

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

1. 初期の研究目標と実際の研究推進

高分子は巨大な鎖状分子であり、その一本一本の形態や鎖間のからみ合いが材料の物性と密接に関連している。本研究は個々の高分子鎖を顕微鏡観察することによって、その形態および時間変化を直接追跡することで高分子材料の分子レベルにおける動的特性を明らかにすることを目的としている。単一高分子鎖の高解像蛍光イメージングのための新しい顕微鏡法の開発を行うとともに、一軸延伸下におけるポリメチルメタクリレート (PMMA) フィルム中の PMMA 鎖一本のコンホメーションを直接観察し、マクロな変形過程および応力緩和過程における分子レベルでのダイナミクスを評価することを目標とした。また、高分子鎖の中央に色素分子一個を導入し、鎖全体のコンホメーションだけでなくセグメントレベルでの鎖の局所的な運動性を評価することを目的として研究を行った。以下にそれぞれについての研究成果を述べる。

2. 研究成果

2-1. 一軸延伸・応力緩和過程における単一高分子鎖の形態変化

蛍光色素ペリレンを導入した PMMA (数平均分子量 1.99×10^6) を合成し、これを蛍光ラベルしていない PMMA フィルム中に極微量分散して蛍光イメージングすることで、バルク内の単一高分子鎖の観察を行った。その際、ナノメートルスケールの分解能を実現するために近接場光学顕微鏡 (SNOM) を用いた[1]。ガラス転移点以上で延伸した後、直ちに冷却することで構造を凍結して SNOM 測定を行った。図 1 は伸張比 $\lambda = 3$ に延伸したフィルム中における PMMA 鎖の SNOM 画像であり、個々の延伸方向に伸張したコンホメーションをとっていることが分かる。個々の鎖について延伸方向の鎖の拡がりを見積もったところ、その初期状態からの比単一高分子鎖の伸張比 λ_c を評価したところ、マクロな伸張比と一致した。このことは単一分子レベルでアフィン変形が成立することを実証するものである[2]。

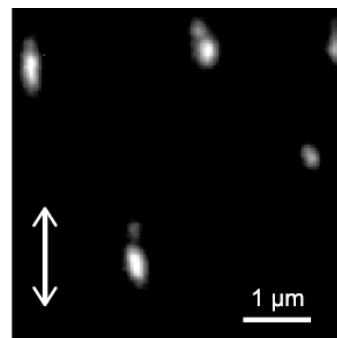


Fig. 1. SNOM image of single PMMA chains. The macroscopic extension ratio was 3. The double-headed arrow indicates the stretching direction.

延伸した鎖について応力緩和過程におけるコンホメーション変化を評価した。図 2 は分子量の 200 万の PMMA の応力緩和曲線と単一 PMMA 鎖の伸張比 λ_c の時間依存性である。応力は $t = 0$ から減少を始めるのに対して、鎖の形態については緩和初期には伸張したコンホメーションを維持したままであることが分かる。また蛍光信号の偏光度を同時に計測することで個々の鎖のセグメント配向を見積もったところ、応力とともに緩和していることが分かった。 $\text{arr}^{-1}t < 10^4$ の時間領域は contraction による緩和に対応しており、この時間領域において

は鎖はからみ合いからの解放されないため、局所的なセグメント緩和が起こるにもかかわらず鎖全体のコンホメーション変化が観測されなかったものと考えられる。さらに分子量依存性について検討し、応力緩和過程における単一分子レベルでのコンホメーション緩和過程に与える鎖間のからみ合いの影響を明らかにした[3]。

2-2. 主鎖中央セグメントのダイナミクス

種々のメタクリレート系高分子の主鎖中央に蛍光色素であるペリレンジイミドを導入し、個々の分子をデフォーカス観察法によって観察した[4,5]。デフォーカス観察では高分子鎖に導入された色素分子一個の三次元配向を一枚の蛍光画像から決定することができる。このため単一の主鎖中央セグメントの並進および回転運動をリアルタイムで追跡することが可能となる。図 3a はポリペンチルメタクリレート (PPMA) の鎖セグメントの配向の時間変化を表している。測定温度 23°C は PPMA のガラス転移点 ($T_g = 7^\circ\text{C}$) より高温であるため主鎖運動が解放されており、セグメントはランダムに動き続けている様子が分かる。一方 T_g 近傍でのセグメント運動を評価するために PBMA ($T_g = 20^\circ\text{C}$) の測定を行ったところ、図 3b に見られるように間欠的な分子運動が観測された。すなわち主鎖セグメントは一定の時間運動した後再び静止し、所定の時間後にまた運動を再開するという運動の機構が存在することが明らかになった。さらに昇温に伴って静止状態の継続時間が減少し、やがて絶えずランダムに動き続ける運動モードへと移行することが示された。

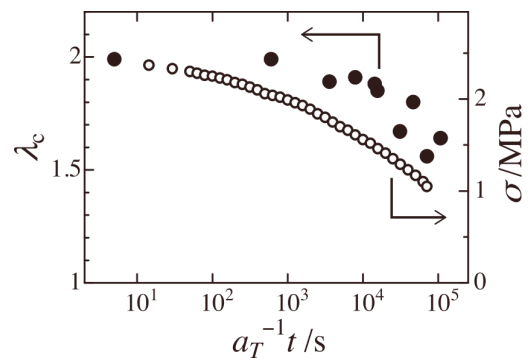


Fig. 2. Time dependence of and stress (open circles) and single chain extension ratio (filled circles). The relaxation time is reduced at 160 °C.

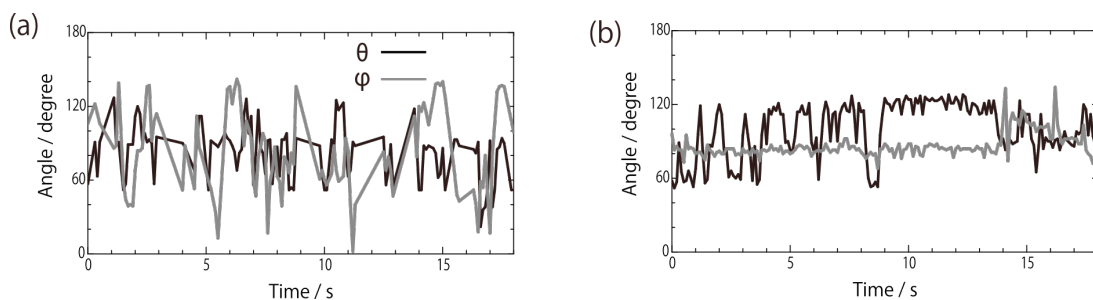


Fig. 3. Time trajectory of the orientation of the center segment of a single polymer chain of PPMA (a) and PBMA (b). The black and gray curves indicate the polar and azimuthal angle of the segment.

<参考文献>

- 1) S. Ito and H. Aoki, *Adv. Polym. Sci.*, **182**, 131-169 (2005).
- 2) T. Ube, H. Aoki, et al., *Polymer*, **50**, 3016-3021 (2009).
- 3) T. Ube, H. Aoki, et al., submitted.
- 4) H. Aoki, et al., *Polym. J.*, **41**, 778-783 (2009).
- 5) H. Aoki, et al., *Polym. J.*, **43**, 218-221 (2011).