増強効果を利用する探針増強ラマン散乱(TERS)と、ポンプ光とストークス光のパルスを同時に試料に照射することでアンチストークス光を増強させるコヒーレントアンチストークスラマン散乱(CARS)を組み合わせ、両者の相乗的な増強効果により高感度で高速に測定されるラマンスペクトルから試料分子の構造や相互作用に関する情報を得ることができ、同時に、AFMにより試料のトポロジカル像や力学特性を測定することができる装置



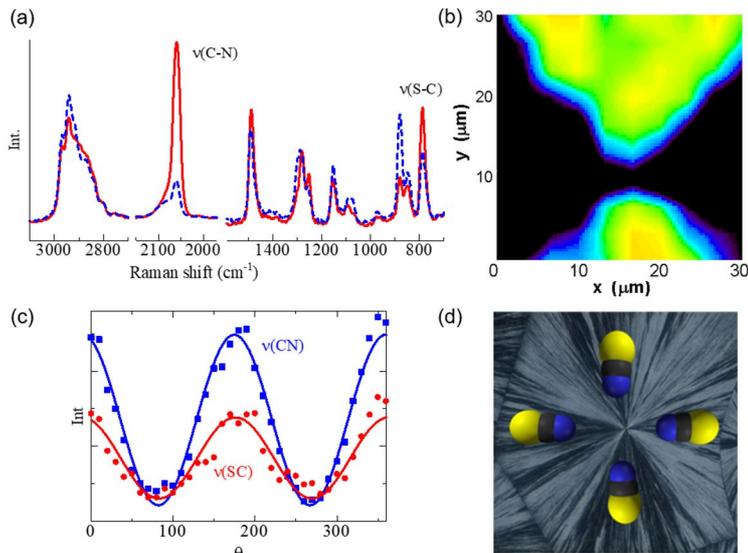
AFM-TECARS システム

(AFM-TECARS システム) を試作した。光源として Q スイッチ Nd/YAG グリーンレーザ (532 nm) を用い、2 分割してポンプ光と広帯域ストークス光を発生させ、側面から対物レンズを通して探針に照射した。金や銀をコートした探針と基板上的の金属蒸着膜の間の微小なギャップに試料である高分子鎖を配置し、そこに誘起される局在プラズモンのホットスポットによりラマン散乱の増強と、近接場効果による回折限界を超える空間分解能と一分子計測が可能となる感度の実現を試みた。

#### 4. 研究成果

##### (1) PEO:NaSCN 錯体結晶の解析

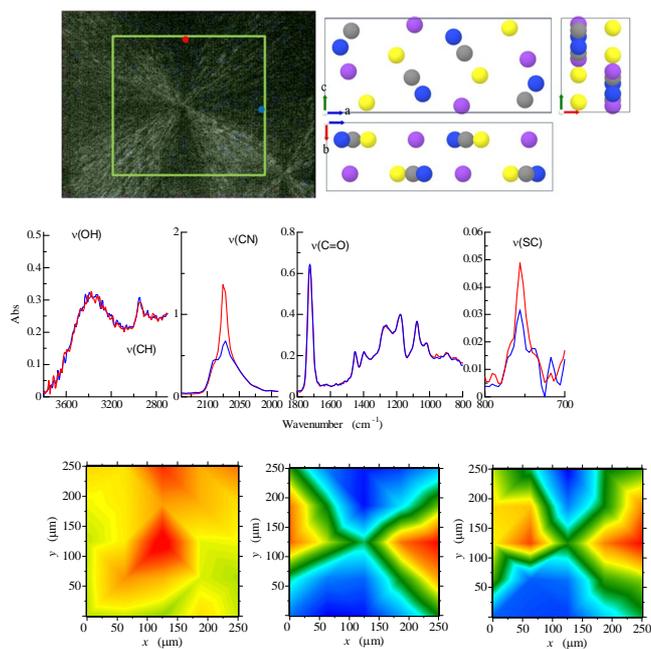
高分子と金属塩との複合体の結晶のうち、両者が錯体結晶を形成する poly(ethylene oxide) (PEO)/NaSCN と、高分子は結晶化せずに金属塩の結晶モルフォロジーが変化する poly(2-hydroxyethyl acrylate) (PHEA)/NaSCN の系において、偏光ラマン分光法および偏光赤外分光法により高分子と塩の配向を解析して、結晶モルフォロジー形成のメカニズムを解析した。直線偏光と平行な遷移双極子モーメントや分極率遷移を持つ振動のピークが強く現れることを利用して CN 伸縮バンドの強度により、PEO/NaSCN の錯体結晶の球晶中では SCN<sup>-</sup> が半径方向に配向し、NaSCN が過剰なときに錯体結晶の表層に生成する NaSCN 単体結晶中では SCN<sup>-</sup> が円周方向に配向していることを明らかにした。



PEO:NaSCN(3:1)球晶の解析

##### (2) PHEA:NaSCN 複合体結晶の解析

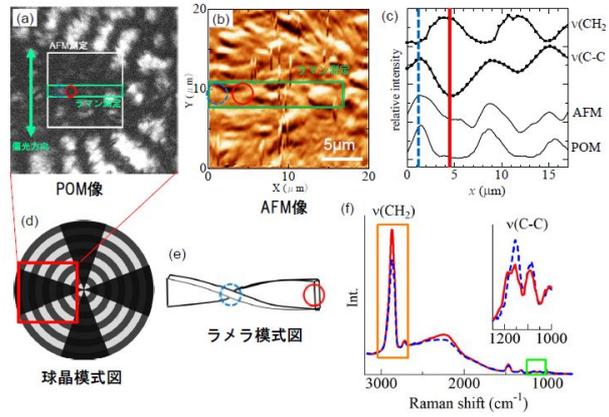
PHEA/NaSCN では PHEA は無配向であり、ポリマーに溶解した SCN<sup>-</sup> も無配向である。溶解度を超えると余剰な NaSCN が表層で結晶化して球晶モルフォロジーが形成され、SCN<sup>-</sup> は球晶の半径方向に配向しており、PEO の時と配向が 90°異なることが分かった。



PHEA:NaSCN 球晶の解析

### (3) ポリエチレン結晶の解析

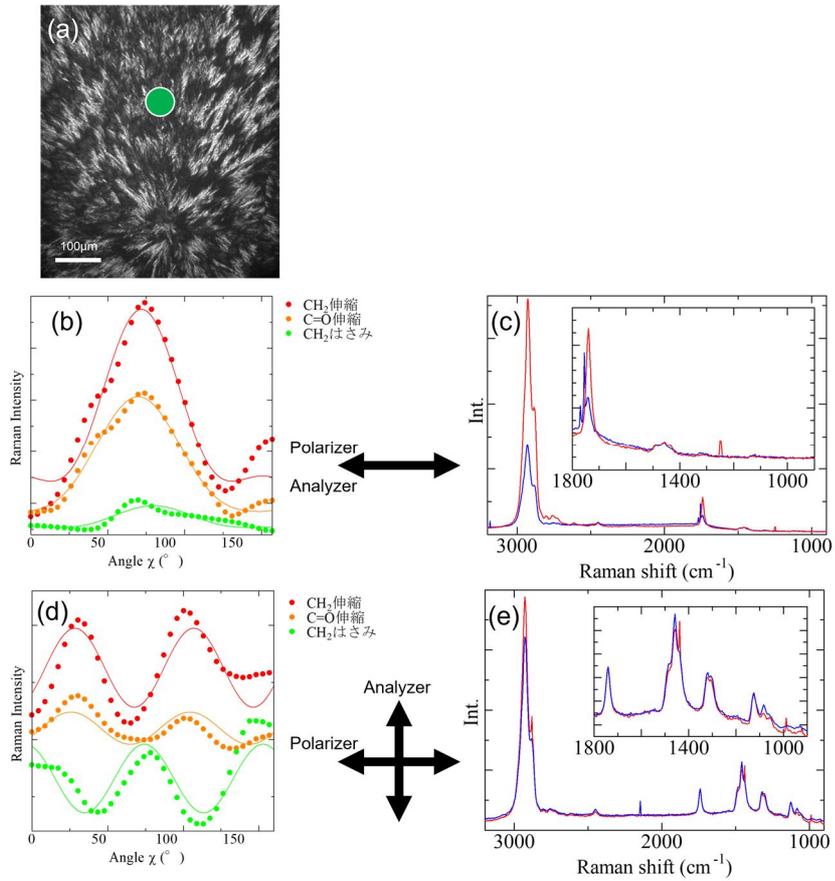
ポリエチレン球晶の解析では、POM像に観察される消光リングの明線部において、AFM トポグラフィー像の高度が高く、偏光ラマンスペクトルの C-C 伸縮バンドの強度が高く、CH<sub>2</sub> 伸縮バンドの強度が低いことより、ラメラが Edge-on の状態であり、主鎖が試料面に対して平行かつ球晶の接線方向に配向していることを明らかにした。



ポリエチレン球晶の解析

### (4) ポリε-カプロラク톤結晶の解析

ポリカプロラク톤のリング構造および非リング構造の球晶の解析では、高分子鎖の分子軸まわりの回転角である  $\phi$  が、非リング球晶とリング球晶で  $100 \sim 110^\circ$  であり同程度回転していることを明らかにした。一方、高分子鎖の試料面に対する傾きである  $\theta$  は、非リング球晶ではどの位置においても約  $90^\circ$  でありラメラが Flat-on の状態で回転していないのに対して、リング球晶では暗線部で  $90^\circ$ 、明線部では  $27^\circ$  であり、ラメラが回転しながら中心から放射状に成長していることを明らかにした。



ポリε-カプロラク톤のリング球晶の解析

## 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 0件）

1. 著者名 Yamagata Miyu, Uematsu Hideyuki, Maeda Yasushi, Suye Shin-ichiro, Fujita Satoshi	4. 巻 77
2. 論文標題 Bundling of Cellulose Nanofibers in PEO Matrix by Aqueous Electrospinning	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Fiber Science and Technology	6. 最初と最後の頁 223 ~ 230
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2115/fiberst.2021-0024	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 Sugihara Shinji, Yoshida Ayano, Kono Taka-aki, Takayama Tsuyoshi, Maeda Yasushi	4. 巻 141
2. 論文標題 Controlled Radical Homopolymerization of Representative Cationically Polymerizable Vinyl Ethers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 13954 ~ 13961
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b06671	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 Sugihara Shinji, Sudo Masahiro, Maeda Yasushi	4. 巻 35
2. 論文標題 Synthesis and Nano-object Assembly of Biomimetic Block Copolymers for Catalytic Silver Nanoparticles	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 1346 ~ 1356
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.8b01558	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 Sugihara Shinji, Sudo Masahiro, Hirogaki Kazumasa, Irie Satoshi, Maeda Yasushi	4. 巻 51
2. 論文標題 Synthesis of Various Poly(2-hydroxyethyl vinyl ether)-Stabilized Latex Particles via Surfactant-Free Emulsion Polymerization in Water	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 1260 ~ 1271
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.7b02417	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 Sugihara Shinji, Sakamoto Yoshihiro, Nakayama Masakazu, Michishita Keigo, Maeda Yasushi	4. 巻 154
2. 論文標題 Transformation from xanthate-type cationogen mediated metal-free RAFT cationic polymerization with "HCl・Et <sub>2</sub> O" into RAFT radical polymerization to form poly(alkyl vinyl ether)-b-polyvinyl alcohol amphiphiles	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 153 ~ 163
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2018.09.002	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 Sugihara Shinji, Sudo Masahiro, Maeda Yasushi	4. 巻 35
2. 論文標題 Synthesis and Nano-object Assembly of Biomimetic Block Copolymers for Catalytic Silver Nanoparticles	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 1346 ~ 1356
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.8b01558	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 -

〔学会発表〕 計18件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 中井一貴, 前田 寧, 杉原 伸治
2. 発表標題 顕微ラマン分光装置の開発と高分子結晶の構造解析
3. 学会等名 第70回高分子学会北陸支部研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊颯大, 前田 寧, 杉原 伸治
2. 発表標題 大きなヒステリシスを有する , -二置換ビニルポリマーの温度応答性の解析
3. 学会等名 第70回高分子学会北陸支部研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 白澤 崇誠, 杉原 伸治, 前田 寧
2. 発表標題 顕微ダイレクタマンイメージングによる高分子微細構造解析
3. 学会等名 第69回高分子学会北陸支部研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 梶田 瞬也, 前田 寧, 杉原 伸治
2. 発表標題 偏光振動分光法による高分子/金属塩複合結晶の配向解析
3. 学会等名 第69回高分子学会北陸支部研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中井 一貴, 前田 寧, 杉原 伸治
2. 発表標題 増強効果を利用する AFM-RAMAN 複合装置の開発と高分子構造解析への応用
3. 学会等名 第69回高分子学会北陸支部研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 梶田 瞬也・西本 剛大・前田 寧・杉原 伸治
2. 発表標題 赤外分光法による高分子/金属塩複合結晶の解析
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西本 剛大・前田 寧・杉原 伸治
2. 発表標題 アクリル酸ヒドロキシプロピル共重合体の温度応答性の解析
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前田 寧・梶田 瞬也・白澤 崇誠・中井 一貴・杉原 伸治
2. 発表標題 顕微赤外・ラマン分光法による高分子微細構造解析
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 白澤 崇誠・中井 一貴・前田 寧・杉原 伸治
2. 発表標題 2次元顕微ラマンマッピング測定による高分子微細構造解析
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西本 剛大・前田 寧・杉原 伸治
2. 発表標題 側鎖に水酸基を有するポリアクリル酸エステル系温度応答性高分子の解析
3. 学会等名 第68 回高分子学会北陸支部研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 白澤 崇誠・中井 一貴・前田 寧・杉原 伸治
2. 発表標題 2次元顕微ラマンイメージングによる高分子微細構造解析
3. 学会等名 第68回高分子学会北陸支部研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 梶田 瞬也・西本 剛大・前田 寧・杉原 伸治
2. 発表標題 赤外二色性による高分子/属塩複合体結晶の解析
3. 学会等名 第68回高分子学会北陸支部研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前田 寧, 西本 剛大, 杉原 伸治
2. 発表標題 温度応答性共重合体の水和と相分離挙動の解析
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林 祐貴, 前田 寧, 杉原 伸治
2. 発表標題 増強効果を利用する顕微ラマン分光装置の開発と高分子
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡邊 保, 前田 寧, 杉原 伸治
2. 発表標題 レドックス活性高分子微粒子の電気化学特性の解析と二次電池への応用
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林 祐貴・前田 寧・杉原 伸治
2. 発表標題 増強効果を利用する顕微ラマン分光装置の開発と高分子構造解析への応用
3. 学会等名 第67回高分子学会北陸支部研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西本 剛大・前田 寧・杉原 伸治
2. 発表標題 水酸基を有するポリアクリル酸誘導体温度応答性高分子の機能解析
3. 学会等名 第67回高分子学会北陸支部研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡邊 保・前田 寧・杉原 伸治
2. 発表標題 レドックス活性高分子微粒子の合成と二次電池への応用に向けた特性解析
3. 学会等名 第67回高分子学会北陸支部研究発表会
4. 発表年 2018年

## 〔図書〕 計2件

1. 著者名 田村 耕平, 片山 詔久, 森田 成昭, 宮下 喜好, 福岡 隆夫, 福永 悠, 岡田 哲男, 渡邊 朋信, 藤田 英明, 前田 寧, 下赤 卓史, 中園尾 綾, 橋本 知美, 來海 博央, 林 英樹, 二村 道也, 福田 徳生, 松本 拓也, 西野 孝, 松尾 尚子 他43名	4. 発行年 2022年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 405
3. 書名 ラマン分光スペクトルデータ解析事例集 第5章第1節 顕微ラマンによる高分子微細構造解析	

1. 著者名 Yasushi Maeda	4. 発行年 2018年
2. 出版社 John Wiley & Sons	5. 総ページ数 26
3. 書名 Chapter 8. Infrared and Raman Spectroscopy of Temperature-Responsive Polymers. in "Temperature-responsive polymers: Chemistry, Properties and Applications"	

## 〔産業財産権〕

## 〔その他〕

高分子化学研究室 前田寧研究G <a href="http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/koubun/maeda/indexJP.html">http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/koubun/maeda/indexJP.html</a>
--

## 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
---------	---------