●原子間力顕微鏡●

高分子鎖の形態をみる

Direct Observation of Random-Coil Conformations of a Synthetic Polymer with Atomic Force Microscopy

熊木治郎

科学技術振興事業団
橋本相分離構造プロジェクト
Jiro KUMAKI

橋本竹治

科学技術振興事業団
橋本相分離構造プロジェクト
Takeji HASHIMOTO

1. はじめに

高分子鎖の構造は従来、光散乱、中性子散乱等の散乱法や粘度測定、クロマトグラフィー等さまざまな方法で検討されてきたがいずれも分子鎖構造を間接的にある平均物理量で評価するものであった。もし顕微鏡で直接高分子鎖の構造を観察することができれば、高分子を分子レベルで研究することが可能となり、高分子科学にとって新たな発展が期待できる。走査トンネル顕微鏡 (STM) や原子間力顕微鏡 (AFM) のような分子分解能をもつ走査プローブ顕微鏡の発明により、今日では分子や原子像を日常的に観察できるようになった¹⁾が、これらは一般に、結晶や液晶状態のような規則的な構造中での分子像や原子像に限られており、非晶性高分子媒体中の1本の高分子や他と孤立した1本の高分子の構造はDNAのような巨大な生体高分子の孤立鎖の場合²⁾を除いて明確に観察することはできなかった。われわれは、ポリスチレン-ポリメチルメタクリレートブロック共重合体のLB (Langmuir-Blodgett) 膜を高湿度下に保持後、AFMで観察することにより、汎用合成高分子であるポリメチルメタクリレート (PMMA) のブロック鎖1本が2次元基板上で形成するランダムコイルコンホメーションを直接観察することに成功した^{3)~5)}。以下、この検討内容について概説する。

2. ブロック共重合体を用いた単分子膜の可視化

走査プローブ顕微鏡を用いて高分子を観察するためには、分子を基板の上に2次元的に固定する必要がある。これに最も適した方法は、モノマーレベルの厚みを有す

る膜を容易に得ることができる高分子LB膜の製造法であろう。事実、走査プローブ顕微鏡が開発されるとただちに高分子LB膜の観察が試みられたが、非晶性のポリマーを用いた場合には意味のある画像を得ることができなかった⁶⁾。そこでわれわれは、親水基をもつため水面上で単分子膜を形成することが知られているPMMA⁷⁾と親水基をもたないため単分子膜を形成せず粒子状になるポリスチレン (PS) からなるジブロック共重合体のLB膜を用いることとした。熊木はPSホモポリマーを用いた場合、非常に希薄なベンゼン溶液を水面上に展開するとPSの1本の分子からなる粒子、“単分子粒子”が得られることをすでに報告している^{7), 8)}。したがってこの方法をPS-*block*-PMMAに用いれば、PSの1本のブロック鎖からなる粒子、“単ブロック粒子”を生成させ、そのまわりを詳細に観察することによりPMMAブロックからなる単分子膜を観察できるものと考えて検討を行った。

3. PS-*block*-PMMA 単分子膜の累積直後の構造

実験は、PS-*block*-PMMA (M_n (PS): 15万, M_n (PMMA): 39万, M_w/M_n : 1.08) のベンゼンを溶媒とする非常に希薄な溶液 (4×10^{-6} g/ml, $< C^*/1000$) を水面上に展開し、得られた単分子膜を垂直浸漬法でマイカ上に1層積層し、空气中でAFM観察 (タッピングモード) するという方法で行った。

個々の分子を観察するためには、水面上で分子が希薄に存在している状態から移し取る必要がある。図1には、膜を非常に低い表面圧の条件 (< 0.1 mN/m, 表面圧-面積曲線から求められる分子占有面積の1.7倍の面積) から積層した際のAFM像を示した。写真に示した

熊木治郎 現勤務先: 東レ(株)樹脂研究所 (455 名古屋市中区大津町9-1) 主任研究員, 工博 (写真左) 1980年京都大学工学部高分子化学科卒, 1982年京都大学大学院修士課程修了, 同年東レ(株)入社。1993~95年科学技術振興事業団 橋本相分離構造プロジェクト出向 専門は高分子物性, 高分子超薄膜, 〈趣味〉読書, キャンプ

橋本竹治 京都大学大学院工学研究科 (606 京都市左京区吉田本町) 教授 兼 科学技術振興事業団 橋本相分離構造プロジェクト総括責任者, Ph.D (マサチューセッツ大学) 1965年京都大学工学部高分子化学科卒, 1967年京都大学大学院修士課程修了, 1984年京都大学工学部助教授を経て1994年教授, 〈趣味〉音楽鑑賞, スポーツ

図1 (a) 希薄状態から積層したPS-block-PMMAのLB膜のAFM像(累積直後) (b) 部分拡大写真, D, E はそれぞれ5, 3個のPS単ブロック粒子からなる. (c) 1本のブロック共重合体分子からなる構造の模式図(写真aのAに対応)³⁾

図2 高湿度下に保持後観察したAFM像(a)と分子の模式図(b)³⁾
中心部に3個のPS単ブロック粒子があり、各単ブロック粒子から3本のPMMAブロック鎖(A, B, C)が伸びている。分子長はA: 549, B: 403, C: 314 nm。鎖末端間距離はA: 122, B: 73, C: 189 nm。

ように、PS単ブロック粒子(粒径: 11~15 nm, 厚み: 2.5 nm)が線状に凝集しており、その周囲をPMMAの凝集単分子膜(厚み: 0.2~0.5 nm)が覆ったものがマイカ上に離散的に載った構造が明確に観察される。ここでA, B, CはPSの単ブロック粒子であり、例えば、D, Eは、拡大写真bに示すようにそれぞれ5, 3個のPS単ブロック粒子が凝集したものである。図1aのAは、文字通り1本のブロック共重合体の構造であり、そのサイズを図1cに模式的に示した。(ここで、粒子がPSの1本のブロック鎖からなることは、①粒子の直径が分子量から固体の密度を仮定して求めた値14 nmと一致すること(厚みは実測値から2.5 nmとした)、②AFMで観察された粒子の面密度が水面上での分子の面密度とほぼ一致することから同定している)⁴⁾。なおKのように異常に大きな粒子は多ブロック粒子(分子数不明)である。

積層直後のこの段階ではPMMA鎖は凝集単分子膜を形成しており、1本のPMMA分子のコンホメーションを明確に観察することはできないが、凝集体の周囲に分子のループやテイルと思われる構造(例えばH左側)がすでに認められている。

4. 高湿度処理によるコンホメーションの変化とランダムコイルの直接観察

図2に100%RH(相対湿度)に1時間、さらに79.3%RHに26時間放置後の観察結果を示した。驚くべきことにPSの粒子のまわりにもともとあったPMMAの凝集単分子膜の構造が模式図bに示すように明確に3本のひも状に伸びた構造へと大きく変化している。また、PMMA分子の厚みも0.2~0.5 nmから0.1~0.2 nmと薄くなっている。中心部のPS単分子粒子の凝集体はそのサイズから模式図bに示すように3つのPS単ブロック粒子からできている。したがって3本のひも状構造はマイカ上のPMMAブロックのランダムコイルを直接見ていることになる。ひも状構造がPMMAの分子そのものであるなら、その長さが分子量から予測されるものと比べて妥当でなければならない。PMMAブロックの分子量からその伸びきり鎖の長さは1000 nmである。図2の図説明に示したように模式図bに従って実測した長さは314~549 nmである。実測値が伸びきり鎖の長さ比べて短いのは顕微鏡の分解能以下の分子のループ等を無視しているためであり、ひも状物が分子鎖であるとして問題はないと考える。図3には、同じ条件で得たサ

図3 21本のPMMAブロック鎖の実測値から求めた分子長、鎖末端間距離の分布

サンプルを用い21本のPMMAブロック鎖についてその長さ、鎖末端間距離を実測した結果をヒストグラムで示した。分子の見かけ上の長さは200~600 nmであり、伸びきり鎖の2~6割の長さをもっていることがわかる。また、鎖末端間距離の2乗平均の平方根は132 nmであり、これは、同じ分子量のPMMAの3次元の θ 状態における値(40 nm)に比べて大きく、膨張係数は3.3である。これは非電解質の高分子としては異常な広がりである。PMMAの分子がマイカ上に2次元状に薄く広がることにより分子のコンホメーションが制約を受け、このように著しく伸びたものと考えている。

では、どうしてこのような分子の再配列が可能になったのだろうか。マイカの上には、湿度に応じた吸着水の層があることが知られており⁹⁾、ここで示したコンホメーションの変化は、この吸着水のためにPMMAの分子の運動が可能となり起こったものと考えている。PMMAのコンホメーションは湿度により敏感に変化する。吸着水の層の厚い100%RH(吸着水厚: 0.8 nm~

∞ ⁹⁾では分子の大きな再配列は起こらず、逆に吸着水の層の薄すぎる場合(71.2%RH(0.35 nm⁹⁾)でも顕著な分子の広がり認められない(いずれも1日後)。これは、吸着水が厚すぎる場合は、①吸着水中で分子の2次元的な拘束が起こらないこと、および②マイカに吸着できないことにより、逆に吸着水の薄すぎる場合は分子運動性が低下することにより、いずれも再配列が起きないためと考えている。なお、79.3%RH(0.5 nm⁹⁾)における分子の再配列は約20 hr程度を要する非常に遅い運動であることがわかっている。

5. まとめ

単分子鎖の観察を可能としたポイントは、①ブロック共重合体の使用、②低表面圧での分子の基板への積層、③LB膜の高湿度下処理の3点にあると考えられる。なお、ここでは単分子鎖であることを同定するためにブロック共重合体を用いたが、もはやその必要はなく、高分子LB膜を形成することが知られている数多くのポリマーに本法は適用可能であるとわれわれは考えている。

高分子を文字通り分子レベルで研究することが可能となったわけで今後、基礎応用両面から多くの魅力的な研究テーマに展開が可能と思う。

文 献

- 1) D. A. Bonnell: Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy, Theory, Technique, and Applications, VCH Publishers (1993)
- 2) DNAのランダムコイルの全体的な構造は従来の透過型電子顕微鏡を用いても観察できる。走査プローブ顕微鏡を用いたさらに微細な観察も活発に行われている。例えば、H. G. Hansma, *et al.*: *Science*, **256**, 1180 (1992); H. G. Hansma, J. H. Hoh: *Annu. Rev. Phys. Biomol. Struct.*, **23**, 115 (1994); H. G. Hansma, K. A. Browne, M. Bezanilla, T. C. Bruice: *Biochemistry*, **33**, 8436 (1994)
- 3) J. Kumaki, Y. Nishikawa, T. Hashimoto: *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3321 (1996)
- 4) J. Kumaki, T. Hashimoto: *Polym. Prep. Jpn.*, **45**(11), 2886 (1996)
- 5) J. Kumaki, Y. Nishikawa, T. Hashimoto: *Polym. Prep. Jpn.*, **45**(11), 2888 (1996)
- 6) T. R. Albrecht, *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **64**, 1178 (1988)
- 7) J. Kumaki: *Macromolecules*, **19**, 2258 (1986)
- 8) J. Kumaki: *Macromolecules*, **21**, 749 (1988)
- 9) D. Beaglehole, *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **16**, 2084 (1991); *J. Phys. Chem.*, **96**, 3395 (1992)