

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K15632

研究課題名（和文）原子間力顕微鏡を用いた高分子一本鎖の広周波数帯域粘弾性計測

研究課題名（英文）Wide-Band Viscoelasticity Measurement of Single Polymer Chain by Atomic Force Microscope

研究代表者

梁 晓斌 (Liang, Xiaobin)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：60733201

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）：本研究では原子間力顕微鏡を用いて単一高分子鎖の広帯域周波数粘弾性を研究し、弾性係数と粘性係数を計測。分子量依存性や温度依存性を解明し、高分子と溶媒間の相互作用が有効粘度に影響することを明らかにした。また、カンチレバー形状加工により固有粘弾性を低減。また、その研究を多数の学術誌論文と学会講演で発表した。これらの成果により、高分子一本鎖のレオロジー挙動の理解が深まり、次世代サイエンスの重要課題として展開が期待されている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子の粘弾性情報は非平衡ダイナミクスの重要な特性とされており、その単一分子レベルでの研究は高分子物理学や統計力学の新たな発展を導く可能性がある。これまで議論されてきた高分子鎖のレオロジー挙動に対して、新たな実験的な観点からの検証と深化が期待される。この手法により、単一高分子鎖の粘弾性情報を用いて、溶媒や高分子官能基などのパラメータを変えて高分子鎖と溶媒間の相互作用がどのように変化するかを調べることができます。これにより、希薄高分子溶液の高分子振る舞いと粘性理論への新たな理解を与えることが期待されます。それらは、新たな高分子材料の設計や、既存の材料の性質を改良するための基礎研究となる。

研究成果の概要（英文）：In this study, the broadband frequency viscoelasticity of a single polymer chain was studied using atomic force microscopy to measure the elastic modulus and viscosity coefficient. The molecular weight dependence and temperature dependence were elucidated, and it was revealed that the interaction between the polymer and the solvent affects the effective viscosity. In addition, he reduced the intrinsic viscoelasticity by processing the cantilever shape. He also published his research in numerous journal papers and conference talks. These results have deepened our understanding of the rheological behavior of single polymer chains and are expected to be developed as an important issue for next-generation science.

研究分野：高分子物理

キーワード：高分子一本鎖 原子間力顕微鏡 粘弾性計測

## 1. 研究開始当初の背景

高分子材料の巨視的な特性は分子鎖の一次構造、コンフォメーション及び分子内部の相互作用と密接に関連している。高分子の機能化、高性能化が進むとともに、より微小な領域での構造観察およびそこから構造制御へのフィードバックを通じ、高分子物性の性能向上が求められている。そのために、高分子系の最も基礎的な段階である、単一合成高分子鎖レベルの研究が重要な課題である。高分子鎖の物理学は、Debye、Kuhn、Kramers、Flory 等といった偉大な科学者たちによって開拓され、1970年代には汎関数積分や多体論、スケーリングといった手法の導入による理論が発展し、中性子回折や光散乱などの希薄溶液の実験から、単一分子鎖についての情報が得られるようになった。さらに1995年以来、AFM や光ピンセットや磁気ピンセットなどの実験装置の発明により、微小な力の精密測定と単一高分子の伸長実験が可能になってきた。従来のバルクの実験と比較すると、この手法では単一の分子鎖の「個性」に関する情報を得ることができる。近年、AFM を用いた単一高分子鎖の力学的性質の測定（ナノフィッシング）が盛んに行われ、生命科学領域（タンパク質の折畳み転移、多糖類とDNAのコンフォメーション転移、塩基対の引き離しなど）と合成高分子領域（エントロピー弾性、共有結合の強さ、コンフォメーション転移）の研究にしばしば用いられている<sup>1-4)</sup>。そういった流れの中で研究代表者は高分子ナノ力学物性（単一高分子鎖と高分子材料のナノ力学）に関する研究を行い、ナノフィッシングの手法を用いて、機能性高分子の内部構造と特異な力学的機能発現のメカニズムの解明を目指して研究を行っている。我々の最近の研究では、水溶性で温度感応性をもつ高分子であるポリイソプロピルアクリルアミド（PNIPAM）水和現象のメカニズムに着目し、PNIPAMの単一高分子鎖のコンフォメーションと分子鎖・溶媒の界面エネルギーなどの実測により、下限臨界共溶温度（LCST）付近でコイル-グロビュール転移の機構を明らかにした。

上述のようにナノフィッシングは高分子基礎科学において今後ますます重要なツールとなっていくことは間違いないが、現在の準静的ナノフィッシング研究では、平衡状態で遅い速度（分子鎖運動のタイムスケールに対して遅い）で伸長するケースが多く、動的な性質や非平衡状態を取り扱えない。一方、伸長速度が速くなり、外部からの刺激が内部の平衡を維持できなくなるような伸長速度の実験から、一本鎖の緩和を観察された報告があった。しかし、準静的な方法は、単一高分子鎖にかかる力と単一高分子鎖の緩和を直接測定しているという点で非常に画期的であるが、高分子鎖の非平衡ダイナミクス（特に粘性情報）が直接に得られない不利な点もある。したがって、本提案では、高分子を材料としてみたときの非平衡ダイナミクスの理解にとっても最も重要な特質『一本鎖粘弾性』に着目し、本研究で一本鎖粘弾性の直接測定を実現しようという『動的ナノフィッシング』には多いに期待がかけられている。

## 2. 研究の目的

高分子の粘弾性は非平衡ダイナミクスの最も重要な特質として広く認識されているため、単一分子レベルの粘弾性の研究には多いに期待がかけられている。非平衡状態を扱う動的ナノフィッシングが可能になることで、単一高分子鎖の弾性情報のみならず粘性の情報を実験的に測定する。古典的な高分子物理学や統計力学において議論されてきた高分子鎖のレオロジー挙動を研究することができる。例えば、ゴムなどの高分子材料は応力が歪みに比例しない非線形弾性を示すように、合成高分子であっても系の非線形・非平衡性によるさまざまな特有の現象が見られる。分子鎖粘弾性の周波数依存性や分子量依存性などに関する、その高分子力学物性の根本的な研究は今後の課題の一つである。また、光散乱などの手法で手に入らない情報を取得し、従来

の溶液論に類する議論が行えると考えている。一本鎖の粘弾性情報の解析を通じ、溶媒や高分子官能基などのパラメーターを変えて高分子鎖と溶媒間の相互作用がどのように変化するかを調べることで、希薄高分子溶液の高分子振る舞いと希薄高分子溶液の粘性理論などの溶液論へ新しい理解を与えると考えている。それによって、単一高分子鎖の物性と高分子パルク物性、単一高分子鎖振る舞いと高分子機能の相関の理解に有力な根拠を与えるものだと確信している。従来の準静的ナノフィッシングは単一分子鎖の研究で大きな注目を浴びてきており、同時に広い周波数帯域の粘弾性計測への拡張を期待する声大きいことも分かっている。

### 3．研究の方法

AFM 装置に搭載されているカンチレバームウント上の圧電素子および市販装置内蔵のロックインアンプでは、操作できるパラメーターが限られ、かつノイズ除去が完全ではない。最近、本提案の予備検討として、AFM 装置と外部ロックインアンプを組み合わせ、AFM 拡張版を構築した。連結 Voigt 模型の計算により、一定の周波数でポリスチレン一本鎖の弾性係数と粘性係数を計測することに成功した。しかしながら、高分子材料の粘弾性を追及するため、一定の周波数を乗り越え、広帯域の周波数で高分子一本鎖の粘弾性測定技術を確立しなければならない。そこで、広帯域の周波数掃引が行える一本鎖粘弾性の計測システムを構築するため、高性能ロックインアンプとピエゾアクチュエータを導入することが必要である。さらに、広範な温度コントロールシステムを実装することで、分子鎖粘弾性の周波数依存性と温度依存性を調べることのできる本手法を、高分子の機能と物性の解析を行うための新手法として開発した。

### 4．研究成果

この研究は、高分子系の基礎的な研究対象である単一合成高分子鎖の動的挙動を理解するために行われた。この分野では、単一高分子鎖のダイナミクスを調べる実験ツールが少なく、高分子物性理論は一本鎖理論を基礎としているものの、その部分を具体的に調査する方法がほとんどなかった。この問題を解決するために、原子間力顕微鏡と広帯域周波数ロックインアンプを組み合わせて、単一高分子鎖の広帯域周波数粘弾性を研究する「動的ナノフィッシング」装置が開発されました。この装置により、kHz の周波数帯域で単一高分子鎖の弾性係数と粘性係数を測定できるようになった。これは、単一高分子鎖の粘性情報を初めて実測した成果です。この研究は、高分子鎖の粘弾性の分子量依存性を調べ、Kirkwood モデルと一致することを明らかにした。また、高分子鎖の有効粘度は溶媒の固有粘度に関わらず、高分子と溶媒間の相互作用に依存することも示しました。さらに、この研究は温度可変装置を AFM 装置に導入し、高分子鎖粘弾性の温度依存性を実測した。その結果、PNIPAM 鎖の粘弾性温度依存性を測定し、その下限臨界溶解温度(LCST)の機構を解明することができた。また、カンチレバーの形状加工を行うことで、カンチレバーの固有粘弾性を低減させ、高分子の弾性係数と粘性係数の測定ノイズを低減できることを確認した。それらの研究を多数の学術誌論文と学会講演で発表した。これらの成果により、高分子一本鎖のレオロジー挙動の理解が深まり、次世代サイエンスの重要課題として展開が期待されている。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Xiaobin Liang, Kohei Shiomi, Ken Nakajima	4. 巻 55
2. 論文標題 Study of the Dynamic Viscoelasticity of Single Poly(N-isopropylacrylamide) Chains Using Atomic Force Microscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 10891-10899
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.2c01466	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 Masato Mori, Xiaobin Liang, Ken Nakajima	4. 巻 21
2. 論文標題 Application of Thermal Noise Analysis to Viscoelasticity Measurements of Single Polymer Chains using AFM with High-Tip Cantilever	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 e-Journal of Surface Science and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/ejssnt.2023-022	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Xiaobin Liang	4. 巻 50
2. 論文標題 Static and Dynamic Mechanical Properties of Single Polymer Chains	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 日本レオロジー学会誌	6. 最初と最後の頁 107,111
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1678/rheology.50.107	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 Xiaobin Liang, Ken Nakajima	4. 巻 57
2. 論文標題 Investigating the Dynamic Viscoelasticity of Single Polymer Chains using Atomic Force Microscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.	6. 最初と最後の頁 1736-1743
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/polb.24908	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9件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 梁 晓斌
2. 発表標題 原子間力顕微鏡を用いた高分子一本鎖の粘弾性計測
3. 学会等名 レオロジー学会第50回記念年会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Masato Mori, Xiaobin Liang, Ken Nakajima
2. 発表標題 Study on Viscoelasticity of Single Polymer Chains by Noise-Analysis Nanofishing Using Atomic Force Microscope
3. 学会等名 THE 22ND INTERNATIONAL VACUUM CONGRESS IVC-22
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森 大翔, 梁 晓斌, 中嶋 健.
2. 発表標題 原子間力顕微鏡を用いた高分子一本鎖の粘弾性測定における 熱ノイズ解析の応用
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 野村 舜一, 梁 晓斌, 中嶋 健
2. 発表標題 ナノフィッシングによる高分子一本鎖の弾性率の温度依存性に関する研究
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森 大翔, 梁 暁斌, 中嶋 健.
2. 発表標題 原子間力顕微鏡を用いたノイズ解析ナノフィッシング法による高分子一本鎖の粘弾性に関する研究
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 梁 暁斌, 中嶋 健
2. 発表標題 原子間力顕微鏡を用いた高分一本鎖粘弾性の解析
3. 学会等名 2020年度高分子基礎物性研究会・高分子計算機科学研究会・高分子ナノテクノロジー研究会合同討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 塩見 滉平, 梁 暁斌, 中嶋 健
2. 発表標題 原子間力顕微鏡を用いた動的ナノフィッシングによる高分子一本鎖の粘弾性について
3. 学会等名 MRM Forum 2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 作道 直幸, 梁 暁斌, 塩見 滉平, 中嶋 健, 吉川 祐紀, 酒井 崇匡
2. 発表標題 高分子ゲルおよび高分子一本鎖における負のエネルギー弾性
3. 学会等名 MRM Forum 2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Xiaobin Liang
2. 発表標題 Single polymer chain viscoelasticity investigated by atomic force microscopy
3. 学会等名 2019 National Polymer Academic Papers Conference (国際学会)
4. 発表年 2019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