

機関番号：11501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655091

研究課題名(和文) 高分子孤立鎖の結晶化挙動のAFM直接観察

研究課題名(英文) Direct observation of crystallization behavior of isolated polymer chains by atomic force microscopy

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、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：高分子1分子鎖が結晶化する様子を分子レベルで観察することができれば、高分子の結晶化挙動について新たな知見が期待できるが、従来1分子鎖からなる結晶を観察することは不可能であった。本研究では、高分子量のイソタクチックポリメタクリル酸メチル(it-PMMA)分子鎖を、分子量が低くて結晶化できないオリゴマーの単分子膜に分散させた混合単分子膜を作成し、それを圧縮することで高分子量it-PMMA1分子を結晶化させ、その構造を原子間力顕微鏡で分子レベルで観察することに成功した。検討の結果、(1)分子鎖末端から結晶化が開始すること、(2)結晶核のサイズが分子量に依存せずほぼ一定であることを見出した。

研究成果の概要(英文)：We successfully visualized crystallization behavior of a single isolated polymer chain at a molecular level by atomic force microscopy (AFM). Previously, we found that isotactic poly(methyl methacrylate) (it-PMMA) formed two-dimensional folded chain crystals upon compression of its Langmuir monolayer, and the molecular images of the crystals were clearly visualized by AFM. In the present study, a high-molecular-weight it-PMMA was diluted in a monolayer of an it-PMMA oligomer which cannot crystallize due to the low molecular weight. At a low surface pressure, isolated amorphous chains of the high-molecular-weight it-PMMA solubilized in the oligomer monolayer were observed. On compression, the isolated chains converted to crystals composed of the single chain. Detailed AFM observations of the crystals indicated that the crystalline nuclei preferably formed at the ends of the chains, and the size of the nuclei was almost independent on the molecular weight of the it-PMMA.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：走査プローブ顕微鏡 高分子結晶 高分子構造・物性

1. 研究開始当初の背景

高分子の結晶化挙動は、古くから研究されているが、現在でも不明な点が多い。(1)結晶核はどのように形成されるのか、(2)分子の結晶化は分子末端から起こるのか、分子の途中から起こるのか、(3)折りたたみ鎖結晶は、どのように分子が折りたたまれて形成されるのかなど、必ずしも明確ではない。もし、高分子1分子鎖の結晶化挙動を、分子レベルで実像観察することができれば、高分子の結晶化挙動を考える上で有用な知見が得られることが期待できる。しかしながら、従来1分子鎖の結晶化挙動を分子鎖レベルで観察することは不可能であった。

我々は、isotactic poly(methyl methacrylate) (it-PMMA)の水面展開膜を圧縮により結晶化させ、マイカに移し取って原子間力顕微鏡(AFM)観察し、it-PMMAが2重らせんからなる2次元の折りたたみ鎖結晶を形成することを見出し、折りたたみ鎖の構造、タイ分子、結晶欠陥等を分子鎖レベルで観察することに成功している(J. Kumaki, et al., JACS 2005, 127, 5788)。これは、2次元膜であるが、3次元系を含めて従来不可能であった高分子の結晶をタイ分子等を含めて分子鎖レベルで初めて観察することに成功したものである。

本手法を用いれば、高分子1分子鎖からの結晶化挙動を分子鎖レベルで観察できる可能性があると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、高分子量のit-PMMAを分子量が低いit-PMMAオリゴマーで希釈した混合単分子膜を作成し、それを水面上で圧縮することにより、高分子量it-PMMAのみを孤立鎖状態から結晶化させ、その挙動を分子レベルでAFM観察し、従来観察することができなかった高分子孤立鎖の結晶化挙動を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

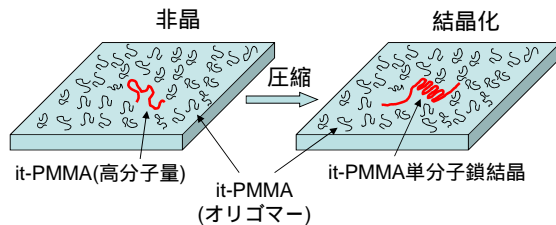


図1. 混合単分子膜を用いた単分子鎖結晶作成の模式図

高分子量 it-PMMA としては、数平均分子量 (M_n) $1.76 \times 10^5 \sim 1.40 \times 10^6$ のものを、it-PMMAオリゴマーは $M_n = 590$ のものを用い、高分子量体/オリゴマー混合物のクロロホルム溶液を水面上に展開し、結晶化転移以上に圧縮して結晶化後、マイカに一層垂直浸漬法で移し取り、空气中、タッピングモードで AFM

観察を行った(図1)。

4. 研究成果

(1) 表面圧-面積曲線の変化

図2に高分子量体 it-PMMA (758k)と低分子量体 it-PMMA (590)の π -A 曲線を示す。758kは結晶転移に由来するプラトーな転移を示すが、低分子量体 590は結晶化転移を示さず、結晶化しないことがわかる。ブレンドでは、590の配合とともに結晶転移が上昇し、結晶化が阻害されていることがわかる(図2、矢印)。

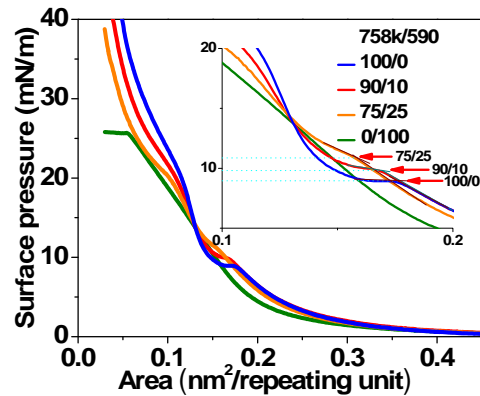


図2. it-PMMA(758k)/it-PMMA(590)混合単分子膜の π -A 曲線

(2) 結晶の AFM 観察

図3には、ブレンド単分子膜を結晶転移点以上に圧縮してマイカに積層した AFM 像を示す。結晶化する 758k の含量が減ると結晶の量が減少している。結晶量は、758k の含量に正比例して減少しており、758k のみが結晶化していることを確認している。(1)~(3)の組成は、圧縮速度 0.5mm/s、水温 22 の通常の条件で作成したサンプルであるが、758k が孤立鎖となる(4)758k/590=1/200 の組成では 758k が結晶化しなかったため、圧縮速度を 0.01mm/s、水温を 6 に下げて検

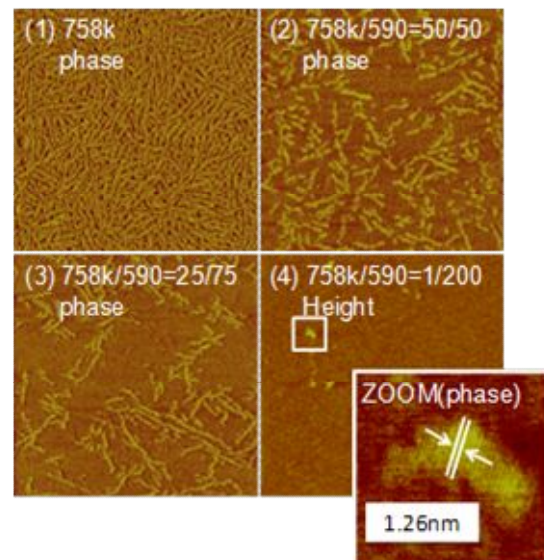


図3. マイカに積層した結晶化 it-PMMA (758k) / it-PMMA(590)混合単分子膜の AFM 像

討を行った結果、図3(4)のように1分子鎖が結晶化する様子を観察することが可能になった。分子の両端および中間部分の3カ所が結晶化し、それが非晶鎖で繋がれている様子が観察される。拡大図から、分子末端がラメラ状に折り畳まれて結晶化している様子が確認される。it-PMMAの結晶は、2重らせんから形成されることが知られており、本1分子鎖結晶は、高分子末端が、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ラメラ状に結晶化したものと考えられる。

(3) 単分子鎖結晶の結晶化挙動

高分子1分子鎖を結晶化し、観察することが可能になった。但し、本実験手法では、分子鎖が結晶化する様子を経時的にin situ観察することはできない。しかし、一旦生成した結晶には、様々な段階のものが含まれるために、その形態を系統的に分類すればどの様に結晶化が進行したかを推察することが可能である。図4には、様々な1分子鎖結晶の構造を示した。上から、片方の鎖末端のみが結晶化したもの、両末端が結晶化したもの、さらには、分子の真ん中を合わせて5か所結晶化しているものである。5か所結晶化して

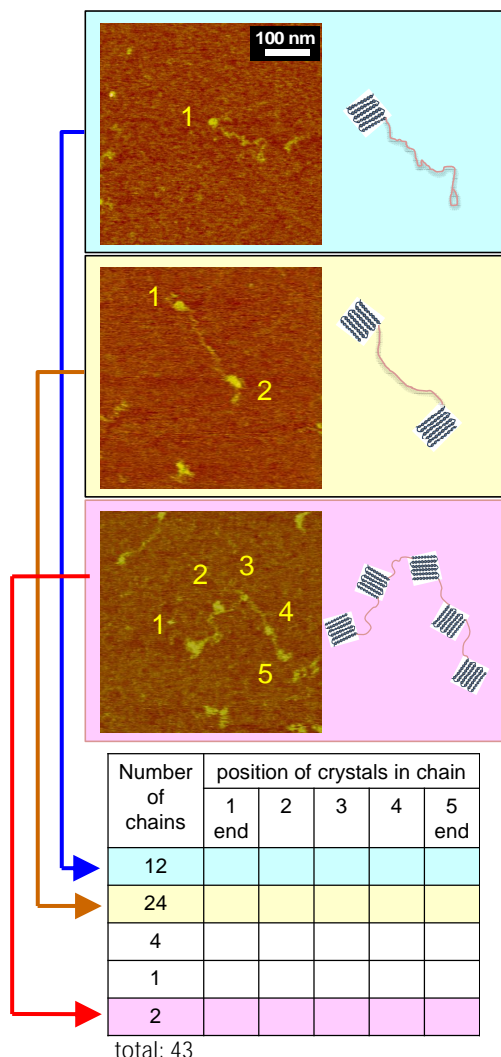


図4. it-PMMA(758k)単分子鎖結晶の分類

いるものは、微結晶が等間隔にネックレス状に結晶化しているのが興味深い。図4下には、43本の1分子鎖結晶の形態を分類したものを示した。1分子鎖結晶に含まれる微結晶の数と分子鎖内の位置をで示している。この分類をよく見ると、1分子鎖結晶は、必ず片末端が結晶化しており、次いで、両末端が結晶化しており、両末端が結晶化したもののみが次いで分子鎖の中間領域が結晶化していることが確認される。即ち、鎖末端が最も結晶化し易く、両末端が結晶化した後に結晶化しづらい分子鎖中間領域が結晶化しているものと考えられる。

(4) 微結晶サイズの分子量依存性

it-PMMA176k~1400kの広い範囲の分子量で生成した単分子鎖結晶の構造を検討したところ、生成した微結晶のサイズは分子量によらずほぼ一定で10万から20万程度の分子量を有していることがわかった。本手法で観察されている微結晶は必ずしも結晶核そのものとは言えないが、結晶核の構造を反映していると考えられるので、本結果から、高分子鎖の結晶核が分子量に寄らずにほぼ一定のサイズを持っていると考えられることができる。

(5) まとめ

以上示したように、高分子量it-PMMA分子鎖をit-PMMAオリゴマー単分子膜に可溶化させた混合単分子膜を圧縮することにより、高分子量it-PMMAを孤立鎖状態から結晶化させることに成功し、その構造をAFMを用いて分子鎖レベルで観察することが可能になった。得られた1分子鎖結晶の構造から、結晶核が分子鎖末端から形成されること、結晶核のサイズが分子量に寄らずにほぼ一定であることが示唆された。今後さらに、1分子鎖の結晶化挙動を検討することにより、高分子の結晶化をより深く理解することが可能になるものと期待される。

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) 熊木治郎、基礎講座「測る」高分子鎖1本を見る, *高分子* **2013**, 62, 751-752 (査読無)
- (2) Go Sato, Shotaro Nishitsuji, Jiro Kumaki, Two-Dimensional Phase Separation of a Poly(methyl methacrylate) / Poly(L-lactide) Mixed Langmuir Monolayer via Spinodal Decomposition Mechanism, *J. Phys. Chem. B*, **2013**, 117, 9067-9072 (査読有)
- (3) Yuma Takanashi, Jiro Kumaki, Significant Melting Point Depression

of Two-Dimensional Folded-Chain Crystals of Isotactic Poly(methyl methacrylate)s Observed by High-Resolution In-Situ Atomic Force Microscopy, *J. Phys. Chem. B*, **2013**, *117*, 5594-5605 (査読有)

〔学会発表〕(計 16 件)

- (1) 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(名古屋)、平成 26 年 5 月 29 日(招待講演)
- (2) Jiro Kumaki, Takahiro Anzai, Two-Dimensional Folded Chain Crystals Composed of a Single Isotactic Poly(methyl methacrylate) Chain Observed by Atomic Force Microscopy, American Physical Society (APS) March Meeting 2014, Denver Convention Center, Colorado, USA, March 3-7, 2014.
- (3) Jiro Kumaki, Atomic Force Microscopy of Polymer Langmuir-Blodgett Films, 2nd Fusion Materials Special Meeting Program, Arcadia Ichigaya, Tokyo, Japan, October 27-28, 2013.
- (4) 熊木治郎、特別講演：高分子の高分解能原子間力顕微鏡観察、第 61 回レオロジー討論会、日本レオロジー学会、山形大学(米沢)、平成 25 年 9 月 25 日(招待講演)
- (5) 安齋貴寛、河内麻理子、河内岳大、熊木治郎、孤立鎖の結晶化挙動の AFM 観察、第 62 回高分子討論会、金沢大学(金沢)(2013.9.11-13)。
- (6) 熊木治郎、高分子孤立鎖の結晶化挙動 AFM 観察、附置研究所間アライアンス「次世代エレクトロニクス」グループ(G1)分科会山形大学ジョイントシンポジウム、米沢(山形大工)、平成 25 年 8 月 5 ~ 7 日(招待講演)
- (7) Yuma Takanashi, Takahiro Anzai, Jiro Kumaki, High-Resolution Atomic Force Microscopy of Two-Dimensional Folded Chain Crystals of Isotactic Poly(methyl methacrylate)s. Melting Behavior, International Discussion Meeting on Polymer Crystallization 2013 (IDMPC2013), COOP-IN, Kyoto, Japan, July 1-4, 2013.(invited)
- (8) 安齋貴寛、河内麻理子、河内岳大、西辻祥太郎、熊木治郎、it-PMMA1 本鎖の結晶化挙動 AFM 観察、第 62 回高分子学会年次大会、国立京都国際会館(2013.5.29-31)。
- (9) Yuma Takanashi, Jiro Kumaki, Strong Melting Point Depression of Two-Dimensional Folded Chain Crystals of Isotactic Poly(methyl methacrylate)s Observed by In-Situ High-Resolution Atomic Force Microscopy, Soft-interfaces Mini-symposium 2013 –Physical Chemistry and Characterization of Soft-interfaces- (SIMS2013), Kyusyu University Nishijin Plaza, Fukuoka, Japan, March 14-15, 2013.
- (10) Yuma Takanashi, Jiro Kumaki, Strong Melting Point Depression of Two-Dimensional Folded Chain Crystals of Isotactic Poly(methyl methacrylate)s Observed by In-Situ High-Resolution Atomic Force Microscopy, The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012), Kobe International Conference Center, Kobe, Japan, December 11-14, 2012.
- (11) 熊木治郎、合成高分子鎖の高分解能原子間力顕微鏡観察、高分子分析研究懇談会第 365 回例会、公益社団法人日本分析化学会、ゆうばうと(東京)、平成 24 年 12 月 10 日(招待講演)
- (12) 安齋貴寛、河内麻理子、河内岳大、西辻祥太郎、熊木治郎、イソタクチック PMMA の 1 分子からなる 2 次元折りたたみ鎖結晶の高倍 AFM 観察、第 61 回高分子討論会、名古屋工業大学(2012.9.19-21)。
- (13) 安齋貴寛、河内麻理子、河内岳大、西辻祥太郎、熊木治郎、イソタクチック PMMA の 1 分子からなる 2 次元折りたたみ鎖結晶の高倍 AFM 観察、「ソフトインタフェースの分子科学」第 8 回公開シンポジウム、伝国の杜・置賜文化ホール(米沢)(2012.7.26-27)。
- (14) Kouki Sugihara, Jiro Kumaki, Visualization of Two-Dimensional Single Chain Conformations Solubilized in a Miscible Polymer Blend Monolayer by Atomic Force Microscopy, World Polymer Congress (MACRO2012), VirginiaTech, Virginia, USA, June 24-29, 2012.
- (15) 安齋貴寛、河内麻理子、河内岳大、熊木治郎、イソタクチック PMMA の 1 分子からなる 2 次元折りたたみ鎖結晶の高倍 AFM 観察、第 61 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜(横浜)(2012.5.29-31)。
- (16) Jiro Kumaki, Strong Melting Point Depression of Two-Dimensional Folded Chain Crystals of Isotactic Poly(methyl methacrylate)s Observed by In-Situ High-Resolution Atomic Force Microscopy, IACIS2012 (International Association of Colloid and Interface Scientists), Sendai International Center, Sendai, Japan,

May 13-18, 2012.

〔図書〕(計1件)

- (1) 熊木治郎、“第4編 評価・解析技術の進展、第1章 ナノ構造解析、2節 原子間力顕微鏡(AFM)”、高分子ナノテクノロジーハンドブック ~最新ポリマーABC 技術を中心に~、(株)エヌ・ティー・エス, p616-626, 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