

# ポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) 水溶液の曇点近傍における熱的挙動

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

非イオン性高分子水溶液の相挙動とその熱力学的相互作用係数の温度依存性を調べるため、ポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPA) 水溶液に関する研究を行ってきた<sup>1-5)</sup>。PNIPA 水溶液は、体温近辺に相境界温度を持つ下限臨界共溶温度 (LCST) 型の相挙動を示すと考えられており<sup>6)</sup>、室温近辺で実験が行えることから、この系を研究対象に選んだ。しかし、これまでの研究から、1) 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を開始剤としてラジカル重合した試料の水溶液の曇点は重合溶媒に依存すること<sup>2)</sup>、2) 曇点を液-液相分離の相境界温度と見做すと、その分子量依存性が理論の予想と逆転すること<sup>2)</sup>、3) それらのラジカル重合試料が分枝構造を持ち、分枝の度合が重合溶媒に依存すること<sup>3)</sup>、4) リビングアニオン重合法によって合成した、開始末端にジフェニルメチル基を有する直鎖試料の曇点が分子量の低下に伴い著しく低下すること<sup>4)</sup>、5) PNIPA 水溶液の透過光強度の温度依存性が液-液相分離する系のものとは異なること<sup>5)</sup>、6) 曇点より低い温度でも溶液中に大きな会合体が存在すること<sup>5)</sup>が明らかになった。数万以上の分子量でも、水溶液の挙動は主鎖を構成する繰返し単位の性質だけでなく、末端の疎水性基に大きく影響され、曇点を単純に相境界温度に対応させることはできないと考えられる。

今回は、PNIPA 水溶液に関してさらに情報を得るため、レドックス系開始剤を用いて末端に親水基を有する PNIPA を合成し、その水溶液の曇点の挙動を調べた結果、また種々の末端基を有する PNIPA の水溶液の曇点近傍における吸熱挙動を示差走査熱量計を用いて調べた結果を報告する。

## 2. レドックス系開始剤を用いて合成した試料の水溶液の曇点

ペルオキソ二硫酸アンモニウムと二亜硫酸ナトリウムを酸化・還元剤とするレドックス系開始剤を用い、リン酸緩衝生理食塩水 (pH7.4) 中、窒素雰囲気下 25.0 °C で 1 日程度重合して原試料を得た。得られた原試料水溶液をメタノール中に滴下して PNIPA を沈澱させ、沈澱物を乾燥してから再び純水に溶かし、その後、1 日程度の水に対する透析を 7 回繰り返した。透析後の原試料を、アセトンを溶媒、*n*-ヘキサンを沈澱剤として分別沈澱し、二つの測定試料を得た。光散乱法で決定した重量平均分子量  $M_w$  は  $1.01 \times 10^5$ 、 $1.86 \times 10^5$  であり、それぞれの測定試料 (R 試料) を R10, R19 と呼ぶ。測定試料の重合開始末端はペルオキソ二硫酸アンモニウムに由来する硫酸アンモニウム基 (図 1a)、あるいはそれが加水分解した水酸基 (図 1b) であると考えられ、親水性である。

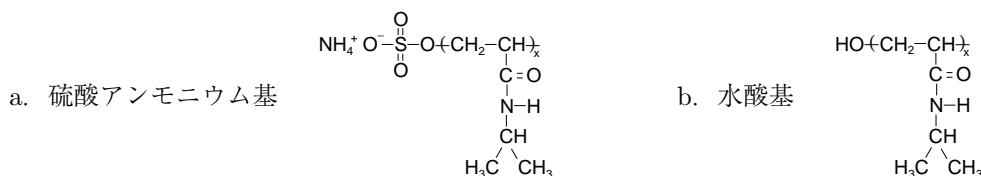


図 1. PNIPA 試料の重合開始末端

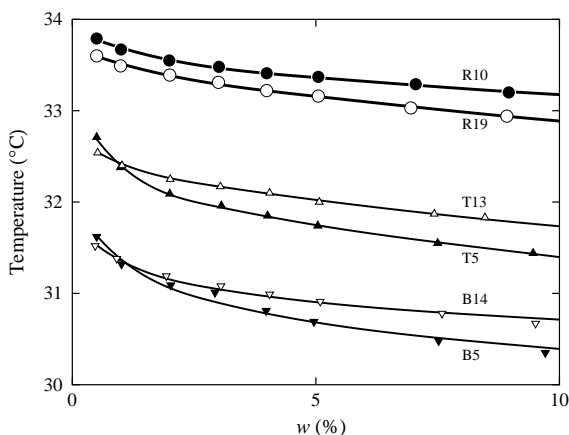


図 2. PNIPA 水溶液の曇点曲線

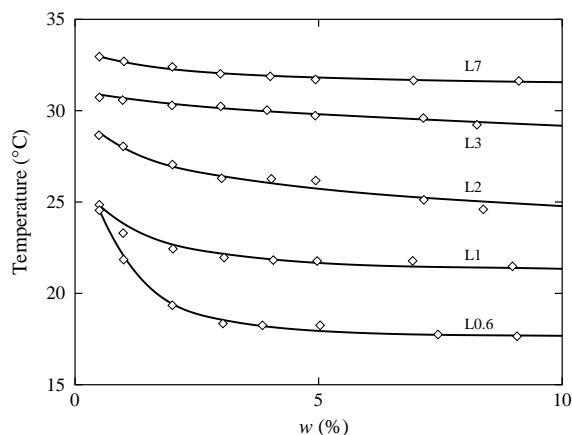


図 3. 直鎖 PNIPA 水溶液の曇点曲線

図 2 に R10 (●), R19 (○) の曇点の重量分率  $w$  に対するプロットを示す. これまでの研究と同様, 自作の透過率測定装置を用い, 溶液温度を約  $1.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$  の速さで昇温し, 可視光 (波長  $650\text{ nm}$ ) の透過率が  $90\%$  となる温度を曇点とした. 比較のため, AIBN を開始剤として *tert*-ブタノール中で合成した T 試料 T5 ( $M_w = 5.2 \times 10^4$ , ▲), T13 ( $M_w = 13.1 \times 10^4$ , △), ならびにベンゼン中で合成した B 試料 B5 ( $M_w = 4.7 \times 10^4$ , ▼), B14 ( $M_w = 14.4 \times 10^4$ , ▽) の以前の結果<sup>2)</sup> も示した. さらに, 石曾根-伊藤<sup>7,8)</sup> のリビングアニオン重合法を用いて合成した直鎖 PNIPA (L) 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 ( $M_w = 7.2 \times 10^4$ ) の以前の結果<sup>4)</sup> を図 3 に示した. T および B 試料の重合開始末端は AIBN に由来するイソブチロニトリル基, L 試料の重合開始末端はジフェニルメチル基であり, いずれも疎水基であるが, 特に L 試料の末端の疎水性が大きいと考えられる. 図中の実線はデータ点を滑らかにつないだものである.

図 2, 3 より, PNIPA 水溶液の曇点が試料の合成方法によって異なることが分かる.  $^1\text{H}$  NMR で決定したラセモダイアドの分率  $f_r$  はいずれの試料も  $0.50\text{--}0.53$  であるので, 前にも述べたように, 曇点の違いは試料の一次構造 (分枝の有無) と末端基の疎水性・親水性の違いによるものであると考えられる. 今回の結果で特に注目すべき点は, これまでの T, B, および L 試料では, 極めて濃度の低い領域 ( $1\%$  以下) を除いて, 分子量の大きな試料の曇点が高温となっているのに対し, R 試料では低温となっており, 理論の予測と傾向が一致することである. T, B, および L 試料は, 水溶液が曇点より低温で均一透明に見える場合でも, 会合体が存在することが分かっており<sup>5)</sup>, それは末端の疎水基が会合するためであると考えられる. 今回の R 試料は, 末端が親水基であるため, 水溶液中でそのような会合体は形成されず, 理論で仮定しているように均一に分散しているであろう. それを確かめるには, 曇点近傍における詳細な光散乱実験が必要であり, 今後さらに研究を行う必要があるが, これまでの実験結果から次のようなことが推測される. 両親媒性ジブロック共重合体の水溶液に関して多くの実験ならびに理論的研究が行われ, 構造形成, 機能発現について議論されているが, 末端に疎水基を持つ水溶性高分子の水溶液でも似たような状況なのであろう. 水溶液の場合, 高分子の末端基の影響は予想以上に大きく, 分子量がかなり大きい場合でも, その物理化学的性質を主鎖を構成する繰返し単位の性質のみに基づいて議論するのは困難なようである.

### 3. 曇点近傍における吸熱挙動

図4に試料R10, T5, B5, L7の水溶液の曇点近傍における示差走査熱量測定 (DSC) の結果を示す。セイコーインスツル社製 DSC120 を用い、容量 70  $\mu$ L の銀製パンに  $w \simeq 5\%$  の水溶液を封入し、昇温速度 0.5  $^{\circ}$ C/min で測定を行った。図中、太線が DSC 測定の結果 (単位は任意) を表す。比較のため、ほぼ同じ濃度の水溶液の透過光強度測定の結果を細線で示した。

DSC の結果において熱流が起き始める温度を吸熱点とした。R10 水溶液では、透過率の減衰が急で、曖昧さなく曇点が決めるのに対応して、熱流も急に始まるので吸熱点の決定にも曖昧さがなく、吸熱点の 0.3  $^{\circ}$ C 程高温側で水溶液が白濁する。T5, B5 水溶液では、透過率の減衰が R10 水溶液に比べて緩慢であるが、R10 水溶液と同様、吸熱が始まってから白濁する。L7 水溶液では、透過率、吸熱ともに変化が緩慢であり、曇点と吸熱点の決定に曖昧さが残る。吸熱は PNIPA の繰返し単位周りの水和が壊れることに起因すると考えられているが、分子量が数万であっても、吸熱が始まる温度とその挙動が末端基に依存することは興味深い。

図5に吸熱点と曇点との比較を示す。R, T, B 試料の水溶液に関する図における印の意味は図2と同じであり、大きい印が吸熱点を小さい印が曇点を表し、太線は吸熱点を、細線は曇点を滑らかにつないだものである。L 試料の水溶液に関しては図では L2 (◆), L7 (◇) の結果のみを示した。この場合も、大きい印が吸熱点を小さい印が曇点を表し、太線は吸熱点を、細線は曇点を滑らかにつないだものである。図4の L7 の結果について述べたように、L 試料の曇点、吸熱点の決定には曖昧さが残るが、図5の L2 水溶液の結果においては曇点より吸熱点が高温度側にある。このことは、曇点が必ずしも相境界温度に対応していないという以前の結論に対応している。

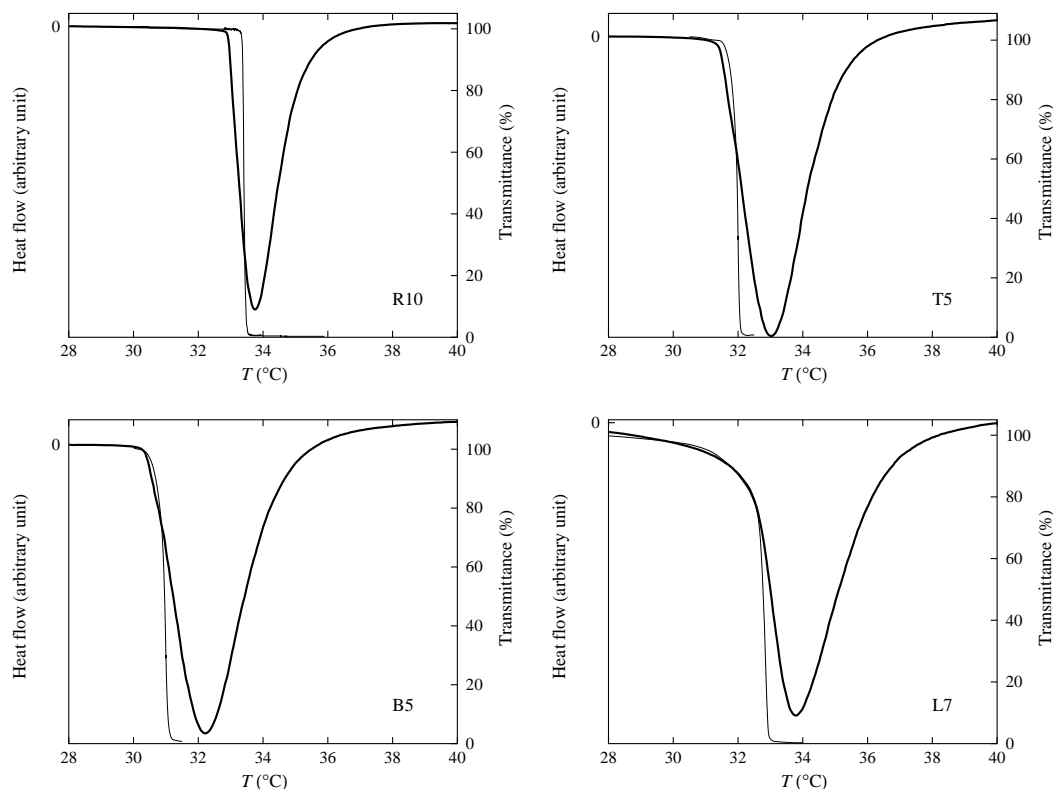


図4. DSC の結果例

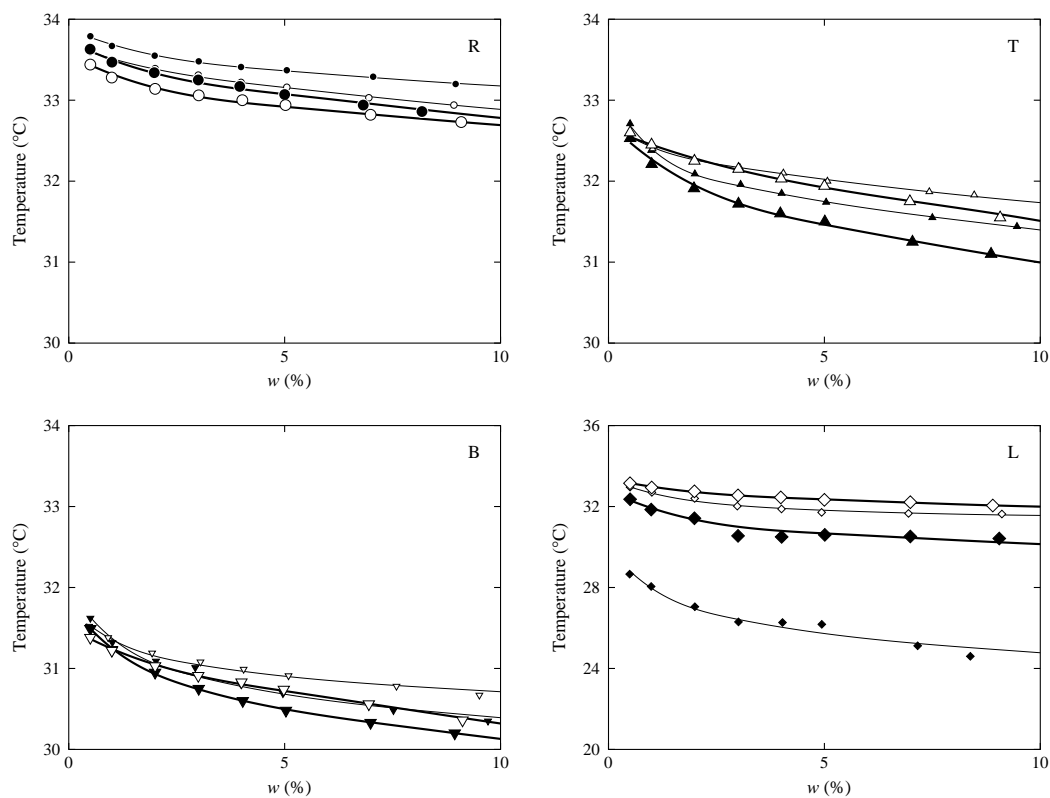


図 5. 吸熱点と曇点の比較

## 文献

- 1) 吉崎 武尚, 長 昌史, 日本化学繊維研究所講演集, **66**, 71 (2008).
- 2) T. Kawaguchi, Y. Kojima, M. Osa, and T. Yoshizaki, *Polymer J.*, **40**, 455 (2008).
- 3) T. Kawaguchi, Y. Kojima, M. Osa, and T. Yoshizaki, *Polymer J.*, **40**, 528 (2008).
- 4) K. Kobayashi, S. Yamada, K. Nagaoka, T. Kawaguchi, M. Osa, and T. Yoshizaki, *Polymer J.*, **41**, 416 (2009).
- 5) T. Kawaguchi, K. Kobayashi, M. Osa, and T. Yoshizaki, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 5440 (2009).
- 6) H. G. Schild, *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 163 (1992).
- 7) T. Ishizone and M. Ito, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **40**, 4328 (2002).
- 8) M. Ito and T. Ishizone, *Designed Monomers and Polymers*, **7**, 11 (2004); *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **44**, 4832 (2006).