

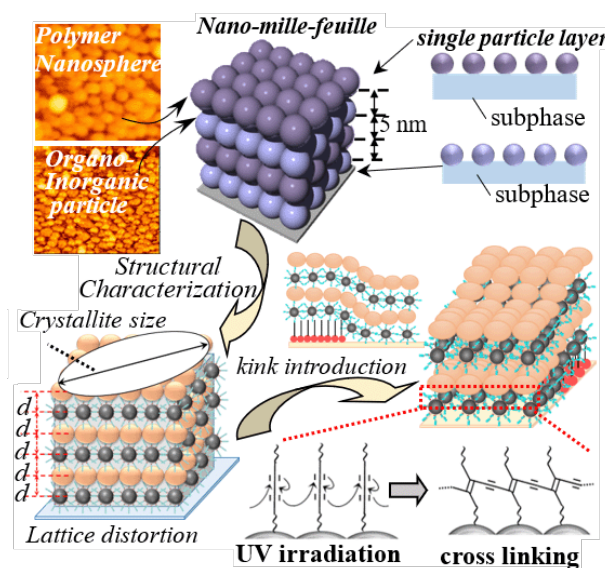
Accounts of Materials & Surface Research

Regularity Maintenance Property of Nano-mille-feuille Structural Matters

Atsuhiko Fujimori

Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, Saitama University
255 Shimo-Okubo, Sakura-ku, Saitama, 338-8570, Japan
fujimori@apc.saitama-u.ac.jp

The order-maintenance characteristics under deformation of a kink-introduced "Nano-mille-feuille" structural matters were verified, which might contribute to the development of high-strength/lightweight materials, and evidence of its usefulness was reviewed in this article. In this review, a technology for estimating the mechanical resistance of a highly ordered Nano-mille-feuille structural matters obtained by alternately layering individual particle layers composed of polymer nanospheres and organo-modified magnetite with common particle diameters at 5 nm, was also proposed. Nano-mille-feuille structure was prepared on a flexible polymer substrate that was subjected to uniaxial drawing deformation using a manual elongation processor to check changes in the layered order of multi-particle films on its outermost surface. In addition, the same evaluation as the kink-introduced Nano-mille-feuille, which was fabricated on an underlayer introducing in advance nanometer-sized steps on one half of the substrate, was performed and compared to the order-maintained characteristics of this structure. The existence of kink-like nanosteps indicated the effect of enhancement of the deformation resistance of the layered order of the multi-particle films. It was found that the existence of kinks sustains the layered order of nanoparticles even under elongating deformation at a higher magnification. The existence of nanokinks is expected to increase the interfacial friction between the particle layers and has indicated the possibility of structural/functional correlation that can impart high-strength characteristics to materials induced from light elements and lightweight metals in future.



Keyword: Nano-mille-feuille, Regularity Maintenance Property, Nanokink introduction, Deformation by Uniaxial Drawing, Interfacial Friction

Atsuhiko Fujimori earned his PhD from Saitama University in 2002. From 2003 to 2007, he served as research associate at Yamagata University and from 2007 to 2011 as assistant professor at that same institution. In 2011 he was appointed associate professor at Saitama University. His research interests center on organized molecular films and physical properties of polymers.



硬軟ナノ粒子積層ミルフィーユ構造体の秩序維持特性

藤森 厚裕

埼玉大院理工

1. はじめに

水面上単分子膜の粘弾性評価の歴史は、1930年代から始まるとされる。1950年代になると白金リングを用いた表面レオメーターを駆使し、圧縮に伴うLangmuir膜の表面粘性の評価が行われた。今世紀に入り、硬・軟の原子層を交互に積み重ね、更に「キンク」と称される座屈状組織の導入が、長周期積層構造(Long Period Stacking Ordered Structure; LPSO 構造)を冠し、Mg合金系に革新的な力学物性増強を生み出すと報告された[1]。現在、この構造形成による物性増強効果は金属・セラミック・高分子の三大材料を通じた普遍的な学説となりつつある。この「キンク導入硬・軟周期構造」は、Langmuir-Blodgett(LB)法により容易に生み出すことができる。我々はこれまで、当該構造体を「ナノ・ミルフィーユ」と称し、硬軟ナノ粒子による粒子層積層により、その調製に取り組んできた[2-5]。本稿では、ナノ・ミルフィーユの秩序性、層厚制御、層内ナノ粒子間架橋、そして力学耐性の検証に資する秩序維持特性について、多角的に検証した内容を、そこに至る経緯と共に紹介する(Fig. 1)。

2. 疎水性高分子の水面上単粒子膜

査読コメントの中に、「著者らが使用している分子は、amphiphileであっても surfactant とは限らないので、表現を変えるべきだ」との記載があったことがある。正直、「論文を載せてくれるならどっちでもいいよ」と、当時気も留めなかったが、今になってふと思うことがある。親水基が水を選択的に強く引き付けるのみで、疎水基が溶媒と相互作用しなければ、界面不活性な amphiphile であろう。水面上単分子膜を作るならば、疎水基が水面上で空気側を向いてくればよいだけだ。Surfactant でなくてもいい。ただ、そう考えた場合、水面上単分子膜は、本当に amphiphile

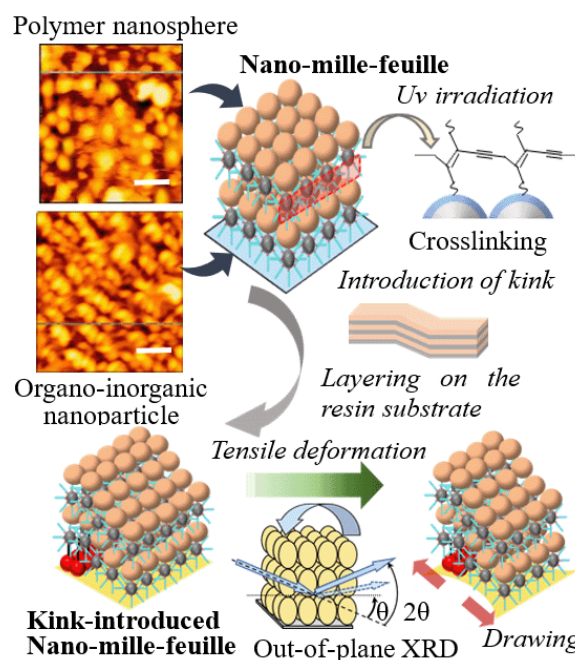


Figure 1. Schematic illustration of research strategy of Nano-mille-feuille study (scale bars indicate 250 nm).

でもある必要があるのだろうか？

最近、親水基を持たない/微弱なフッ化炭素系分子群を水面上に展開してみた。あっさりと単分子膜が出来、配列秩序を有していた(Fig.

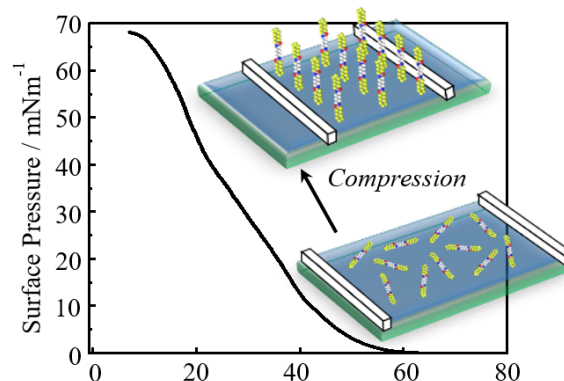


Figure 2. π -A isotherm of fluorinated Gemini-type diamide derivatives with weak hydrophilicity.

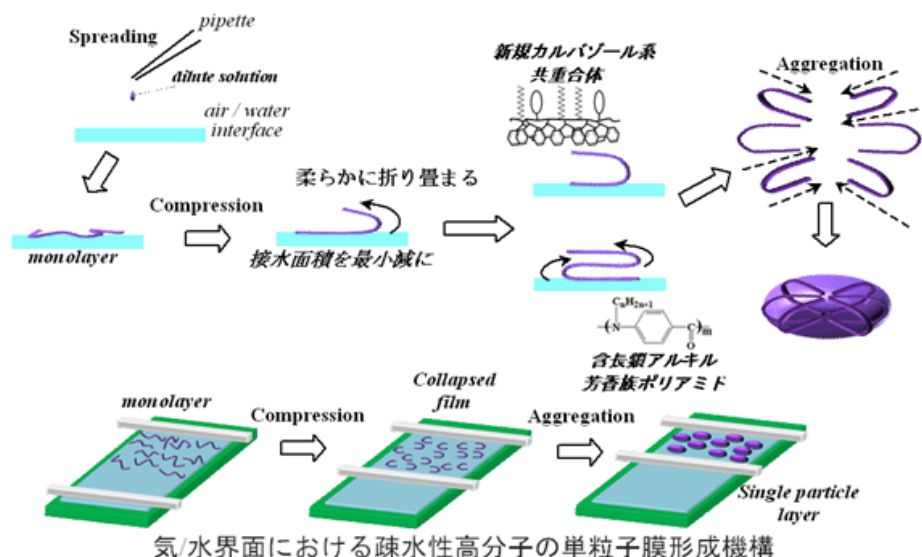


Figure 3. Schematic illustration of formation mechanisms of single particle layers of polymer nanosphere.

2)[6,7]. このアプローチは我々の研究グループが初めてなのではなく、市民権は得られていないものの、実は多くの既報が存在している[8,9]. フッ化炭素鎖を持つ非両親媒性の直鎖状分子は、水との接触面積を最低限にするかのように、水面上に立ち上がって並ぶようだ[10]. 実は以前に、ポリスチレンを水面上に展開したこともある。これも勿論、二番煎じ、三番煎じの凡庸な研究だ[11]. やはり親水基が無いため、水との接触面積低減の効果から、水面上で自発的に「粒子化」した[12]. 水面上「単分子」膜ならぬ、水面上「単粒子」膜である。2000年前後に、高分子の水面上単層膜に対する二次元ラメラ観察が多大な注目を集めたことがよく知られている[13]. 学会で一度、「高分子鎖の二次元ラメラ形成時に生じる、両親媒性の効果は？ 親水基はやはり、下相水側を向いているのか？」と尋ねたところ、「二次元ラメラは、丸太が浮いているようなイメージだ。水と親水基の相互作用よりも、二次元の結晶化の相互作用が優先する」との回答をもらった。この辺りから、水面上単分子膜の形成物質は、**amphiphile** である必要すら無いと思い始めた。

先のポリスチレンの例に戻ると、水面上で粒子化した高分子(Fig. 3)は、もはや水面上単分子膜/Langmuir 膜とは称せない・・・ともいえるだろう。しかし、この現象について、いささか変わった見方をしてみた。先ず、敢えて、固体基板上に、ポリスチレン単粒子膜を LB 法で多層累積

してみることにした。そして、その「多粒子膜」に対して、X線回折(XRD)を行ってみると、綺麗に反射が出現した。同時に、高次反射すらも確認された。即ち、この単粒子膜は、極めて均質に高さが揃っていたのだ[14]. そこから幾つか、敢えて疎水性の高い高分子を水面上に展開し、ポリマーの「単粒子膜」を作って、多層化する研究を行ってきた(Fig. 4). 圧縮の手法を工夫すると、二次元の粒子パッキングも制御でき、楽しい研究に広がった[15-17].

3. 無機ナノ粒子の水面上単粒子膜

高分子中に無機ナノ粒子を分散化する研究を行っている研究者に、無機粒子表面に対する有機分子鎖による表面改質の技術[18]の教示を賜ったことがある(Fig. 5). それ以前に、天然ナノクレイの表面有機修飾の研究を行い[19], これは特許化もしていたが、この技術を無機ナノ粒子全般に広げられることは、この時初めて気が付いた。その結果、酸化物無機ナノ粒子[20-22]やナノダイヤモンド[23], 更にはカーボンナノ

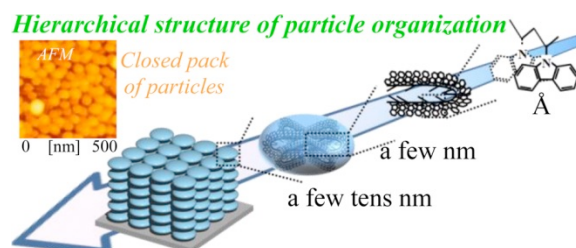


Figure 4. Schematic illustration of formation of multi-particle layers as polymer nanosphere multilayered assembly.

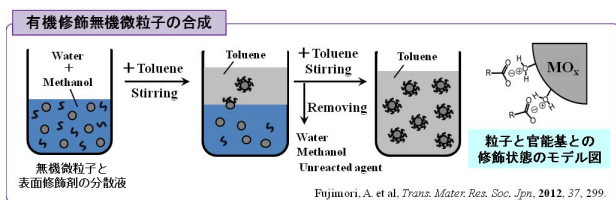


Figure 5. Schematic illustration of organo-modification of inorganic nanoparticles.

チューブ[24]まで有機化が可能になった。

無機粒子表面への有機分子鎖の修飾は、固体高分子中に有機化無機ナノ粒子を分散化可能にする手段[25-27]でもあるが、有機溶媒を使ったナノ粒子の分散媒を得ることもでき、更には気/水界面に展開することで、水面上単粒子膜も得られる。これは修飾鎖が空気側を向き、未修飾で親水性表面が露出したナノ粒子表面が水面上を向いた配座をとれるためだ。この結果、ナノクレイ[28]、ジルコニア[20]、酸化亜鉛ナノディスク[21]、磁性ナノ粒子(酸化鉄、コバルトフェライト)[22](Fig. 6)、そしてナノカーボン類[24, 29]が、単粒子膜の構成物質となり得た。

4. ナノフォトニック結晶状配列

前出の水面上のポリマー単粒子膜は、その殆どが、5 nm 周期の多粒子膜であった。崩壊膜となった高分子鎖が、高さ方向に同じ分子鎖厚み分だけ積み重なるため、厚みが等しくなるのだと予測した[23]。また、5 nm 直径の無機ナノ粒子を使用して、有機修飾無機ナノ粒子を得れば、同様に 5 nm 高さの単粒子膜が得られる。

ここで、伝統的な「ヘテロ LB 膜」の技術をイメージした[30]。層間でドナー・アクセプター効果を発現させるため、一層ごとに膜分子を入れ替える手法として適していた[31]。これを基に、有機高分子の単粒子膜と、有機化無機ナノ粒子の単粒子膜を、交互に積層すれば、5 nm 周期

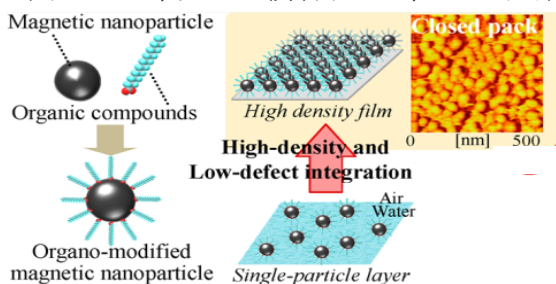


Figure 6. Schematic illustration of formation of single particle layer of organo-modified magnetic nanoparticles.

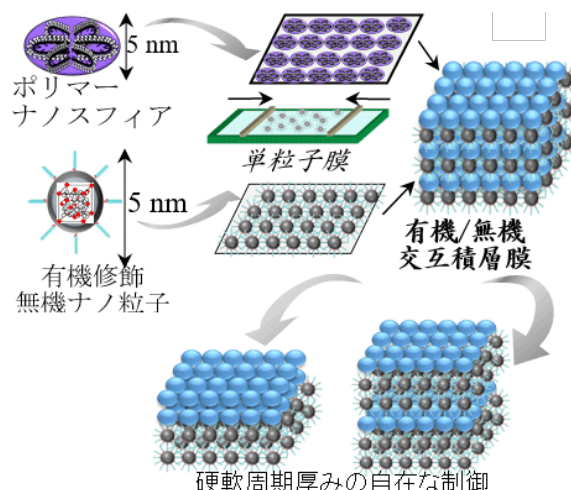


Figure 7. Schematic illustration of formation mechanisms of Nano-mille-feuille.

の有機/無機ハイブリッド交互積層ナノ粒子膜が得られるアイデアを閃いた(Fig. 7)。しかし、当時の浅学さ故、それを作り出したとして、いったい何が得られるのか、全くイメージできなかった。フォトニック結晶のようではあるが、このサイズでは随分と対象とする波長が短い。また、敢えて気/水界面を使って精密で微細な構造体を作る必要性も感じない。結局、その技術的アイデアのみで予算申請もしてみたが、箸にも棒にもかからなかった。目的が見えない、技術のみでの研究なので、妥当な結果ともいえる。

5. 「ナノ・ミルフィーユ」に関わる化学の展開

それからしばらく時が経つと、「真珠層」や「免震ゴム」、「LPSO 構造/ミルフィーユ構造」などという学問用語が目に入り出した[1, 32, 33]。硬軟のナノ周期が、力学強度の革新的増強起源を担う可能性が生まれた・・・という学説である。こうした情報に啓発され、アイデアのみで留まっていた研究に着手するに至った。研究課題を採択して頂いた、科研費新学術領域の議論の場に於いて、硬軟ナノ周期層の重ね合わせに加えて、「キンク」と呼ばれる座屈構造の存在が、材料強度の向上に不可欠な因子だと教示を受けた。そこで我々の硬軟ナノ粒子層の交互積層体を「ナノ・ミルフィーユ」と称し、キンク導入やその材料強度評価、硬軟周期の自在な厚み調整、或いは粒子間架橋など、その構造体をベースにした多様な化学の展開を志向した。

ナノ・ミルフィーユ調製に際しては、硬質層として、ステアリル鎖で表面修飾を施したマグ

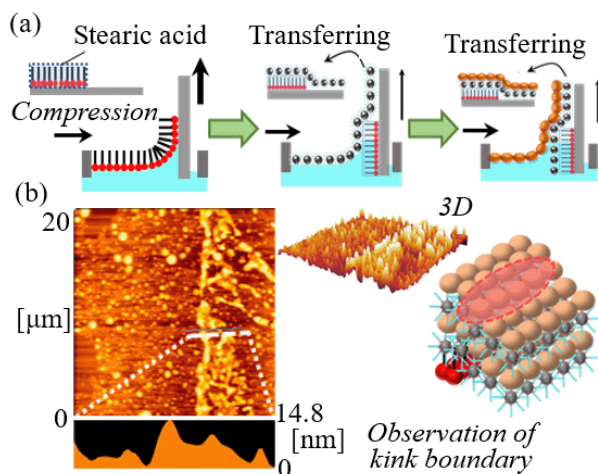


Figure 8. (a) Schematic illustration of the preparation of the kink-introduced Nano-mille-feuille and (b) AFM image near the kink boundary.

ネタイト(Fe_3O_4 , 粒子径 5 nm)粒子を用い、気/水界面に単粒子膜展開を行った。粒子間架橋の実験に際しては、10, 12-ペンタコサジン酸を修飾鎖に用いて、ナノ・ミルフィーユ調製後に光重合を試みた[5]。軟質層として、界面場に展開すると粒子化する、親水基を持たないポリスチレン(PS)を主に用い、二次元的な圧縮を施し、厚み 5 nm の単粒子膜を調製した[4]。これらの硬・軟粒子層を、upstroke LB 法のみを用い、交互に基板上転写することで、ナノ・ミルフィーユを作り上げた。層間距離の制御に際しては、一方の層を連続的に積層することで調製した。キंकの導入に際しては、予め基板半面のみステアリン酸単分子膜を転写し、ナノサイズの段差を作った underlayer 上に、ナノ・ミルフィーユ調製を行った(Fig. 8)。変形下に於けるナノ・ミルフィーユの秩序維持特性を評価するために、柔軟なポリプロピレン樹脂基板上に製膜し、基板ごと一軸延伸加工を施して[2]、延伸倍率ごとに out-of-plane XRD 測定を行った。秩序性の定量比較に際しては、XRD data を用いてのパラクリスタル解析、或いは Scherrer の式による微結晶サイズの比較を行った。

Figure 9 にナノ・ミルフィーユ中に於ける粒子間架橋実験の様子を示した。将来的な力学物性評価に際し、層内の連結性を高める必要性があり、また、力学物性増強起源の解明自体にも、当該の結合形成の影響は興味深い

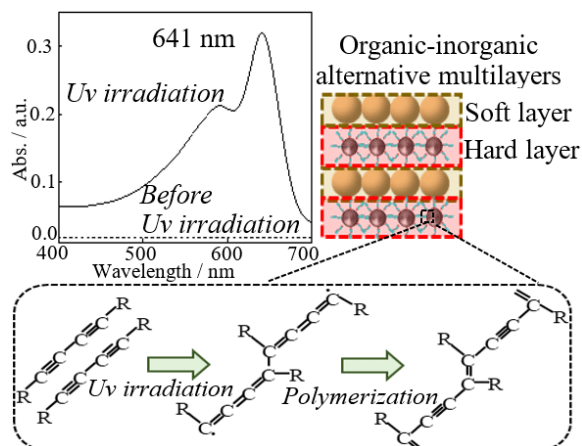


Figure 9. Uv-vis spectra of organic-inorganic alternative multilayers before and after photopolymerization.

[5]. 修飾鎖中にジアセチレン基を導入することにより、調製されたナノ・ミルフィーユに 254 nm の紫外線照射を行うと、試料全体が青変し、Uv-vis スペクトルにも 641 nm に最大吸収波長をもつバンドが確認された。このことから紫外線照射由来のトポケミカル重合に伴う、ポリジアセチレン骨格の形成による硬質層粒子内での架橋構造の形成が可能になったと思われる。

Figure 10 には、ナノ・ミルフィーユの秩序性の検証実験を示している。電子顕微鏡像から、約 5 nm 周期の層状組織の形成が確認できる[2, 3]。また、out-of-plane XRD の結果を基にしたパラクリスタル解析からは、擬似的な格子歪み値 $g = 0.29$ が得られ、71% 程度の

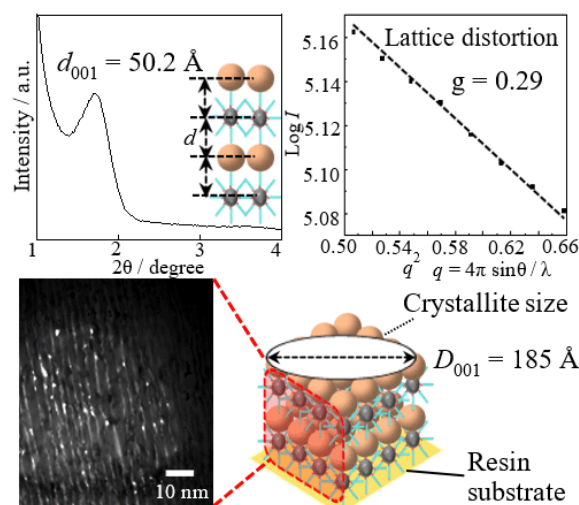


Figure 10. Out-of-plane XRD, paracrystal analysis based on Guinier plots and TEM image of nano-mille-feuille on the resin substrate.

結晶性秩序と、 $D_{001} = 185 \text{ \AA}$ の微結晶サイズが算出された。これは硬・軟それぞれの単独多粒子膜と比較しても、同等以上の秩序性となった。修飾有機分子鎖と有機成分であるPSとの親和性から密着性の高い上下層間の界面が形成され、層状秩序が高度化したものと予想される。

Figure 11 には、樹脂基板上に製膜した、キック導入前後のナノ・ミルフィーユに対する一軸延伸加工時の秩序維持特性評価の実験戦略を示した。当該加工時の out-of-plane XRD 強度曲線を基に検証すると、延伸倍率 1.25 倍時には、両者ともに 5 nm 程度の層状秩序が明瞭に確認できるが、延伸倍率 1.5 倍に於いて、キック未導入のナノ・ミルフィーユの層状秩序は明瞭に低下した。即ち、キック未導入のナノ・ミルフィーユは、この延伸倍率での変形によって、秩序崩壊に至ったと判断できる(Fig. 12)。この差は、キックによる層間摩擦効果増大の影響により、高倍率変形下に於ける秩序維持特性に基づいて生じたと考えられる[2]。

以上のことから、硬・軟ナノ粒子積層によるナノ・ミルフィーユ構造体の高度な層状秩序を維持しながらの、架橋構造導入の実現や、キック導入効果が確認された。その起源は「界面摩擦」に由来すると予想され、今後さらなる研究展開の拡張が期待できる[34]。

6. 総括

本稿で紹介した技術を生み出した出発点となる、「水面上単分子膜」の形成物質の要件に関しては、恐らく、その「定義」自体に深くこだわらないのであれば、非両親水性物質も水面上で並ぶと言ってもいいのであろう。勿論、ここに「特定の条件を満たせば」という縛りは存在する。事実、親水基を持たないフッ化炭素系分子の水面上での単層膜状配列や、必ずしも弱い親水基を水面側に向けずに水面上に配列するフッ素系分子団の例は複数報告されている。疎水性高分子の水面上での単粒子膜化は、その粒子高さが均質に揃う挙動からも極めて興味深い。そして表面を疎水化した有機修飾無機ナノ粒子の単層膜

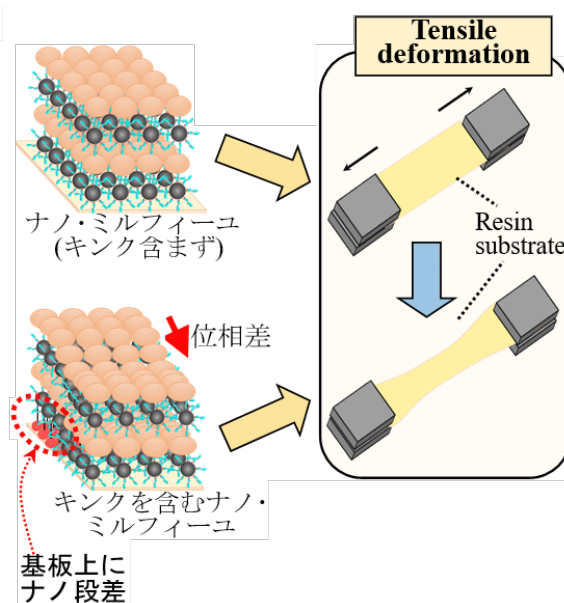


Figure 11. Experimental strategy of estimation of regularity maintenance of Nano-mille-feuille before and after kink introduction with deformation.

化は、ポリマーと無機ナノ粒子を交互に積んで多層化する技術につながった。粒子径がほぼ同等であるとはいえ、有機と無機のナノ粒子が相分離も剥離もせずに交互に積層されたのは、無機ナノ粒子表面の有機修飾鎖の存在が、意外に重要であったのかも知れない。

「ナノ・ミルフィーユ」と称した、有機と無機のナノ粒子の交互積層体は、各層数を変えての積層化や、ジアセチレン鎖による粒子間架橋、基板半面への脂肪酸単層膜の underlayer 調製による「ナノ段差」の導入とそ

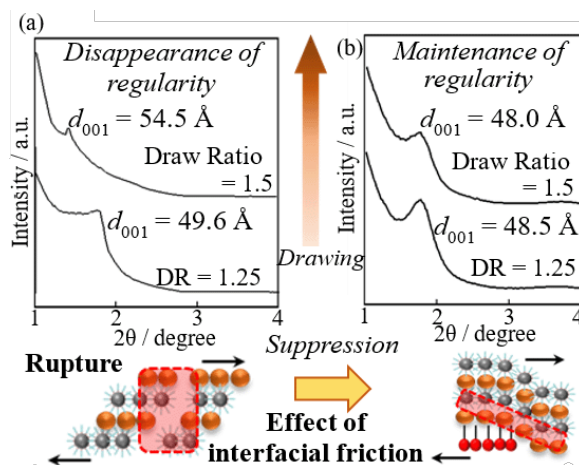


Figure 12. Dependence of the draw ratio of the out-of-plane XRD profiles of Nano-mille-feuille on the resin substrate (a) before and (b) after the introduction of the kink structure.

の評価など、多様な化学の広がりを見せた。昨今の「真珠層」への注目度や、プロジェクト課題の志向性から力学物性に注目が集まる系だが、構造色発現などを始め、実は多様な可能性を秘める系でもある。この技術を活用した今後の研究の発展を、心から期待したいと思う。

7. 謝辞

本稿で紹介した「ナノ・ミルフィーユ」に関する研究は、科学研究費補助金 新学術領域「ミルフィーユ構造の材料化学」(19H05118)、並びにカシオ科学振興財団(2021, No.11)の支援の下、行われました。また、本在学中、研究担当者であった、町田 大樹 氏(現・アキレス株式会社)、大橋 嵩人 氏(現・三井化学株式会社)、並びに菊地 七夏太 氏(埼玉大院理工)、山岸 由衣 氏(埼玉大工)に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) E. Abe, Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue, A. *Acta. Mater.*, **2002**, *50*, 3845.
- 2) T. Ohashi, N. Kikuchi, A. Fujimori, *J. Phys. Chem. C*, **2021**, *125*, 22766.
- 3) N. Kikuchi, T. Ohashi, A. Fujimori, *Colloids Surf. A*, **2021**, *629*, 127193.
- 4) H. Machida, N. Kikuchi, T. Ohashi, A. Fujimori, *Thin Solid Films*, **2020**, *709*, 138235.
- 5) T. Ohashi, N. Kikuchi, A. Fujimori, *Langmuir*, **2020**, *36*, 5596.
- 6) H. Maruyama, M. Maeda, A. Fujimori, *J. Fluorine Chem.*, **2021**, *250*, 109880.
- 7) H. Maruyama, Y. Mashiyama, Y. Kimura, T. Yajima, A. Fujimori, *Colloids Surf. A*, **2020**, *606*, 125389.
- 8) A. Chachaj-Brekiesz, N. Gorska, N. Osiecka, K. P. Makyla-Juzak, *Mater. Sci. Eng. C*, **2016**, *62*, 870.
- 9) M. Broniatowski, P. Dynarowicz-Latka, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2008**, *138*, 63.
- 10) H. Maruyama, Y. Shioda, M. Maeda, A. Fujimori, *Colloids Surf. A*, **2022**, in press (DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.128485).
- 11) J. Kumaki, *Macromolecules*, **1986**, *19*, 2258.
- 12) A. Fujimori, Y. Kaneko, T. Kikkawa, S. Chiba, Y. Shibasaki, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2014**, *418*, 338.
- 13) J. Kumaki, T. Kawauchi, K. Okoshi, H. Kusanagi, E. Yashima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 5348.
- 14) A. Fujimori, T. Kikkawa, Q. Meng, Y. Shibasaki, *Langmuir*, **2015**, *31*, 9177.
- 15) A. Fujimori, S. Miura, T. Kikkawa, Y. Shibasaki, *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, **2015**, *53*, 999.
- 16) Y. Kaneko, A. Fujimori, *Chem. Lett.*, **2012**, *41*, 1183.
- 17) A. Fujimori, N. Sato, S. Chiba, Y. Abe, Y. Shibasaki, *J. Phys. Chem. B*, **2010**, *114*, 1822.
- 18) K. Enomoto, M. Kikuchi, A. Narumi, S. Kawaguchi, *Kobunshi Ronbunshu*, **2015**, *72*, 82.
- 19) A. Fujimori, S. Arai, J. Kusaka, M. Kubota, K. Kurosaka, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2013**, *392*, 256.
- 20) A. Fujimori, N. Honda, H. Iwashita, Y. Kaneko, S. Arai, M. Sumita, S. Akasaka, *Colloids Surf. A*, **2014**, *446*, 109.
- 21) Q. Meng, N. Honda, S. Uchida, K. Hashimoto, H. Shibata, A. Fujimori, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2015**, *453*, 90.
- 22) A. Fujimori, K. Ohmura, N. Honda, K. Kakizaki, *Langmuir*, **2015**, *31*, 3254.
- 23) A. Fujimori, Y. Kasahara, N. Honda, S. Akasaka, *Langmuir*, **2015**, *31*, 2895.
- 24) S. Hirayama, Y. Abiko, H. Machida, A. Fujimori, *Thin Solid Films*, **2019**, *685*, 168.
- 25) T. Hayasaki, Y. Yamada, K. Xu, A. Almarasy, S. Akasaka, A. Fujimori, *Polym. Compos.*, **2021**, *42*, 4845.
- 26) X. Zhang, Y. Shidara, T. Yunoki, Y. Kasahara, K. Ohmura, M. Iizuka, A. Fujimori, *Polym. Compos.*, **2018**, *39*, 4496.
- 27) M. A. A. Mamun, Y. Soutome, Y. Kasahara, Q. Meng, S. Akasaka, A. Fujimori, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 17792.

- 28) A. Fujimori, J. Kusaka, R. Nomura, *Polym. Eng. Sci.*, **2011**, *51*, 1099.
- 29) Y. Abiko, T. Hayasaki, S. Hirayama, AA. Almarasy, A. Fujimori, *Polym. Bull.*, **2021**, *78*, 1585.
- 30) JW. Choi., GY. Jung, SY. Oh, WH. Lee, DM. Shin, *Thin Solid Films*, **1996**, *284*, 876.
- 31) K. Ray, H. Nakahara, *Jpn J. Appl. Phys.*, **2001**, *40*, 5095.
- 32) O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **2003**, *423*, 705.
- 33) Z. Yin, F. Hannard, F. Barthelat, *Science*, **2019**, *364*, 1260.
- 34) T. Ohashi, Y. Yamagishi, N. Kikuchi, A. Fujimori, *Thin Solid Films*, **2022**, submitted (Manuscript ID: TSF-S-21-01809).