


 解説

## 高分子鎖1本の粘弾性

中嶋 健, 西 敏夫

(受取日: 2006年7月10日, 受理日: 2006年7月22日)

### Viscoelasticity of a Single Polymer Chain

Ken Nakajima and Toshio Nishi

(Received July 10, 2006; Accepted July 22, 2006)

Atomic force microscopy (AFM) enabled us to investigate the statistical properties of single polymer chains by a method called as "nanofishing", which stretched a single polymer chain adsorbed on a substrate with its one end by picking it at another end. A force-extension curve obtained for a single polystyrene chain in a  $\theta$  solvent (cyclohexane) showed a good agreement with a worm-like chain model, and thus gave microscopic information about entropic elasticity. Solvent effects on polymer chain conformations were also discussed. Nanofishing technique was extended for dynamic viscoelastic measurement of single polymer chains. AFM cantilever was mechanically oscillated at its resonant frequency during stretching process. By this technique, we could quantitatively and simultaneously estimate elongation-dependent changes of stiffness and viscosity of a single chain itself with using a phenomenological model. The solvent effect on the viscosity in low extension regions was ensured that the viscosity under about 10 kHz perturbation was attributed to monomer-solvent friction. These methods were proved to be powerful to give the experimental proofs against several basic questions in polymer physics and furthermore will unveil hidden properties of polymer chains or polymer solutions by any macroscopic measurements in the future.

#### 1. はじめに

児童向け啓蒙書である学年別・おはなし文庫「理科なぜ どうして<一年生>」(三石 巖, 偕成社)には62個の「なぜだろう, どうしてだろう」との問いかけと, それに対する答えが記述されている。そのちょうど最後の62番目は「みのまわりのふしぎ」として「ごむが, のびたり, ちぢんだりするのは, なぜですか」となっている。そこに書かれている答えを抜粋しよう。「みなさんは, はりがねをぐるぐるとまわくまいたばねをしていますか。あのばねは, ひっぱるとのびて, ゆるめるとちぢむでしょう。ごむによくにしていますね。ごむは, ごむのきのしるからつくりま

そのしるには, ちいさなばねがいっぱいはいっています。そのばねは, とてもちいさくて, いくらよくみても, わたしたちのめではわかりません。そのばねは, ごむのきがつくったものです。ごむは, ちいさなばねがあつまったかたまりです。ごむが, のびたりちぢんだりするのは, そのばねのおかげです。ごむのきは, にほんのくにではよくそだちません。ごむのきは, みなみのあついくにはえています。」この本の説明に出てくる天然ゴムはイソプレン分子が重合した高分子から成り立っている。しかもその大きさは数ナノメートル, ぴんと伸ばしてもその長さが例えば数百ナノメートルしかないので確かに目で見ることはできない。高分子が紐状, 鎖状であることは高校の教科書にも書いて

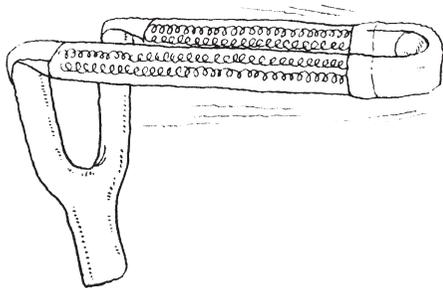


Fig.1 Imaginary springs inside rubber.<sup>1)</sup>

あることだから、疑問視する人はいないだろう。従って、伸び縮みするというゴムの性質を導くためには、この児童書に書かれているように、鎖状の高分子が実際に縮まってバネの形をしていると信じるのも無理はない。さらに本の挿絵 (Fig.1) にあるように、ゴムを構成するのが、目に見えない小さなバネの集団であるという説明も自然な帰結である。少なくとも子供向けという立場に立って考えれば可能な限りの正しさを書かれていると言ってよい。

しかし上記の内容は私たちの目から見ると大きな間違いを含んでいる。確かにらせん状になっている高分子も存在する。しかしゴムを構成する高分子のほとんどは無定形で、ランダムコイルと呼ばれる糸まり状の形態を取っているのが普通である。従って、バネのような形にはなっていない。集団状態としても、スパゲッティやざるそばのような状態になっていることを想像してもらった方が現実に近い。そしてさらに重要なことはゴムの弾性にはバネのもっている弾性とは全く違う性質があるのである。通常金属からできたバネは、伸ばされることによってバネを構成している原子同士の距離が伸ばされる。それにはもちろんエネルギーを要する訳で、伸張時に蓄えられたエネルギーを解放し、復元しようとする力が弾性力となる。私たちはこれをエネルギー弾性と呼んでいる。このエネルギー弾性は高温側で弾性が失われる方向に向かう。一方ゴムは高温側で弾性力が増す。全く逆の性質をもっているのである。例えば簡単な実験として、一方に錘りを吊るしたゴムにお湯をかけてみよう。その瞬間ゴムは大きく縮む。

高分子が一本の鎖状分子であることが Staudinger 博士によって提唱されたのが 1917 年の昔である。昔といってもまだ百年も経過していないことはある意味興味深い。一方、ゴムはそれ以前にも日常的に利用されていた訳で、当然知られていたこのゴム弾性の特異な性質を過去の人々はどのように理解していたのだろうか。今日ガフ・ジュール効果の名前で知られているように、ゴム弾性は熱力学の言葉で語られることがしばしばであった。<sup>2)</sup> 19 世紀はそういった熱力学的なアプローチが主流であった時代である。

$$dU = d'Q + d'W \quad (1)$$

これは有名なエネルギー保存則の熱力学的表現である。系の内部エネルギー  $U$  の増加  $dU$  は、系に「与えられた」熱量 ( $d'Q \equiv TdS$ , ここで  $Q$  は熱量,  $T$  は絶対温度,  $S$  はエントロピー) と系に「なされた」仕事  $d'W$  の和である。例えば高校の教科書になぞらえてピストン中の理想気体を考えると、系が外部に「した」仕事は

$$\begin{aligned} & (\text{力}) \times (\text{ピストン移動距離}) = \\ & (\text{圧力}) \times (\text{ピストン断面積}) \times (\text{ピストン移動距離}) = \\ & (\text{圧力}) \times (\text{ピストン体積変化}) = pdV \end{aligned} \quad (2)$$

これは「した」仕事なので、結局エネルギー保存則は以下のようになる。

$$dU = TdS - pdV \quad (3)$$

一方、長さが  $x$  で体積が  $V$  のゴム板に力  $f$  をかけたとき  $dx$  だけ伸びたとすると、この系の内部エネルギー  $U$  の変化  $dU$  は

$$dU = TdS - pdV + fdx \quad (4)$$

となる。 $fdx$  の符号がプラスなのは引っ張ってエネルギーを与えたことに相当する。通常、ゴムを伸張する場合には定圧条件で行うし、ゴムは伸張の際に体積変化はないと仮定するので式(4)は

$$dU = TdS + fdx \quad (5)$$

と書いてよい。(3)と(5)を比較すると、気体によってピストンにかかる力とゴムにかかる力は符号が逆だけれども類似のプロセスを記述しているとみなしてよいことになる。実際そのことを直感的に理解してもらうためには、先に述べたガフ・ジュール効果を自分で確かめてもらうのがよい。以下のように気軽に試せるので是非やってみてほしい。

- ① 輪ゴムを手にとってみよう。両手に持ってゆっくり左右に引っ張る。
- ② 引っ張ったまま、鼻の下 (あるいはくちびる) に伸びたゴムの中心を当ててみる。熱いとも冷たいとも感じないはずである。
- ③ 次に引っ張った状態から急激に力を緩める。ゴムはもちろん元の伸びていない状態に戻る。
- ④ すかさずそのゴムを再び鼻の下に当ててみよう。さて温度は上がっただろうか? それとも下がっただろうか?

答えは「下がる」である。気体の熱力学で学んだことを思い出してもらうと、このゴムの「断熱収縮」は気体の場合の「断熱膨張」で気体の温度が低下したのと全く類似のやり方でそのメカニズムを記述できるのである。

このようにゴムの熱力学は気体の熱力学を記述するのと

全く並列に扱える。すると気体の熱力学が気体の分子運動論によって統計力学的記述に自然に取って代わられたように、20世紀に入るとゴムを、さらにはその構成物である高分子1本鎖を統計力学的に理解しようとする研究が数多くなされるようになった。現在の高分子に関する教科書をひもとけば必ず記載されているランダムウォークとのアナロジーによる理解である。気体には何故圧力がかかるのか。理系の高校生ならばそれを気体分子が壁に衝突する時の力積の平均値に帰着できることを知っている。そしてそこで重要なことは、気体分子は各々速さも方向も全くランダムな運動、熱運動をしているということであった。何故温度が高い方が圧力が高いのか、高校生は実際にそれを直接見てきた訳ではないにも関わらず、想像力の賜物として熱運動が激しくなったためであると答えるに違いない。さらに大学に入り、エントロピーという物理量についての理解が深まると、先のピストンにかかる力がエントロピーという言葉で説明できるのもであると知ることになる(エントロピー弾性)。体積の減少は状態数の減少、すなわちエントロピーの減少を引き起こすから、自然の流れであるエントロピー増大の傾向が圧縮に対抗する気体の圧力となって現れるのである。

高分子のエントロピー弾性も同様に考えることができる。気体分子を校庭で自由に駆け巡る子供たちになぞらせることができる。めいめいは好き勝手な運動をしている。高分子の場合にはかの有名な高分子物理学の教科書<sup>3)</sup>の挿絵にあるように、子供たちは手を繋いでいなくてはならない。それだけが高分子を構成する子供たちに課された拘束条件である。もし、さらに二人の大人が隅っこの子供たちとそれぞれ手を繋ぎ、今いる場所から離れてはいけないとする。このとき容易に想像できるように大人たちには大きな力がかかる。これがゴムの復元力、エントロピー弾性である。温度が高いことは、子供たちの動きが活発なことを意味する。実際、1本鎖のエントロピー弾性は統計力学的な取り扱いによって以下に示すように絶対温度に比例することが分かっている。<sup>2)</sup>

$$f = \frac{3k_B T}{na^2} x \quad (6)$$

ここで $k_B$ はボルツマン因子、 $n$ は高分子を構成する原料分子の数(子供の人数)、 $a$ は原料分子のサイズである。 $x$ にかかる係数をひとつにまとめて考えるとゴム弾性もいわゆるフックの法則に従うことがわかる。

ここまで来て読者のみなさんは何か騙されていると感じないだろうか。高分子はとても小さな鎖である。気体分子と同様に激しい熱運動をしている。統計力学では高分子1本鎖のバネ定数が計算できる、しかもそのバネは金属のよ

うなバネではなく、エントロピー的なものだという。しかし、それを誰がみてきたのだというのだろうか。ゴムを引っ張るように、1本鎖を引っ張って見たことがあるというのだろうか。理論武装されたこのミクロな世界を本当に見た人はつい最近までいなかったというのが実情である。そういう意味では、先の児童書に書かれていたように「とてもちいさくて、いくらよくみても、わたしたちのめではわか」らないままだったのである。

ところが20世紀の後半に開発された原子間力顕微鏡(AFM)<sup>4)</sup>を用いると、原子・分子のサイズであるナノメートル以下の世界を垣間みることができる。指で点字をなぞるように、あるいはレコードの針でレコード盤の溝をなぞって、そのときの機械的な振動を音声信号に変換するように、AFMでは先端の非常に鋭い(究極的には先端には原子が1個存在する)探針で観察対象の表面をなぞらせる。イメージとしてはこうである。長さ10 cm程度の定規を用意する。一方の先端には長さ5 mm程度の釘が取り付けられている。定規の片方を持って、釘が取り付けられている方を机に押し付けてみよう。強く押し付けるほど定規の反りは大きくなる。その状態で凹凸のある試料表面をなぞる。すると凹凸に沿って反りの状態が変化する。この反りを測定して試料表面の凹凸を再現する。これがAFMの原理である。今述べた定規と釘のサイズは、それぞれAFMの片持ち梁(カンチレバー)と探針を千倍にスケールしたモデルである。釘の先端の鋭さが10  $\mu\text{m}$ だとすると探針先端は10 nmの曲率半径をもっていることになる。定規の1  $\mu\text{m}$ の反り量に対応するカンチレバーの1 nmの反り量を測定できれば、微小な力測定も可能である。実際、カンチレバーの材質と形状からカンチレバーのバネ定数がだいたい1 N m<sup>-1</sup>のオーダーと決まるので、反り量の測定分解能が1 nmであれば力測定の分解能は1 nNとなるのである(実際にはもう数桁低いところまで測定可能であるが)。

このAFMを用いると、高分子1本鎖を可視化することができる。既にそういった研究は数多くなされている。実際に高分子鎖は一本の紐であり、<sup>5)</sup>自然な状態では小さく丸まろうとしているようである。少なくともバネのような形にはなっていない。最近では1本鎖のダイナミックな動きを捉えようとする試みもある。<sup>6)</sup>一方でAFMをさらに改良して、単一分子レベルでの力学的分光を実現する技術として発展的に利用することに注目が集まっている。基板とAFMの探針の間に分子ひとつを挟み込み、加えた力と分子の変形の間を測定するのである。本解説では続く節で、この方法を高分子1本鎖の力学特性を直接測定するために利用した研究事例について私たちの研究結果も含めて紹介する。21世紀に入り、私たちはようやく高分子物理学の基礎である1本鎖の統計力学を実験的に検証できる技術を得たので

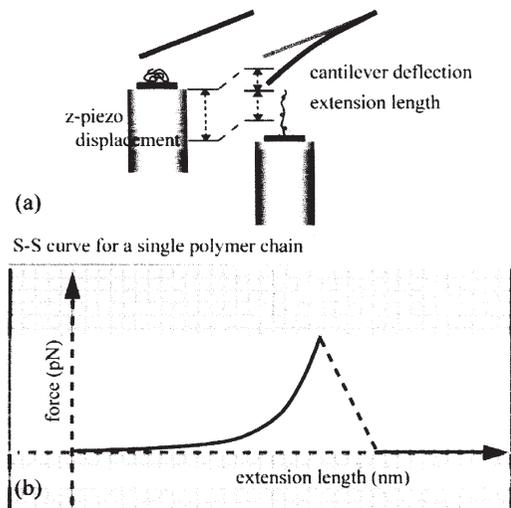


Fig.2 The concept of nanofishing, (a) schematic drawing and (b) force-extension curve.

ある。ゴムを引っ張って応力-歪曲線を得るように、高分子1本鎖の応力-歪曲線が描けるようになった訳である。

## 2. 準静的なナノフィッシング

AFMをその微小力測定を行う能力に注目して力学的分光を行うということは高分子系に限る話ではない。化学力顕微鏡 (CFM) としての別名を持つ測定モードでは探針側にも何らかの表面処理を行い、官能基間の結合力を測定する。そういった様々な試みの中に高分子1本鎖伸張実験がある。そこでは Fig.2 に模式的に示したように高分子の両末端を化学的に修飾し基板との特異的相互作用でその一端を吸着させ、もう一つの端をAFMの探針先端で「釣り上げ」、伸び切り鎖になるまで伸張する。あたかも de Gennes の有名な本の中で仮想実験として行われているような実験が実際に実現できる訳である。<sup>7)</sup> 私たちが「ナノフィッシング」と呼んでいるこの準静的な方法では伸び切り鎖長や持続長などの静的な情報を取得することができる。世界的に見るとこの方法は主にタンパク質の構造解析の新しい手段として注目されている。例えば特異的な三次元構造を持つタンパク質のアンフォールディング解析には有用な知見を与えることが分かっている。<sup>8-10)</sup> 一方探針と基板に物理吸着した合成高分子鎖と同様の実験を行った事例も多数報告されている。<sup>11-14)</sup> しかし後者の事例では両末端を正しく釣り上げているケースが非常に少ないために、統計処理して得られる情報が高分子本来の数字を正確に表している保証はない。

Fig.3 には両末端をチオール基 (SH-) で修飾したポリスチレン (polystyrene) に対して行ったナノフィッシングの

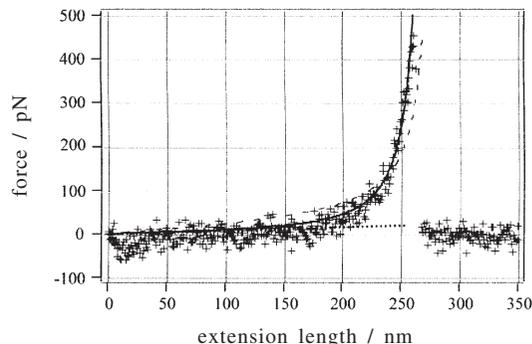


Fig.3 Nanofishing of a single polystyrene chain in cyclohexane. The solvent temperature was about 35 °C. The WLC (solid line) and the FJC (dashed line) models were used to obtain fitting curves.

結果を示す。<sup>15)</sup> この高分子はリビング重合で合成されたカルボキシル基 (COOH-) 末端のポリスチレン (数平均分子量 93,800, 重量平均分子量 100,400 で分散が 1.07 のもの) を 1,10-デカンジチオール (1,10-decane dithiol) との縮合によって末端を SH に改変したもので、サイズ排除クロマトグラフィー測定の結果、ダイマーなどは形成されていないことが分かっている。合成されたこの高分子を、相互作用が見かけなくなる  $\theta$  溶媒であるシクロヘキサンに

20  $\mu\text{M ml}^{-1}$  の濃度になるように溶解し、その 10  $\mu\text{l}$  を金 (111) 基板に滴下した。5 分間保持し、その後純溶媒で単に物理吸着している分子を洗い流して測定に供した。ここで対照実験として SH 基に改変していない試料では分子が基板上に全く残っていないことを確認している。従って、高分子と基板は斥力的な相互作用しか持ち得ない (少なくとも引力的ではない)。末端のみで吸着しているはずである。アドバルーンのようなものを想像してもらえばよいだろう。またこの濃度での調整では、分子は基板上に各々孤立して吸着していることが通常の AFM 観察結果より分かっている。従って引き続き行ったナノフィッシング測定では 2 匹の「魚」を同時に釣り上げるということは非常にまれにしか起こらない。そもそも釣りが成功する確率が百回に一回というような数字である。フィッシングは金コートした  $\text{Si}_3\text{N}_4$  製探針、バネ定数 110  $\text{pN nm}^{-1}$  のカンチレバーを用いて行い、 $\theta$  溶媒であるシクロヘキサン中の力-伸張距離曲線が得られた。 $\theta$  溶媒であり、かつ  $\theta$  温度 (約 35 °C) での測定であるので、高分子はほぼ理想的なランダムコイル状態にあると考えてよい。

図中の点線から分かるように伸張直後から曲線は傾きを持っており、高分子鎖 1 本が弾性を持っていることが示唆される。傾き、すなわち初期弾性率は  $1.20 \times 10^{-4} \text{ N m}^{-1}$

であった。私たちはようやく高分子物理学の教科書の最初の数ページ以内に書かれていることの実験的な証拠を得ることができたわけである。なおデータに含まれるノイズは分子との結合が切れた後でも存在することから分かるように、主に溶媒の熱運動によってもたらされたカンチレバーの熱ゆらぎに起因する。実際、伸張距離300 nmから350 nmの間での力の二乗平均誤差は $\Delta F \sim 15.6$  pNで、この値はカンチレバーの熱ゆらぎの理論値 $\Delta F = (k_1 k_B T)^{1/2} \sim 21.6$  pNに非常に近い ( $k_1$ はカンチレバーのバネ定数)。つまりほとんど限界のコンディションで実験が行われているのである。図中の実線はみみず鎖モデルと呼ばれる、高分子1本鎖をそのほぼ伸び切り状態になるまで伸張することまで数式化したモデルとのカーブフィッティングの結果である。このモデルでは張力 $F(x)$ と伸張距離 $x$ の間に以下の関係式が成り立つ。

$$F(x) = \frac{k_B T}{l_p} \left[ \frac{1}{4(1-x/L)^2} + \frac{x}{L} - \frac{1}{4} \right] \quad (7)$$

ここで $l_p$ ,  $L$ はそれぞれ持続長と伸び切り鎖長である。フィッティングで得られた各々の値は0.31 nm, 284.5 nmであった。持続長はモノマーユニット約1個分の長さに対応し、またこれらの値から重合度が約918程度と見積もられる。このポリマーの数平均重合度は約900程度ということだったので分散を考えれば十分良い一致であるといえる。実際フィッシングを多数行い、伸び切り鎖長のヒストグラムを作ると分子量と同様の分散が得られることが分かっている。また初期弾性率を式(7)から得られる次式

$$\left. \frac{dF}{dx} \right|_{x \rightarrow 0} = \frac{3k_B T}{2l_p L} \quad (8)$$

を使って計算すると $0.71 \times 10^{-4} \text{ N m}^{-1}$ となり、先の曲線の最初の傾きを求めた時の値、そして単純なエントロピー弾性の理論が予言した値 $1.45 \times 10^{-4} \text{ N m}^{-1}$  (式(6)で $n = 918$ ,  $a = 0.31 \text{ nm}$ と置いた)とも非常に良い一致を示す。なお図中で結合破断が起きる距離260.9 nmは伸び切り鎖長284.5 nmの約90%であった。これは結合破断が確率的な現象で、必ずしも完全な伸び切り状態まで高分子を伸張できていないことを示している。また図中の破線はより単純なモデルである自由連結鎖近似

$$\frac{F(x)l_k}{k_B T} = L^{-1} \left( \frac{x}{L} \right), \quad L(y) = \coth y - \frac{1}{y} \quad (9)$$

とのフィッティング結果である。明らかに自由連結鎖ではこの実験結果を再現できない。このように高分子鎖1本のナノフィッシングはこれまでに提出された高分子の基礎理論を検証することができるツールになり得るのである。

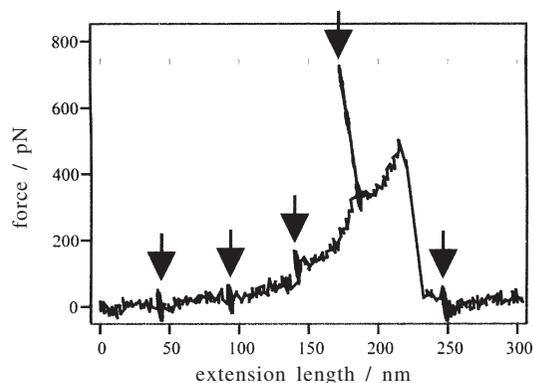


Fig.4 Nanofishing with a very fast strain velocity for a single polystyrene chain in cyclohexane.

さらに溶媒効果などを検討することによって、従来光散乱法で検討されてきた高分子鎖の統計力学的性質 (ビリアル係数など) が1本鎖レベルで解明できることが私たちの最近の研究で明らかになってきている。<sup>15,16)</sup> 通常はそのような測定は光散乱法などによって非常に多数の分子の平均値として得られるものであるが、それを1本ずつの測定で再現しようというのである。詳細は既出の論文に譲るが、溶媒の質の違いは高分子鎖1本のコンフォメーションに影響を与えるものであり、その効果が異なる力-伸張距離曲線として現れている。Floryの格子模型<sup>17)</sup>などの相関もよい。貧溶媒中では分子が溶媒を嫌って、非常に小さく凝集したグロビュールと呼ばれる構造になっている。それをいわば無理矢理伸張すると $\theta$ 溶媒や良溶媒中で伸張した場合は全く異なる曲線を得ることもできる。<sup>16)</sup> ここまでくると、ナノフィッシングはアンサンブル集合に対して行える測定を凌駕した、他の測定では決して検出不可能な情報を引き出すことが可能となる。

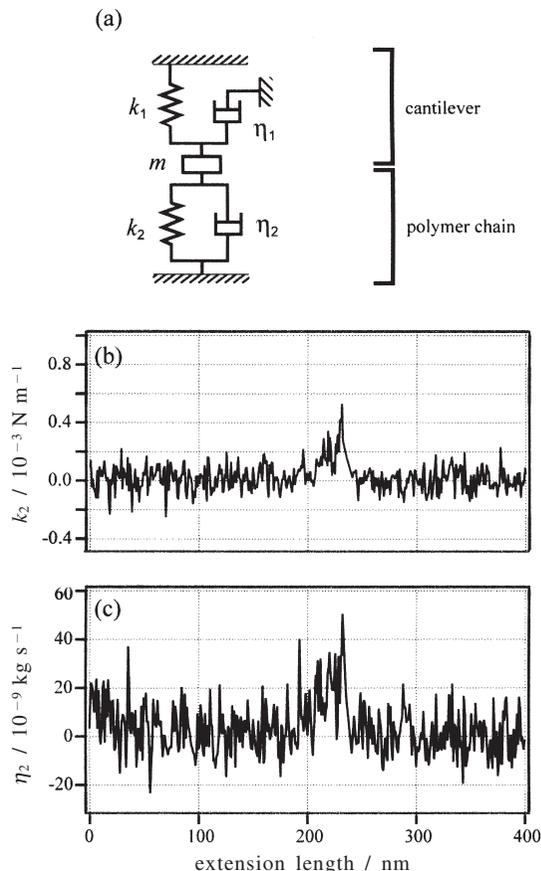
この節をしめくくるにあたり、ナノフィッシングが本当に準静的な測定になっているのかどうか確かめた実験を紹介する。<sup>18)</sup> Fig.3に示した1本鎖のナノフィッシングではおよそ $2 \mu\text{m s}^{-1}$ の変形速度を与えている。この場合には、例えば伸張を途中で止めて緩和挙動を確認しようと思っても張力に変化はない。したがって、この速度域では1本鎖は常に平衡状態にあると考えてよい。一方、Fig.4に示した結果では明らかに異なる現象が観察された。ここでは巨視的な応力緩和測定のように急激なひずみ変化を1本鎖に与えた (図中伸張中に矢印で示した位置で4回のステップ関数的変化が与えられている)。その際の変形速度は約 $10 \mu\text{m s}^{-1}$ でFig.3の場合の約5倍の速度ということになる。伸び切り鎖近傍の最後の変化で、張力の急激な立ち上がりを観測した。図では見かけ上、伸張距離が短くなる方向に直線

が傾いているが、これは解析上のアーティファクトで実際には高分子鎖自身は変形しておらず、張力のみが急激に変化した現象に対応している。おそらくは鎖内部の絡み合いによるトポロジカルな制約がこのような変化を生み出したのではないだろうかと考えている。このように高い速度での特徴的な変化に比して、Fig.3でのマイルドな変化はそれが準静的な変化であることを保証していると言えよう。

### 3. 動的ナノフィッシング

前節の準静的なナノフィッシングでは、いわば分子の静的な情報しか得られない。従って、そこに高分子にとって重要な性質である粘弾性が登場してくることはまずあり得ない。高分子溶液は何故粘性をもっているのか。最近よく話題にのぼる免震ゴムは何故地震動のエネルギーを吸収できるのか。そういったことはすべて高分子の粘性の側に起源を求めることができる。ところで高分子の粘弾性を学ぶ際に必ずといってよいほど出てくるバネ-ダッシュポット模型というのがある。高分子を極端にモデル化して一つの(一つに限る必要はないし、実際には重ね合わせなのである)バネと一つのダッシュポットとして記述するものである。よく学生たちから質問を受けるのであるが、高分子の中には本当にバネはあるのか、そしてダッシュポットのような構造はどこにあるのかという。これでは本解説の最初に引用した児童書と同レベルの質問である。このモデルが単に現象論モデルであることに気付いていない所以である。既に見てきたように1本鎖はバネの形をしているわけではない。同様にダッシュポットが記述しているのは分子が運動することによって生ずるさまざまな摩擦現象をモデル化しているに過ぎないのである。例えば共有結合周りで回転する際に生ずる摩擦、溶媒中であれば溶媒との摩擦、さらにはスパゲッティ中での高分子鎖間での摩擦などいろいろな起源があり、それに伴う時定数が存在する。いずれにしても高分子の摩擦現象、散逸過程は高分子の材料としての特質と密接な関係があるので実験的に証拠が欲しい。ここでは最近実現した溶媒摩擦を1本鎖レベルで測定した事例を紹介する。<sup>19)</sup>

準静的な測定と同様のシステムでナノフィッシングを行うのだが、今回はカンチレバー ( $k_1 = 29.6 \text{ pN nm}^{-1}$ ) をその溶媒中での共振点 (9.03 kHz) で振動させた。振幅はRMS値で6.0 nmである。この時もシナノフィッシングに成功するとRMS値が減少する。同時に入力と出力の振動信号の位相シフトが共振状態での $90^\circ$  という値からずれを生じる。高分子が結合しているという境界条件の変化がカンチレバーの自由振動を微妙に変化させるわけである。そのデータを連結Voigt模型 (Fig.5(a)を参照のこと) で解析すると各伸張過程での高分子の弾性率 $k_2$ と粘性率 $\eta_2$ が算出で



**Fig.5** (a) A double Voigt model. The behavior of (b) chain stiffness,  $k_2$  and (c) viscosity of the chain,  $\eta_2$  against the extension. The values,  $k_2$  and  $\eta_2$  were calculated by double Voigt model

きる。すなわちカンチレバーをひとつのVoigt型バネ-ダッシュポット模型 (バネとダッシュポットが並列に接続) で表し、高分子も同様にバネ-ダッシュポット模型として記述しそれを直列に連結するのである。この場合、カンチレバー側の粘性項 $\eta_1$ は溶媒中で振動するカンチレバーの粘性減衰項であり、高分子のそれも溶媒との摩擦によって生じる散逸過程を表現しているとみなすべきである。Fig.5(b)(c)に結果を示す。Fig.5(b)で得られているのはFig.3で得られている情報と本質的に等価である。すなわち伸び切り鎖近傍までの一定のバネ定数と伸び切り鎖効果によるみかけのバネ定数の増大である。一方Fig.5(c)は解析から抽出された新しい情報、高分子の摩擦係数である。ランダムコイル状態である一定の値をもち、伸び切り鎖近傍で値がバネ定数同様に増大する。高分子と溶媒の摩擦を記述する理論はこれまでに多数提出されている。<sup>3,7,17)</sup> 極端に

は高分子を剛体球とみなし、その表面だけが溶媒との摩擦にさらされるとする理論がある。一方で「すぬけ」モデルと呼ばれるすべての構成分子が溶媒と同一の相互作用をするという理論もある。現在最も受け入れられている理論は、もちろんその両極端ではなく、分子内の溶媒の流れはそんなに単純ではないというものである。この場合は、本実験結果が支持しているようにランダムコイル状態と伸び切り鎖近傍では摩擦係数に違いがでてもおかしくない。何故ならば伸張された状態ではほとんどすべての構成分子が溶媒との摩擦にさらされるからである。ただし伸張状態にある高分子も含めて摩擦現象を扱った理論が現時点で存在しないためにこれ以上の議論は不可能である。今後の理論の発展に期待したい。

ここまでの議論では、この実験で観察している摩擦係数が溶媒摩擦によるものと断言しているようにみえるが根拠がないわけではない。そのことを示すために溶媒の温度変化に伴う摩擦係数の変化を調査した。高分子溶液の粘度の指標として測定法も確立しており、異なる高分子、溶媒、温度領域と非常に多くのデータが蓄積されているものに固有粘度  $[\eta]$  というものがある、これは溶液の粘性率  $\eta$  と溶媒の粘性率  $\eta_0$  を元に定義される比粘度を  $\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$  とし、それと濃度  $c$  との比をとって無限希釈状態に外挿したものである。

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = KM^\alpha \quad (10)$$

そしてこの値は多くの高分子に対して上式のような単純な関係を与えることが分かっている。ここで  $K$  は高分子の種類によって決まる定数、 $M$  は分子量、 $\alpha$  は高分子の種類、溶媒、温度で決まる定数である。その定義からこの値は今回の実験で求めた摩擦係数となんらかの相関があるのではないかというのが私たちの最初の予想だった。そこで分子量の依存性を考慮から外すために、摩擦係数（ここでは伸張距離 30 nm から 150 nm での値の平均値を採用した）を伸び切り鎖長（実験で求める）から推定される分子量を  $\alpha$  乗したもので割ってやり、（すなわち  $K$  に対応）その値を  $K'$  とし、さらに各温度での値を  $\theta$  温度での値でスケールしたものをグラフ化した。結果を Fig.6 に示す。Fig.6 にはポリマーハンドブック<sup>20)</sup>から得た光散乱などの従来法から得られたデータを重ねて表示した。これら二つの数値はそれぞれが全く違う実験から得られたものであるのにも関わらず、非常によい一致を示しているといえよう。無限希釈状態では一つ一つの高分子は溶液中で互いに独立して存在していると考えてよいだろう。さらに kHz オーダーという振動の時定数から考えても散逸の起源は溶媒摩擦とみなすのが妥当であると考えられる。私たちは高分子溶液の粘性の起源

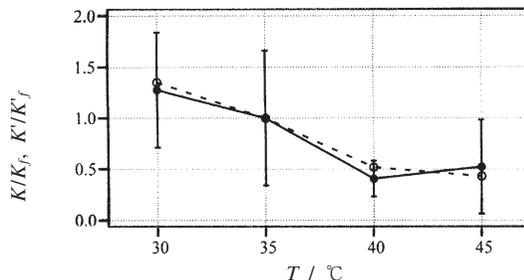


Fig.6 The solvent dependence of the viscosity constant  $K'$  (solid) and  $K$  (dashed). Both constants are divided by those in  $\Theta$  solvent for scaling.

を初めて1本鎖レベルで確認したのである。今後は分子量依存性、周波数依存性などを実験的に確かめてさらに詳細に検討を深めていきたいと考えている。

#### 4. まとめ

以上、AFMを用いることで高分子1本鎖の粘弾性的な性質がどのように実測され得るかを紹介してきた。今回紙面の都合で割愛せざるを得なかったが、動的なナノフィッシングによって構成分子同士の摩擦現象を捉えることも可能となりつつある。<sup>21,22)</sup> またこの分野における世界的な第一人者であるGaub教授の研究では、光感性の高分子を使い1本鎖レベルで熱機関を実現しようとする試みもなされている。<sup>23)</sup> シストランス光異性化に伴って光化学的エネルギーを力学的エネルギーに変換しようというのである。そういった微小な熱機関が現実の世界で実用化されるとは単純には考えられないが、ナノフィッシングの将来には何かしら明るいものがあると確信させるには十分すぎる研究事例である。過去において高分子1本鎖のサイエンスは理論先行型の学問であったが、この21世紀は高分子1本鎖のサイエンスが実験先行型の学問として花開くものであることを信じてやまない。なお本研究の一部はNEDO委託事業として行われている「精密高分子技術プロジェクト」の研究の一環で行われたものであり、また別の一部は文部科学省平成18、19年度科学研究費補助金若手研究(A)の援助のもとになされたものである。さらに実際の研究にあたってくれた研究室の学生諸氏、特に酒井康博博士（現在東京大学助手）、渡部浩行氏、大野直人氏、渡辺謙治氏に篤く御礼申し上げる次第である。

#### 文 献

- 1) 三石 巖, 「理科なぜどうして<一年生>」, 偕成社 (1967).
- 2) 久保亮五, 「ゴム弾性 (初版復刻版)」, 裳華房 (1996).

## 要 旨

- 3) 斎藤信彦, 「高分子物理学」, 裳華房 (1967).
- 4) G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- 5) J. Kumaki, Y. Nishikawa, and T. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 3321 (1996).
- 6) T. Ando, N. Kodera, Y. Naito, T. Kinoshita, K. Furuta, and Y. Toyoshima, *Chemphyschem.* **4**, 1196 (2003).
- 7) P. G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press, NY (1979).
- 8) M. Rief, F. Oesterhelt, J. M. Fernandez, and H. E. Gaub, *Science* **276**, 1109 (1997).
- 9) H. Dietz and M. Rief, *PNAS* **101**, 16192 (2004).
- 10) T. Wang, Y. Sakai, K. Nakajima, A. Miyawaki, K. Ito, and M. Hara, *Colloids and Surfaces B40*, 183 (2005).
- 11) C. Ortiz and G. Hadziioannou, *Macromolecules* **32**, 780 (1999).
- 12) H. Li, W. Zhang, W. Xu, and X. Zhang, *Macromolecules* **33**, 465 (2000).
- 13) B. J. Haupt, T. J. Senden, and E. M. Sevick, *Langmuir* **18**, 2174 (2002).
- 14) N. B. Holland, T. Hugel, G. Neuert, A. C. Scholz, C. Renner, D. Oesterhelt, L. Moroder, M. Seitz, and H. E. Gaub, *Macromolecules* **36**, 2015 (2003).
- 15) K. Nakajima, H. Watabe, and T. Nishi, *Polymer* **47**, 2505 (2006).
- 16) K. Nakajima, H. Watabe, and T. Nishi, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **5-06**, 256 (2006).
- 17) P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, NY (1953).
- 18) 中嶋 健, 渡部浩行, 大野直人, 永山聡士, 渡辺謙治, 西敏夫, 日本ゴム協会誌投稿中.
- 19) H. Watabe, K. Nakajima, Y. Sakai, and T. Nishi, to be published in *Macromolecules*.
- 20) J. Brandrup and E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3rd ed., Wiley Interscience, NY (1989).
- 21) Y. Sakai, T. Ikehara, T. Nishi, K. Nakajima, and M. Hara, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 724 (2002).
- 22) 中嶋 健, 「高分子一本鎖の粘弾性—高分子一本鎖のサイエンス [みる・はかる]」, エヌ・ティー・エス, p.33 (2005).
- 23) N. B. Holland, T. Hugel, G. Neuert, A. C.-Scholz, C. Renner, D. Oesterhelt, L. Moroder, M. Seitz, and H. E. Gaub, *Macromolecules* **36**, 2015 (2003).

原子間力顕微鏡 (AFM) の出現によって私たちは高分子 1 本鎖の統計力学的性質を実験的に調べることができるようになった。この手法はナノフィッシングと呼ばれ、基板上に一端で吸着した高分子鎖のもう一方の端を力学的に釣り上げる技術である。 $\theta$  溶媒中での力一伸張距離曲線はみみず鎖モデルとのよい一致を示し、エントロピー弾性についてのマイクロな情報を与えた。その溶媒効果についても議論した。また AFM のカンチレバーをその共振点で振動させることによって、ナノフィッシング技術を動的粘弾性測定に応用できるように拡張した。この方法によって 1 分子レベルの弾性と粘性を同時にかつ定量的に調べることが可能となった。低伸張域での約 10 kHz の振動に対して、溶媒との摩擦に関する現象が抽出できた。以上のように静的・動的ナノフィッシングは高分子物理学の基本的命題に対して実験的証拠を与えるものであることが明らかとなった。さらに近い将来においては、巨視的な測定では平均の中に埋もれてしまうような高分子鎖あるいは高分子溶液の性質を理解するために用いられることになるだろう。

中嶋 健 Ken Nakajima

東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻,  
Tokyo Institute of Technology, TEL.&FAX 03-5734-  
2135, e-mail: knakaji@polymer.titech.ac.jp

研究テーマ：高分子ナノテクノロジー, 走査型プローブ顕  
微鏡

趣味：専門以外の科学書を読むこと, 科学おもちゃ収集

西 敏夫 Toshio Nishi

東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻,  
Tokyo Institute of Technology, TEL.&FAX 03-5734-  
3507, e-mail: tnishi@polymer.titech.ac.jp

研究テーマ：高分子ナノテクノロジーと高分子メガテクノ  
ロジー

趣味：旅行 (世界遺産など), 古典音楽鑑賞, 珍しいものを  
食べる