

論文の内容の要旨

論文題目 光化学ホールバーニングを用いた両親媒性高分子の構造緩和の研究

氏名 城野 貴史

1 緒言

色素タンパクや光機能材料においては、色素を取り巻くマトリックスがその機能発現に大きな役割を果たす場合が多い。光化学ホールバーニング (PHB) 測定は色素周りの環境を敏感に反映した情報を得る手法であり、PHB の温度サイクル実験では色素周りのマトリックスの局所構造緩和を測定することができる。田中らはポリメタクリル系のポリマーを用いて PHB 測定によりエステル末端の回転運動が始まる温度を感度よく測定することに成功した。

これまで高分子系の PHB の報告例は、そのほとんどが単一組成のポリマーよりなるバルクなフィルムに関してであった。しかし、本研究では親水基および疎水基を含む両親媒性ランダム共重合体を用いてナノスケールに構造を制御したナノ組織体について PHB を行っている。この両親媒性高分子は、水溶液中で一本の鎖からなる高分子ミセルを形成し (図 1)、その内部に導入された疎水性色素が外部環境から孤立化されることから人工タンパクなどへの応用が期待されている。

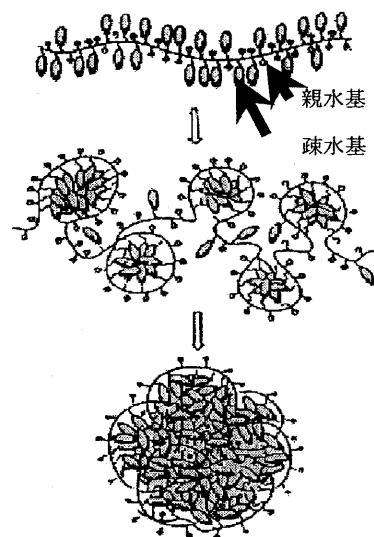


図 1 ミセルの形成

PHB 測定により、両親媒性高分子中の局所的な構造緩和を評価し、色素—マトリクス間相互作用およびナノスケールのマイクロ相分離状態に関する知見を得ることが、本研究の目的である。

2 両親媒性高分子ミセルを高分子マトリクス中に分散させたときのミセル内部の構造緩和

疎水性色素を側鎖を含む両親媒性高分子ミセルをポリビニルアルコール (PVA) 中に分散した試料を用いて PHB 実験を行った。参照実験として、親水基、疎水基、PVA それぞれ単独からなる試料でも実験を行い、ミセル内部の構造緩和の特徴を考察した。

アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩 (AMPS) とシクロドデシルメタクリルアミド (CDMAm) と色素 (テトラフェニルポルフィン (TPP))、を側鎖に持つモノマーの三元ランダム共重合体 poly(A/CD/TPP) ($M_w = 3.2 \times 10^5$) をポリビニルアルコール (PVA) 水溶

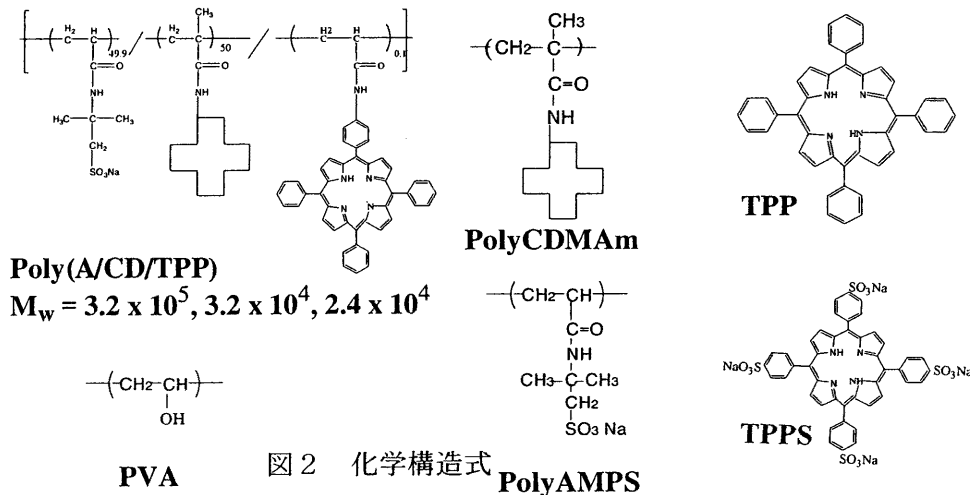
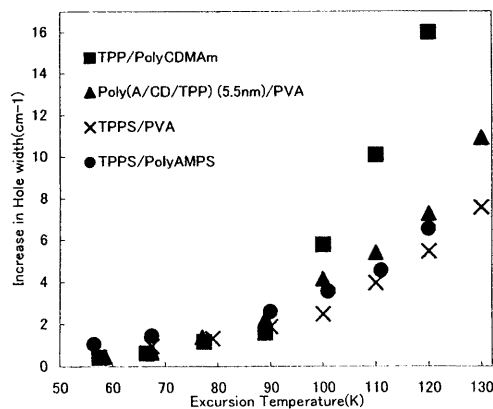


図2 化学構造式

液中に溶解し、溶媒キャスト法によりフィルムを作製した。小角 X 線散乱により水溶液中と同じ半径 (5.5nm) を持つミセルができていることを確認した。(図2)

温度サイクル実験の結果を図3に示す。TPP/polyCDMAm は 100K 以降でホール幅の増加すなわち緩和が起こっている。poly(A/CD/TPP)/PVA は TPP/polyCDMAm に比べて 100K 以降のホール幅の広がりが抑えられており、TPPS/polyAMPS や TPPS/PVA に近い値となっている。疎水性色素である TPP が親水基の凝集しているところや PVA マトリックス中存在していることは考えにくい。実際、疎水性色素 TPP が polyAMPS よりも polyCDMAm に溶解しやすいという結果がポリマーブレンドの蛍光顕微鏡観察より得られている。従って、色素はシクロドデシル

図3 ホール幅の広がり



基が凝集し、ミセルを形成している場所に存在していると考えられる。さらに、ミセル内部では分子運動が抑制されているので、ホール幅の広がりが TPPS/PVA に近い値を示していると考えられる。室温、水溶液中において、シクロドデシル基で作られるミセルのコア内部の分子運動が抑制されるという結果が、遅延蛍光の観測や NMR 測定などからわかっている。本実験によって、極低温における局所的な分子運動に関しても高分子マトリックス中に分散した高分子ミセル内部において抑制されるということを初めて明らかにした。

3 色素はどの距離まで構造緩和による環境変化を敏感に感じているか

一般に PHB 測定では色素の極めて近傍に関する情報が得られると考えられている。しかし、実際に色素からどの程度まで離れた部位の影響が観測されるかは未解明であった。そこで、粒径の異なる両親媒性高分子ミセルを PVA に分散して PHB を行い、マトリクスが色素の感じる環境に影響を与える距離を推測した。

CDMAm を含む三元ランダム共重合体の分子量を変化させたものを 3 種類重合した。これをそれぞれ PVA の水溶液に溶解し、溶媒キャスト法によりフィルムを作製した。これにより、粒径の違うミセルが分散したマトリクスを 3 種類作製した。分子量からミセルの半径を求めると、それぞれ 5.5nm, 2.6nm, 2.3nm となる。(図 2)

温度サイクル実験の結果を図 4 に示す。Poly(A/CD/TPP)(5.5nm, 2.6nm, 2.3nm)/PVA は TPPS/PVA に近い値を示し、粒径によってあまり差がみられない。これは一番小さな半径である 2.3nm 以内のコア部分の影響のみを色素が受けているということを意味する。従って、PHB の温度サイクル実験によって、色素近傍 2.3nm 以内の情報を得られることがわかる。

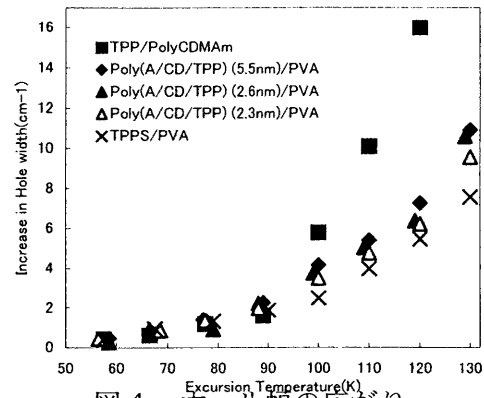
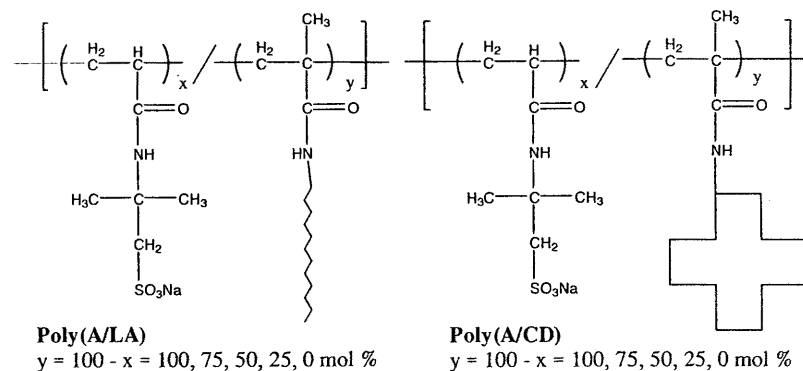


図 4 ホール幅の広がり

4 両親媒性ランダム共重合体バルクフィルムにおけるマイクロ相分離の検出

高分子ブレンドやブロック共重合体バルクフィルムのマイクロ相分離構造は多くの研究が行われている。しかし、ランダム共重合体バルクフィルムにおけるナノスケールのマイクロ相分離を評価した報告例は非常に少ない。TEM 観察によりラウリルメタクリルアミド(LAMAm)と AMPS の両親媒性高分子バルクフィルムはナノスケールにクロ相分離していると報告されている。本章では、両親媒性ランダム共重合体バルクフィルムをマトリクスとして PHB 測定を行い、マイクロ相分離構造中の疎水部の構造緩和を評価し、ナノスケールのマイクロ相分離状態の評価法としての PHB の可能性を検討した。

図 5 化学構造式



LAMAm または CDMAm と AMPS の二元ランダム共重合体を異なる組成比で三種類作製した。(図 5)溶媒キャスト法により色素 TPP を分散させた二元ランダム共重合体バルクフィルムを作製した。

LAMAm と AMPS のランダム共重合体における温度サイクル実験の結果を図 6 に示す。こ

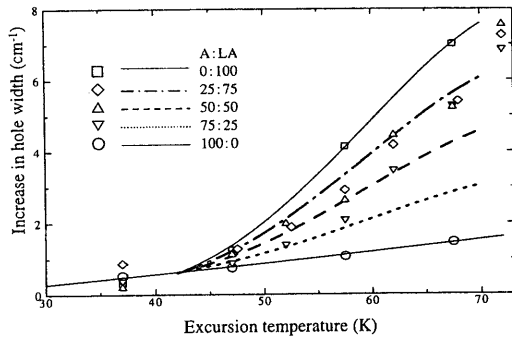


図 6 ホール幅の広がり

高分子バルクフィルムにおいては、ラウリル基が凝集しマイクロ相分離していると考えられる。さらに、疎水性の色素である TPP はラウリル基が凝集した相に分散していると考えられる。これより、PHB 測定はランダム共重合体を作るナノサイズのマイクロ相分離を検出するのに有効な手段であると言える。

CDMAm と AMPS のランダム共重合体におけるホール幅の広がり results を図 7 に示す。ここで先程と同じように、ランダム共重合体の各側鎖が均一に分散している時は、ホール幅の広がりに関して加成性が成り立つと仮定する。その仮定に従って得た値をそれぞれ線で示した。親水基とシクロドデシル基の割合は 25:75 (上), 50:50 (中), 75:25 (下) である。この仮想的な曲線と比較すると TPP/poly(A/CD)系の結果はどの割合に関しても下に位置している。しかし、2章で説明

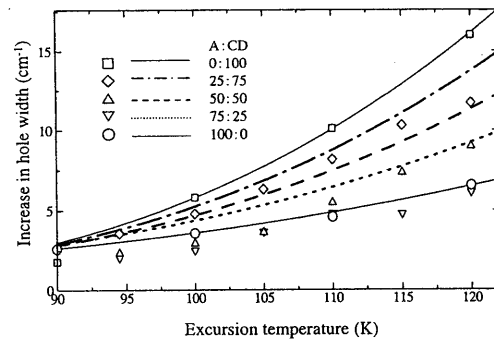


図 7 ホール幅の広がり

した通り、疎水性の色素 TPP は polyAMPS よりも polyCDMAm に溶解しやすいことがわかっており、TPP が AMPS の凝集している相に溶解しているとは考えにくい。従って、シクロドデシル基を持つ両親媒性高分子バルクフィルムにおいては、シクロドデシル基の凝集している相に TPP が分散しているが、凝集による分子運動の抑制効果のためにホール幅の広がりが抑えられ、TPPS/polyAMPS に近い値をとったものと考えられる。

5 ランダム共重合体バルクフィルムにおけるマイクロ相分離の検出

疎水性モノマー同士のランダム共重合体バルクフィルムは、疎水基と親水基のランダム共重合体バルクフィルムと異なり、均一分散していると一般的には考えられている。しかし、このよ

でランダム共重合体の各側鎖が均一に分散している時は、ホール幅の広がりに関して加成性が成り立つと予想される。その仮定に従って得た値をそれぞれ線で示した。親水基とラウリル基の割合は 25:75 (上), 50:50 (中), 75:25 (下) である。この仮想的な曲線と比較すると TPP/poly(A/LA)系の結果はどの割合に関しても同じかまたは上に位置している。さらに高温ではほとんど TPP/polyLAMAm に近い値を示している。これより、ラウリル基を持つ両親媒性

うな試料は染色が困難なために TEM による観察も困難である。そこで、PHB 測定を用いてナノスケールにおけるミクロ相分離状態を評価した。

MMA と nBMA の二元ランダム共重合体を異なる組成比 (26:74, 42:58, 73:27) で3種類作製した。(図8) 溶媒キャスト法により色素 TPP を分散させた二元ランダム共重合体バルクフィルムを作製した。

温度サイクル実験の結果を図9に示す。5章での議論と同じように、ホール幅の広がりに関して加成性が成り立つと仮定する。その仮定に従って得た値をそれぞれ線で示した。この仮想的な曲線と比較すると TPP/poly(MMA/nBMA) はどの割合に関

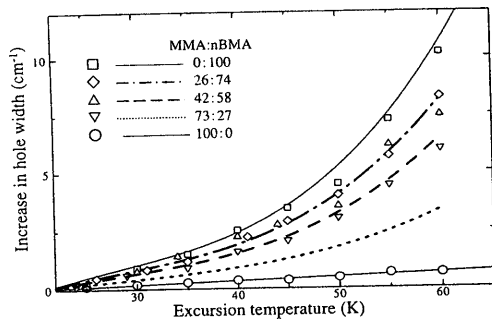
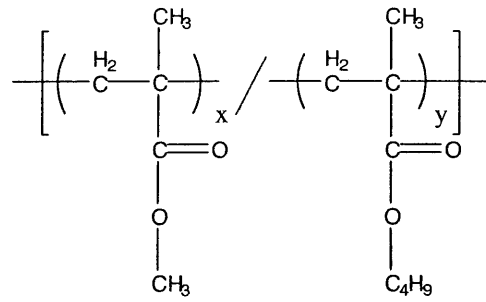


図9 ホール幅の広がり



Poly(MMA/nBMA)
 $y = 100 - x = 100, 74, 58, 27, 0 \text{ mol } \%$

図8 化学構造式

しても同じかまたは上に位置している。従って、MMA と nBMA のランダム共重合体バルクフィルムもミクロ相分離しており、色素 TPP は nBMA が凝集している相に分散していると考えられる。疎水性色素 TPP が PMMA よりも PnBMA により溶解しやすいことはポリマーブレンドの蛍光顕微鏡観察によって確認している。以上の結果より、染色ができないために TEM での観察が困難な系において、ナノスケールのミクロ相分離状態を検出する手段として PHB 測定が有用であることが示された。

7 まとめ

両親媒性高分子ミセルを高分子マトリックスに分散させることに成功した。高分子マトリックスに分散させた高分子ミセル内部は極低温においても水溶液中、室温同様、固いパッキングにより、分子運動が抑制されることが始めて示された。さらにミセルの粒径を変化させて調べた結果、色素は半径 2.3nm 以内の構造緩和による環境の変化に大きく影響されていることがわかった。これより、PHB 測定はナノサイズの構造を持つ系の特定の場所における環境を調べることに適していることが示された。ここでは、両親媒性高分子バルクフィルムを用いることによって、PHB 測定でランダム共重合体バルクフィルムにおけるミクロ相分離の検出が可能であることが示された。さらに一般的には均一に分散していると考えられる疎水性のモノマーのランダム共重合体バルクフィルムにおいても PHB 測定によりミクロ相分離していることを本研究で明らかにした。さらに溶解度パラメータの差が小さいモノマー同士のランダム共重合体バルクフィルムを用いて PHB によりそのミクロ相分離状態を評価した。PHB 測定だけでなく蛍光測定も行って、ランダム共重合体バルクフィルムがミクロ相分離していることを示した。