

2P020

時間分解蛍光分光によるハイドロゲル中のダイナミクスに関する研究：

高強度ダブルネットワーク (DN) ゲルと構成成分の局所環境

(理研・田原分子分光¹, 原子力機構・J-PARC センター², 理研・分子情報ユニット³)

○服部達哉¹, 石井邦彦¹, 富永大輝², 長田義仁³, 田原太平¹

【序】 近年、高含水率と人体軟組織に匹敵する強度を併せもつハイドロゲルが開発され、生体組織を代替しうる材料として注目を集めている。DN ゲルは 2 種類のポリマーから構成され、最適化された DN ゲルでは~90%の含水率ながら、機械的強度は構成成分ゲルのそれぞれ PAMPS(poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)、PAAm(polyacrylamide) の 100~1000 倍にも及ぶ。ゲル中の水は、熱分析などにより、大部分が液体の水と同様の状態であることが知られているが、ダイナミクスについての情報はほとんど無く、ゲル中の水ダイナミクスとゲルの性質・機能との関連に至ってはほぼ未解明である。また、ポリマー鎖により形成される数 nm オーダーのゲル網目格子中では水のダイナミクスが制限される。このような制限空間中の水は *confined water* と呼ばれ、その性質・ダイナミクスは基礎学術的観点からも興味を持たれている^[1]。本研究では、DN ゲルとその構成成分ゲルを用い、ピコ秒蛍光異方性減衰を利用して蛍光プローブの局所環境下での回転緩和を観測し、ゲルを構成する水・ポリマー鎖の構造とその機能・特性への関連を研究した。

【実験】 蛍光プローブには溶解度の異なる 3 つのクマリン系蛍光色素(C102, C6H, C343)を用いた。測定には 1 mm 厚のゲルを色素溶液に 24 時間浸したものを用いた。ゲルは既報^[1]の方法に従い合成し、それぞれの含水率は PAMPS(~98 %)、PAAm(~88 %)、DN(~90 %)である。DN ゲル中の PAMPS、PAAm のモノマー比は DN ゲルの強度が最大になる 1:20 とした。PAMPS ゲルは強電解質高分子から成り、架橋によってある程度束縛されたポリマー網目構造を持っている。PAAm は直鎖状のフレキシブルなポリマー鎖から成る。時間分解蛍光測定はフェムト秒チタンサファイア再生増幅システム(Spectra-Physics, Spitfire, 1 kHz)の二倍波(400 nm)を励起光とし、ストリークカメラ(浜松ホトニクス, C4334)によって時間分解蛍光を測定した(時間分解能~30 ps)。

【結果と考察】 用いた蛍光プローブ分子は、発光波長のシフト、蛍光寿命の変化を通して局所環境の極性プローブとして働くが、いずれのプローブ分子も、ゲル中での定常蛍光スペクトル、蛍光寿命は対応するそれぞれの水溶液中の結果と比べ有意な差は示さなかった。これは、ゲル中のプローブ分子がほぼバルクの水溶液中と同様の極性環境に存在し、ポリマー鎖との相互作用やポリマー鎖のつくる疎水性環境には存在しないことを示唆している。図 1 に時間分解蛍光異方性減衰((1)式)の結果を示した。

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)} \quad (1)$$

$I_{\parallel}(t)$ 、 $I_{\perp}(t)$ はそれぞれ励起光に対して平行、垂直な蛍光減衰成分である。PAMPS ゲル中のプローブ分子はいずれも水溶液中と同様の速い回転緩和を示した。PAMPS ゲルは用いたゲル中、最も含水率が高く(~98 %)、また架橋点間距離が最小でも~10 nm 程度との報告^[2] があ

ることからプローブ分子が自由回転するのに十分な大きさの領域が存在し、バルクの水と同様の性質を示す水(自由水)が存在することが示唆される。一方、PAAm と DN ゲル中の異方性減衰データはいずれのプローブでも水溶液中での緩和と同程度の速い回転緩和に加え、遅い緩和成分が観測された。この結果と、DN ゲル中での PAAm が PAMPS よりモノマー比にして 20 倍多いことから、DN ゲル中での遅い回転緩和は PAAm ポリマー鎖の影響が支配的であることが示唆される。PAAm と DN ゲル中での遅い回転緩和は、PAAm ポリマー鎖の形成するゲル網目中の confined water 領域に存在し、局所的に粘性の高い環境で回転を阻害されたプローブ分子に起因すると考えられる。

蛍光異方性減衰を利用した蛍光プローブ分子の局所環境下での回転緩和ダイナミクスの比較と PAMPS、PAAm ゲルの有する特徴から図 2 に示すように各ゲルのマイクロ環境のモデル化を行った。すなわち、PAMPS ゲルは架橋剤により形成された枝分かれ構造により、プローブ分子がバルクの水溶液中と同様自由回転のできる充分大きな空間が存在する。一方、PAAm ゲルは直鎖状のフレキシブルなポリマー鎖から成るため、ポリマー鎖自身の絡み合いによりゲル網目格子のサイズが数 nm の confined water 領域が形成される。実験的にも PAMPS ゲル中の架橋点間距離のような構造パラメータは PAAm ゲルでは得られていない。DN ゲル中では PAAm 鎖が PAMPS 鎖とも絡みあい、より複雑なポリマーネットワーク構造を形成することで単独のゲルに比べて DN ゲルが異常な強度を示すと考えられる。

【文献】[1] N. Nandi; K. Bhattacharyya; Biman B. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2013., S. K. Pal; A. H. Zewail *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2099.

[2] J. P. Gong *Soft Matter*. **2010**, *6*, 2583.

[3] J. P. Gong.; G. Kagata.; Y. Osada *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6007.

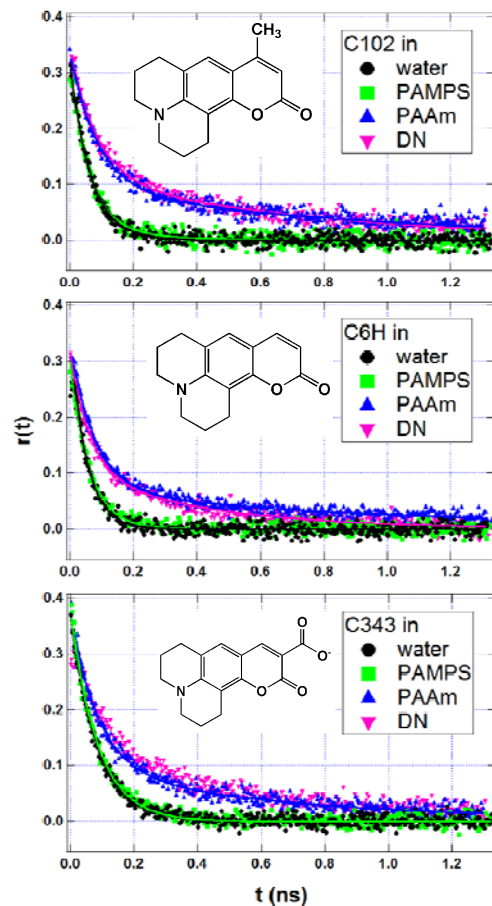


図 1 各プローブ分子(分子構造はそれぞれのグラフ中)のバルク、ゲル中での時間分解蛍光異方性減衰。

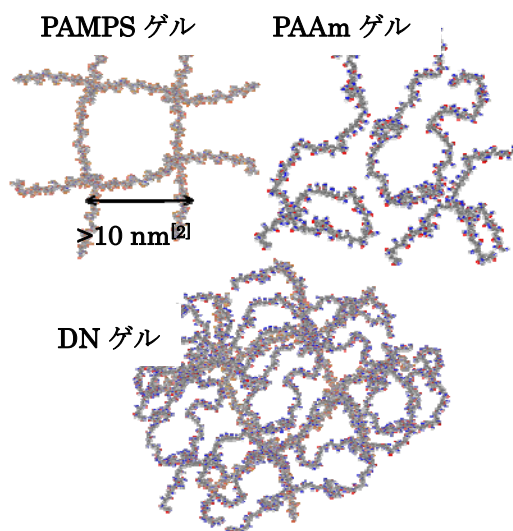


図 2 各ゲルのマイクロ環境のモデル。