

特集 最新可視化技術で高分子を探索

ここまでできるポリマー1分子のイメージング!



篠原健一

北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科
[923-1292] 能美市旭台1-1
准教授, 博士(工学).
専門は高分子化学, 機能性高分子合成, 1分子イメージング.

shinoken@jaist.ac.jp
www.jaist.ac.jp/ms/labs/shinohara/

1. ポリマー1分子の直視

1分子の直接観測は、分子の構造と機能に関する理解を深化させる。近年生物物理学の分野では、生体高分子の1分子イメージング研究によってタンパク質などの有する機能の理解が進んでいる。これらのバイオ研究に触発された筆者は、これまでにポリマー1分子のイメージング研究を走査プローブ顕微鏡法や全反射型蛍光顕微鏡法などを駆使して展開している。たとえば、キララセン高分子鎖1本の高次構造とその動態さらに光分解反応の動態^(S1)を1分子イメージングによって明らかにした¹⁾ (S1)。本稿では、筆者らの最近の研究成果を紹介する。

2. LDPE長鎖分岐の直接計測

ポリマー材料の物性は高分子鎖の構造と強く関連しており、分岐構造を有する場合には分岐鎖長や分岐数などの微細構造によって材料物性は大きく変化する。しかしながら、高分子の構造が複雑であることと同時に分析法の限界から、とくにポリエチレンの長鎖分岐(LCB)の微細構造は未解明であった。そこで本研究では、ポリエチレンLCB構造の解明を目的とした。

具体的には、チューブラー法やベッセル法で製造された低密度ポリエチレン(LDPE)の高分子鎖1本の

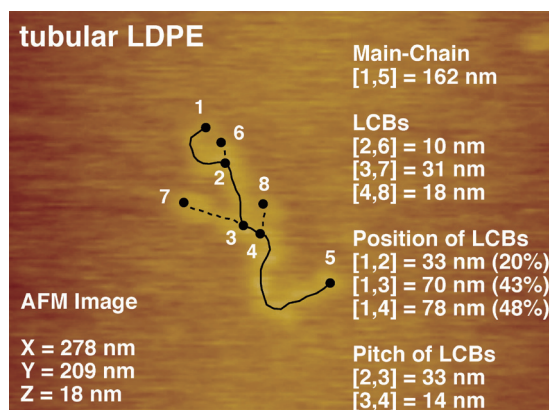


図1 ポリエチレン長鎖分岐の直接計測

構造をポリマー用高速原子間力顕微鏡(ポリマー高速AFM)²⁾によってイメージングし、ポリマー1分子中に存在するLCBの長さ、分岐点の位置と分岐点間隔を直接観測した。図1に、チューブラーLDPE(分別試料、 M_w/M_n : ~1.2)の1分子イメージングと構造解析の結果を示す。本ポリマーは、従来の分析法(GPC-MALLS- $[\eta]$)より1分子中に平均3.4本のLCBの存在が推定されている。そして1分子イメージングの結果、分岐構造体の観測に成功し、分子サイズなどからポリマー1分子であることが確認された。さらに、1分子中の鎖末端と分岐点にナンバリングして各々の間隔を計測したところ、162 nmの主鎖に3本のLCBが確認され、各LCBの長さは10、31、18 nmと計測された。またLCB間隔は、33および14 nmであった³⁾。本研究でLCBは直接計測できることが実証された。今後、観測数を増やすことでその分布が明らかになる。

3. ミクロブラウン運動の解析

しなやかな高分子鎖1本の動態の解析に成功した⁴⁾。まず、ポリマー高速AFM²⁾によって基板上のキララセン高分子鎖1本の構造動態を室温の*n*-オクチルベンゼン中で観測した(図2a) (S1)。次いで、高分子鎖の体幹を等分割し各点の軌跡を計測した(図2b)。図中の点1は重心、点2は鎖末端、点10は鎖中央を示す観測点である。ある時間(Δt)における平均二乗変位(MSD)を Δt に対してプロットした(図2c)。その結果、 $D_1 = 2.7 \text{ nm}^2/\text{s}$ 、 $D_2 = 110 \text{ nm}^2/\text{s}$ 、 $D_{10} = 17 \text{ nm}^2/\text{s}$ と計測され、この高分子鎖の末端は中央部に比べ6.5倍ミクロブラウン運動の拡散係数が高いことがわかった。一方、高分子鎖の重心の運動つまりブラウン運動の拡散係数 D_1 は鎖末端 D_2 に対して約1/40であった。

この高分子鎖のダイナミクスは、固液界面における高分子鎖の動的多点相互作用とブラウン運動であり、エンタルピー/エントロピー補償によるものと推定している。また、界面における高分子鎖の構造動態の理解は、接着・粘着現象などの解明につながる。

*S1は、e! 高分子のSupporting Informationにハイパーリンクされています。

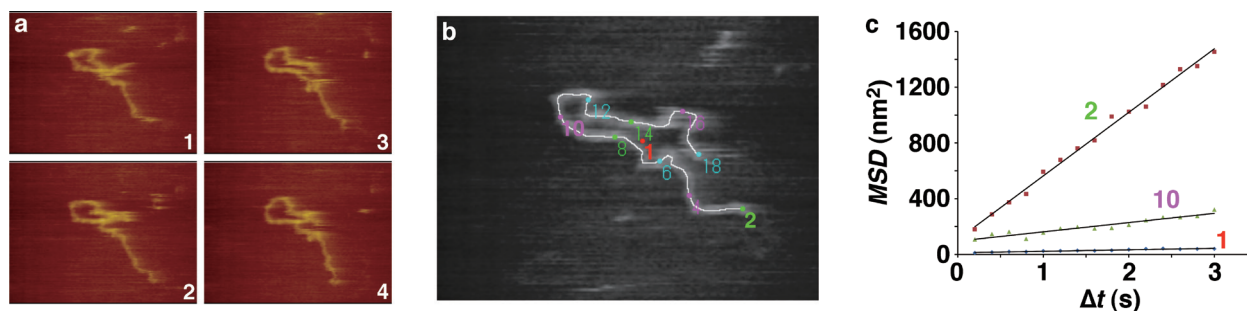


図2 キラルらせん高分子 [(+)-poly[4-(cholesteryloxycarbonylamino)phenylacetylene], (+)-poly(ChOCAPA)] の動態解析。(a) 高速AFM動画から連続した4枚を抜粋。X = 280 nm, Y = 210 nm, Z = 16.8 nm, Rate = 5.0 fps. (b) 高分子鎖の重心(1)と体幹を等分割した計測点(2-18)。(c) MSD- Δt のグラフ。

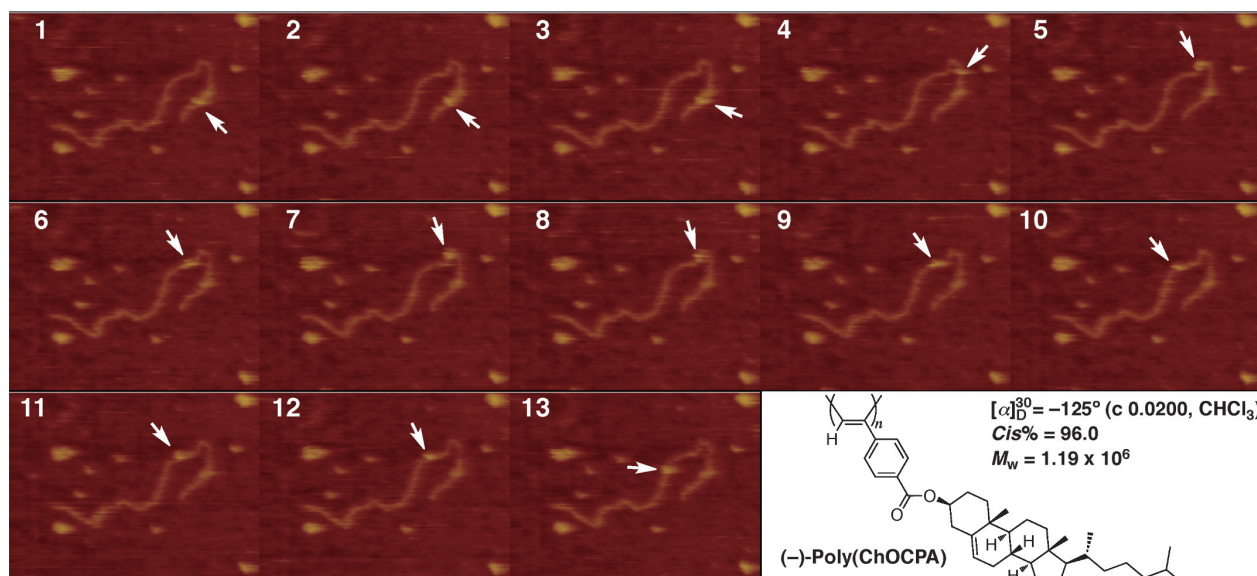


図3 高分子モーター。キラルらせん高分子鎖に沿って物質が輸送される現象のAFMイメージング。図中の矢印はプロセス運動する分子の位置を示す。X = 250 nm, Y = 188 nm, Z = 8.4 nm, Rate = 5.0 fps. APS-マイカ基板, *n*-オクチルベンゼン中, 25 ± 1°C. (右下) キラルらせん高分子 [(−)-poly(ChOCAPA)] の化学構造。また歩行分子は分子量数万の(−)-poly(ChOCAPA)。

4. 高分子モーター

合成高分子鎖1本の上を分子が歩いた(図3)⁵⁾ (S_i)。これは、室温の液中における高分子鎖に沿ったブラウン運動であるが、歩行分子は長時間高分子鎖から脱離することなくプロセス運動し、高分子鎖がレールとなって歩行分子の運動方向を制御した。

この合成高分子はペンダントとしてコレステリル基をパラ位に有する置換フェニルアセチレンポリマー[図3右下に化学構造:(−)-poly(ChOCAPA)]であり、分子モーターの方向性制御に必要とされる構造の非対称性をもつキラルらせん高分子である。運動解析によって、歩行分子の変位に3 nmのステップが確認された。このステップサイズは、レール側の高分子鎖の表面に形成される周期構造のピッチと一致したことから、歩行分子がレール高分子の表面を足場としてかみ合いながらプロセス運動しているものと考えられる(ここで

*S_iは、e! 高分子のSupporting Informationにハイパーリンクされています。

言うピッチとは主鎖がらせんを巻くことで形成される高分子鎖表面の周期構造ピッチを指す)。この歩行分子の拡散係数は $D = 99 \text{ nm}^2/\text{s}$ と計測された。また動作原理はフラッシュラチェット機構で説明される。この結果は、微小空間におけるトランスポーターとしての応用のみならず、組織化によって構築される人工筋肉の実現の可能性を示す。

文 献

- 1) たとえば, K. Shinohara, S. Yasuda, G. Kato, M. Fujita, and H. Shigekawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3619 (2001); Editors' Choice, *Science* **292**, 15 (2001) など
- 2) 篠原健一, 特開2012-32389号
- 3) K. Shinohara, Y. Makida, Y. Maruyama, M. Yanagisawa, H. Kuribayashi, and T. Kasahara, *Polymer Preprints, Japan*, **61**, 3214 (2012)
- 4) 篠原健一, 特願2012-283897号, 特願2013-86164号
- 5) K. Shinohara, Y. Makida, and T. Oohashi, *Polymer Preprints Japan*, **60**, 3100 (2011)