

ポリ (*N*-イソプロピルアクリルアミド) の分子構造と相挙動

吉崎 武尚・長 昌史

T. Yoshizaki, M. Osa

京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

ポリ (*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPA) 水溶液は、体温近辺に曇点を持つ下限臨界温度 (LCST) 型の相挙動¹⁾を示し、機能材料としての応用も期待されることから、これまでに多くの研究報告がある²⁾。LCST 型の相挙動を示す水溶液の典型例としてポリオキシエチレン (POE) があるが、そのような相挙動は、溶質高分子の繰返し単位と水分子の間の電気双極子相互作用—水素結合が温度の上昇によって弱くなり、剥き出しになった疎水性基の間に引力が働くためであると理解されている。さらに温度が上昇すると、エントロピーの寄与が相対的に大きくなるため、再び均一溶液となり、大域的には上限臨界温度 (UCST) を併せ持つ環状の相図となることが予想されるが、低分子量の POE に関しては、実際にそのような相図が観測されている³⁻⁵⁾。

高分子溶液の様々な相挙動は、Flory-Huggins 理論⁶⁻⁸⁾の枠組で定量的に説明することができる。同理論では、高分子溶液の混合自由エネルギーが、Flory-Huggins 混合エントロピーと、溶質高分子と溶媒分子の混合によって生じる過剰エネルギーを表現したエンタルピー項との和で表される。理論は、元々、極性の小さい高分子を極性の小さい溶媒に溶かした系を想定しているが、その場合、エンタルピー項に含まれる熱力学的相互作用係数と呼ばれる因子 χ が絶対温度 T に反比例し、そのような系が示す UCST 挙動を再現することができる。一方、水溶液のように、極性の大きい高分子を極性の大きい溶媒に溶かした場合、電気双極子相互作用により、 χ の温度依存性は単調ではなく、様々な相挙動を示す⁹⁾。生体内における高分子の振舞を最底辺から理解するには、そのような高分子水溶液の相挙動の理解が必要である。適切なモデル系を選び、詳細な研究が望まれる由縁である。

POE 水溶液の曇点が 100 °C 以上と高いのに対し、PNIPA 水溶液は体温近辺であるので、種々の物理測定も容易であり、モデル系としての可能性が期待される。しかし、文献データを詳細に比較検討したところ¹⁰⁾、PNIPA 水溶液の曇点は研究者によって実験誤差を超えて異なっており、その原因は不明である。また、同一研究者によって報告された曇点曲線の分子量依存性は理論予測と逆転しており¹¹⁾、曇点を相分離温度と同一視することへの懸念が残る。このような問題の解決を目指して、分子構造の明らかな PNIPA 試料の水溶液について行った系統的かつ詳細な実験結果を報告する。

2. ラジカル重合試料の水溶液の曇点¹⁰⁾

アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を開始剤とし、メタノール、*tert*-ブタノール、ベンゼン、ならびに 1,4-ジオキサン中でのラジカル重合によって 4 種類の PNIPA 試料を合成し、分別精製して測定試料を得た。重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比 M_w/M_n で表される分子量分布の分散度は何れも 1.2 程度であり、¹H NMR で決定したラセモダイアドの分率 f_r は何れも 0.51 ないし 0.52 である。これらの試料の約 5wt% 水溶液について可視光 (波長 650 nm) の透過率を測定した結果を図 1 に示す。図中、丸はメタノール中で合成した試料 M6 ($M_w = 6.5 \times 10^4$, ○) と M9 ($M_w = 9.4 \times 10^4$, ○), 三角は *tert*-ブタノール中で合成した試料 T5 ($M_w = 5.2 \times 10^4$, ▽)

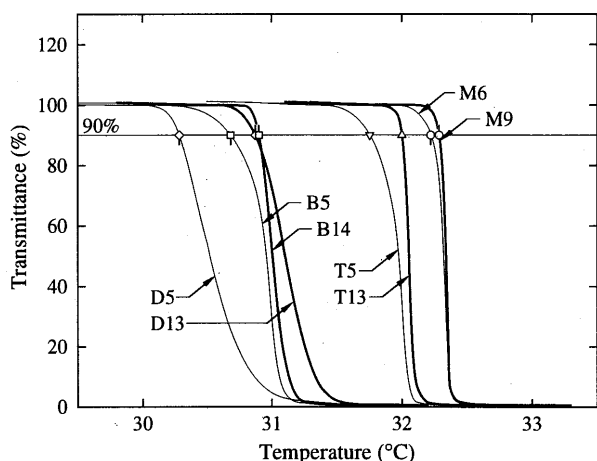


図 1. PNIPA 水溶液の透過率

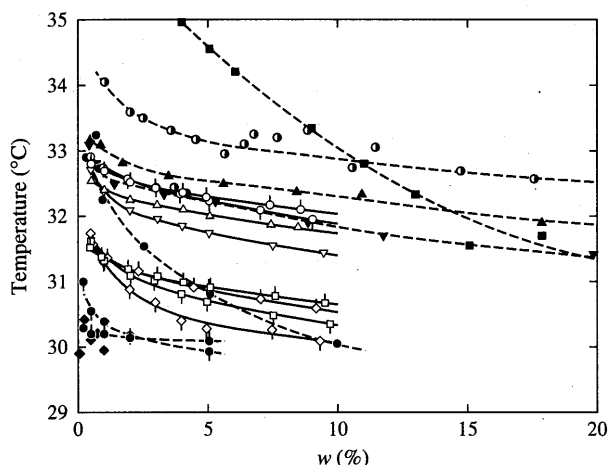


図 2. PNIPA 水溶液の曇点曲線

と T13 ($M_w = 13.1 \times 10^4$, Δ), 四角はベンゼン中で合成した試料 B5 ($M_w = 4.7 \times 10^4$, $\square$) と B14 ($M_w = 14.4 \times 10^4$, $\square$), ダイヤモンドは 1,4-ジオキサン中で合成した試料 D5 ($M_w = 5.2 \times 10^4$, $\diamond$) と D13 ($M_w = 12.7 \times 10^4$, $\diamond$) の水溶液の透過率が 90% となる点を表し, それを通る実線が各溶液の透過率を表す. ただし, 溶液温度を約 $1.5^\circ\text{C}/\text{h}$ の速さで昇温したときの結果である. 水溶液の透過率の温度変化は試料によって異なるが, それが 90% となったときの温度を曇点とした.

そのように決定した曇点の重量濃度 w に対するプロットを図 2 に示す. 図中, それぞれの印は図 1 中同じ印を付けた試料の各濃度における曇点を表し, データ点に付随する曲線は各試料の曇点を滑らかにつないだ曇点曲線である. また, 黒あるいは半黒の印は文献値を表し, 報告者によって印を変えてある. なお, 簡単のため, 出典については省略する. 上にも述べたように文献値は報告者によって大きく異なる. 注目すべきは, 我々の実験値も試料合成に用いた溶媒によって異なり, 何れの重合溶媒を用いた場合も, $w \gtrsim 2\%$ の領域で M_w の小さいものの曇点が低いことである.

PNIPA 水溶液の曇点が試料の f_r に依存することが報告されているが¹²⁾, 今回用いた試料の f_r は重合溶媒に依らず一定であることを確認しているの, 曇点の違いの理由を他に探す必要がある.

3. ラジカル重合試料の分子特性解析¹³⁾

Gao と Frisken¹⁴⁾ はレドックス開始剤系を用いたラジカル重合によって得られる PNIPA 試料は, ある重合条件下で連鎖移動反応によって分枝を持ち, 場合によってはゲル状の微粒子を形成することを報告している. AIBN を開始剤とするラジカル重合においても分枝が生成する可能性があるが, これまでにそのような報告がないのは, 生成する分枝点が少ないため, NMR などの分光学的手法では検出できないためであると考えられる. 分枝点が存在すれば, その数が少なくても, 溶液中における高分子鎖の平均的広がり大きく変化するの, 光散乱法により平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ と第 2 ビリアル係数 A_2 を, また粘度法により固有粘度 $[\eta]$ を測定し, 分枝の有無を確認した. 測定は, *tert*-ブタノール中で合成した T 試料とベンゼン中で合成した B 試料についてメタノール (良溶媒) 中 25.0°C で行った. 図 3 に $\langle S^2 \rangle$ と A_2 から次のように定義される貫入関数 Ψ の $\log M_w$ に対するプロットを示す.

$$\Psi = \frac{M_w^2 A_2}{4\pi^{3/2} N_A \langle S^2 \rangle^{3/2}} \quad (1)$$

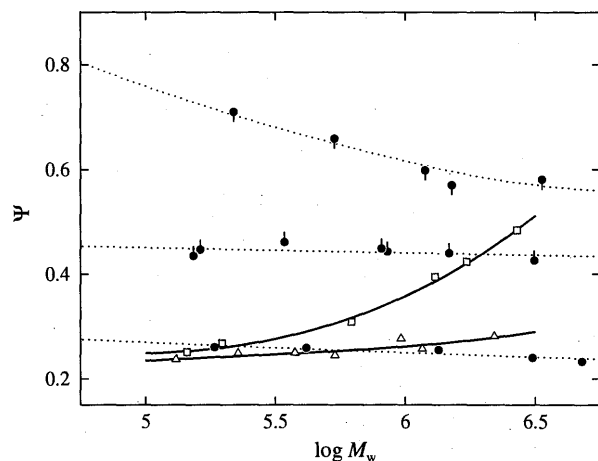


図 3. Ψ 対 $\log M_w$ プロット

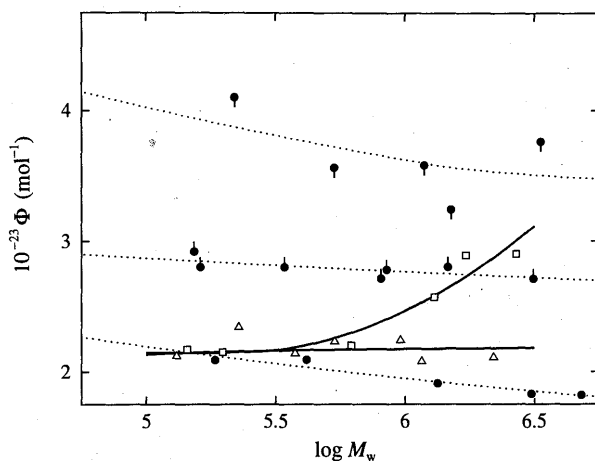


図 4. Φ 対 $\log M_w$ プロット

N_A は Avogadro 定数である。図中、三角と四角はそれぞれ T 試料と B 試料の値を表し、実線は実験値を滑らかに内挿したものである。黒丸はアタクチックポリスチレン (a-PS) の直鎖試料^{15,16)} (●), 4 本腕星型鎖試料¹⁷⁾ (◐), および 6 本腕星型鎖試料¹⁸⁾ (◑) の文献値を表し、点線はそれらを滑らかに内挿したものである。また、図 4 は $\langle S^2 \rangle$ と $[\eta]$ から次のように定義される Flory-Fox 因子 Φ の $\log M_w$ に対するプロットである。

$$\Phi = \frac{M_w [\eta]}{6^{3/2} \langle S^2 \rangle^{3/2}} \quad (2)$$

図中の印、線の意味は図 3 と同じである。a-PS の文献値から分かるように、屈曲性の直鎖高分子の場合、 Ψ , Φ はともに M_w の増加に伴い緩やかに減少し、分枝の度が増すと顕著に大きくなる。PNIPA の Ψ , Φ は M_w の増加に伴って減少することはなく、B 試料では逆に M_w の増加とともに増加する。この結果は、T 試料、B 試料ともに分枝構造を持ち、分枝点の数は B 試料の方が大きいことを意味する。しかし、この情報のみで分枝構造と曇点の関係を推測するのは困難である。

4. リビングアニオン重合試料の水溶液の曇点

分枝構造と曇点の関係を明らかにするために、直鎖 PNIPA 試料に関する実験データが望まれる。直鎖試料の f_r は上で用いたラジカル重合試料と揃っている必要があるが、石曾根と伊藤^{19,20)} によって報告されたリビングアニオン重合法を用いれば、 $f_r \simeq 0.5$ の直鎖試料の合成が可能である。彼等の方法に従って、五つの直鎖 PNIPA 試料、L0.6 ($M_w = 5.5 \times 10^3$), L1 ($M_w = 9.0 \times 10^3$), L2 ($M_w = 2.2 \times 10^4$), L3 ($M_w = 3.1 \times 10^4$), L7 ($M_w = 7.2 \times 10^4$) を調製し、それらの水溶液の曇点を決定した。この試料の重合開始末端はジフェニルメチル基、停止末端は水素原子である。試料の M_w/M_n の値は何れも 1.1 程度であり、 f_r の値は 0.49—0.51 であった。

図 5 に、ラジカル重合試料の場合と同様に測定した可視光透過率を温度に対してプロットした。 M_w の減少に伴い透過率曲線は大きく低温側に移動し、透過率が減少が緩やかになっている。この場合も、図中白丸を付けた透過率が 90% となる温度を曇点とした。図 6 に、各試料の曇点曲線を示す。比較のためにラジカル重合試料 T5 (▼), T13 (▲), B5 (■), B13 (■) の曇点曲線 (破線) も示した。直鎖試料の曇点曲線が最も高温側に位置すると予想されたが、これに反して、L7 の場合でも T5 あるいは T13 と同程度であり、 M_w が減少すると著しく低温側に下がった。末端についた疎水

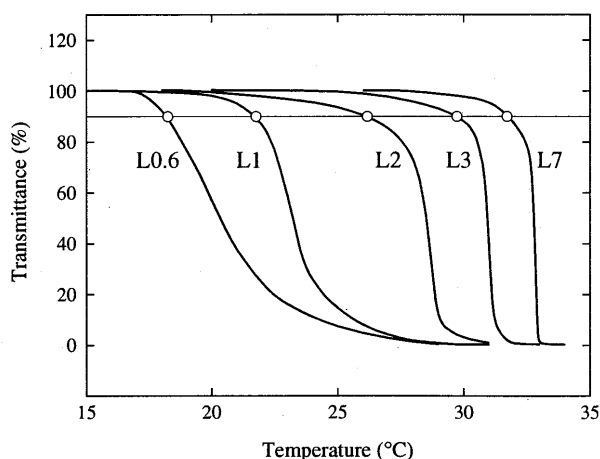


図 5. 直鎖 PNIPAA 水溶液の透過率

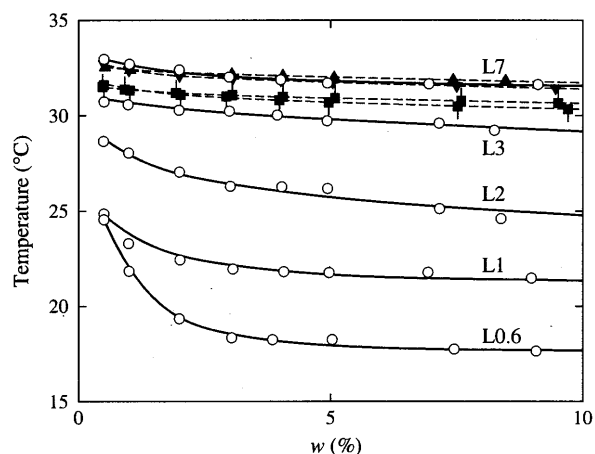


図 6. 直鎖 PNIPAA 水溶液の曇点曲線

基の影響によるものと考えられる。その点を詳しく調べるために、静的および動的光散乱法を用いて溶質の大きさを検討したところ、水溶液中で会合体の存在が認められた。ラジカル重合試料についても同様の検討を行ったところ、直鎖試料の場合程には多数でないが、より大きな会合体の形成が認められた。ラジカル重合試料は AIBN に由来するイソブチロニトリル基を末端に持ち、その疎水性はジフェニルメチル基程には大きくはないが、それが原因で会合体が形成され、分枝の度合いが大きい方が疎水基の数が多く、会合体が形成され易い。さらに、曇点近辺における可視光透過率の温度依存性を詳細に調べたところ、PNIPAA 水溶液の曇点は相分離温度に対応しないことが明らかになった。

文献

- 1) R. Koningsveld and W. H. Stockmayer, *Polymer Phase Diagrams*, Oxford University Press, New York, 2001.
- 2) H. G. Schild, *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 163 (1992).
- 3) H. L. Cox and L. H. Cretcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 451 (1926).
- 4) G. N. Malcolm and J. S. Rowlinson, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 921 (1957).
- 5) S. Saeki, N. Kuwahara, M. Nakata, and M. Kaneko, *Polymer*, **17**, 685 (1976).
- 6) P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **10**, 51 (1942).
- 7) M. L. Huggins, *J. Phys. Chem.*, **46**, 151 (1942); *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **41**, 1 (1942); *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1712 (1942).
- 8) P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y., 1953.
- 9) A. Matsuyama and F. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 341 (1990).
- 10) T. Kawaguchi, Y. Kojima, M. Osa, and T. Yoshizaki, *Polymer J.*, **40**, 455 (2008).
- 11) Z. Tong, F. Zeng, X. Zheng, and T. Sato, *Macromolecules*, **32**, 4488 (1999).
- 12) B. Ray, Y. Okamoto, M. Kamigaito, M. Sawamoto, K. Seno, S. Kanaoka, and S. Aoshima, *Polymer J.*, **37**, 234 (2005).
- 13) T. Kawaguchi, Y. Kojima, M. Osa, and T. Yoshizaki, *Polymer J.*, **40**, 528 (2008).
- 14) J. Gao and B. J. Frisken, *Langmuir*, **19**, 5212 (2003); *Langmuir*, **19**, 5217 (2003).
- 15) Y. Miyaki, Y. Einaga, and H. Fujita, *Macromolecules*, **11**, 1180 (1978).
- 16) Y. Miyaki, Ph. D. Thesis, Osaka University, 1981.
- 17) M. Okumoto, Y. Nakamura, T. Norisuye, and A. Teramoto, *Macromolecules*, **31**, 1615 (1998).
- 18) M. Okumoto, Y. Iwamoto, Y. Nakamura, and T. Norisuye, *Polymer J.*, **32**, 422 (2000).
- 19) T. Ishizone and M. Ito, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **40**, 4328 (2002).
- 20) M. Ito and T. Ishizone, *Designed Monomers and Polymers*, **7**, 11 (2004); *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **44**, 4832 (2006).