

報告番号	甲 第 14031 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 蛍光分子測定による高分子溶液物性計測に関する研究
(Research on Fluorescence Molecule Measurements of Physical Properties of Polymer Solutions)

氏 名 岩尾 亮

論 文 内 容 の 要 旨

高分子は、今日、最も重要な素材の一つとなっている。その中でも代表的な製品であるプラスチックの生産量は 2019 年現在では約 3.7 億トンに達し、年々増加し続けている。高分子材料は、重量、強度、柔軟性、熱特性などの材料特性を選択的に調整することができ、様々な需要に答えることができる。それに加え光学特性や導電性などを付与することもできるため、高機能材料として多様な用途に用いられる。目的に沿う高分子の製造のために、今日に至るまで研究が続けられてきている。化学が学問として研究されるようになったのは 19 世紀であり、数学や物理学といった他の自然科学分野と比べると比較的新しい。その中でも高分子化学分野は、Staudinger が 1920 年に高分子説を発表し、高分子という概念が確立されたことに端を発する新しい研究分野である。1940 年までには、付加重合でのラジカル連鎖機構、速度論などの高分子生成論の一般化がなされ、多くの汎用高分子の工業化が行われた。近年では、液晶・界面活性剤・ゲル・生体膜などを始めとしたソフトマターとしての開発・研究も盛んに行われており、次世代を担う材料としても期待されている。しかし、高分子の組織・構造・ダイナミクスに関しては多くの疑問が残されている。特に巨視的な特性と微視的な構造およびダイナミクスとの関係を理解することは、非常に難しい。巨視的な特性を抽出するためには、数多くの高分子の平均的な振る舞い（あるいは膨大な数の高分子が含まれる検査領域）を計測するアンサンブル計測が強力なツールとなるが、局所的な構造や個々の鎖などの分子スケールのダイナミクスは不明瞭なままである。

これらの微視的な構造やダイナミクスは、高分子の特性に重要な影響を与えており、それらを実験的に調べることは非常に重要である。

そこで本研究では、高分子溶液の物性計測における分子スケールの挙動に着目した。溶液中に存在する個々の分子鎖の末端間距離の変化を調べることができる **Fluorescence Energy Transfer (FRET)** 分子の蛍光強度変化の計測、溶液中に散布した蛍光色素分子の拡散挙動から分子スケールの環境を調査することができる単一分子計測 (**Single Molecule Tracking:SMT**)法の2つの方法を用いて高分子溶液の物性計測を分子スケールで行う。FRET分子の蛍光強度計測では、流動状態にある高分子溶液の高分子鎖の挙動を評価し、高分子膜の **SMT** 計測では溶液中の高分子が硬化する様子の観察を行った。これらの2つの実験により流動状態から硬化までの、高分子の硬化に関する一連の流れに関する調査した。以下に、本研究において実施したそれぞれの実験の具体的な目的を述べる。

高分子末端間距離によって蛍光強度が変化する **FRET** 分子を用いて、せん断下の高分子鎖の状態が、せん断開始からの時間経過に対して変化していくかの評価を行う。本研究では、特に高分子溶液の濃度を変化させた際の高分子挙動の変化に着目する。

高分子膜の硬化する過程を、分子スケールから内部環境を **SMT** 法により調査する。平均二乗変位や拡散係数といった指標を調べることにより、硬化剤投入からの時間経過とともに、高分子膜の硬化が分子スケールではどのように進行するかの評価を行う。さらに **SMT** 法で用いられる新たな評価手法の提案を目指す。

本論文は、この蛍光分子測定による高分子溶液物性計測に関する研究をまとめた論文であり、全5章からなる。以下に各章の構成を述べる。

第1章では、本研究の背景を述べるとともに、高分子溶液の物性計測に用いられる各種計測手法について、その手法自体や特徴、その手法を用いた計測事例について説明を行い、本研究の目的、意義、位置付けを明らかにした。以上を通じて、本研究において採用した **FRET** 分子を用いた蛍光計測および **SMT** 法のこれらの従来手法に対する位置づけを明らかとした。

第2章では、**FRET** 分子を用いた蛍光計測および **SMT** 法の両手法に共通して重要となる蛍光計測の原理、特徴について説明した。蛍光の基本原理について述べ、蛍光の励起過程及び発光過程について詳しく述べた。そして、蛍光計測で重要となる光の回折及び測定分解能となる回折限界について述べた。また回折によって作られるスクリーン上の光の振幅分布及び強度分布について示した。さらにレンズを用いたフーリエ変換やレンズに形成されるエアリーディスクの大きさ、レンズの分解能となる開口数について詳しく説明した。その後、蛍光の励起・発光過程で見られるストークスシフトと光学フィルターを用いた計測における分光について詳しく説明した。

第3章では、**FRET** 分子を用いた高分子溶液のせん断応答実験について詳述した。本章では、高分子濃厚溶液にせん断が加わった際の高分子鎖の挙動を解析することを目的とした。まず、第2章の蛍光計測法の説明を踏まえて **FRET** の原理を詳述した。続いて、本章で用い

た FRET 分子の合成法について論じた後に、合成した FRET 分子の分光特性や分子構造解析を実施し、合成した FRET 分子の特性を明らかにした。また、本実験のために設計した実験装置の概略を説明した。そして、FRET 分子を用いたクエット流中の高分子挙動の解析を実施した。クエット流中の FRET 分子の蛍光強度を測定したところ、高分子溶液の濃度が異なると、高分子鎖の伸長と圧縮の異なる挙動が観察された。高分子溶液の濃度が高くなるにつれて、蛍光強度の増加は時間とともに減少する傾向に転じた。高分子鎖の変形の時間変化を見ると、高分子鎖自体の緩和時間よりも大きなタイムスケールで変化していることが示された。これは、せん断力を加えることで、高分子溶液中の分子が再配列されたためと考えられる。古典的な理論で予測される高分子鎖の伸長だけでなく、高分子鎖の圧縮も観察された。

第 4 章では、PDMS 膜の硬化過程の SMT 実験について詳述した。本章では、硬化過程にある高分子溶液の局所粘性率の空間統計を調査することを目的とした。PTCDI-C5 (N,N'-Dipentyl-3,4,9,10-perylenedicarboxim) をプローブ分子として使い、PDMS 層の硬化過程を SMT 法を用いて調査した。時間平均の MSD $\delta_i^2(\tau)$ とそのアンサンブル平均の MSD $\langle \delta^2(\tau) \rangle$ を比較したところ、弱いエルゴード性の破れが確認された。硬化剤を添加してから 90 分後での PDMS 層で観察された分子では主に通常の拡散運動、900 分後の PDMS 層では閉じ込められた領域内での拡散運動という異なる拡散運動の挙動を示した。観察された分子の拡散係数の平均値は、時間発展に対して急速な減少と緩慢な減少の 2 段階で減少が進行した。急速な減少は、主に硬化剤投入によりモノマー間での架橋が進行していることを示している。緩慢な減少は、PDMS の架橋密度が高まりポリマー間の架橋が進展していることを示している。モーメント・スケーリング・スペクトル (MSS) を用いて個々の分子の拡散運動を解析した。硬化剤投入 90 分後には、観察されたほとんどの分子が正常な拡散を示した。一方、900 分後には、ほとんどの分子が静止した、あるいは閉じ込められた領域内での拡散挙動を示した。MSS の傾きの分布を示すヒートマップを構築し、類似した運動環境を持つクラスターのような構造がみられた。ヒートマップ中の空間相関を計算したところ比較的小さい繰り返しのクラスター構造 (約 2 μm) が 90 分後のヒートマップ画像中で見られた。一方、900 分後のヒートマップ画像中には比較的大きなサイズのクラスター領域が観察された。これらの結果は、基となるマイクロゲルの存在とそのマイクロゲルの凝集が硬化層につながることを示す。

第 5 章では、本論文で得られた成果の総括を行った。

本研究では、蛍光分子測定による高分子溶液の物性計測として、FRET 分子を用いた高分子溶液のせん断応答及び高分子硬化過程における SMT 計測を行った。FRET 分子を用いた高分子溶液のせん断応答では、高分子溶液の濃度によって分子鎖単位での伸長または圧縮が時間発展とともに生じることが明らかになり、高分子溶液の流動状態における分子鎖レベルの知見を得た。また、SMT 計測による高分子膜の硬化過程計測では、分子レベルの様々な粘性を同時に有するような不均一な環境とともに、硬化が進行していく様子が明らかに

なり，高分子溶液の硬化過程における分子レベルの内部環境に関する知見を得た．これらにより，高分子溶液の硬化で見られる流動状態から硬化過程までの一連の流れに関する知見の獲得及び物性計測手法の実証を行うことができた．FRET 分子のせん断応答では，蛍光寿命の計測を用いることで，分子鎖の末端間距離に関する定量的な議論ができるようになると同時に，本研究では明らかにならなかった濃度ごとの溶液状態も明確になることが考えられる．高分子膜の硬化の SMT 計測においては，～100 時間までの長時間の計測や観察面の 3 次元位置の変更を駆使した観察などが行うことができれば，硬化過程における分子レベルでのより詳細な情報が獲得できることが考えられる．これらを行うことにより，高分子硬化のさらなる理解につながり，高分子製品の高品質化や製造プロセスの最適化に非常に重要な情報がもたらされると期待できる．