

令和 6 年 5 月 10 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01993

研究課題名(和文) 高分子孤立鎖の結晶化過程in-situ AFM観察

研究課題名(英文) In situ atomic force microscopy observation of crystallization of isolated polymer chains

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・客員教授

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)：高分子は一般に折りたたみ鎖結晶を形成するが、その過程は複雑で今日でも不明な点が多い。我々は、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて単分子膜中のイソタクチックポリメタクリル酸メチル(it-PMMA)の結晶化挙動を分子鎖レベルで初めて実時間観察することに成功しているが、多くの高分子鎖が凝集した系では、個々の分子鎖の挙動を明らかにするには限界があった。本研究では、it-PMMAを分子量が小さく液状で結晶化できないMMAオリゴマー単分子膜に孤立鎖状態で可溶化させ、孤立鎖の結晶化過程を実時間観察した。非晶分子鎖の任意の位置で結晶化が開始すること、分子鎖が結晶内を著しく滑って結晶化することなどが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

折りたたみ鎖結晶は高分子の最も一般的な結晶形態であるが、構造が複雑でその結晶化過程は不明な点が多い。本研究では、高分子一分子鎖を孤立させた状態で結晶化させ、孤立鎖の結晶化過程を初めて実時間で原子間力顕微鏡観察することに成功した。高分子鎖の任意の位置で結晶化が開始すること、折りたたみ鎖結晶化の際に、分子鎖が結晶内部を顕著に滑って結晶化していることなど、孤立鎖の結晶挙動を観察することで初めて明らかになった。

研究成果の概要(英文)：The crystallization process of a single isolated polymer chain into a folded-chain crystal (FCC) was visualized at the molecular level in situ and in real time by atomic force microscopy (AFM). The sample was a single Langmuir monolayer deposited on mica, in which isotactic poly(methyl methacrylate) (it-PMMA) was solubilized as isolated chains in an it-oligo(MMA) monolayer. The nucleation occurred at any point of the chain and the crystal grew by winding the residual part of the amorphous chain. The growth of a crystal formed at the end of an amorphous chain was observed. Unexpectedly, the crystal grew not only on the side where the amorphous chain was attached but also significantly on the opposite side where no amorphous chain was attached, indicating that the chains significantly slipped inside the folded crystal and crystallized on the opposite side. The crystallization behavior of a single isolated chain provides new insight in understanding the polymer crystallization process.

研究分野：高分子構造・物性、高分子超薄膜、原子間力顕微鏡

キーワード：高分子結晶構造 原子間力顕微鏡 折り畳み鎖結晶 孤立鎖 結晶化メカニズム 高分子超薄膜

1. 研究開始当初の背景

高分子の結晶化過程は、X線回折、熱分析、NMR、電子顕微鏡、偏光顕微鏡等を用いて研究されてきたが、これらは、マクロな測定法であり、分子鎖レベルで結晶化過程を直接観察することはできなかった。もし、分子鎖レベルで直接結晶化過程を実像観察することができれば、高分子の結晶化過程の理解が飛躍的に進むものと期待される。我々は、*isotactic poly(methyl methacrylate)* (it-PMMA)の水面上に展開した単分子膜を結晶転移以上に圧縮し、結晶化させた単分子膜をマイカに移しとり、原子間力顕微鏡(AFM)で観察することにより、it-PMMAが2重らせんからなる折りたたみ鎖結晶を形成し、その結晶構造、タイ分子、結晶欠陥等を分子鎖レベルで観察できること見出し報告している[1]。さらに、it-PMMA単分子膜を非晶状態でマイカに移しとり、高湿度下に置くと結晶化し、結晶化過程を分子鎖レベルで実時間AFM観察することにも初めて成功している[2,3]。これは、高分子が折りたたみ鎖結晶を形成する様子を直接分子鎖レベルで観察した初めての例である。但し、(1)一般的なAFMの高分子鎖観察時の分解能は1nm程度であり、太さ1.2nm程度の2重らせんからなる結晶[4]は分子鎖レベルで観察できるものの、非晶鎖(太さ~0.3nm)は直接観察できないため、非晶鎖がどのように結晶化するのかを直接観察することはできなかった。(2)また、結晶が多数の分子鎖を含むため、実際に個々の分子鎖がどのように結晶中に存在しているかも明らかではなかった。

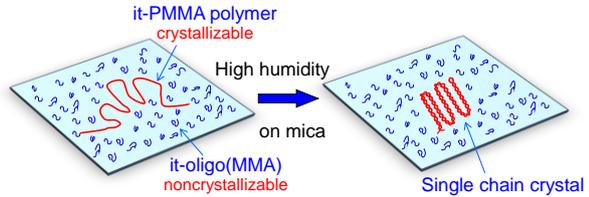


図1. it-PMMA/it-oligo(MMA)混合単分子膜を用いたit-PMMA孤立鎖結晶化過程観察の模式図。

2. 研究の目的

本研究では、結晶化可能な高分子量のit-PMMAを分子量が低くて結晶化できないit-oligo(MMA)に孤立鎖状態で可溶化させた単分子膜をマイカに積層し、高湿度下で高分子量it-PMMA孤立鎖が結晶化する様子を実時間AFM観察し、孤立鎖の結晶化挙動を明らかにすることを目的とした[5](図1)。

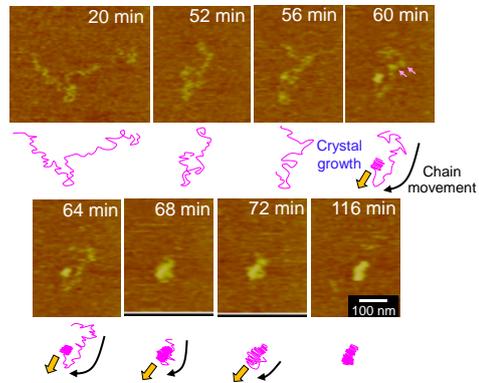


図2. it-PMMA(758k)孤立鎖の96%RHでの結晶化過程AFM高さ像。

3. 研究の方法

水面上に展開したit-PMMA(数平均分子量(M_n)=758k, 1400k)/it-oligo(MMA)(M_n =590) = 1/200 wt/wtの混合単分子膜を表面圧5mN/mの非晶状態でマイカに一層移しとり、高湿度下タッピングモードでAFM観察を行った。

4. 研究成果

(1) it-PMMA(758k)孤立鎖の結晶化挙動

図2に、相対湿度(RH)96%におけるit-PMMA(758k)/it-oligo(MMA)=1/200 wt/wt混合単分子膜中のit-PMMA孤立鎖の結晶化挙動を示した。it-PMMA鎖は、室温で液状のit-oligo(MMA)単分子膜中で高く観察される。高湿度下で激しく運動し、60分に左末端に結晶核が形成し、その後、非晶鎖を巻き取るように結晶化が進行した。多くの分子鎖を観察した結果、結晶核の形成は、分子鎖の任意の位置で起こることが分かった。

図3には、95%RH以上で3時間以上充分結晶化させた後観察したAFM位相像を示した。X線散乱により、it-PMMAは、2重らせんがパッキングした結晶を形成し、らせん間の間隔は1.2nm程度であることが知られており[4]、図3で観察されているstem間隔は固体の結晶モデルとよく一致している。結晶中の全stem長から、結晶モデルを用いて、各結晶の分子量を求めた結果を図3aに示した。図3bは、13個の結晶

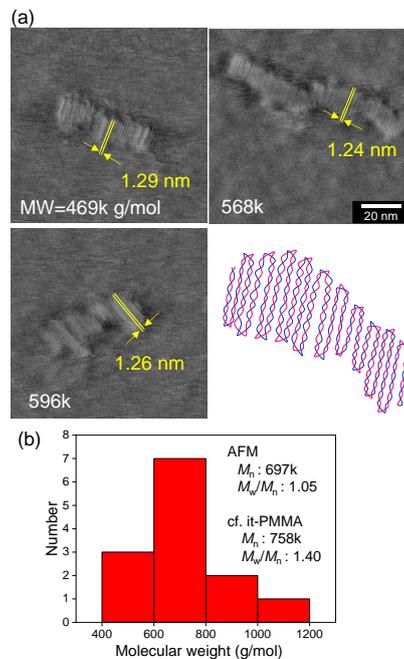


図3. (a)it-PMMA(758k)孤立鎖を95%RH以上で3時間以上結晶化させた後、観察したAFM位相像。(b)各結晶の全stem長から求めた結晶の分子量分布。

について分子量分布を求めたものである。 M_n は 697k となり、実際の it-PMMA の分子量(758k)とよく一致しており、確かに 1 分子鎖が結晶して単分子鎖結晶が生成していることがわかる。結晶核は分子鎖の任意の位置で形成されるため、分子鎖の任意の位置でねじり飴のように 2 重らせんを形成し、それが折り畳まれて結晶核を形成するが、分子鎖全体が図 3a 模式図のように完全に結晶化するためには、(1)2 重らせん内部だけではなく、(2)2 重らせんの折りたたみの際にも分子が大きく滑って結晶化しているものと考えられる。

(2) it-PMMA(1400k)孤立鎖の結晶化挙動

分子量 140 万の高分子量体でも、孤立鎖は高湿度下で良好に結晶化した。図 4 には、it-PMMA/it-oligo(MMA)混合単分子膜を様々な湿度で結晶化させた際に生じた結晶の数と元の孤立鎖の数を比較して示した。86%RH では結晶化せず、90%RH 程度以上の高湿度では、生成した結晶の数と元の孤立鎖の数がほぼ等しく、単分子鎖結晶が生成していることが分かる。一方 88%RH 付近では、結晶の数が孤立鎖の数を上回り、一本の分子鎖に複数の結晶、すなわちネックレス型の結晶が形成されていることが分かる。これは、低湿度では結晶化速度が低下し、核生成速度が成長速度を上回ったためと考えられる。

図 5 には、核形成の優勢な湿度領域(89%RH)で結晶化させた例を示した。微結晶 4 つを含むネックレス型の結晶が生成していることが分かる。

結晶化過程をさらに詳しく検討していたところ、驚くべき結晶化挙動が観察された。図 6 は、it-PMMA(1400k)孤立鎖を予め 89%RH で 105 分間予備結晶化させ、分子鎖の右末端に微結晶を形成させ(a)、その結晶成長を 95%RH で stem レベルで高倍観察した結果を示したものである(b,c)。図 6b,c で黄色矢印で示すように、非晶鎖は結晶の左側に付いていると考えられるが、図 6c に示す通り、結晶は左側だけでなく、右側にも著しく成長している。(図 6c の模式図では、新たに付着した stem を赤青で、付着した stem の累積を緑で示している。) 図 6b 横の模式図で示すように、結晶は 2 重らせんからなる折りたたみ鎖結晶であるため、結晶が非晶鎖が付着している反対側に成長するためには、折りたたまれた 2 重らせん結晶の内部を分子軸方向に著しく滑って移動する必要がある。図 6d は、107 分後に再度低倍で観察した AFM 像である。分子鎖の左末端に新たに結晶が生成していることが分かる。また、21 分と 107 分の画像を比較すると結晶の左側が一部無くなっていることが分かる。おそらく分子鎖の左

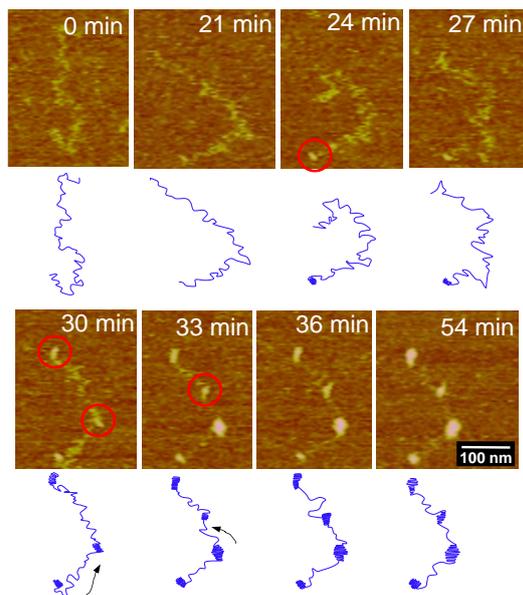


図 5. it-PMMA(1400k)孤立鎖を 89% RH で結晶化させた時の AFM 高さ像。

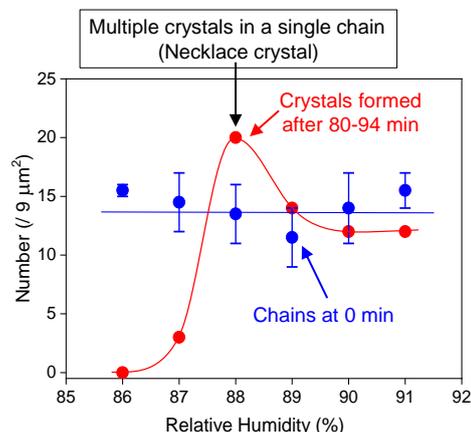


図 4. it-PMMA(1400k)/it-oligo(MMA) = 1/200 wt/wt 単分子膜を様々な湿度下で長時間(80-94 分)結晶化させた時に生成した結晶の数(●)と結晶化前の分子鎖数(●).

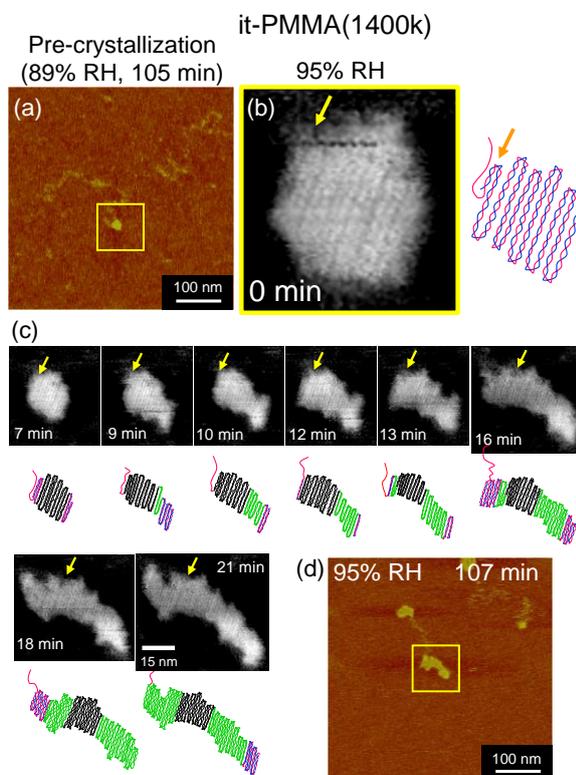


図 6. it-PMMA(1400k)孤立鎖の結晶化挙動. 89%RH で 106 分予備結晶化させた後(a)、分子の右末端に生成した結晶の成長を 95%RH で高倍観察した(b-c). (d) 107 分後に再度低倍で観察した AFM 像。

端に新たな結晶が形成されることにより、非晶鎖が引っ張られ、結晶の左端部分がほどけたものと考えられる。このような折りたたみ鎖結晶内の著しい分子鎖の滑りは、一分子鎖の結晶化過程を観察する本実験で初めて明確に観察できたものであることを強調しておきたい。本研究で観察しているのは、2次元結晶の結晶化挙動であり、3次元のバルクとは異なる可能性があるが、通常のバルクでの結晶化でも、結晶化中の分子鎖の滑りについて、再度検討することが必要であろう。

(3) 結論

it-PMMA/it-oligo(MMA)混合単分子膜を用い、it-PMMA 孤立鎖の高湿度下における結晶化挙動を AFM で実時間観察することに初めて成功した。it-PMMA は、高湿度下で 2 重らせんからなる折りたたみ鎖結晶に成長し、1 分子鎖からなる単分子鎖結晶を形成する。低湿度条件では、結晶成長速度が低下し、核形成速度が上回るため、一分子鎖中に複数の結晶が生成しネックレス型の結晶を形成した。分子鎖の末端に生成した結晶の成長を詳細に検討したところ、非晶鎖が付着した結晶面とは反対の方向に顕著に結晶成長し、非晶鎖が 2 重らせんからなる折りたたみ鎖結晶の内部を著しく滑り、結晶の反対側に結晶化したものと考えられる。これは、孤立鎖の結晶化過程を直接観察する本研究の結果、初めて明確に観察された挙動である。本研究で観察している結晶は、2次元結晶であるが、通常の3次元のバルク結晶でも、通常あまり考慮されていない結晶成長時の結晶内での分子鎖の滑りについて、考慮する必要があることを示唆しているものと考えられる。

<引用文献>

- [1] Kumaki, J.; Kawauchi, T.; Yashima, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5788.
- [2] Ono, Y.; Kumaki, J. *Macromolecules* **2018**, *51*, 7629.
- [3] Ono, Y.; Kumaki, J. *Macromol. Chem. Phys.* **2021**, *222*, 2000372.
- [4] Kusanagi, H.; Tadokoro, H.; Chatani, Y. *Macromolecules* **1976**, *9*, 531.
- [5] Takahashi, Y.; Kumaki, J. *Macromolecules* **2024**, *57*, 1147.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Takahashi Yusaku, Kumaki Jiro	4. 巻 57
2. 論文標題 In Situ Atomic Force Microscopy Observation of Folded-Chain Crystallization of Single Isolated Isotactic Poly(methyl methacrylate) Chains in Langmuir/Blodgett Monolayers	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 1147 ~ 1158
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.3c02274	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 Yamazaki Shota, Harada Mahoko, Watanabe Yuya, Lang Rongjian, Kato Takashi, Haba Osamu, Fukushima Kazuki, Kumaki Jiro	4. 巻 39
2. 論文標題 Crystallization of Star-Shaped Poly(l-lactide)s with Arm Chains Aligned in the Same Direction in Two-Dimensional Crystals in a Langmuir Monolayer	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 5486 ~ 5494
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.3c00199	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 Koike Kouki, Kumaki Jiro	4. 巻 38
2. 論文標題 Chain Movements at the Topmost Surface of Poly(methyl methacrylate) and Polystyrene Films Directly Evaluated by In Situ High-Temperature Atomic Force Microscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 13707 ~ 13719
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.2c01788	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 Ohkawa Jin, Kumaki Jiro	4. 巻 54
2. 論文標題 Chain movements of a molecularly flat PMMA substrate surface prepared by thermal imprinting with mica and isolated PMMA chains deposited on the PMMA substrate observed by AFM around the bulk Tg	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 281 ~ 292
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-021-00600-0	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 Umetsu Ryota, Kumaki Jiro	4. 巻 53
2. 論文標題 Thermal stabilities of a molecularly stepped PMMA substrate prepared by thermal nanoimprinting and isolated PMMA chains deposited on it evaluated by high-temperature atomic force microscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 1111 ~ 1121
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-021-00508-9	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15件 (うち招待講演 8件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Yusaku Takahashi, Jiro Kumaki
2. 発表標題 In-Situ AFM Observation of Folded-Chain Crystallization of Single Isolated Isotactid PMMA Chains
3. 学会等名 International Discussion Meeting on Polymer Crystallization (IDMPC) 2024 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 熊木治郎
2. 発表標題 高分子鎖構造のin-situ AFM観察 — 結晶化過程、固体表面分子運動 —
3. 学会等名 公益社団法人日本顕微鏡学会 SPM研究会2023 (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Yusaku Takahashi, Jiro Kumaki
2. 発表標題 In-Situ Real-Time AFM Observation of Folded-Chain Crystallization of Single Isolated Isotactid Poly(methyl methacrylate) Chains in a Langmuir-Blodgett Monolayer at the Molecular Level
3. 学会等名 2024 March Meeting, American Physical Society (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 熊木治郎
2. 発表標題 高分子鎖構造の原子間力顕微鏡観察 ー孤立鎖、結晶から固体表面までー
3. 学会等名 公益社団法人日本顕微鏡学会第79回学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Jiro Kumaki
2. 発表標題 AFM Observation of Polymer Structures at the Molecular Level
3. 学会等名 Virtual Royal Microscopical Society (RMS) AFM & SPM Meeting 2022（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 熊木治郎
2. 発表標題 高分子鎖構造の高分解能原子間力顕微鏡観察
3. 学会等名 龍谷大学学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大友和也、熊木治郎
2. 発表標題 ポリ乳酸伸び切り鎖結晶の結晶化過程in-situ AFM観察
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 Jiro Kumaki
2. 発表標題 AFM Observation of Polymer Structures at the Molecular Level
3. 学会等名 The Japan-Taiwan Bilateral Polymer Symposium 2022 (JTBPS2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小野裕貴、熊木治郎
2. 発表標題 単分子膜中におけるit-PMMA折りたたみ鎖結晶の結晶化過程高分解能in-situ AFM観察
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 熊木治郎
2. 発表標題 原子間力顕微鏡による高分子の高倍観察
3. 学会等名 光ナノサイエンス特別講義(奈良先端科学技術大学院大学)(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大友和也、熊木治郎
2. 発表標題 ポリ乳酸伸び切り鎖結晶の結晶化過程in-situ AFM観察
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋佑朔、熊木治郎
2. 発表標題 it-PMMA孤立鎖の結晶化挙動観察
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jiro Kumaki
2. 発表標題 In Situ Real-Time Observations of isotactic Poly(methyl methacrylate)(it-PMMA) Crystallization in Langmuir Monolayers by AFM
3. 学会等名 Sakura Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

山形大学熊木研究室 https://kumaki-lab.yz.yamagata-u.ac.jp/index.html 山形大学教員情報 https://yudb.kj.yamagata-u.ac.jp/html/100000173_ja.html 山形大学熊木研究室 https://kumaki-lab.yz.yamagata-u.ac.jp/index.html 山形大学教員情報 https://yudb.kj.yamagata-u.ac.jp/html/100000173_ja.html
--

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
---------	---------