

氏 名	あおきひろゆき 青木裕之
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2061号
学位授与の日付	平成13年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科高分子化学専攻
学位論文題目	NANOMETRIC STRUCTURES AND NANOSECOND DYNAMICS OF POLYMERS STUDIED BY FLUORESCENCE METHODS (蛍光法による高分子のナノ構造及びナノ秒ダイナミクスに関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 伊藤紳三郎 教授 橋本竹治 教授 増田俊夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、高分子のナノメートルスケールの構造及びナノ秒域のダイナミクスを蛍光法と走査型近接場光学顕微鏡とを用いて研究した成果をまとめたものであり、序論及び2部6章で構成されている。

第1章は序論であり、研究の背景、目的、本論文の概要がまとめられている。

第1部(第2章から第5章)では走査型近接場光学顕微鏡(SNOM)を用いた高分子のナノ構造観察に関する研究が述べられている。

第2章では、紫外光源を用いたSNOM(UV-SNOM)の開発を行い、高分子系の光化学や光物理測定への応用を検討した。純粋石英製の光ファイバーよりプローブを自作することにより、ファイバーコアによる吸収・発光の問題を克服し、紫外領域におけるSNOM測定を可能にした。これを用いて、異なる色素でラベルされた高分子ナノ微粒子の一つ一つに対して蛍光分光測定を行い、UV-SNOMがナノ空間での分光分析能力をもつことを実証した。また紫外近接場光により、微小領域での光化学反応を引き起こし、120nmという回折限界を超える分解能の情報記録・読み出しに成功した。さらに、このUV-SNOMが高分子薄膜中の単一高分子鎖の観察にも利用できることを示した。これらの結果、開発した顕微鏡が高分子のナノ構造を研究する上で有力な測定手段となり得ることを実証した。

第3章では、エネルギードナーであるピレンでラベルされたポリ(メタクリル酸イソブチル)(PiBMA-Py)、及び、アクセプターであるペリレンでラベルされたポリ(メタクリル酸オクタデシル)(PODMA-Pe)からなる高分子ブレンド単分子膜の相分離構造をUV-SNOMによって評価した。ピレンあるいはペリレンを選択的に励起し、それらの蛍光を選択的に検出することで、それぞれの相のみを明瞭に観測することを可能にし、高分子の分散状態を明らかにした。さらにピレンからペリレンへのエネルギー移動発光によるSNOM(ET-SNOM)観測を行い、単分子膜の相界面を直接観測することに初めて成功した。

第4章では、PiBMA/PODMA混合高分子単分子膜の相分離に関する研究を進展させ、時間分解SNOMによるさらに詳細な構造評価を行った。ET-SNOM測定では、室温で作製した単分子膜のPODMA相内に多くのPiBMAが検出された。このことから、PODMA側鎖の強い凝集性が構造形成の主な要因であることを示した。さらに単分子膜を水面上で40°Cに昇温しアニーリングを行うと、両ポリマーは完全に相分離し、その後時間とともにドメインの成長が観測された。相分離した試料に対して、UV-SNOMにより相界面の時間分解測定を行ったところ、境界領域において200—400nmにわたって蛍光寿命の変化が観測され、両成分の混合領域の存在が示された。これにより、2次元系では3次元系と比較して相分離界面が遙かに大きくなることを明らかにした。

第5章では、高分子ゲルの不均一構造をSNOMにより評価した。PMMAゲルを厚さ約100nmの超薄切片とすることで、ゲルの微小な内部構造を実空間上で観察することに成功した。架橋密度0.1%のPMMAゲルの網目鎖は大きさにして約600nmの不均一な分布をしており、その構造は架橋密度の増加とともに小さくなることを示した。さらに各点において時

間分解 SNOM 測定を行った。網目鎖に導入された色素分子間のエネルギー移動速度を解析することにより分子レベルでのセグメント密度を評価したところ、局所的な密度は平均密度の10倍以上であることが分かった。また、SNOM 像で観測される 100nm 域の網目鎖の粗密とは相関がないことを見出した。これらの結果より、PMMA ゲルはナノメートルスケールのマイクロクラスターと、これらが不均一に集合したサブマイクロスケールの構造という階層構造を有していることを明らかにした。

第2部（第6章及び第7章）では蛍光偏光解消法によるナノ秒域での高分子の分子運動に関する研究が述べられている。

第6章では、ポリ(N-ビニルカルバゾール)(PVCz)の希薄溶液中における主鎖中央の局所運動を評価した。貧溶媒(トルエン)及び良溶媒(THF)中における緩和時間の分子量依存性を検討した。オリゴマー領域では緩和時間は分子量とともに増加し、THF 中では分子量25,000、トルエン中では分子量50,000で飽和した。貧溶媒中における緩和時間の飽和はセグメント密度のみでは説明できず、溶液中では鎖の局所的なポテンシャルが運動性を支配する因子となっていることを示した。

第7章では、PMMA ゲルの動的特性に着目し、架橋点の局所運動を蛍光偏光解消法によって評価した。様々な膨潤度、架橋点間分子量、溶媒を持つ試料を作製し、架橋点の運動性を支配する因子について考察した。架橋点の配向緩和時間は膨潤度の増加とともに減少した。一方、緩和時間は架橋点間の分子鎖の長さや膨潤溶媒にはほとんど依存しないことが分かった。これらのことから PMMA ゲルでは架橋点の近傍における網目鎖のセグメント密度が、その運動性に大きな影響を与えていることを示した。

最後に本研究により得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

高分子材料の物性・機能を理解するためには、その静的構造ならびにダイナミクスを様々な空間・時間領域で知ることが重要である。蛍光法は微小な空間領域における分子情報を取得するうえで極めて有力な手段であることが知られているが、本論文は、高分子のナノメートルスケールの微小構造、ナノ秒域の分子運動を、新たに開発した走査型近接場光学顕微鏡ならびに時間分解蛍光偏光解消法によって研究した成果をまとめたものである。得られた主な成果は次のとおりである。

1. 紫外光源の使用が可能な走査型近接場光学顕微鏡(UV-SNOM)の開発を行い、光の回折限界を超える100ナノメートルの空間分解能で高分子集合体のナノ構造の光学的観察に成功するとともに、その高い局所エネルギー密度と検出感度により単一高分子鎖の観察や光情報記録が可能であることを実証した。
2. 2次元高分子単分子膜の相分離構造の研究にUV-SNOMを適用して、高分子ブレンド相の形態観察を行うとともに、相界面をナノスケールの実空間で分光的に直接観測することに成功した。また、2次元では相分離界面での混合領域が3次元系と比較して遙かに大きくなることを明らかにした。
3. UV-SNOMにより高分子ゲルの不均一構造を実空間上で評価することに成功した。試料として用いたポリ(メタクリル酸メチル)(PMMA)ゲルの網目鎖は、大きさにして約600ナノメートルの不均一な密度分布を有しており、各位置における時間分解SNOM測定を行った結果、PMMAゲルは、ナノメートルスケールのマイクロクラスターと、これらが不均一に集合したサブマイクロスケールの構造という階層構造を有していることを明らかにした。
4. 蛍光偏光解消法によるナノ秒域の高分子鎖の分子運動に関する研究を行い、光機能性高分子として注目されているポリ(N-ビニルカルバゾール)の主鎖中央の運動性やPMMAゲルの架橋点の局所運動性を明らかにした。

以上要するに本論文は、微小な空間領域における分子情報を取得するうえで有力な蛍光法と走査型近接場光学顕微鏡とを活用して、光の回折限界を超える分解能で、高分子の集合構造を明らかにするとともに、機能性高分子鎖のナノ秒域の分子運動を解明したものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成13年2月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認められた。