

### 3P111 ポリアクリルアミド系ナノ微粒子の溶媒和ダイナミクス

(首都大<sup>a</sup>, 理研<sup>b</sup>) ○藤野竜也<sup>a</sup>, 南條大輔<sup>a</sup>, 原健児<sup>a</sup>, 伊永隆史<sup>a</sup>, 田原太平<sup>b</sup>

サブマイクロまたはナノメートルオーダーの粒径をもつ高分子微粒子、特に水溶性高分子鎖を有する微粒子は、表面において高い分子補足能力を持つ機能性材料として、工学や医療といった幅広い分野でその利用が期待されている。例えば、耐汚染性外装用塗料や防曇コーティングのための塗膜表面の親水化、触媒や蛋白質などの活性を保持した状態での高分子表面での固定化、特定の糖質に選択的に結合する外鎖を使ったウイルス補足、経口 DDS 担体などである。このような高分子微粒子に特徴的な性質は、微粒子周辺の分子が球状高分子から伸びる親水性高分子鎖と化学吸着をすることに起因している。従って溶液中でのこれらの微粒子周辺は、溶媒中とは異なる特殊な分子環境であることが予想されるため、その溶媒和ダイナミクスを明らかにすることは大変興味深い。本研究では、水中に分散させたポリアクリルアミド (AAm) 系ナノ微粒子に蛍光プローブ分子を導入し、溶媒とは異なる微粒子周辺の分子環境をプローブ分子の定常または時間分解蛍光を観測することにより評価した。

アクリルアミドを主成分とし、N-メチロールアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリル酸をコモノマーとして用いた親水性モノマーの分散重合により親水性高分子微粒子を合成した。この微粒子は重合が始まるとシード粒子を形成するため、これを成長させて最終的な球状微粒子を得た。合成に使用した有機溶媒を揮発させ、かつ単分散を保ったナノサイズの球状微粒子を得るため、噴霧乾燥装置 (MDL-050, Fujisaki) により乾燥処理を行った。得られたポリアクリルアミド系ナノ微粒子は、走査型電子顕微鏡 (JSM-6100, JEOL)、及び動的散乱式粒子径測定装置 (LB-550, HORIBA) により粒径を評価した。図 1 に合成した高分子微粒子を水に再分散させた状態で撮影した電子顕微鏡写真を示した。図 1 及び粒径分布測定から、合成した高分子微粒子は平均 350 nm 程度の直径を持つ球状粒子であることが確認された。水に再分散させた高分子微粒子中にクマリン 153 (C153) を蛍光プローブ分子として導入し、その溶媒和ダイナミクスを時間分解蛍光アップコンバージョン法、及びストリークカメラ法により評価した。

蛍光プローブ分子として導入した C153 は水に難溶であるため、C153 がわずかに溶けた水溶液は ~540 nm 付近にピークを持つ非常に弱い定常蛍光スペクトルを与える。しかし、ポリアクリルアミド微粒子を分散させた水溶液中では、C153 は容易に溶解し、~515 nm 付近にピークを持つ非常に強い定常蛍光スペクトルを示した。これは溶媒として用いた水とは異なる環境を持つ高分子微粒子周辺に、選択的にクマリン分子が存在していることを表している。

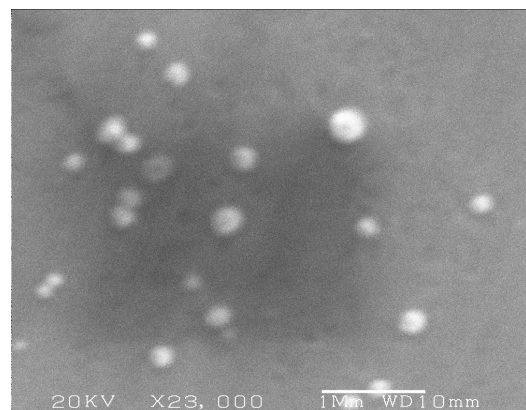


図 1. 合成したポリアクリルアミド系ナノ微粒子の SEM 写真 (粒径 ~350 nm)

図2に C153 水溶液(a)、及び高分子微粒子を分散させた C153 水溶液(b)からのフェムト秒時間分解蛍光の結果を示した(励起 400nm、蛍光 480nm)。(a) (b)ともに、励起直後、非常に速い(<100fs) 蛍光強度の時間変化が観測された。長波長領域(580nm)で時間分解蛍光を観測すると、対応する遅延時間領域に同じ時定数を持った蛍光の立ち上がりが観測されたことから、この速い蛍光強度の時間変化は、水のラマン散乱では無く、クマリン分子周辺での水分子の溶媒和過程を観測しているものと帰属した。

高分子を分散させない水溶液図2(a)では、水の速い溶媒和ののち、ほぼ一定の強度を持つ時間分解蛍光のみが観測されたが、高分子微粒子を分散させた水溶液図2(b)では~50 ps 程度の時定数を持つ遅いダイナミクスが観測された。また図3に波長 580nm で観測した高分子分散溶液(b)の時間分解蛍光の結果を示した。図2(b)と同じ時定数により増加する時間分解蛍光が観測された。これは溶媒の水とは異なる環境を持つ高分子微粒子周辺に存在する C153 分子からの蛍光の時間変化であり、~50 ps 程度の時定数をもった溶媒和過程(ダイナミクスストークスシフト)が観測されていることを表している。

また 100ps 以上の長時間領域の時間分解蛍光スペクトルをストリークカメラ法によって観測した。アップコンバージョン法で観測された~50ps 程度のダイナミクスに加えて、~450ps 程度の時定数により、蛍光スペクトルのピークが長波長側にシフトするダイナミクスストークスシフトが観測された。アップコンバージョン法及びストリークカメラ法による時間分解蛍光測定の結果から、合成したポリアクリルアミド高分子微粒子周辺での溶媒和過程には二つの時定数を持つダイナミクスが存在することが明らかとなった。

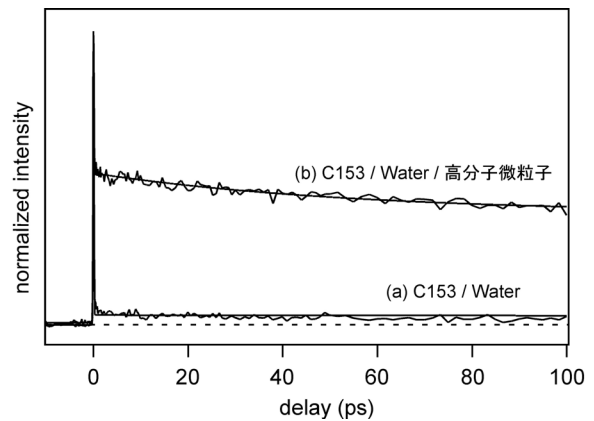


図2. C153 水溶液(a)と高分子微粒子を分散させた C153 水溶液(b)から観測された時間分解蛍光(励起 400nm、観測 480nm)

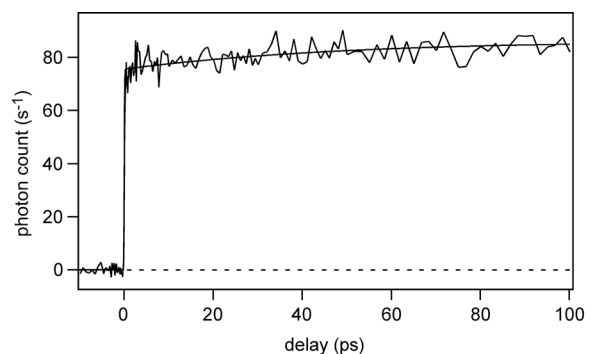


図3. 高分子微粒子を分散させた C153 水溶液から観測された時間分解蛍光(励起 400nm、観測 580nm)