

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810069

研究課題名(和文)流動場における高分子孤立鎖のAFM直接観察

研究課題名(英文)The molecular visualization of an isolated polymer chain under flow by AFM

研究代表者

西辻 祥太郎(NISHITSUJI, SHOTARO)

山形大学・理工学研究科・助教

研究者番号：00564858

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では高分子鎖の流動中での運動性を明らかにするために、流動場中での高分子鎖をその場観察することを目指した。高分子量ポリメチルメタクリレート(PMMA)/PMMAオリゴマーの分子相溶系ブレンドの融液をマイカ基板上に滴下し、それが広がっていく流動先端であるPrecursor filmを恒温恒湿度下で原子間力顕微鏡(AFM)によりその場観察した。その結果、流動場中での高分子量PMMA/PMMAオリゴマー中における高分子量PMMA鎖をAFMにより分子レベルで直接観察することに成功した。この研究結果は接着やぬれ、摩擦などの界面現象を明らかにするためにも重要であり、その波及効果は大きい。

研究成果の概要(英文)：Up to now, the spreading process of polymer melt on a solid substrate is one of the unsolved problem. In order to understand this mechanism, the molecular visualization of isolated polymer chain under flow is needed. In this study, spreading of a poly(methyl methacrylate)(PMMA)/PMMA oligomer blend, which was a miscible system, on a mica substrate is observed by using in-situ atomic force microscopy(AFM) under constant temperature and humidity to investigate the mobility of an isolated polymer chain under flow. The results showed that the isolated PMMA chain in PMMA/PMMA oligomer blend under flow were successfully visualized with molecular resolution by AFM. This study is very important to understand the surface phenomenon, such as adhesion, wetting and friction.

研究分野：高分子物性

キーワード：高分子単分子膜 原子間力顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

固体基板の上に高分子融体を滴下した時の広がり方には接着やぬれ、摩擦などの界面現象が大きく関係しているが、高分子の流動メカニズムは現在でも未解明のままである。流動場での高分子鎖が固体基板にどのように吸着し、また脱着して広がっていくのかや、流動によって配向して分子鎖軸方向に流れるのか、それとも配向せずある回転半径を保ったまま流れるのか、分子量によって運動性は変わるのかなど様々な未解決問題が存在する。これらを解明するためには流動場中で高分子鎖の運動性を分子レベルで直接観察するしかない。しかし現実の系で流動場中で高分子鎖の運動性を分子レベルで観察することは非常に困難である。

Sheikoらはポリマーブラシをマイカ基板の上に滴下し、それが広がっていく先端を原子間力顕微鏡(AFM)により観察することに成功している(Sheikoら, Phys. Rev. Lett, 2004, 93, 20)。高分子ブラシは直鎖高分子に比べて太い上に、分子鎖間も広くなるため、観察を可能としていると考えられる。しかし、高分子ブラシは直鎖高分子よりも剛直であり、運動モードは直鎖高分子とは大きく異なる。このことから、ポリマーブラシを用いた実験では、通常の直鎖高分子の運動を明らかにすることはできない。

また、熊木らはマイカ基板の上の高分子孤立鎖を高湿度下でAFMによって直接観察し、高分子鎖がへびのように主鎖方向に選択的に動くこと(レプテーション的運動)を初めて見出し、直鎖状高分子が基板上で特異な運動挙動をとりうることを示した(Kumakiら、Macromolecules, 2006, 32, 1209)。低湿度では分子鎖がマイカに吸着して運動は緩やかであるが、高湿度にするとマイカ上に生成したサブナノメートル厚の吸着水層が分子鎖の運動を加速することも見出している。

さらに熊木らはラングミュア・プロジェクト(LB)法で作成したPMMA/poly(n-nonyl acrylate) (PNA)ブレンド単分子膜をAFMで検討し、ブレンドが相溶系であることを見出し、PMMAの添加量を減らして観察することによりPNA単分子膜に可溶化したPMMA孤立鎖を観察することに初めて成功している(J. Phys. Chem. B 2012, 116, 6561)。高分子のガラス転移温度が大きく異なり、室温で硬さが違うために、AFM観察で高さの差として検出され、PMMA孤立鎖が観察できたものと考えられる。この例は、LB膜中の高分子鎖を観察したものであるが、高分子融体を基板に載せて基板上に広がる場合、その流動先端にはPrecursor filmと呼ばれる単分子膜レベルの厚みを持ったフィルム状に広がることが知られている。従って、PMMA/PNA系のような単分子膜中で分子鎖が観察できるブレンド系を用いればそのPrecursor filmを観察することで高分子流体中の高分子鎖の運動を直接観察することができるのではないかと

着想に至った。流動場中で高分子鎖を分子レベルで直接観察した実験データはなく、この研究の目的が達成できれば超薄膜の接着やぬれ、摩擦などの界面現象に対して今までにない、極めて独創的な知見が得られるものと考えられる。

2. 研究の目的

本研究では

- (1) 湿度を制御し、恒湿度下でマイカ基板に滴下した高分子融体が広がっていく様子をAFMによりその場観察することを目指す。
- (2) 単分子膜中で分子鎖が観察できるブレンド系である高分子融体をマイカ基板に滴下し、それが広がっていく流動先端であるPrecursor filmを恒湿度下でAFMを用いてその場観察することにより、流動場中における高分子鎖そのものを分子レベルで直接観察し、その挙動を調べる。このことにより、流動場中での高分子鎖の運動性を明らかにすることを目指す。

3. 研究の方法

具体的に、科学研究費助成の期間で以下の研究が遂行された。

- (1) 流動場でのAFMによる直接観察をするためには、恒温恒湿下でその場観察をする必要がある。本研究ではAFMの顕微鏡本体をアクリルケースの中に入れて密閉し、その中で測定することにより恒温恒湿下でのその場観察を実現する。そして恒温恒湿下にするために新たな装置として湿度が45%から75%まで±1%で制御することができる恒温恒湿装置を導入した。恒温恒湿度下でマイカ基板上に滴下した高分子融体のPrecursor filmと基板との境界とその場観察を、この装置を用いて恒温恒湿下で行うことにより、どのくらいの湿度であれば流動の様子をAFMで測定できるかを把握する。

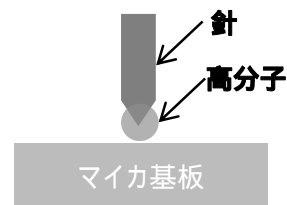


Figure 1. 高分子融体をマイカ基板に滴下する時の模式図

- (2) 3次元高分子融体中でも相溶であり、単分子膜中で分子鎖が観察できるブレンドとして、本研究ではガラス転移温度が大きく異なる高分子量PMMAとPMMAオリゴマーをブレンドした混合物を用いて実験を行った。

PMMA(Mn:61k)/PMMA オリゴマー (Mn:505)混合物の単分子膜の分子鎖は AFM によって観察できることは既に確認している。高分子とオリゴマーの室温での硬さが違うために、AFM 観察で高さの差として検出されたと考えられる。この混合物の高分子融体をマイカ基板に滴下し、恒温恒湿度下で展開させ、それが広がっていく先端である Precursor film に AFM のカンチレバーをおろし、タッピングモードで観察を行った。流動場中における PMMA 高分子鎖の運動性を明らかにすることを旨とした(Fig.1、Fig.2 参照)



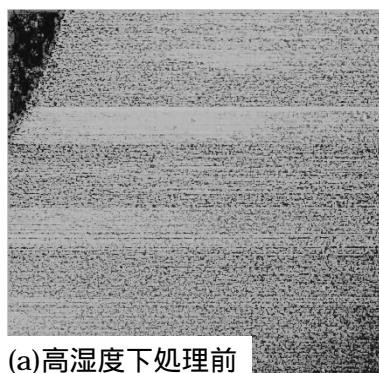
Figure 2. 高分子ブレンド融体の展開過程 AFM 観察の模式図

4. 研究成果

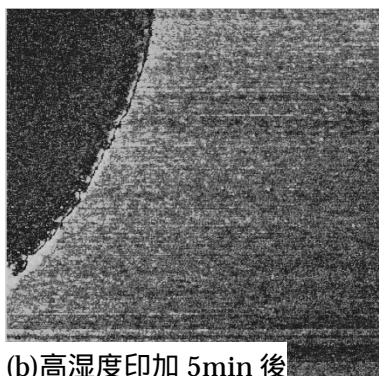
Figure 3 は PMMA(Mn:61k)/PMMA(Mn:505) =1/500(wt/wt)ブレンドをマイカ基板上に滴下し、80%RH で所定時間後観察した AFM 位相像である。Fig.3(a)に示すように、左上にある黒い部分が高分子ブレンドの液滴である。80%RH で 5 分経過すると(Fig.3(b))、液滴が広がっており、流動方向が左上から右下方向であることがわかる。20 分経過すると(Fig.3(c))、液滴がさらに広がっているのが観察された。この結果は、恒温恒湿装置を導入し、湿度を制御しながら高分子融体の液滴が展開していく様子を、AFM によりその場観察することに成功したことを示している。

また 80%RH で 5 分経過した液滴の周りに凝集物が観察された(Fig.3(b))。これは Precursor Film 中の高分子量 PMMA の分子鎖であると考えられる。さらに 80%RH で 20 分経過すると、液滴周りの凝集物が増加し、分子鎖のような白い紐状の像が観察された(Fig.3(c))。この結果は、恒温恒湿下で Precursor film を AFM 観察することにより、流動中の PMMA 孤立鎖が直接観察できることを示唆している。しかし、この組成では大部分の PMMA 分子鎖が凝集して観察されている。そこで、よりはっきりと鎖状の高分子量 PMMA を観察するためには、高分子量 PMMA の量を更に少なくする必要があると考え、実験を行った。

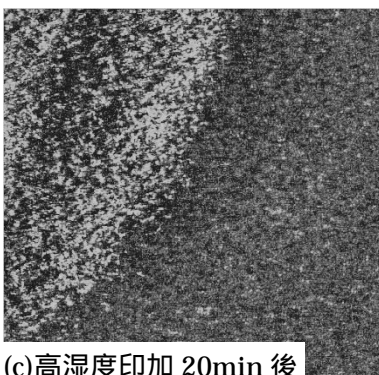
Figure 4 は高分子量 PMMA の量を減らした PMMA(Mn:61k)/PMMA(Mn:505)=1/2000(wt/wt)を 80%RH で展開している Precursor film を AFM によりその場観察した結果である。液滴は左上にあり、右下方向に展開している。Precursor Film 中で白い点状、または鎖状のものが観察された。この鎖状の像は高分子量 PMMA が孤立鎖として観察された結果であ



(a)高湿度下処理前



(b)高湿度印加 5min 後



(c)高湿度印加 20min 後

Figure 3. PMMA(61k)/PMMA(505)=1/500 (wt/wt)ブレンド Precursor Film 流動過程の AFM 像(Phase)(湿度:80%RH、size:1 μ m)

ると考えられる。Fig.4 模式図に示すように、高分子量 PMMA/PMMA オリゴマー混合物の液滴は時間とともに展開し、その流動先端に Precursor film を形成する。そしてその Precursor film は PMMA オリゴマー (Mn:505)中に高分子量 PMMA(Mn:61k)が孤立鎖として分散しており、それが AFM によりその場観察されたと考えられる。この混合物で高分子量 PMMA が AFM により観察できるのは、3.研究の方法でも記述したように高分子量 PMMA と PMMA オリゴマーのガラス転移温度の違いから生じる高分子鎖の硬さの違いによるものであると考えられる。この実験によって、高分子量 PMMA/PMMA オリゴマー系において恒温恒湿度下で Precursor film を観察し、流動場中での高分子量 PMMA/PMMA オリゴマー混合物中の高

子量 PMMA 高分子鎖の観察に成功した。これまで流動場中での高分子鎖の運動を分子レベルで直接観察した例はなく、極めて画期的な結果といえる。

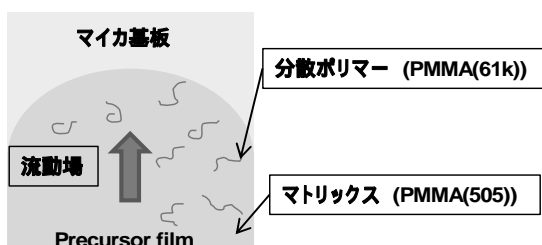
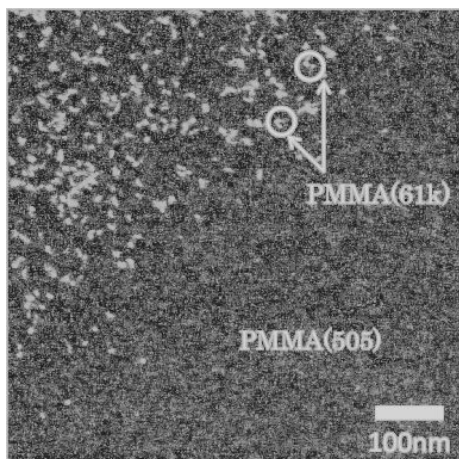


Figure 4. PMMA(61k)/PMMA(505)=1/2000 (wt/wt)ブレンドの Precursor film の AFM 像 (Phase)(湿度 80%RH)とその模式図

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 1 件)

Go Sato, Shotaro Nishitsuji and Jiro Kumaki, “Two-Dimensional Phase Separation of a Poly(methyl methacrylate)/Poly(L-lactide) Mixed Langmuir Monolayer via a Spinodal Decomposition Mechanism”, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2013**, 117, 30, 9067-9072 [査読有]

〔学会発表〕(計 1 件)

一戸捷人、西辻祥太郎、熊木治郎、高分子ブレンド融液の展開挙動 AFM 観察、第 19 回高分子分析討論会、2014 年 10 月 16-17 日、名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)

〔その他〕

ホームページ等

<http://nishitsuji-lab.yz.yamagata-u.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

西辻 祥太郎 (NISHITSUJI SHOTARO)

山形大学大学院理工学研究科・助教

研究者番号：00564858