

## 高分子鎖の実像観察に基づく高分子科学の新展開 ：近接場光学顕微鏡での実証的基盤研究

New developments in polymer science through polymer chain imaging  
：empirical foundation research using scanning near-field optical microscopy

伊藤 紳三郎 (ITO, Shinzaburo)  
京都大学・大学院工学研究科・教授



### 研究の概要

高分子科学において重要な10~100 nmの空間領域を可視化できる近接場光学顕微鏡という新たな手段を駆使し、単一高分子鎖やナノ集合構造の実像に基づいて構造と機能を探求する基盤的研究を行い、高分子科学の重要課題に新展開をもたらすことを目的とした。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：高分子構造、高分子薄膜・表面、走査プローブ顕微鏡、機能性高分子

### 1. 研究開始当初の背景

高分子科学において、10~100 nmの空間領域はとりわけ重要な意味をもっている。高分子1分子鎖の大きさは数10 nmであり、物質を構成する基本単位としての分子鎖がこのスケールを占めているからである。最近、ナノスケールの科学が注目され、分子物性をマクロ機能に結び付けることにより、革新的な機能材料の創成が期待されているが、残念ながら機能の根源となる分子鎖レベルのナノ構造を評価する手段はなかった。特にソフトマテリアルである高分子材料の実像をあるがままに観測する意義は学術的にも産業的にも極めて大きく、これまで統計的手法や分子モデル、平均値で表現されてきた現実を、可視化された実像をもとに明快に証明することに挑戦した。

### 2. 研究の目的

本研究は、100 nm以下の空間領域を可視化できる近接場光学顕微鏡という新たな手段を開発し、高分子科学の重要事項を単一分子鎖レベルの実像に基づいて実証的に研究することを目的としている。具体的には次の4項目の目標を設定している。

- ① 高分子固体内での高分子鎖の広がりに関する研究
- ② 高分子鎖の配向性に関する研究
- ③ 高分子鎖の空間分布に関する研究
- ④ 高分子鎖一本での分光分析に関する研究

近接場光学顕微鏡の優れた能力を活かし

て、これまでの高分子科学では行えなかった分子鎖レベルからの構造と機能を探求する基盤的研究を展開する。

### 3. 研究の方法

可視光を用いるイメージングでは、これまで光の回折限界のために250~300 nmが空間分解能の限界とされてきた。当研究グループでは、カンチレバー型近接場光学顕微鏡を用いて60 nm以下の開口径をもつプローブから滲みだす近接場光により試料を励起し、その蛍光信号を取得することにより、単一分子レベルの高感度と、70~80 nmの高分解能を同時に達成した。定常的にこの高感度と高分解能を得る技術を確認したことにより、本研究の最大目標である高分子鎖一本の実像観測を可能にした。その結果、高分子鎖の実像に基づく高分子科学の基盤的研究が可能になった。

### 4. これまでの成果

#### (1) 薄膜・超薄膜・単分子膜での高分子鎖の凝縮形態の解明

単一高分子鎖のサイズより薄い超薄膜に存在する分子鎖形態について、理論的にも実験的にも盛んに議論が展開されてきたが、近接場光学顕微鏡による単一分子鎖の実像観察に成功し、明快な解を与えることができた。すなわち、膜厚100 nm程度のBulkから数nmの単分子膜まで、さまざまな膜厚をもつPMMA薄膜を作製し、その内部に導入した蛍光ラベル鎖の広がり(Rg)を測定した結果、単一高分子鎖のRgは膜厚に対して顕著な変化を示さず、ほぼ一定であった。理論的にはde Gennesにより2次元鎖は収縮した形

態をもつことが予言されていたが、次元的な自由度の減少により、各高分子鎖が他の分子鎖を排除して凝縮した形態となることを証明した。

(2) マクロな延伸配向にともなう単一分子鎖のマイクロ変形と伸張配向過程 — アフィン変形の検証

高分子フィルムの延伸に伴う分子鎖の配向は高分子材料の力学物性や光学特性に大きな影響をもたらすことから産業的にも極めて大きな課題である。本研究では、高分子鎖の蛍光像一個一個の観測像から分子鎖形態を定量的に評価し、マクロ変形とマイクロな分子鎖の配向度や伸張を求めることに成功した。その結果、応力に比例して分子鎖が延伸されるアフィン変形が成立していることを初めて実証した。

一方、延伸後に歪・温度一定のもとに応力緩和をする緩和過程では、セグメントの配向緩和、応力緩和と分子鎖形態の緩和は一致せず、長い高分子鎖が等方的な形態を回復するには、応力緩和より遥かに長い緩和時間を要することが分かった。分子鎖の絡み合いの解消に基づく異なる緩和メカニズムが働いていることを明らかにした。

(3) ブロック共重合体のマイクロ相分離構造における高分子鎖の分布と形態

A-B ブロック共重合体が形造るマイクロ相分離構造は、高分子物理の分野で新たなナノ構造体の発見やその物性機能への期待から、盛んに研究されている。最も典型的なラメラ構造は界面エネルギーと分子鎖エントロピーのバランスにより形成されており、このような空間制限場における高分子鎖の形態は、構造形成の要素を明らかにする上でも重要な研究対象である。近接場顕微鏡により、ラメラ相に混入された単一高分子やブロック鎖の空間分布と配向、さらに褶曲構造での高分子鎖のpush-pull変形など、制限された空間での構造特性を明確に示した。

(4) 高分子界面での分子鎖拡散、界面偏析過程の解明

高分子と高分子の接合界面での分子鎖の拡散現象は、接着やヒーリング現象の根源として産業的にも重要な研究対象である。相溶性界面において、分子鎖拡散が起こることはよく知られているが、高分子の拡散速度は非常に遅いため、その実観測は難しい。近接場光学顕微鏡を用いた高分解能観察では、固体界面での拡散現象を可視化するとともに、高感度であるため希薄な単一分子鎖の空間分布をも解析することが可能になった。非相溶の異種界面で、蛍光ラベルされた側の高分子鎖が凝集分離と浸透拡散を同時に起こして分散状態へ至る様子を捕らえたところ、高分子鎖の分

布は異種界面では非ガウス型であり、界面拡散速度にも2成分が現れた。速い拡散成分は希薄な単一鎖の異種ポリマー中での拡散速度に対応しており、遅い拡散速度は低濃度でも起こる分子レベルでの凝集体形成によるものと考えられた。このように、ナノスケールでの高分子鎖の空間分布から拡散速度が直接測定され、これまで知られていなかった異種マトリクス中での高分子鎖の挙動を鋭敏に検出し、接着、偏析過程の実態を明らかにできた。

## 5. 今後の計画

本研究は当初の計画通り順調に進展しており、高分子鎖の実像に基づいて、形態、構造、機能の相互の関連を追究する研究を行う。さらに学術的にも意義深い超高分解能光学顕微鏡の開発を今後の研究テーマに追加し、当初の計画以上に成果が上がるように努力を続ける。

## 6. これまでの発表論文等

(研究代表者は太字、研究分担者は二重下線、連携研究者は一重下線)

1) Conformation of Single Block Copolymer Chain in Two-Dimensional Microphase-Separated Structure Studied by Scanning Near-Field Optical Microscopy

Ryojun Sekine, Hiroyuki Aoki, **Shinzaburo Ito**, *J. Phys. Chem. B*, in press (2009)

2) Conformation of Single Poly(methyl methacrylate) Chains in an Ultra-Thin Film Studied by Scanning Near-Field Optical Microscopy

Hiroyuki Aoki, Sayuri Morita, Ryojun Sekine, **Shinzaburo Ito**, *Polym. J.*, 40, 274-280 (2008)  
(PJ論文賞・日本ゼオン賞受賞)

3) Nanosecond Dynamics of Poly(methyl methacrylate) Brushes in Solvents Studied by Fluorescence Depolarization Method

Hiroyuki Aoki, Masafumi Kitamura, **Shinzaburo Ito**, *Macromolecules*, 41, 285-287 (2008)

4) Localization and Orientation of Homopolymer in Block Copolymer Lamella: A Near-Field Optical Microscopy Study

Jian Yang, Ryojun Sekine, Hiroyuki Aoki, **Shinzaburo Ito**, *Macromolecules*, 40, 7573-7580 (2007)

5) Conformation of Single PMMA Chain in Uniaxially Stretched Film Studied by Scanning Near-Field Optical Microscopy

Toru Ube, Hiroyuki Aoki, **Shinzaburo Ito**, Jun-ichi Horinaka, Toshikazu Takigawa, *Polymer*, 48, 6221-6225 (2007)

ホームページ等

<http://photo.polym.kyoto-u.ac.jp/research/snom/snom.html>