

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620176

研究課題名(和文) 光ピンセットに基づく高分子重合系の時空間物性解析

研究課題名(英文) Spatio-temporal Analysis of Physical Properties in a Polymerization System by Optical Tweezers

研究代表者

春藤 淳臣 (Shundo, Atsuomi)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：40585915

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：サイズの小さな粒子の変位を精度よく検出できる光ピンセット装置をセットアップした。超分子ポリマー水溶液および高分子物理ゲルに分散した微粒子の熱運動を解析し、局所物性とその空間分布を評価した。その結果、それらの物性は空間的に不均一であることを明らかにした。また、ゲル化過程(固化プロセス)は、不均一性の程度ならびにサイズスケールの変化を伴うことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Optical tweezers, capable of detecting a probe particle with small size for rheological measurements has been developed. The thermal motion of the probe particles dispersed in a supramolecular polymer solution and a polymer physical gel. As a result, we have found that there exist a spatial heterogeneity in their physical properties at the mesoscopic scale. Also, the gelation process of these system was accompanied by the changes in the extent of the heterogeneity and the size scale.

研究分野：高分子化学、超分子化学

キーワード：ソフトマテリアル 不均一性 レオロジー 粒子追跡法

1. 研究開始当初の背景

光ピンセットは近赤外 (NIR) 光の放射圧を利用して微小物体をその焦点位置近傍で捕捉し、動かす技術である。これまで、光ピンセットは生体物質 (細胞、タンパク質、DNA 等) を操作する技術として、主に生物学の分野において利用されてきたが、近年、ソフトマテリアルの局所領域におけるレオロジー測定手法としても注目されつつある。光ピンセットによる測定は、汎用のレオメーターによる測定と比較して、(1) 極少量のサンプル (数十 μL) で測定ができる、(2) 希薄な溶液を精度よく測定できる、(3) 物性の空間分割評価ができる等の利点がある。しかしながら、これまで生体物質を対象とした研究が主流であったため、室温付近での測定に限られていた。一般に、高分子液体のレオロジー測定において、測定温度を変えることによって、高分子鎖の熱運動性に関する詳細な知見が得られる。したがって、温度制御を可能とする光ピンセット装置を開発すれば、局所領域における高分子のダイナミクス解析に極めて有効なツールになり得るとの考えに至った。

2. 研究の目的

本研究では、独自にセットアップした光ピンセットを用いて、重合系中における局所領域の物性を測定・解析し、空間的な不均一性を評価する。とくに、重合の進行に伴い (1) 高分子の絡み合いがどのように発展するのか、あるいは (2) 高分子がどのように生長するのかを明らかにする。さらに、重合系中における分子量の空間的な不均一性を、最終的に生成した高分子の分子量とその分布と比較・検討し、それらの相関を明らかにする。

3. 研究の方法

試料中に分散したプローブ微粒子に NIR 光を照射し、正弦的な変位信号を与えると、粒子は NIR 光の動きに追従する。しかしながら、粒子周囲の媒体が粘弾性流体の場合、粒子の変位に遅れが生じ、変位量が減少する。NIR 光と粒子の変位振幅の比および位相差に基づき、局所領域における貯蔵弾性率 (G') ならびに損失弾性率 (G'') を算出できる。

4. 研究成果

(1) サイズの小さな粒子の変位を精度よく検出するため、蛍光ユニットをセットアップし、微粒子からの蛍光を四分割フォトダイオードにて検出できるようにセットアップした。また、ステージと対物レンズにそれぞれサーモスタット制御のヒーターを付属し、温度制御が可能であることを確認した。種々の温度において、紐状ミセル水溶液の G' および G'' を周波数の関数として測定し、緩和過程における見かけの活性化エネルギーを算出した (図 1 参照)。その結果、算出した値は、レオメーターによって求めたバルクの値とよく

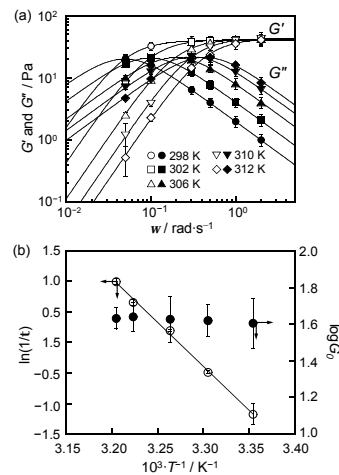


図 1 (a) 紐状ミセル水溶液の貯蔵弾性率 (G') および貯蔵弾性率 (G'') の平均値の周波数依存性. (b) 平坦弾性率 (G_0) および緩和時間 (τ) の温度依存性.

一致した。このことは、巨視的な粘弾性は、局所領域の粘弾性の平均として理解できることを示している。

(2) 低分子の自己組織化によって形成される高分子は、しばしば超分子ポリマーと呼ばれる。超分子ポリマー水溶液に分散した微粒子の熱運動を解析し、ゲル化過程 (固化プロセス) における局所物性とその空間分布を評価した (図 2 参照)。その結果、ゲル化過程はマイクロスケールにおける物性の均一化を伴って進行することを明らかにした。この均一化は、分子の会合状態よりもむしろ、ポリマーの凝集状態の変化を反映していることも確認した。さらに、超分子ポリマーから形成

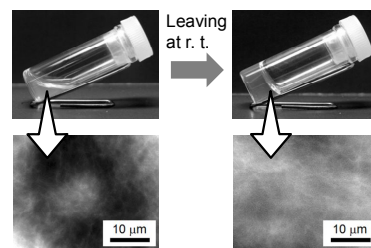


図 2 ゲル化過程における超分子ポリマー水溶液の外観および共焦点レーザー顕微鏡像.

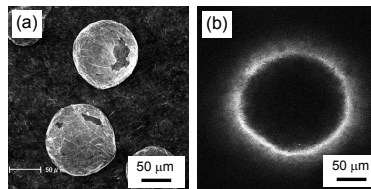


図 3 (a) 超分子ポリマーのスプレー被膜の走査型電子顕微鏡像および (b) 共焦点レーザー顕微鏡像.

されるゲルを固体基板にスプレーすると、繊維状会合体から成る中空粒子が自発的に形成されることを明らかにした (図 3 参照)。

(3) 高分子鎖の物理架橋によって形成される

ゲル、高分子物理ゲルについても検討した。高分子物理ゲルを剪断印加によって崩壊させると、流動性の高いゾル状態となるが、室温にて静置するとゲル状態に戻ることを確認した(ゾルーゲル転移)。ゾルーゲル転移過程における不均一性を検討した結果、ゾルーゲル転移は、不均一性のサイズスケールの変化を伴うことを明らかにした。また、不均一性のサイズスケール変化は、付加重合による高分子網目構造の形成過程においても観測された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計5件)

D. P. Penaloza Jr., A. Shundo, K. Matsumoto, M. Ohno, K. Miyaji, M. Goto, K. Tanaka, Spatial Heterogeneity in the Sol-gel Transition of a Supramolecular System, *Soft Matter*, 査読有, Vol. 9, 2013, pp. 5127-5306
DOI: 10.1039/C3SM50225B

A. Shundo, K. Hori, D. P. Penaloza Jr., K. Tanaka, Optical Tweezers with Fluorescence Detection for Temperature-dependent Microrheological Measurements, *Rev. Sci. Instrum.*, 査読有, Vol. 84, 2013, pp. 014103-1-5
DOI: 10.1063/1.4789429

A. Shundo, K. Tanaka, Mesoscopic Heterogeneity in Supramolecular Network Systems, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, 査読有, Vol. 42, 2014, pp.89-95

A. Shundo, Y. Hoshino, T. Higuchi, Y. Matsumoto, D. P. Penaloza Jr, K. Matsumoto, M. Ohno, K. Miyaji, M. Goto, K. Tanaka, Facile Microcapsule Fabrication by Spray Deposition of a Supramolecular Hydrogel, *RSC Adv.*, 査読有, Vol. 4, 2014, pp. 36097-36100.
DOI: 10.1039/c4ra04636f

K. Matsumoto, A. Shundo, M. Ohno, S. Fujita, K. Saruhashi, N. Miyachi, K. Miyaji, K. Tanaka, Modulation of Physical Properties of Supramolecular Hydrogels Based on a Hydrophobic Core, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, Vol. 17, 2015, pp. 2192-2198.
DOI: 10.1039/c4cp04395b

[学会発表](計30件)

春藤淳臣, David P. Penaloza Jr., 松本圭吾, 大野正司, 宮地克明, 後藤雅宏, 田中敬二, 超分子水溶液のゾル - ゲル転移過程における空間不均一性, 第 62 回高分子学会年次大会, 2013 年 5 月

松本裕治, 春藤淳臣, 松本圭吾, 大野正司, 宮地克明, 後藤雅宏, 田中敬二, 粒子追跡法に基づく超分子ゲルのゾル - ゲル転移の可

逆性, 第 62 回高分子学会年次大会, 2013 年 5 月

春藤淳臣, David P. Penaloza Jr., 松本圭吾, 大野正司, 宮地克明, 後藤雅宏, 田中敬二, 超分子ゲルの再形成過程におけるメゾスコピック不均一性, レオロジー学会第 40 年会, 2013 年 5 月

松本裕治, 春藤淳臣, 松本圭吾, 大野正司, 宮地克明, 後藤雅宏, 田中敬二, 超分子ゲルの不均一性とゾル - ゲル転移の可逆性, レオロジー学会第 40 年会, 2013 年 5 月

松本裕治, 春藤淳臣, 松本圭吾, 大野正司, 宮地克明, 後藤雅宏, 田中敬二, 超分子ヒドロゲルの時間依存空間不均一性, 第 50 回化学関連支部合同九州大会, 2013 年 7 月

Y. Matsumoto, A. Shundo, K. Matsumoto, M. Ohno, K. Miyaji, M. Goto, K. Tanaka, Time-dependent Heterogeneity in a Supramolecular Solution System, 33rd International Conference on Solution Chemistry, 2013 年 7 月

春藤淳臣, 局所粘弾特性から観たソフトマテリアルのメゾスコピックな空間不均一性, 第 59 回高分子研究発表会, 2013 年 7 月

A. Shundo, K. Tanaka, Time-dependent Heterogeneity of Soft Materials, XXII International Material Research Congress, 2013 年 8 月

松本裕治, 春藤淳臣, 松本圭吾, 大野正司, 宮地克明, 後藤雅宏, 田中敬二, 超分子ポリマー溶液のゾル - ゲル転移過程における局所粘弾性, 第 62 回高分子討論会, 2013 年 7 月

松本裕治, 春藤淳臣, 松本圭吾, 大野正司, 宮地克明, 後藤雅宏, 田中敬二, ゾル - ゲル転移の繰り返し過程における超分子ヒドロゲルの不均一性, 第 61 回レオロジー討論会, 2013 年 9 月

星野雄紀・松本裕治・春藤淳臣・吉田勝・田中敬二, 電解質ゲルの形成過程における局所物性, CSJ フェスタ, 2013 年 10 月

春藤淳臣, ソフトマテリアルのメゾスコピックな空間不均一性, 九州地区高分子若手研究会・冬の講演会 2013 年 12 月

星野雄紀・松本裕治・春藤淳臣・吉田勝・田中敬二, 高分子電解質のゲル形成過程における空間不均一性, 九州地区高分子若手研究会・冬の講演会 2013 年 12 月

春藤淳臣, 超分子ネットワーク溶液の空間不均一性, 高分子学会精密ネットワークポリマー研究会・第 7 回若手シンポジウム, 2014

年 2 月

松本裕治、春藤淳臣、松本圭吾、大野正司、宮地克明、後藤雅宏、田中敬二、局所物性解析に基づく超分子ネットワーク系のゾル - ゲル転移、レオロジー学会第 41 年会、2014 年 5 月

春藤淳臣、星野雄紀、松本裕治、吉田勝、田中敬二、超分子溶液のゲル形成過程における空間不均一性、レオロジー学会第 41 年会、2014 年 5 月

松本裕治、春藤淳臣、松本圭吾、大野正司、宮地克明、後藤雅宏、田中敬二、超分子ネットワーク系のゾル - ゲル転移に及ぼす空間不均一性の影響、日本ゴム協会年次大会、2014 年 5 月

星野雄紀、春藤淳臣、松本裕治、吉田勝、田中敬二、イオン性高分子のゲル形成過程における空間不均一性、第 63 回高分子学会年次大会、2014 年 5 月

松本裕治、春藤淳臣、松本圭吾、大野正司、宮地克明、後藤雅宏、田中敬二、超分子ヒドロゲルのゾル - ゲル転移の可逆性、第 63 回高分子学会年次大会、2014 年 5 月

菊地步美、春藤淳臣、田中敬二、粒子追跡法によるソフトマターの局所物性評価、第 63 回高分子学会年次大会、2014 年 5 月

⑲堀耕一郎、春藤淳臣、Lee, Kyungeun, Kim, Sang Ouk、田中敬二、酸化グラフェンから形成されるリオトロピック液晶の局所物性、平成 26 年度繊維学会年次大会、2014 年 6 月

⑳Y. Matsumoto, A. Shundo, K. Matsumoto, M. Ohno, K. Miyaji, M. Goto, K. Tanaka, Heterogeneity in Repeated Cycle of Sol-gel Transition of a Supramolecular Hydrogel, The 15th International Union of Materials Research Societies, International Conference in Asia, 2014 年 8 月

㉑市川究、堀耕一郎、春藤淳臣、Lee, Kyungeun, Kim, Sang Ouk、田中敬二、酸化グラフェン液晶相中における微粒子の異方拡散挙動、第 51 回化学関連支部合同九州大会、2014 年 6 月

㉒Y. Matsumoto, A. Shundo, K. Matsumoto, M. Ohno, K. Miyaji, N., Tsuruzoe, M. Goto, Keiji Tanaka, Reversibility of Sol-gel Transition of a Supramolecular System, IUPAC World Polymer Congress MACRO 2014, 2014 年 7 月

㉓松本裕治、春藤淳臣、松本圭吾、大野正司、宮地克明、水流添暢智、後藤雅宏、田中敬二、超分子ネットワーク系の不均一性とその空間スケール、第 62 回レオロジー討論会、2014 年 10 月

㉔Y. Matsumoto, A. Shundo, K. Matsumoto, M. Ohno, K. Miyaji, N. Tsuruzoe, M. Goto, K. Tanaka, Size-dependent Heterogeneity in Gel Formation of a Supramolecular Network, Korea-Japan Joint Symposium 2014, 2014 年 10 月

㉕A. Shundo, D. P. Penaloza Jr., K. Matsumoto, M. Ohno, K. Miyaji, N. Tsuruzoe, M. Goto, K. Tanaka, Spatial Heterogeneity in Gelation Process Of Molecular-Assembled Systems, Joint symposium of the 22nd Polymer Networks Group Meeting and the 10th Gel Symposium, 2014 年 11 月

㉖Y. Matsumoto, A. Shundo, K. Matsumoto, M. Ohno, K. Miyaji, N. Tsuruzoe, M. Goto, K. Tanaka, Spatial Heterogeneity in Repeated Cycle of Sol-gel Transition of Molecular Assembled Systems, The 10th SPSJ International Polymer Conference, 2014 年 12 月

㉗青木美佳、犬束学、春藤淳臣、田中敬二、粒子追跡法を用いたエポキシ樹脂の硬化過程における局所物性解析、九州地区高分子若手研究会・冬の講演会 2014 年 12 月

㉘松本裕治、春藤淳臣、松本圭吾、大野正司、宮地克明、後藤雅宏、田中敬二、超分子ゲルの階層的な不均一性に基づくゾル-ゲル転移の制御、九州地区高分子若手研究会・冬の講演会 2014 年 12 月

〔図書〕(計 2 件)

春藤淳臣、田中敬二、温度制御型光ピンセットに基づく超分子ヒドロゲルの局所物性解析法、ゲルの安定化と機能性付与・次世代への応用開発(技術情報協会)、2013、第 3 章・第 1 節

春藤淳臣、田中敬二、超分子系のゆらぎと不均一性、超分子研究会アニュアルレビュー、2014, No.34, pp.4-5.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~tanaka-lab/cgi-bin/research/index.html>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

春藤 淳臣 (SHUNDO, Atsuomi)
九州大学大学院工学研究院・助教
研究者番号：40585915

(2) 研究分担者

田中 敬二 (TANAKA, Keiji)
九州大学大学院工学研究院・教授
研究者番号：20325509