

高分子水溶液の稀薄溶液物性—ポリ-*N,N*-ジエチルアクリルアミド

Dilute Aqueous Solution Properties of Polymers: Poly(*N,N*-diethyl acrylamide)

吉崎 武尚・井田 大地・千布 堅一郎

Takenao YOSHIZAKI, Daichi IDA, Kenichiro CHIFU

Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University

The dependence of the second virial coefficient A_2 along with the mean-square radius of gyration (S^2), both determined from static light scattering measurements, on temperature T was examined for poly(*N,N*-diethylacryl amide) (PDEA) samples in water in the range of weight-average molecular weight M_w from 3.86×10^5 to 1.22×10^6 . It was found for all samples that A_2 decreases continuously and steeply from a positive value to a negative one with increasing T ; in particular, A_2 vanishes at $T = 29.5$ °C. The quantity $(S^2)/M_w$ is shown to decrease monotonically with increasing T and become almost independent of M_w at $T = 29.5$ °C. The Θ temperature may then be determined to be 29.5 °C for PDEA in water, being consistently with the value estimated from extrapolation of the critical temperature of aqueous PDEA solutions to infinite M_w .

1. はじめに

極性があまり高くない有機溶媒に高分子を溶かした系の多くは、上限臨界相溶温度 (UCST) 型相挙動を示す。その典型例であるアタクチックポリスチレン (a-PS) /シクロヘキサン系の相分離温度の溶質濃度 (体積分率 ϕ) に対するプロット (共存曲線) を図1に示す。通常、共存曲線と曇点曲線は一致する。いずれの重量平均分子量 M_w の場合も、共存曲線は上に凸になり、黒丸で示す臨界点を持つ。 M_w が大きくなると共存曲線は高温側にずれ、臨界点は低濃度側にずれる。臨界温度の M_w が無限大の極限における外挿値は Θ 温度に一致する。このような系については、詳細な稀薄溶液物性研究が行われ、溶質高分子繰返し単位間相互作用の温度依存性など、分子論的理解が進んでいる²⁾。

一方で、非イオン性高分子水溶液の多くは、下限臨界相溶温度 (LCST) 型相挙動を示すと言われている。LCST型相挙動を示す場合の標準的な相図は、図1に示したUCST型相挙動を示す系の相図を上下反転させたような形状になり、共存曲線は下に凸になり、分子量が大きくなるのこともない、共存曲線は低温側にずれ、臨界点は低濃度側にずれるものと思われる。このようなLCST型相挙動を示す系の分子論的理解にも、UCST型相挙動を示す場合と同様に、稀薄溶液物性研究が必要である。しかし、予想される標準的なLCST型相挙動を示す系はポリエチレンオキシド水溶液³⁾が知られるのみであったが、相分離温度が100 °Cを超えるため、相分離温度付近において稀薄溶液物性測定が難しい。また、曇点が体温付近にあり実験が容易なポリ-*N*-イソプロピルアクリルアミド^{4,6)}やポリ-2-(2-エトキシ)エトキシエチルビニルエーテル⁷⁾の水溶液の場合、曇点曲線が明確な臨界点を持たない。前者に関しては、分子量依存性も予想とは逆転し、曇点曲線と共存曲線が一致しないことが明らかになっている^{4,6)}。稀薄溶液物性測定に適した温度範囲において標準的なLCST型相挙動を示す系が望まれて

いた。

最近、長ら⁸⁾は、ポリ-*N,N*-ジエチルアクリルアミド (PDEA) 水溶液が常温において上述のような標準的なLCST型相挙動を示すことを報告した。図2には、報告されたPDEA水溶液の溶質重量分率 w に対する曇点のプロットを示す (破線については後述)。本研究では、非イオン性高分子水溶液物性の分子論的理解に向けて、静的光散乱 (SLS) 測定により水中におけるPDEAの第2ビリアル係数 A_2 を決定し、その温度依存性がLCST型相挙動に対応するのか、 Θ 温度が存在するのか否かを明らかにする。また、得られた結果を、標準的なUCST型相挙動を示すa-PS/シクロヘキサン系の場合と比較し、水中における溶質高分子間相互作用の温度依存性の特徴について考察する。

2. 実験

以前の研究⁹⁾において、ベンゼン中アゾビスイソブチロニトリルを開始剤としてラジカル重合された原試料から、アセトンを溶剤、*n*-ヘキサンを沈殿剤とする分別沈殿法により調製された、 M_w が相異なり、 M_w と数平均分子量 M_n の比が1に近い、三つのPDEA測定試料B39、B51、およびB122を用いた。表1に用いた測定試料の M_w 、 M_w/M_n 、およびラセモダイアドの分率 f_r の値を示す。なお、 M_w はメタノール中25.0 °C (良溶媒条件) におけるSLS測定により、 M_w/M_n は0.1 Mの臭化リチウムを含むジメチルホルムアミドを溶離液

Table 1. Values of M_w , M_w/M_n , and f_r for the PDEA samples

sample	$10^{-5}M_w$	M_w/M_n	f_r
B39	3.86	1.16	–
B51	5.08	1.20	–
B122	12.2	1.33	0.51 ₉

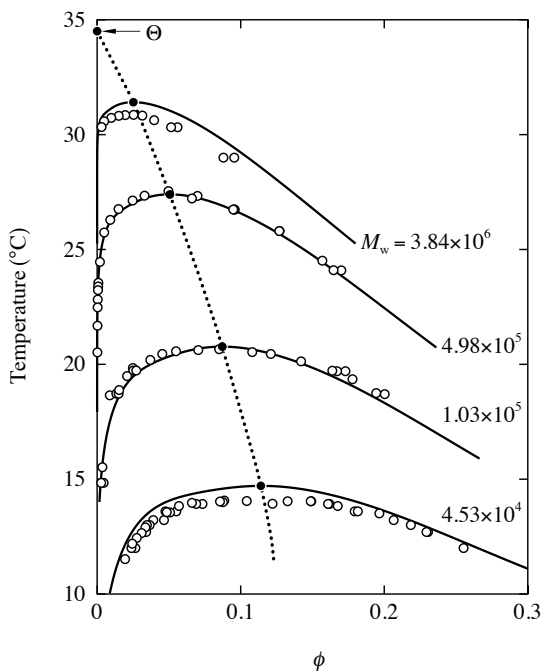


Figure 1. Coexistence curves of a-PS in cyclohexane¹⁾

とするゲル浸透クロマトグラフィー測定 (PDEA換算) により、 f_i は重クロロホルム中50°Cにおける¹³C核磁気共鳴測定 (150.9 MHz) により決定され、また f_i は M_w にほとんど依存しないことが確認されている。

SLS測定には、溶媒として超純水を用い、波長436 nmの垂直偏光を入射光とするFica50型光散乱光度計を用いた。測定データとして得られる非偏光過剰還元散乱光強度 ΔR_{UV} をBerry平方根およびBawnプロットを用いて解析し、平均二乗回転半径(S^2) (M_w)、 A_2 、および第3ビリアル係数 A_3 を決定した。

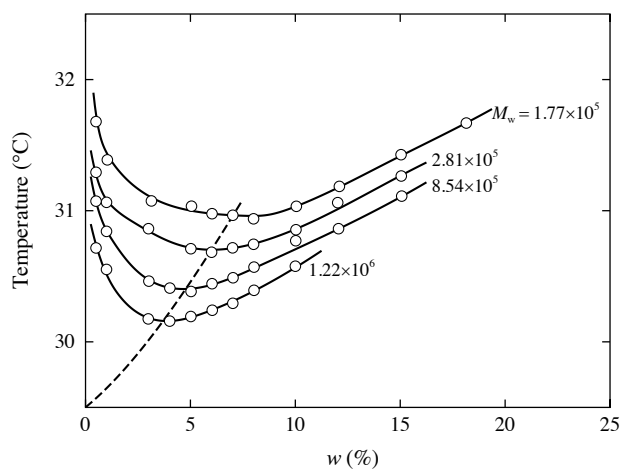


Figure 2. Cloud-point curves for aqueous PDEA solutions⁸⁾

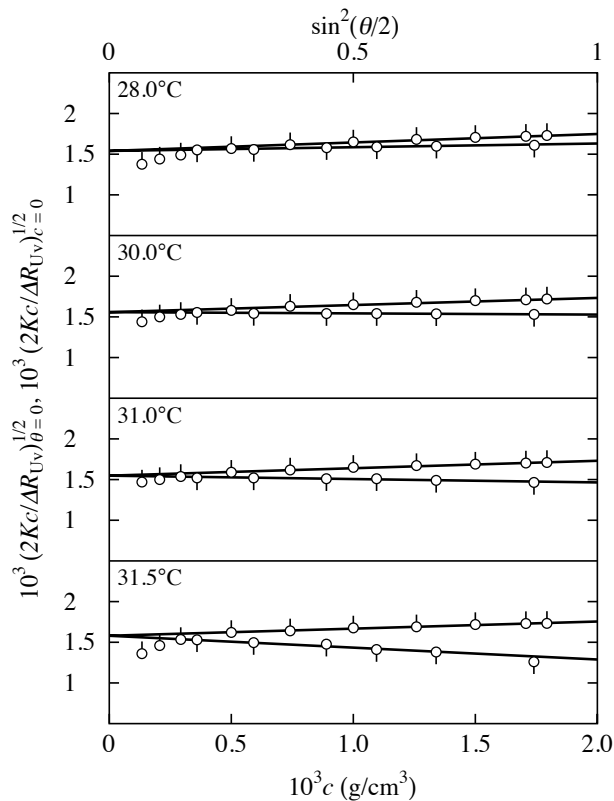


Figure 3. Berry square-root plots for the PDEA sample B39 in water

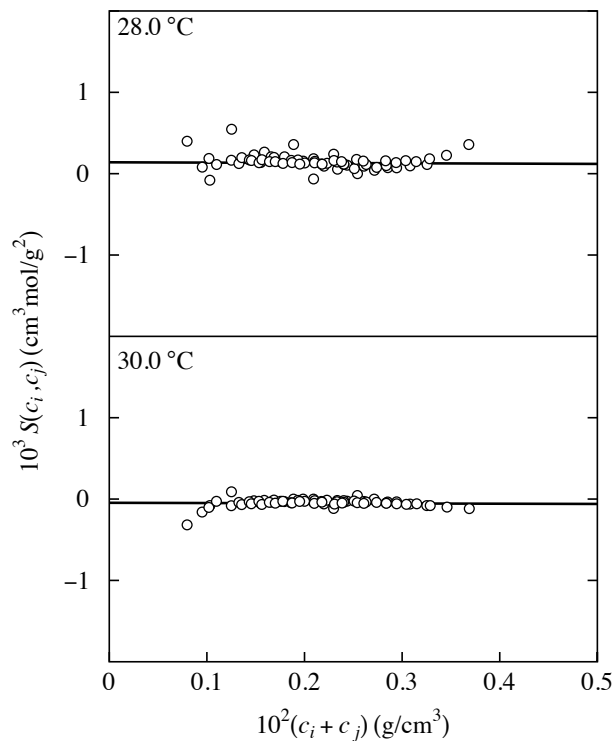


Figure 4. Bawn plots for the PDEA sample B39 in water

3. 結果と考察

図3に、図中に示した各温度における水中B39に対するBerry平方根プロットを示す。縦軸の量 $(2Kc/\Delta R_{UV})_{\theta=0}$ および $(2Kc/\Delta R_{UV})_{c=0}$ は、それぞれ、 $2Kc/\Delta R_{UV}$ の c および散乱角 θ が0の極限への外挿値を表し、 K は次式により定義される光学定数である。

$$K = \frac{2\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_A} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \quad (1)$$

ここで、 n_0 は溶媒屈折率、 N_A はAvogadro定数、 $\partial n/\partial c$ は溶液の示差屈折率増分である。図中、下ピップ印が $(2Kc/\Delta R_{UV})_{\theta=0}$ 、上ピップ印が $(2Kc/\Delta R_{UV})_{c=0}$ の値を表す。いずれの温度においても、 $(2Kc/\Delta R_{UV})_{c=0}$ のプロットの低角領域を除けば、 $(2Kc/\Delta R_{UV})_{\theta=0}$ および $(2Kc/\Delta R_{UV})_{c=0}$ のいずれの場合のプロットも共通切片を持つ直線となり、次式に従い各直線の傾きから、それぞれ、 A_2 および $\langle S^2 \rangle$ を、共通切片から M_w を評価できる。

$$\left(\frac{Kc}{\Delta R_{UV}} \right)_{\theta=0}^{1/2} = \frac{1}{M_w^{1/2}} (1 + A_2 M_w c + \dots) \quad (2)$$

$$\left(\frac{Kc}{\Delta R_{UV}} \right)_{c=0}^{1/2} = \frac{1}{M_w^{1/2}} \left(1 + \frac{1}{6} \langle S^2 \rangle k^2 + \dots \right) \quad (3)$$

ここで、 $k = (4\pi n_0/\lambda_0) \sin(\theta/2)$ である。 $(2Kc/\Delta R_{UV})_{\theta=0}$ 対 c のプロットの傾き、すなわち、 A_2 は温度が高くなるのにもとない正から負に転じることが分かる。

図4に、図中に示した各温度における水中B39に対するBawnプロットを示す。縦軸の量 $S(c_i, c_j)$ ($c_i < c_j$) は次式のように定義され、 $(c_i + c_j)$ の関数として展開できる。

$$\begin{aligned} S(c_i, c_j) &= \frac{(Kc/\Delta R_{UV})_{\theta=0, c=c_j} - (Kc/\Delta R_{UV})_{\theta=0, c=c_i}}{c_j - c_i} \\ &= 2A_2 + 3A_3(c_i + c_j) + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

図中、白丸が実験データを表す。いずれの温度においても、実験データのプロットは直線に従っており、式(1)下段を用いて A_2 および A_3 を評価することができる。このプロットから評価される A_2 は、図1に示したBerry平方根プロットから評価される A_2 と一致する。28.0 °Cにおいては、 $A_2 > 0$ であるにもかかわらず $A_3 = 0$ ないしは < 0 となった。この結果は、2体相互作用が斥力的であるにもかかわらず3体相互作用が引力的になり得るという、既存の分子間平均力ポテンシャルに関する理論の枠内では説明不可能な全く新しい実験的発見である。30.0 °Cにおいては、 $A_2 < 0$ か

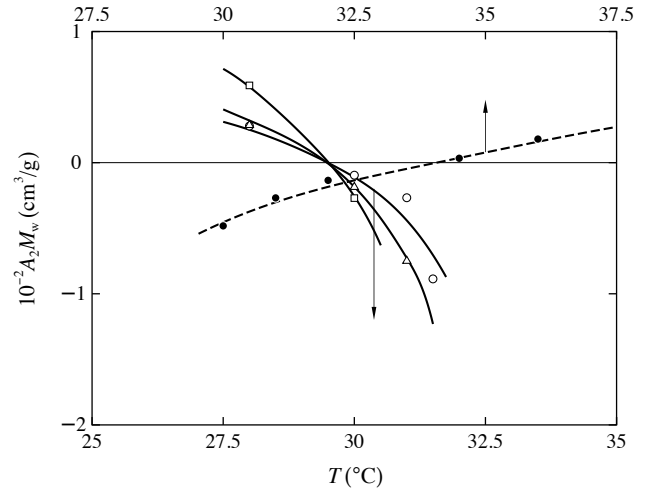


Figure 5. Plots of $A_2 M_w$ against T for the PDEA samples B39 (○), B51 (△), and B122 (□) in water along with the a-PS sample with $M_w = 1.27 \times 10^6$ and $M_w/M_n = 1.03$ in cyclohexane (●)

つ $A_3 < 0$ であり、温度が高くなるのにもとない分子間相互作用がより引力的なることが分かり、当然ながら図3の結果と矛盾しない。

図5に、水中におけるB39 (○)、B51 (△)、およびB122 (□) に対する $A_2 M_w$ 対 T のプロットを示す。比較のため、シクロヘキサン中のa-PS ($M_w = 1.27 \times 10^6$, $M_w/M_n = 1.03$) に対するプロット (●) も併せて示す。実線および破線は、それぞれ、付随するPDEAおよびa-PSに対するデータ点を滑らかにつないだものである。温度が高くなるのにもとない、UCST型相挙動を示すa-PS/シクロヘキサ

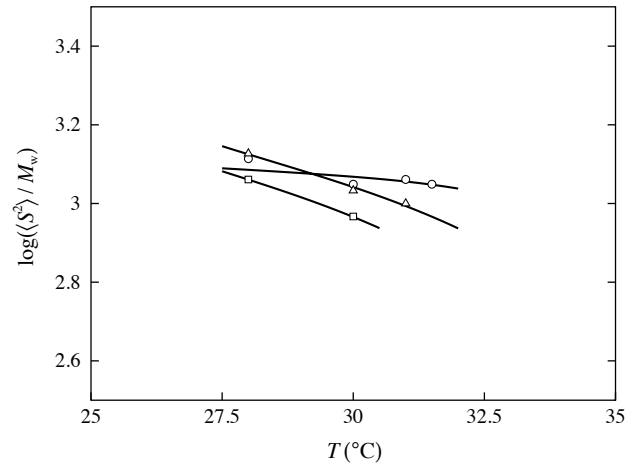


Figure 6. Plots of $\log(\langle S^2 \rangle / M_w)$ against T for the PDEA samples ($\langle S^2 \rangle$ in \AA^2). All symbols have the same meaning as those in Figure 5.

ン系 ($\Theta = 34.5^\circ\text{C}$) の A_2 は負値から正值へと単調に増加するのに対して、LCST型相挙動を示すPDEA水溶液の A_2 は正值から負値へと単調に減少する。温度上昇にともなう A_2 の変化は、a-PSの場合は緩やかであるが、PDEAの場合は急激である。この急激な変化は、図3に示したように $A_2 > 0$ であっても $A_3 < 0$ となることから、3体引力相互作用により2体間相互作用の斥力的から引力的への変化が促進されるためと思われる。各実線は約 29.5°C において交わり、その温度において $A_2 = 0$ となる。この結果と、用いたPDEA試料の M_w が 10^5 から 10^6 のオーダーであるという事実を併せると、PDEA水溶液の Θ 温度は約 29.5°C であると言える。

図6に、水中におけるB39、B51、およびB122に対する $\log(\langle S^2 \rangle / M_w)$ 対 T のプロットを示す ($\langle S^2 \rangle$ の単位は \AA^2)。図中の各印および実線は、図5の場合と同一の意味を持つ。いずれの M_w の場合も温度上昇にともない $\langle S^2 \rangle / M_w$ は単調に減少し、 $T = 29.5^\circ\text{C}$ において $\langle S^2 \rangle / M_w$ は M_w にあまり依存しない。この結果は、図3に示す A_2 の温度依存性から見積もられた $\Theta = 29.5^\circ\text{C}$ という結果と矛盾しない。

以前の研究⁸⁾において得られたPDEA水溶液の曇点曲線の臨界温度の分子量無限大の極限における外挿値は約 29.5°C となり (図2中破線)、本研究において見積もられた Θ 温度と一致する。

4. おわりに

高分子量のPDEA水溶液に対して 28.0 、 30.0 、 31.0 、および 31.5°C においてSLS測定を行い、各温度における A_2 および $\langle S^2 \rangle$ を決定した。PDEA水溶液のLCST型相挙動に対応して、温度が高くなるのにもない A_2 は正值から負値へと連続的ではあるが急激に減少し、 M_w によらず 29.5°C において $A_2 = 0$ となった。 29.5°C において $\langle S^2 \rangle / M_w$ 値は M_w にほとんど依存せず、その温度とPDEA水溶液の臨界温度の分子量無限大における外挿値が一致することを併せると、PDEA水溶液の Θ 温度を 29.5°C であると結論できる。

参考文献

- 1) Y. Einaga, S. Ohashi, Z. Tong, and H. Fujita, *Macromolecules*, **17**, 527 (1984).
- 2) H. Yamakawa and T. Yoshizaki, *Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions*, 2nd Ed. (Springer, Berlin, 2016).
- 3) S. Saeki, N. Kuwahara, M. Nakata, and M. Kaneko, *Polymer*, **17**, 685 (1976).
- 4) T. Kawaguchi, Y. Kojima, M. Osa and T. Yoshizaki, *Polym. J.*, **40**, 455 (2008).
- 5) T. Kawaguchi, Y. Kojima, M. Osa and T. Yoshizaki, *Polym. J.*, **40**, 528 (2008).
- 6) T. Kawaguchi, K. Kobayashi, M. Osa, and T. Yoshizaki, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 5440 (2009).
- 7) Y. Matsuda, Y. Miyazaki, S. Sugiura, S. Aoshima, K. Saito and T. Sato, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **43**, 2937 (2005).
- 8) R. Watanabe, K. Takaseki, M. Katsumata, D. Matsushita, D. Ida, and M. Osa, *Polym. J.*, **48**, 621 (2016).