

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】

高分子鎖の配向・形態などの性質は、高分子材料の物性と深い関わりを持っている。そのため高分子材料の動的物性を理解する上で、単一分子レベルで個々の高分子鎖の振る舞いについて評価することは重要な問題である。筆者らはこれまでに近接場光学顕微鏡を利用することで高分子鎖一本一本のコンホメーションを直接観察し、そのダイナミクスについて議論してきた [1]。今回は鎖上の単一セグメントに着目し、そのダイナミクスを評価した研究について報告する。高分子鎖上のセグメントに一個の蛍光色素分子を導入し、その単一分子観察を行うことで高分子鎖のセグメント運動の直接観察を行い、その運動性を評価した。

【結果と考察】

主鎖中央にペリレンジイミド分子を導入したポリブチルメタクリレート (PBMA) およびポリペンチルメタクリレート (PPMA) を合成した (図1) [2]。これを蛍光ラベルを施していない PBMA および PPMA 中に極微量分散し、個々の鎖を蛍光顕微鏡によって観察した。合焦条件から対物レンズをシフトさせたデフォーカス観察においては色素分子の三次元配向を直接的に決定することが可能であり、図1の試料を用いて高分子主鎖の中央セグメントの配向を評価することができる [3,4]。このようなデフォーカス観察を経時的に行うことで回転運動をリアルタイムで追跡することが可能となる。

PPMA について、20°C における主鎖中央セグメントの配向角の時間変化を図2に示す。PPMA のセグメントの配向は時々刻々と変化してしている様子が観察されており、本手法によって個々の高分子鎖のダイナミクスが直接的に評価可能であることが分かる。PPMA のガラス転移点は7°C であり、測定温度である 20°C においては鎖のミクロブラウン運動によって主鎖中央セグメントは絶えずランダムな運動を継続している。個々のセグメントについて配向の自己相関関数を求め、回転緩和時間を評価したところ 0.1~10 s にわたる広い分布を示すことが分かった。一方 PBMA については、セグメントが運動と静止を繰り返す間欠的な運動を示すことが分かった。この点の詳細については当日報告する予定である。

【参考文献】

- [1] T. Ube, H. Aoki, S. Ito, J. Horinaka, T. Takigawa, T. Masuda, *Polymer*, **50**, 3016 (2009).
- [2] H. Aoki, T. Takahashi, R. Sekine, Y. Tamai, S. Aoki, K. Tani, S. Ito, *Polym. J.*, **41**, 778 (2009).
- [3] D. Patra, I. Gregor, J. Enderlein, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 6836 (2004).
- [4] H. Aoki, T. Takahashi, S. Ito, *Polym. J.*, in press.

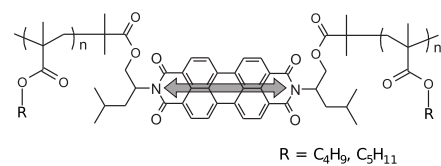


Figure 1: Chemical structure of poly(alkyl methacrylate) labeled with perylene diimide at the chain center. The molecular weight of the sample polymers was ca. 10⁵.

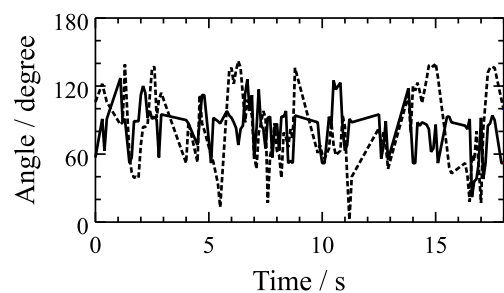


Figure 2: Time trajectory of the three-dimensional orientation for the center segment of a PPMA chain at 20°C. The solid and dashed curves indicate the polar and azimuthal angles, respectively.