

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

京都大学先端医工学研究ユニット・特定准教授 青木裕之

成果概要

本グループはバルク中における高分子鎖一本一本を直接可視化することにより、高分子材料の動的特性を明らかにすることを目指している。本年度では、高分子フィルムの一軸延伸および応力緩和過程における分子鎖形態の変化に着目し、近接場光学顕微鏡 (SNOM) によって個々の高分子鎖のコンホメーションを解析した。その結果、分子量 200 万の PMMA フィルムの延伸過程において、単一分子鎖の形態はアフィン変形に従うことを直接的に明らかにした。また応力緩和過程におけるコンホメーション緩和についても検討した。

1. 伸張・応力緩和過程における単一高分子鎖の変形挙動

一軸伸張およびそれに続く応力緩和過程におけるポリメチルメタクリレート (PMMA) 鎖の形態について評価した。分子量 $M_w = 2.12 \times 10^6$ の PMMA を試料高分子として用いた。このポリマーに対して、図 1 に示すような側鎖に蛍光色素であるペリレンを導入した PMMA ($M_w = 1.99 \times 10^6$, $M_w/M_n = 1.26$, 色素導入率 0.8%) を 0.005% 混合し、キャストフィルムを作製した。試料フィルムを定速引張試験機により 160 – 200°C において延伸した直後、室温まで急冷することで構造を凍結した。応力緩和過程における測定では、延伸後に歪みを保ったまま所定の時間経過後に急冷を行った。SNOM 測定は室温において行い、波長 438 nm の近接場光励起により蛍光ラベルされた個々の PMMA 鎖の形態を観察した。

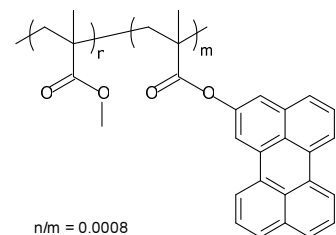


Fig. 1. Chemical structure of perylene-labeled PMMA

160 °C で $\lambda = 2.0$ に伸長した PMMA 膜中の単一高分子鎖の SNOM 像を Fig. 2 に示す。高分子鎖が膜の伸長方向に沿って伸びている様子が直接観察された。膜の伸長前後での分子鎖の広がり の平均値の比として分子鎖の伸長比 λ_c を定義し、これを 100 個程度の分子鎖の SNOM 像から評価した。伸長過程においては $\lambda_c = \lambda$ が成立、すなわち単一高分子鎖の伸張比はマクロな伸張比と一致しており、分子鎖全体としての変形がアフィン変形に従っていることが示された。

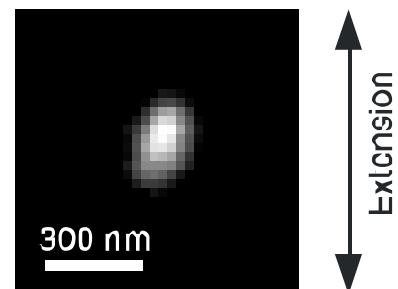


Fig. 2. Fluorescence SNOM image of a single PMMA chain in an elongated film.

次に、応力緩和過程における分子鎖形態の変化について検討した。応力緩和させた膜について複屈折測定を行ったところ、Fig. 3a に示すように光弾性則に従って複屈折が応力に比例して減少した。複屈折はセグメントの配向度を示すことから、PMMA 鎖のセグメントの配向緩

和が起こっていることが分かる。伸長および応力緩和過程($\lambda = 2.0$)における λ_c を応力に対してプロットしたものを Fig. 3b に示す。応力緩和の初期過程においては、応力と複屈折の緩和が進行しているのに対し、 λ_c はほぼ一定の値を保っていた。すなわち、短時間領域においてはセグメントの配向が緩和したにも関わらず単一分子鎖全体としては伸長したままであったことが分かる。高分子鎖のセグメントの配向緩和が比較的小さい空間スケールでの運動によって起こるのに対し、分子鎖全体としての形態緩和にはより大きい空間スケールに渡る運動が必要であり、絡み合いによる運動の制限のため、より長い時間を要すると考えられる。

2. 分子量の異なるブレンド試料中における高分子鎖のコンホメーション

分子鎖の緩和における絡み合いの影響を検討するため、マトリックスとして低分子量の PMMA ($M_w = 1.76 \times 10^5, 7.10 \times 10^4, 2.93 \times 10^4$) を高分子量の PMMA に等重量ブレンドしたフィルム中に分散した $M_w = 1.99 \times 10^6$ のラベルポリマーの緩和挙動を SNOM により観察した。Fig. 4 に応力および λ_c を時間に対してプロットしたものを示す。ここで時間として、160 °Cにおける応力緩和曲線のマスターカーブから得られた換算時間 $a_T^{-1}t$ を用いた。 $a_T^{-1}t < 10^4$ s の短時間領域において、低分子量成分を混合した膜では、その分子量が低いほど、ラベルポリマー鎖すなわち高分子量成分の形態緩和が速くなっていることが分かった。これは、緩和の速い低分子量成分の運動により、低分子量成分と高分子量成分との絡み合いが解け、高分子量成分の運動の自由度が増加したためであると考えられる。このように、分子鎖全体としての緩和は、周りの分子鎖との絡み合いによって強く制限されていることが分かった。

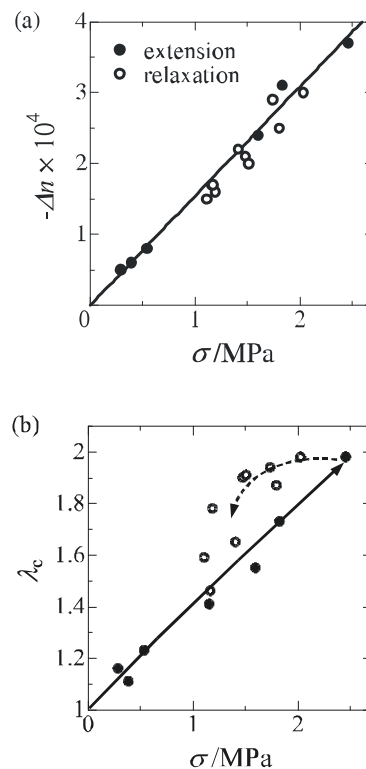


Fig. 3. Stress dependence of birefringence (a) and chain extension ratio (b). Closed and open circles indicate the extension and relaxation process, respectively.

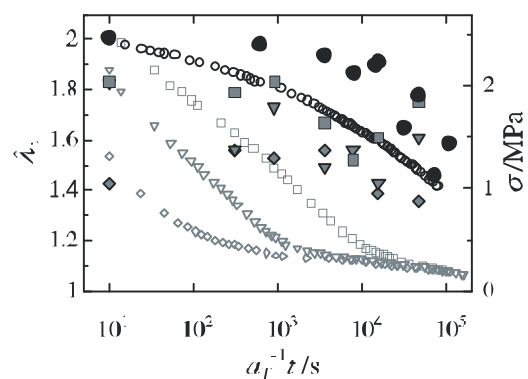


Fig. 4. Relaxation of chain extension ratio and stress. The close and open symbols indicate the data of chain extension and stress, respectively. The circle symbols indicate the data for the bulk film of the PMMA with M_w of 2.0×10^6 . The square, triangle, and diamond symbols indicate the blend with the PMMA with M_w of 1.76×10^5 , 7.10×10^4 and 2.93×10^4 , respectively.