

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550254

研究課題名(和文) 単一分子分光法による温度応答性高分子の一本鎖ダイナミクスの評価

研究課題名(英文) Single chain dynamics of temperature-responsive polymer using single molecule spectroscopy

研究代表者

町田 真二郎 (Shinjiro, Machida)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授

研究者番号：20262032

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：一本鎖あたり1個の蛍光分子を導入した温度応答性高分子を合成した。希薄水溶液の吸収・蛍光スペクトルより、色素の多くが水溶液中で会合し、一部が単量体に近い状態で存在することが示唆された。試料は水中で約2000本の分子鎖からなる会合体を形成し、その粒径は温度上昇と共に減少した。また、昇温時の色素のスタッキングが、粒径・濁度・蛍光スペクトルのヒステリシスの原因と考えられた。

ガラス基板の上にスピコートした試料では単一鎖由来と思われる輝点が観測されたものの、温水の滴下によりそれが消失した。これは、分子鎖が基板から剥離してしまったためと考えられた。

研究成果の概要(英文)：We synthesized a temperature-responsive polymer (poly(N-isopropylacrylamide); PNIPAM) bearing a fluorescent perylenetetracarboxylic diimide (PTCDI) group. Dynamic and static light scattering measurement indicated that the PTCDI-PNIPAM forms aggregates in cold water and that the aggregate consists of ~2,000 polymer chains. The aggregation at low temperatures was concluded to be due to the  $\pi$ -stacking of the PTCDI groups. The  $\pi$ -stacking of the PTCDI was concluded to suppress the dissociation of PNIPAM chains in the cooling process and enhanced the hysteresis in transmittance, diameter, and fluorescence spectrum. Bright spots attributable to single PTCDI-PNIPAM chains were observed in confocal fluorescence microscope images of the spin-coated samples. However, the bright spots disappeared by the addition of hot water over the samples, possibly due to the removal from the substrate.

研究分野：光機能高分子

キーワード：温度応答性高分子 蛍光性色素 原子移動ラジカル重合 スタッキング 会合体 ヒステリシス 動的  
光散乱 蛍光スペクトル

## 1. 研究開始当初の背景

近年、光や熱、pH、電氣的刺激などの外部刺激に応答し、性質や形態を変化させるような刺激応答性高分子が注目を集めている。ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)

(PNIPAM)およびポリ(2-イソプロピル-2-オキサゾリン) (PrPrOx)は、体温付近に下限臨界溶解温度(LCST)を示す(すなわちその温度より高温で不溶、低温で可溶となる)温度応答性高分子として知られており、薬物輸送、分離担体あるいは窓材としての応用が期待されている。水中でLCSTを示す温度応答性高分子の場合、高分子鎖と水分子との間の水素結合の形成もしくは解離が、その相転移の原因であることが知られている。しかし、そのLCST近傍における高分子鎖のダイナミクスに関しては、いまだ十分に解明されているとは言い難い。特に、水中で温度応答性高分子の一本鎖が孤立した状態におけるダイナミクスを観測した報告例は全くない。

一方、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド(PTCDI)誘導体は、高い蛍光量子収率、光安定性および電子受容性をもつ有機色素であり、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用によって一次元ナノ構造体を形成することが知られている。またそれらの性質から、太陽電池やn型トランジスタなどへの応用が期待されている。

## 2. 研究の目的

本研究課題では、PTCDIを一本鎖あたり一分子の割合で中心に導入したPNIPAMもしくはPiPrOxを合成し、その分子量・分子量分布および水溶液の温度応答性を評価する。また、静的・動的散乱および吸収・蛍光スペクトル測定により、高分子鎖の凝集状態やPTCDI部分の会合状態に関する知見を得る。

それらを踏まえた上で、基板上に吸着もしくは化学結合させた試料に対して単一分子分光法を適用し、温度応答性高分子一本鎖の相転移ダイナミクスをはじめ観測することを目的とした。

## 3. 研究の方法

中心付近にPTCDIをもつPiPrOxをカチオン開環重合により合成した。またScheme 1の経路で、鎖の中心付近にPTCDIを一分子有するPNIPAM(PTCDI-PNIPAM)を原子移動ラジカル重合により合成した。このPTCDI-PNIPAM水溶液について、濁度、動的散乱(DLS)、静的散乱(SLS)、吸収スペクトル、蛍光スペクトルをそれぞれ測定し、温度応答特性および光物理特性を評価した。

単一分子分光を行う際には、ステージ走査型共焦点光学顕微鏡にフェムト秒チタンサファイアレーザーおよびアバランシェフォトダイオードを組み合わせてイメージングを行った。

## 4. 研究成果

得られたPTCDI-PNIPAMについて、GPC

測定により求めたポリスチレン換算数平均分子量は10,900、多分散比は1.89であった。また<sup>1</sup>H-NMRスペクトルからは数平均分子量が14,000と見積もられた。

Figure 1に、DLS測定から求めた25℃における流体力学的直径 $D_h$ の濃度依存性を示す。 $D_h$ は150~190 nmであり、高濃度になるほど増加している。これよりPTCDI-PNIPAMは、曇点以下の水溶液中でも比較的粒径の大きな会合体を形成していることがわかった。

Figure 2に示す水中での25℃における吸収スペクトルは、良溶媒であるTHF中とは異なる形状を示している。このことから、PTCDI部分が $\pi$ - $\pi$ スタッキングにより会合し、それがミセル形成の核となっていると考えられる。SLS測定によって25℃における会合体の分子量を求めたところ、 $2.22 \times 10^7$ であった。すなわちこの会合体は1個あたり約2000本のPTCDI-PNIPAM鎖を含むことが示唆される。また $D_h$ が分子鎖長よりも遙かに大きいことより、PTCDI会合体を核とする小さなミセル単位が、PNIPAM鎖の絡み合いにより高次に合体し、粒径の大きな会合体を形成していると考えられる。

Figure 3に濁度測定の結果を示す。15℃における透過率は高濃度になるほど低下している。これはFigure 1における粒径の濃度依存性を反映している。また透過率は15℃から曇点までの昇温過程において上昇し、曇点以上においても0%までは低下していない。さらに、濁度曲線には4.0~4.5℃のヒステリシスが観測されている。このヒステリシスは、ラジカル重合で合成したPNIPAMにおいて報告されている2.8℃よりも大きい。

Figure 4に、キュムラント法により求めた $D_h$ の温度依存性を示す。 $D_h$ は昇温と共に減少し、曇点を超えると約65 nmで一定となっている。これより、曇点以下においても温度上昇と共にPNIPAM鎖が徐々に収縮し、曇点を超えても粒子同士の会合がそれ以上進行しないことがわかる。また、昇温時と降温時の $D_h$ を比較すると、降温過程中27℃以下における $D_h$ は、昇温過程の場合よりも小さくなっている。

DLS測定結果に対しては、さらにマルカート法(粒径分布を求めるための解析法の一つ)を適用し、各温度における $D_h$ の分布を求めた。その結果、昇温過程では30℃以下の温度域で、主成分である150~250 nmの粒径成分に加え、30 nm程度の成分が含まれていることが示唆された。粒径約30 nmの成分は、曇点以上である33℃では消失し60~70 nmの単一成分となった。一方降温過程では、粒径は単一成分のまま24℃まで徐々に増大し、21℃に至ってはじめて30 nm程度の成分が出現した。これらの結果より、試料調製時のPTCDI-PNIPAM会合体には、1個のPTCDI凝集体核をもつ粒径30 nm程度の成分が含まれ、曇点以上になるとそれは粒径のより大きな会合体に合体・吸収されると考えら

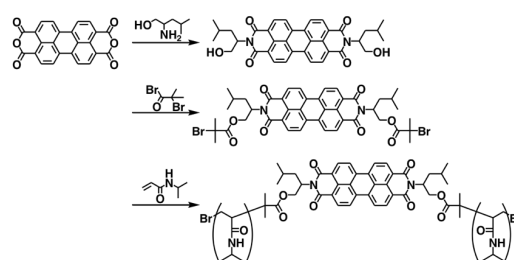
れる。また降温過程では、一度合体した粒径 30 nm の成分は 24 °C まででは解離することなく、21 °C まで冷却されてはじめて分離されると解釈できる。

Figure 5 に、濃度  $0.1 \text{ mg mL}^{-1}$  の試料の昇温時における蛍光スペクトルを示す。いずれの試料も、曇点以下では、545 nm 付近にピークをもつ蛍光スペクトルを示しており、その位置および形状は、THF 溶液の場合に近い。このときの蛍光励起スペクトルは、Figure 2 に示す吸収スペクトルとは大きく異なり、THF 溶液のものと同様であった。これより、曇点以下においてはモノマーに近い状態の PTCDI が一部存在しており、強く会合した PTCDI の蛍光量子収率が著しく低いために、主としてモノマーに近いスペクトルが観測されたと解釈できる。モノマーに近い状態の PTCDI が存在することは、25 °C での吸収スペクトル(Figure 2)の形状が、低濃度になるほど THF 溶液のものに近くなることから支持される。このモノマーに近い蛍光バンドに対して、 $0.01 \text{ mg mL}^{-1}$  の試料について蛍光異方性比を測定したところ、その値は 15 °C で 0.17、40 °C で 0.20 であり、曇点以下においてもかなり大きな値を示した。メタノール溶液中での PTCDI-PNIPAM の蛍光異方性比は 0.07 であったことから、水中でモノマーに近い状態で存在する PTCDI は、一本鎖として孤立しているのではなく、会合体中で  $\pi$ - $\pi$  スタッキングが弱い状態で存在していることが示唆された。

Figure 5 において、温度上昇と共に 545 nm 付近の蛍光強度は低下し、特に高濃度試料において、会合体由来とみられる 610 nm 付近の蛍光バンドが顕著になっている。このことから、PNIPAM 鎖の収縮により PTCDI 部分の会合が進行したと考えられる。 $3 \text{ mg mL}^{-1}$  溶液において、昇温時と降温時の 30 °C における蛍光スペクトルを比較すると、降温時の方が会合体由来 (610 nm 付近) のバンドの相対強度が大きかった。このことから、昇温によって進行した PTCDI 部分の  $\pi$ - $\pi$  スタッキングは、降温過程において PNIPAM 鎖の解離を抑制し、濁度測定や粒径 (およびその分布) に見られたヒステリシスをより顕著にしたと考えられる。

PTCDI-PNIPAM の希薄 THF 溶液をガラス基板上にスピンコートした試料を蛍光顕微鏡で観測したところ、単一鎖中の PTCDI 由来と思われる蛍光が観測された (Figure 6)。しかし、その試料に温水を滴下すると、この輝点は消失した。これは、水温が曇点以上であっても、分子鎖が基板から剥離してしまったためと考えられる。一方、PTCDI-PNIPAM を化学結合で基板に固定しようと試みた場合には、不純物からの蛍光輝点が観測され、試料由来の輝点が判別できなかった。今後は水溶性 PTCDI 誘導体を用いた上で、水溶液をマイクロ粒子の隙間などに満たすことにより、長距離の並進拡散を抑制しつつ単一鎖ダイ

ナミクスを観測することが可能となると期待される。



Scheme 1. Synthesis scheme of PTCDI-PNIPAM.

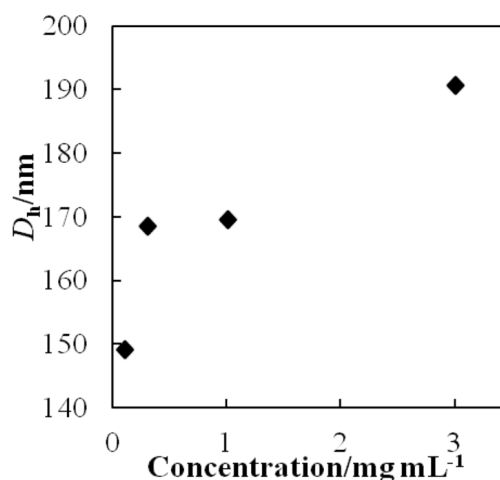


Figure 1. Concentration dependence of hydrodynamic diameter  $D_h$  for PTCDI-PNIPAM aqueous solutions.

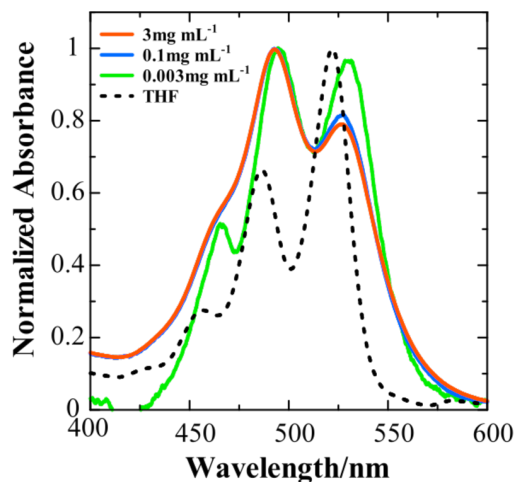


Figure 2. Absorption spectra of PTCDI-PNIPAM aqueous and THF solutions.

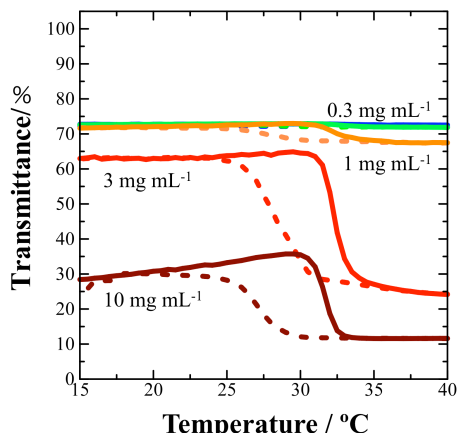


Figure 3. Temperature dependence of Transmittance for PTCDI-PNIPAM aqueous solutions.

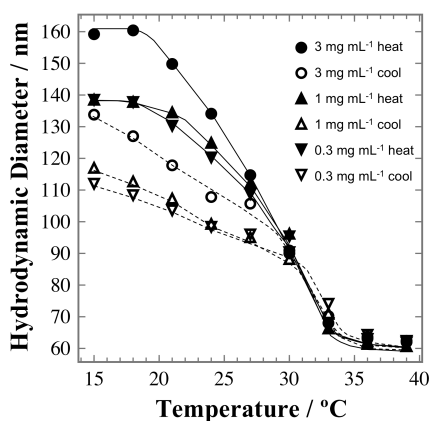


Figure 4. Temperature dependence of hydrodynamic diameter  $D_h$  for PTCDI-PNIPAM aqueous solutions.

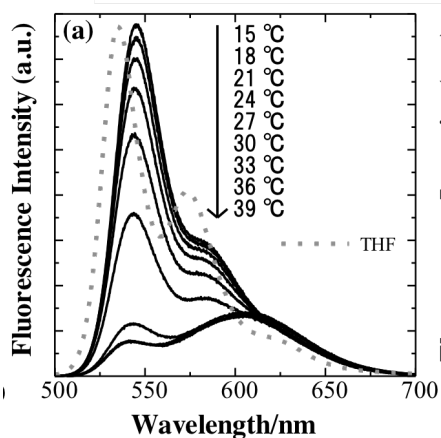


Figure 5. Fluorescence spectra of PTCDI-PNIPAM aqueous solution ( $0.1 \text{ mg mL}^{-1}$ ) during heating.



Figure 6. Typical fluorescence image of PTCDI-PNIPAM spin-coated on a cover glass ( $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ ).

## 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 2件)

- ① 「Photophysical and temperature-responsive properties of poly(*N*-isopropylacrylamide) bearing a perylenediimide group」 [Shinjiro Machida](#), Yuma Uchihashi, Noriaki Ikeda, The Third KIT International Workshop on Advanced Polymer Materials and Fiber Science、平成 27 年 2 月 24 日、京都工芸繊維大学 (京都)
- ② 「ペリレンジイミドを有するポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)の光物理特性および温度応答挙動」内橋勇真、町田真二郎、池田憲昭、第 63 回高分子学会年次大会、平成 26 年 5 月 28 日、名古屋国際会議場 (名古屋)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

町田 真二郎 (MACHIDA Shinjiro)  
京都工芸繊維大学・工学科学研究科・  
准教授

研究者番号：29862316