

# 研究成果のまとめ

## 1. はじめに

高分子の構造を分子レベルで明確化することは、高分子科学における最も基本的で、かつ最重要な課題の一つである。原子間力顕微鏡(AFM)等の走査プローブ顕微鏡の発明により、物質を原子・分子分解能で観察することが可能になったが、ソフトマテリアルである合成高分子を真に分子鎖レベルで実像観察することは困難であった。

我々は、二次元膜である高分子 Langmuir-Blodgett(LB)膜を用いて、走査プローブ顕微鏡である AFM の性能を最大限に引き出すことにより、高分子を分子鎖レベルで実像観察できることを見出し、その知見を基に、高分子の孤立鎖、二次元結晶、結晶化/融解挙動、ステレオコンプレックス、単分子膜中の孤立鎖などの一連の分子像を観察することに世界に先駆けて成功し、報告してきた。以下、我々の主な研究結果について述べる。

## 2. 高分子孤立鎖の観察

1996年当時、AFMが発明されてから10年近くが経過していたが、巨大な生体高分子であるDNAを除き、合成高分子を明確にAFM観察した例はなかった。我々は、polystyrene-*b*-poly(methyl methacrylate) (PS-*b*-PMMA)ブロック共重合体を用い、希薄溶液から水面に展開することで親水基を持たないPS鎖を凝集させてPS単ブロック鎖粒子を形成し、それをプローブとすることでそこから伸びているPMMA分子鎖を観察することに初めて成功した(Fig.1)<sup>1,2</sup>。水面上に展開した膜を非常に希薄な状態から基板に移し取ること、積層した膜を高湿度下で保存することにより分子鎖を基

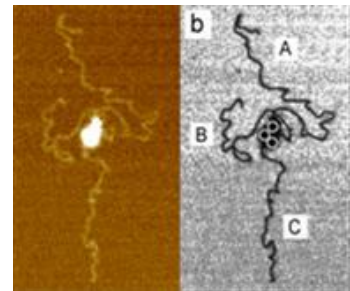


Fig. 1 PS-*b*-PMMA 分子鎖.<sup>1,2</sup>

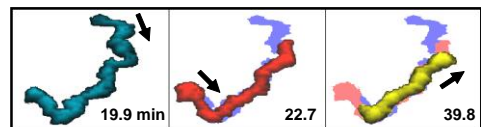


Fig. 2 高湿度下における it-PMMA 分子鎖の レプテーション的運動.<sup>3</sup>

板上に伸ばすこと、などの工夫により観察が可能になったものである。現在では、高分子溶液を基板にスピんキャストするだけで孤立鎖が観察可能であり、高分子研究のための主要な手段の一つとなっている。

また、我々は、各種環境下での孤立鎖を *in situ* 観察し、①高湿度下では、分子鎖が自分の主鎖方向にへびのように運動すること (“reptation”的運動、Fig.2) を見出している<sup>3</sup>。また、②高温では、高分子のバルクのガラス転移温度( $T_g$ )のはるか高温で分子鎖が観察可能であることを見出しており、バルクの  $T_g$  の数十度高温で分子運動が活発になり、凝集を始めることを明らかにしている(Fig.3)<sup>4</sup>。

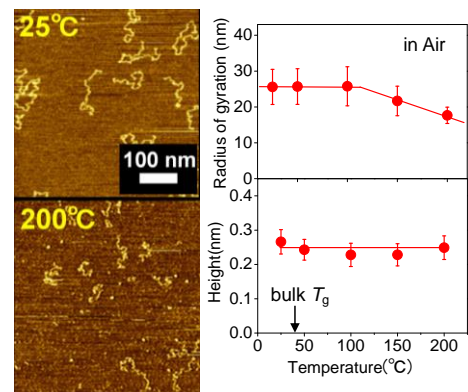


Fig. 3 it-PMMA ( $T_g=40^\circ\text{C}$ ) 分子鎖の高温観察.<sup>4</sup>

## 3. 高分子結晶の観察

AFMが発明されると直ちにコンタクトモードのAFMを用いて高分子結晶の高倍観察が検討され、X線回折による既知の結晶構造に対応した構造が観察でき、分子像が得られることが明らかにされた。但し、現在ではコンタクトモードで得られる構造は格子像に対応した周期像であり、結晶の実像ではないと考えられている。我々は、AFM観察に適した二次元膜を用いることで、タッピングモードで、1nmの分解能で実像観察できることを見出した。Fig.4は、isotactic(it) PMMA単分子膜を水面上で圧縮し結晶化させた後、マイカに移し取ったLB膜のAFM像である<sup>5</sup>。Fig.4に示すように、ラメラ中の分子鎖を観察可能であり、折りたたみ鎖、

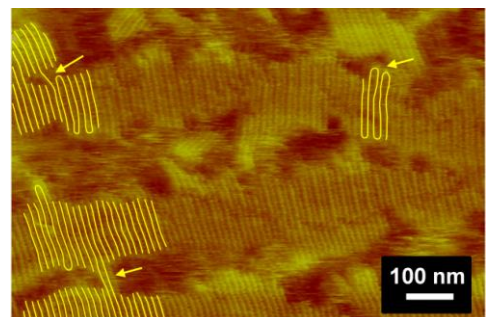


Fig. 4 it-PMMA の 2 次元折りたたみ鎖結晶.<sup>5</sup>

タイ分子、結晶欠陥(矢印)等の結晶の重要な構造を分子鎖レベルで観察できることがわかる。これは、LB膜による2次元結晶であるが、3次元結晶では不可能であった分子鎖レベルの結晶構造を直接実像観察できるようになった意義は大きい。

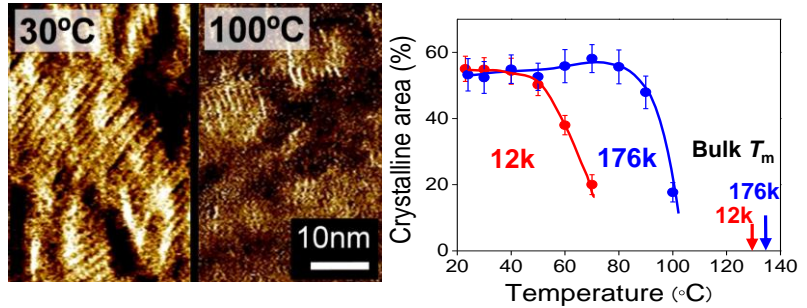


Fig. 5 it-PMMA 2次元結晶の融解挙動.<sup>6</sup>

本結晶は、分子鎖レベルの厚みを持った二次元結晶であり、その特性に興味を持たれる。我々は、Fig.5に示すように本結晶の融解挙動を分子鎖レベルで in situ 観察することに成功し、融点がバルクの融点から最大100°Cと大きく低下していることを見出している<sup>6</sup>。

さらに、Fig.6に示すように高分子量のit-PMMA孤立鎖を低分子量のため結晶化できないit-PMMAオリゴマーの単分子膜に分散させた混合LB膜を圧縮して結晶化させることで、高分子鎖1本が結晶化する様子をAFM観察することにも成功した<sup>7</sup>。

分子鎖は、鎖末端が結晶し易いこと、結晶核のサイズは分子量に依存せず一定であることが明らかになった。孤立鎖からの結晶化過程は、LB法を用いて初めて観察が可能になったもので、従来得られなかった結晶過程の分子レベルの情報が得られた意義は大きい。

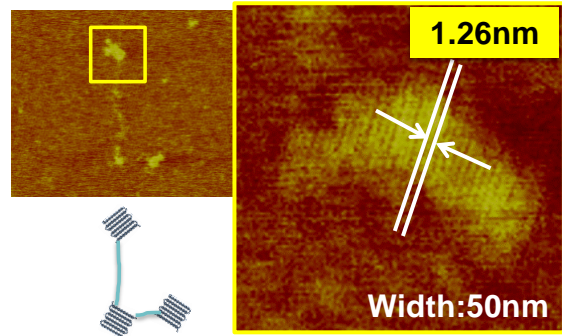


Fig.6 it-PMMA 1分子鎖からなる結晶、分子鎖の両末端と分子鎖の中間の計3カ所で結晶化している。<sup>7</sup>

#### 4. PMMA ステレオコンプレックス(SC)の観察

it-PMMA と syndiotactic (st-) PMMA から形成されるSCの構造は半世紀以上も明確ではなかった。我々は、SCをLB法で作成し、その分子像を観察することに初めて成功した<sup>8</sup>。Fig.7に示すように、確かにSCは多重らせん構造であることが確認され、外周のst-PMMAのらせんピッチがChallaらの2重らせんモデルの半分しかなく、モデルの見直しが必要であることが明らかになった。我々は、AFM像からFig.7に示すようにit-PMMAの2重らせんの周りにst-PMMAが倍の密度で巻きついた3重らせん構造を新たに提案している。このモデルは、it-PMMA、st-PMMAのそれぞれの安定構造を組み合わせ

せた妥当なモデルである。従来のAFMの分子像観察は、X線回折などで明らかになっている構造と一致することから、分子像が観察されたとしているものが大部分である。本検討結果は、複雑な構造のためにX線解析で構造が確定できない構造をAFMにより明らかにできることを示した最初の例と考える。長い間不明であったPMMA SCの構造を明らかにできた意義は大きいと考える。

また、我々は分子量分布を持たないユニフォームポリマーを使用してSCを形成し、SCのサイズの分子量依存性を詳細に検討した(Fig.8)<sup>9</sup>。そ

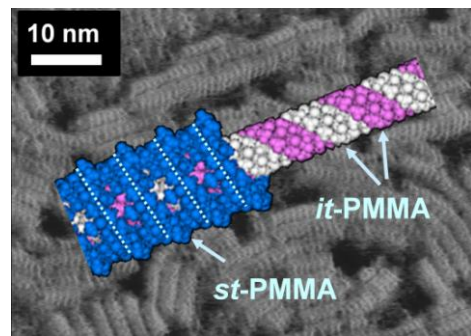


Fig. 7 LB法で作成したPMMAステレオコンプレックス.<sup>8</sup>

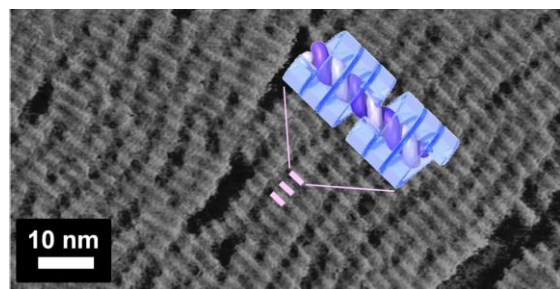


Fig. 8 ユニフォーム it-PMMA(22mer)、st-PMMA(44mer)から作成したステレオコンプレックス.<sup>9</sup>



の結果、SCが原料ポリマーの分子量に依存した明確なサイズを持つ超分子として形成されていることが明らかになった。また、SCのサイズはit-、st-PMMAのらせんでサイズが長い方で規定されること、it-PMMAの2重らせんは互いの分子量を識別して形成されていること、が明らかになった。PMMAらせん間にはvan der Waals力のみが働いており、高分子らせんには特別なモノマー間の相互作用がなくても分子量識別能があることを示している。このように、AFMの分子像観察により、単に構造をみるだけではなく、構造の形成メカニズムをも知ることができることがわかる。

## 5. 高分子単分子膜中の分子パッキングの観察

高分子LB膜は、機能膜として盛んに研究されているが、現在でも膜中の分子パッキングは必ずしも明確ではない。我々は、側鎖に脂肪基を持つ剛直らせんポリマーのLB膜中の分子パッキングを観察することに成功した(Fig.9)<sup>10</sup>。分子はヘアピンカーブや座屈したコンフォメーションを持つなど、複雑な構造をとっていることが明らかになった。

また、PMMAとpoly(*n*-nonyl acrylate)(PNA)が相溶な単分子膜を形成することを見出し<sup>11</sup>、Fig.10に示すように、少量のPMMAをPNA単分子膜に添加することで、両者の $T_g$ の差(PMMA(105°C); PNA(-89°C))によりPNA単分子膜に可溶化したPMMA鎖が観察できることを見出し、分子鎖の広がりを定量的に評価することが可能になった<sup>12</sup>。分子鎖の広がりを系統的に研究することにより、今後、単分子膜の構造を明確にできるものと期待される。

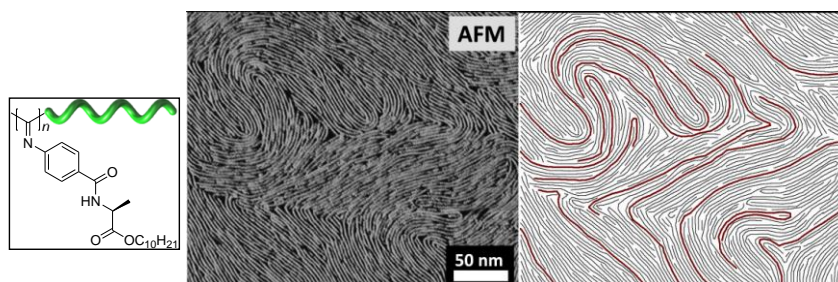


Fig. 9 ポリイソシアニドLB膜中の分子鎖パッキング<sup>10</sup>

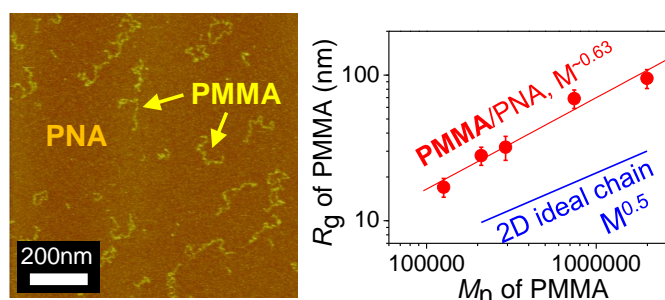


Fig. 10 PNA単分子膜に可溶化したPMMA分子鎖<sup>12</sup>

## 6. まとめ

以上、LB膜を用いた高分子鎖構造のAFM観察についてまとめた。現在のところ、高分子構造の分子鎖レベルの観察は薄膜系に限定されているが、今後、三次元系での高倍観察に展開していくことが必要であろう。高分子の様々な現象について、一見わかったようなつもりになっていても、分子レベルで考えればまだまだ不明な点が多い。百聞は一見に如かずという。高分子を文字通り分子鎖レベルで観察することで高分子の理解がさらに進むものと期待される。

<参考文献> (1) Kumaki, J. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3321. (2) Kumaki, J. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4907. (3) Kumaki, J. et al. *Macromolecules* **2006**, *39*, 1209-1215. (4) Fujita, R. et al. *Polym. Prepr. Jpn.* **2013**, *62*, 583. (5) Kumaki, J. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5788. (6) Takanashi, Y. et al. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 5594. (7) Anzai, T. et al. *Polym. Prepr. Jpn.* **2012**, *61*, 3461. (8) Kumaki, J. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5348. (9) Kumaki, J. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6373. (10) Kumaki, J. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5604. (11) Sasaki, Y. et al. *Macromolecules* **2010**, *43*, 9077. (12) Sugihara, K. et al. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 6561.