

単一高分子鎖の直接観察に基づく高分子ダイナミクスの評価

(京大・先端医工) 青木裕之

【はじめに】

高分子の動的特性を決定する上で、分子鎖一本の形態また複数の鎖間のからみ合いが重要な役割を果たしている。そのため個々の高分子鎖を直接観察し、さらに時間的変化をリアルタイムで追跡することが可能となれば、高分子材料の物理を理解する上で重要な情報を与えるものと期待される。単一の高分子鎖を観察するためには蛍光ラベル法が最も有効であるが、従来の光学顕微鏡では回折限界による空間分解能の制限のため、高分子鎖の形態を直接観察することは困難であった。我々は近接場光学顕微鏡 (SNOM) をはじめとする超解像技術を用いることで、ナノメートルスケールの光学イメージングを行い、高分子鎖一本一本の直接観察を可能にした。

本研究は個々の高分子鎖を直接的に実空間観察することで高分子のダイナミクスを分子レベルで明らかにすることを目的としている。一軸延伸や剪断変形など応力下における高分子鎖の振る舞いを、SNOM や単一分子検出技術を用いることで直接的に評価することを目指す。

【結果と考察】

SNOM は微小開口から光を透過させることで発生する近接場光を照明光源として用いる走査型プローブ顕微鏡の一種である。近接場光は開口近傍の空間に束縛されているため、開口サイズを数十 nm にまで微細化することで、回折限界を超える局所領域への集光が実現し、これを試料に照明することで高分解能の光学観察が可能となる。SNOM による単一高分子鎖計測は、蛍光ラベルされた高分子鎖を系内に低濃度に分散し、孤立した鎖を直接観察することで行われる。図 1 はスピンキャストフィルム中のペリレンラベルされたポリメチルメタクリレート (PMMA-Pe) の SNOM 像である。このように蛍光 SNOM 観察によって膜中の担任高分子鎖のコンホメーションが明瞭に観察されていることが分かる [1]。このような画像から高分子鎖一本一本の拡がりや配向を見積もることが可能となる。

SNOM を用いることで、一軸延伸下における高分子の形態変化を分子レベルで評価するこ

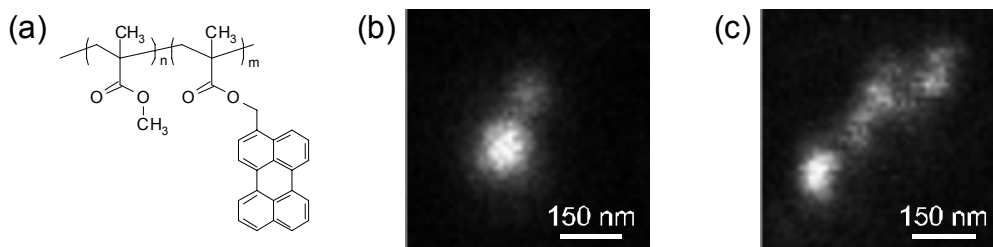


Figure 1. Chemical structure of poly(methyl methacrylate) labeled by perylene (a) and SNOM image of single labeled PMMA embedded in the unlabeled PMMA matrix (b, c). The molecular weight and the fraction of the perylene were 4×10^6 and 0.8 %, respectively.

とを試みた [2,3]。試料として PMMA のバルクフィルムを使用した。蛍光ラベルされていない PMMA に対して PMMA-Pe を 0.005 %混合したスピんキャスト膜を、厚さ 300 μm の PMMA 膜上に貼り合わせ、十分にアニールすることで試料とした。これを温度 160 $^{\circ}\text{C}$ において一軸延伸を行い、所定の延伸率に達した後、急速に室温まで冷却することで構造を凍結し、SNOM による観察を行った。

図 2 は延伸前後における PMMA 鎖の SNOM 画像である。延伸後においては個々の鎖が延伸軸に伸張した形態をとっていることが分かる。この SNOM 画像から単一 PMMA 鎖の延伸率 λ_c を見積もったところ、その平均値はフィルム全体のマクロな延伸率 λ とよく一致し、延伸過程において高分子鎖は分子レベルでアフィンの変形することが示された。

応力緩和過程における分子鎖形態についても検討した。図 3 は延伸 (●) および応力緩和 (○) 過程における複屈折 (a) 及び単一分子鎖の延伸率 (b) を示している。複屈折は光弾性則に従い、延伸・緩和過程ともに応力に比例していることが分かる。一方、分子鎖の延伸率については延伸過程においては応力に比例して増加するものの、緩和過程においては初期の時間領域では応力の緩和にも関わらず、分子鎖全体の形態は伸張したままであることを実験的に明らかにした。早い時間領域においてはセグメントレベルの配向緩和が起こるものの、周辺の鎖とのからみ合いにより伸張した鎖のコンホメーションの緩和にはより長時間を要するものと考えられる。

【参考文献】

- (1) H. Aoki, S. Morita, R. Sekine, S. Ito, *Polym. J.*, 40, 274 (2008).
- (2) T. Ube, H. Aoki, S. Ito, J. Horinaka, T. Takigawa, *Polymer*, 48, 6221 (2007).
- (3) T. Ube, H. Aoki, S. Ito, J. Horinaka, T. Takigawa, T. Masuda, *Polymer*, in press.

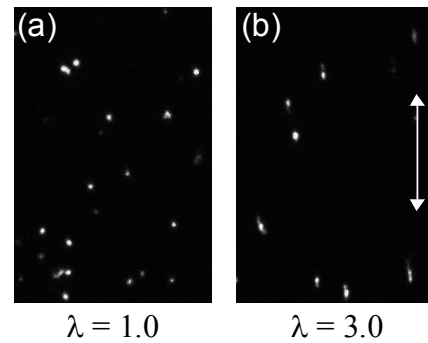


Figure 2. SNOM images of single PMMA chains before (a) and after stretching (b). The extension ratio λ is defined as the ratio of the lengths of the sample film before and after stretching. The double-headed arrow indicates the stretching direction.

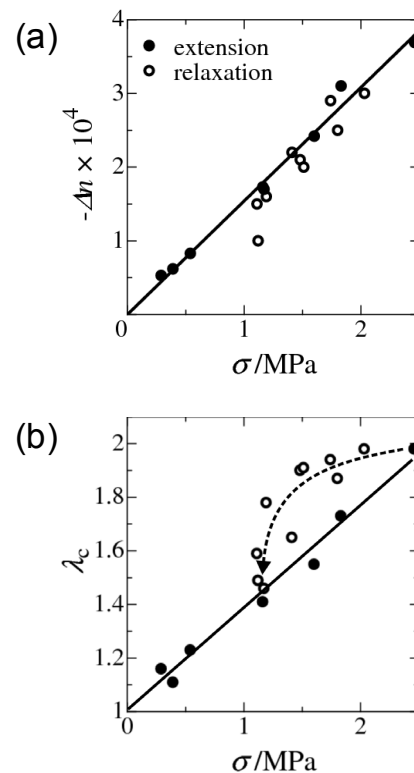


Figure 3. Birefringence (a) and average chain extension ratio (b) plotted against the stress. The closed and open circles indicate the data in the extension and relaxation processes, respectively.