

異種固体界面における分子鎖ダイナミクス制御に基づく高分子材料の新設計

| | |
|-------|--|
| メタデータ | 言語: ja 出版者: 公開日: 2024-03-19 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 織田, ゆかり メールアドレス: 所属: |
| URL | http://hdl.handle.net/10297/0002000370 |

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05608

研究課題名(和文)異種固体界面における分子鎖ダイナミクス制御に基づく高分子材料の新設計

研究課題名(英文) Design of Polymeric Materials based on Control of Chain Dynamics at Solid Interfaces

研究代表者

織田 ゆかり (Oda, Yukari)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号：20625595

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、原子間力顕微鏡を用いた異種固体界面における高分子鎖の直接観察に基づき、界面分子鎖ダイナミクスを解明し、その制御因子を系統的に検討することを目指した。その結果、ポリメタクリル酸メチルをモデル高分子として、固体表面における吸着分子鎖が温度上昇に伴い基板との吸着点を増やすように形態を変化させること、ならびに製膜過程において分子鎖同士がドメインを形成しながら吸着層を形成することを明らかにした。さらに、複雑な三次元構造を有するエポキシ/アミン初期硬化物の吸着形態を直接観察することにより、硬化物の構造を分子レベルで議論できる可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで様々な分析手法を駆使して多角的に研究されてきた固体界面における高分子鎖のダイナミクスについて、1本鎖レベルで直接可視化し理解を深めた本研究の成果は、特に高分子物性分野において学術的に意義深い。また、高分子の固体表面への吸着挙動に関する理解は、高分子複合材料の物性制御や効率的な回収・再利用プロセスの実現に向けた異種材料との接着・剥離制御技術の開発において重要な知見となることから、社会的にも意義深い。

研究成果の概要(英文)：In this project, interfacial chain dynamics was studied based on direct observation of adsorbed polymer chains at a solid surface using atomic force microscopy. The conformational transition of an adsorbed poly(methyl methacrylate) (PMMA) chain proceeded to increase the contact points with the solid surface upon heating. In the model system of the film-formation process, domains composed of multiple PMMA chains with interwining points were formed, and were then developed to construct a single layer with increasing the polymer concentration. Furthermore, direct observation of adsorbed morphology of the epoxy/amine cured product with three-dimensional network structure open the possibility to discuss structure of the cured products at the molecular level.

研究分野：高分子化学

キーワード：高分子構造・物性 表面・界面 吸着 原子間力顕微鏡 ポリメタクリル酸メチル

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

持続可能な社会の実現に向け、幅広い分野の材料開発においてマルチマテリアル化が進み、これまで以上に高分子材料が様々な用途に用いられつつある。これに伴い、近年の高分子材料開発においては、異種材料間における適切な接合技術の開発や、異種材料との多層膜や複合材料の物性制御が重要になりつつある。したがって、高分子と固体が接する界面における分子鎖凝集状態と熱運動性を理解し、材料設計へとフィードバックすることが求められる。

これまでに、異種固体界面における高分子鎖の凝集状態は材料内部におけるそれとは異なり、その分子鎖熱運動性は抑制されることが報告されている。つまり、固体界面にはバルクとは性質の異なる吸着分子鎖が存在する。特に、分子鎖は熱処理に伴い強固に吸着し、良溶媒でも洗い流すことのできない吸着層を形成することが報告されている。このような分子鎖レベルでの吸着形態の変化は、界面分子鎖ダイナミクスと深く関連し、ひいてはマクロな材料物性に影響を及ぼすと考えられるが、未だ不明な点も多い。

2. 研究の目的

以上の経緯から、本研究では、原子間力顕微鏡(AFM)を用いた異種固体界面における分子鎖の直接観察に基づき、界面分子鎖ダイナミクスを解明し、その制御因子を系統的に検討することを目的とした。さらに、得られた知見を総括し、固体界面近傍における特性制御に向けた界面(吸着)層の設計指針の提案、ひいては新しい材料創製へと展開することを目指した。

3. 研究の方法

本研究では、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)をモデル高分子として、AFMを用いた直接観察に基づき、熱処理過程や製膜過程における分子鎖の固体表面への吸着挙動を検討した。図1は、本研究で検討した2つのプロセスにおける界面分子鎖の吸着挙動のイメージ図である。さらに、代表的な熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂に着目し、その固体界面における凝集状態と熱運動性の解明に向け、初期硬化物の吸着形態の解明に取り組んだ。実験方法は以下の通りである。

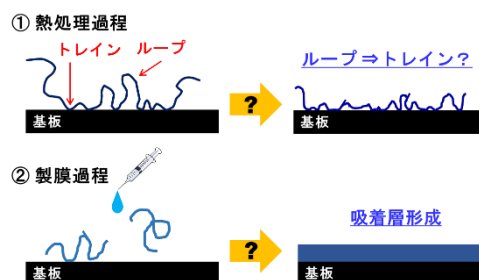


図1. 本研究で検討した2つのプロセスにおける界面分子鎖の吸着挙動のイメージ図。

1 PMMAの固体界面における吸着挙動と分子鎖ダイナミクスの解明

試料として、数平均分子量(M_n)および分子量分布(M_w/M_n ; M_w : 重量平均分子量)が300kおよび1.05、28kおよび1.09のシンジオタクチックリッチPMMA(Polymer Source社製)を用いた。以後、それぞれPMMA(300k)、PMMA(28k)と表記する。PMMA鎖の吸着表面は、劈開直後のマイカ基板上に種々の濃度のクロロホルム溶液からスピコート法に基づき調製し、室温で1時間以上乾燥した。PMMA/クロロホルム溶液の濃度は重なり濃度よりも十分に低い、 $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ とした。試料表面の形状はAFM観察に基づき評価した。観察はACモードで、バネ定数 $250 \sim 280 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ (熱処理過程評価)または $150 \sim 200 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ (製膜過程評価)、共振周波数 $2.0 \sim 2.4 \text{ MHz}$ 、探針曲率半径 7 nm のシリコン製カンチレバーを用い、大気中、 $298 \sim 393 \text{ K}$ で行った。

2 エポキシ/アミン硬化物の固体界面における吸着形態の解明

試料として、水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル(HDGEBA)および1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン(CBMA)を用いた。図2はHDGEBAおよびCBMAの化学構造である。二官能性の化合物である両者を反応させると三次元ネットワーク構造を形成する。第1級アミノ基がエポキシ基と反応して第2級アミノ基を生成し、これがさらにエポキシ基と反応して第3級アミノ基を生成する。鎖の伸長および架橋に関する反応速度は反応条件によって

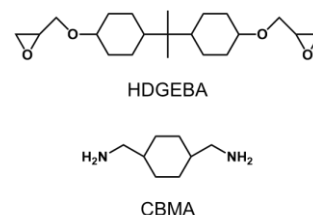


図2. HDGEBAおよびCBMAの化学構造。

変化することから、形成されるネットワーク構造の予測は難しい。本研究では、HDGEBA および CBMA をモル比 2:1 で混合し、室温で 6 時間硬化させた。これは、既報によると、約 50% のエポキシ基が消費され、第 1 級、2 級、3 級アミノ基が同程度の濃度存在する条件である。また、この条件下で生成する初期硬化物はゲル化点に達しておらず溶媒に可溶である。得られた初期硬化物をテトラヒドロフラン(THF)に溶解させ、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mg/mL}$ 溶液を調製した。これを劈開直後の清浄なマイカ基板に滴下し、室温で 1 時間以上乾燥した。試料表面形状の観察は AFM を用い、AC モードで、共振周波数 2.0 M ~ 2.4 M Hz、バネ定数 $180 \sim 210 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 、探針曲率半径 7 nm のシリコン製カンチレバーを用い、298 K、大気下で行った。

4. 研究成果

1 PMMA の固体界面における吸着挙動と分子鎖ダイナミクスの解明

1.1 熱処理過程

図 3(a)はマイカ基板上に吸着した孤立 PMMA(300k)鎖の 298 K における典型的な AFM 形状像である。同様に観察した複数の PMMA 孤立鎖に対して、鎖に沿った平面上における長さ(Contour 長)を測定したところ、PMMA(300k)および PMMA(28k)においてそれぞれ $280 \pm 50 \text{ nm}$ 、 $29 \pm 2 \text{ nm}$ であった。これらはいずれも、 M_n から算出した伸び切り鎖長の 749 nm および 70 nm よりも小さな値であった。また、鎖の高さや幅は一分子中で常に一定ではなかった。これらの結果から、一分子鎖中にループとトレインが存在することが示唆された。

図 3(a-c)は 298、313、328 K で観察した PMMA(300k)分子鎖の AFM 形状像である。温度上昇に伴い、鎖の重心は変化しなかった一方、鎖の形状はより明瞭に観察された。図 3(d-f)は(a-c)中の青線に沿った断面プロファイルである。298、313、328 K における線上の最大高さは 0.50、0.40、0.27 nm、幅は 2.4、2.0、0.7 nm であった。マイカ基板の二乗平均面粗さは 328 K まで 0.06 nm と変化しなかったことから、温度上昇に伴い鎖の高さと幅が減少したと考えられる。以上の結果は、表面に吸着した分子鎖のループ構造が、熱処理過程において基板との吸着点を増やすようにトレイン構造へと変化したことを示していた。この考察は全原子分子動力学(MD)シミュレーションによっても支持された。

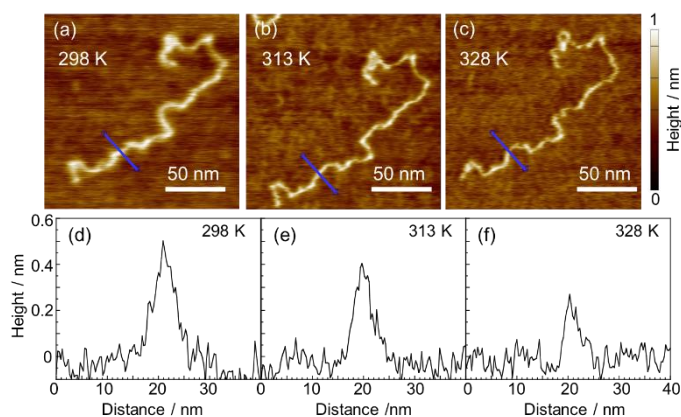


図 3. (a - c) PMMA(300k)孤立鎖の AFM 形状像。観察は、(a) 298、(b) 313 K、(c) 328 K で行った。(d-f) (a-c)に示した青線上における断面プロファイル。

1.2 製膜過程

製膜過程のモデルとして、種々の濃度の高分子溶液($5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)をマイカ基板にスピコートした際に得られた PMMA 吸着表面を調製し、その分子鎖形態を評価した。 $5 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ の高分子溶液から PMMA(300k)吸着表面を調製した場合、孤立鎖が分散して吸着した様子が観察された。高分子溶液の濃度を $1 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ に増加すると、複数本の分子鎖が絡んでドメインを形成し、面内において不均一に吸着した。また、比較的大きな凝集体も生成した。ここで、同じ高分子溶液をマイカ上にキャストし乾燥して得られた表面には、前者のみが観察され、後者の比較的大きな凝集体はほぼ観察されなかった。そこで、複数鎖が絡んで吸着したドメインは、高分子溶液と基板表面との接触直後に形成された、動力学的に凍結された吸着形態であること、一方で比較的大きな凝集体はスピコート時の溶媒蒸発に伴って初期吸着鎖の上に生成したものであると推察した。吸着した孤立鎖にはループ構造が多く含まれていたことを考えると、溶液濃度が増加した際、別の分子鎖がループ構造に引っ掛かり、絡んだ状態でドメインを形成すると理解できる。このような”協同的吸着”は、近年デオキシリボ核酸(DNA)の溶液から固体表面への吸着機構において提唱されており、これと矛盾しない。なお、PMMA(28k)の $1 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 溶液から調製した PMMA(28k)吸着表面には、孤立鎖が分散吸着した様子が観察され、複数鎖が絡んで吸着したドメインはほとんど観察されなかった。このことから、鎖のループ構造への引っ掛かりには、ある程度の鎖長が必要であることも明らかとなった。

この初期形成されたドメインが製膜過程においてどのように界面層を形成するかを検討するため、より高濃度の PMMA(300k)溶液をマイカ基板上にスピコートし、得られた表面を観察した。溶液濃度の増加に伴い、複数鎖のドメインが発達し互いに繋がりはじめ、基板上的空隙を埋めるようにネットワーク構造を形成した。表面占有率は、 2×10^{-3} 、 5×10^{-3} 、 $8 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 溶液から得られた各試料について、それぞれ 23.6 ± 0.8 、 49.4 ± 3.6 、 $69.5 \pm 4.9\%$ であった。溶液濃度を $1 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ まで増加させると、試料表面において鎖を明確に観察できなくなった。これは、基板表面が鎖でほぼ完全に覆われ、層あるいは超薄膜が形成されたと考えられる。

形成されたネットワーク構造の高さは約 0.7 nm であった。AFM 観察における孤立 PMMA(300k)鎖の見かけの高さが約 0.2~0.7 nm の範囲であったことを考慮すると、形成されたネットワーク構造には多くの鎖の重なり点が存在し、表面占有率が増加しても多層ではなく単層でネットワークが発達したことが示唆された。

以上の結果から、PMMA の製膜過程において、ループ構造を有する初期吸着鎖が存在することで、別の鎖がこれに拘束され複数鎖から成るドメインが形成されること、溶液濃度が増加するとドメインが発達し、基板表面の空隙を埋めるようにネットワーク構造が発達し、最終的には層、あるいは超薄膜が形成されることが明らかとなった。図 4 は吸着層の形成機構を表した模式図である。これは溶液からの DNA の吸着機構とよい一致を示した。

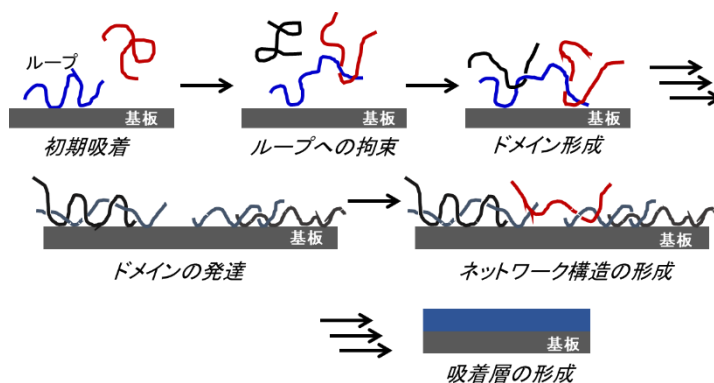


図 4. AFM 観察結果から推定される吸着層形成機構の模式図。

2 エポキシ/アミン硬化物の固体界面における吸着形態の解明

HDGEB/BA 初期硬化物の吸着表面を $5 \mu\text{m}$ 四方で観察すると、様々な大きさの凝集体が観察された。そこで、少数存在するマイクロメートルオーダーの大きな凝集体は一旦無視し、多数存在する比較的小さな凝集体に着目した。AFM 観察における走査範囲を $2, 1 \mu\text{m}$ 四方と小さくすると、高さ 1 nm 未満の凝集体が高確率で確認できた。劈開直後のマイカ基板上に THF のみを滴下し同様に乾燥した試料表面は平滑であり、目立った形状変化は確認されなかったことから、上述した高さ 1 nm 未満の形状は、HDGEB/BA 硬化物であると結論した。

さらに観察範囲を 500 nm 四方と小さくしたところ、ほとんどの凝集体の形状は異方的であり、紐状や塊状など、ばらつきがあることが明らかとなった。紐状に観察された凝集体の幅はおよそ 10 nm 以下であり、平面上の長さは 100 nm 前後のものが多かった。一方、塊状に観察された凝集体の平面上における最長部分の長さは約数十 nm であった。

紐状の凝集体には、エポキシ基と第 1 級アミノ基が反応した点、つまりエポキシ/アミンが鎖状に伸長した部分が多く含まれ、塊状の凝集体には、エポキシ基と第 2 級アミノ基とが反応した点、つまり架橋構造の分岐点となりうる点が多く含まれると考えられた。さらに、いずれも高さは約 1 nm 未満であったことから、鎖状・塊状の形状によらず、エポキシ/アミン硬化物が面内に広がって吸着した状態であることが示唆された。このように、分岐構造を含むエポキシ/アミン初期硬化物の直接観察を行うことができた。これより、その硬化構造を分子レベルで議論可能となることが期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Oda Yukari, Kawaguchi Daisuke, Morimitsu Yuma, Yamamoto Satoru, Tanaka Keiji | 4. 巻 10 |
| 2. 論文標題 Direct observation of morphological transition for an adsorbed single polymer chain | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Scientific Reports | 6. 最初と最後の頁 20914 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-020-77761-0 | 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 Morimitsu Yuma, Matsuno Hisao, Oda Yukari, Yamamoto Satoru, Tanaka Keiji | 4. 巻 8 |
| 2. 論文標題 Direct visualization of cooperative adsorption of a string-like molecule onto a solid | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Science Advances | 6. 最初と最後の頁 eabn6349 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1126/sciadv.abn6349 | 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 - |

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 O.Y. Oda, D. Kawaguchi, S. Yamamoto, K. Tanaka |
| 2. 発表標題 Adsorption Behavior of Single Polymer Chains at a Solid Interface |
| 3. 学会等名 Congress of Federation of Asian Polymer Societies: Polymers for Emerging Technologies and Advanced Materials (FAPS 2021) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|-------------------------------|
| 1. 発表者名 ○織田ゆかり, 山本 智, 田中敬二 |
| 2. 発表標題 エポキシ/アミン初期硬化物の直接観察 |
| 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 織田ゆかり |
| 2. 発表標題 高分子の界面特性における分子鎖凝集状態の影響 |
| 3. 学会等名 令和3年度（日本接着学会）西部支部若手主催講演会（招待講演） |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 織田ゆかり |
| 2. 発表標題 界面分子鎖凝集状態の理解と制御に基づく高分子材料設計 |
| 3. 学会等名 高分子講演会（東海）（招待講演） |
| 4. 発表年 2022年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

| |
|--|
| <p>高分子鎖の接着初期素過程の直接観察に成功 ~単一高分子鎖の非可逆吸着現象から革新的接着技術の構築へ~ https://www.jst.go.jp/pr/announce/20201201/index.html</p> <p>高分子鎖の接着初期素過程の直接観察に成功 ~単一高分子鎖の非可逆吸着現象から革新的接着技術の構築へ~ https://www.kyushu-u.ac.jp/ja/researches/view/532</p> <p>高分子鎖の新しい吸着機構を発見 ~接着剤で自動車を組み立て、カーボンニュートラルの実現へ~ https://www.jst.go.jp/pr/announce/20221013/index.html</p> |
|--|

| | | |
|---------------------------|-----------------------|----|
| 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 |
|---------|---------|
|---------|---------|