

レーザーを用いた感熱応答性高分子の相転移に関する研究 (1)

(北大院理) 坪井 泰之, 吉田 康弘, 西野 正行, 東海林 竜也, 喜多村 昇

<序> ポリ(N-イソプロピルアクリルミド) (PNIPA) やポリビニルメチルエーテル (PVME) の水溶液は、室温では高分子は水和したコイル型の構造で均一に溶解している。この状態から 10 K 程度の温度上昇により、高分子は脱水和したグロビュール構造へと相転移し、このグロビュール型分子が疎水性相互作用により会合し、高分子リッチ相と水相へと相分離を起こす。このような感熱応答相転移・相分離過程に関し、静的な見地にたった研究は豊富にある一方で、それらのダイナミクスに関する研究は殆どない。そこで、それらのダイナミクスに関する研究を報告する。

一方、PNIPA 分子を架橋して得られる PNIPA ゲルも、水との相互作用において感熱応答型の体積相転移挙動を示すことがよく知られている。つまり、室温では高分子鎖は水和し、ゲルは膨潤しているが、温度上昇により脱水和が誘起され、ゲルは著しく収縮する体積相転移が観測される。2000 年に、熱ではなく集光レーザービームが発生する光圧によっても、このようなゲルの体積相転移が誘起されることを Juodkasis・三澤らは報告している[1]。このような、光圧で誘起される体積相転移現象の詳細は興味深く、そのダイナミクスに関しても知見が得られたので報告する。

<実験> 感熱型相転移・相分離のダイナミクスは、YAG レーザー基本波のラマンシフト光 (1.2 μm) をヒートパルスにしたレーザー温度ジャンプ法により調べた。透過率の経時変化、ナノ秒時間分解蛍光/ラマン計測を行った。一方、光圧誘起型の体積相転移のダイナミクスは、既報の装置を用いた[2-4]。試料は、合成・精製したものをを用いた。

<結果と考察>

(1) 感熱応答性高分子水溶液の相分離ダイナミクス

分子量の異なる PIPA や PVME の水溶液に、ヒートパルスを照射し、これに同軸で He-Ne レーザーを照射して、相分離による水溶液の濁度変化を、He-Ne レーザー光の透過率変化として計測した。透過率はヒートパルス照射による相分離によってミリ秒のオーダーで大きく減少し、やがて冷却により回復した。透過率の減衰は 1 次の指数関数でよく解析され、その時定数を相分離の時定数 τ_s とした。

τ_s の高分子の分子量依存性を明らかにするため、 τ_s と水溶液中の高分子の慣性半径 R の相関を調べた。その結果、は R の自乗に対して直線的に増加するとい

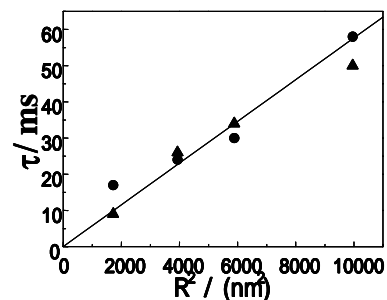


図. 1 相分離時定数の慣性半径 (R^2) の依存性

う良い相関が観測された(図1)。この相関は、コロイドが会合成長するモデルや絡まりあった高分子鎖の運動を記述するレプテーションモデルで説明されると考えており、詳細は検討中である。また現在、時間分解スペクトル測定により、相転移ダイナミクスの追跡にトライしている。

(2) 光圧で誘起される高分子ゲルの体積相転移のダイナミクス

微小なロッド状のゲルを重水に浸漬し、近赤外レーザービームを顕微鏡を通じてゲルに集光し、ロッドの中央付近に光圧を作用させたところ、ゲルの収縮が観測され(図.2)。その挙動は三澤らの報告とよく一致した。さらに、収縮領域をラマンマッピングで解析したところ、この収縮が脱水和を伴った体積相転移であることも確認された[5]。



図.2 光圧によるPNIPAAゲルの体積相転移の様子。

ビデオ画像観測から、このゲルの収縮のダイナミクスを調べた。図3に収縮度 ($d(t)/d_0$) の経時変化のレーザー強度依存性を示す。この光圧誘起体積相転移はレーザー強度のしきい値を有するが、しきい値以上では収縮のダイナミクスは田中らの提出した式[6] $d(t)/d_0 = d_w/d_0 - C \exp(-t/\tau)$ でよく解析された(図中の実線がシミュレーション曲線である)。

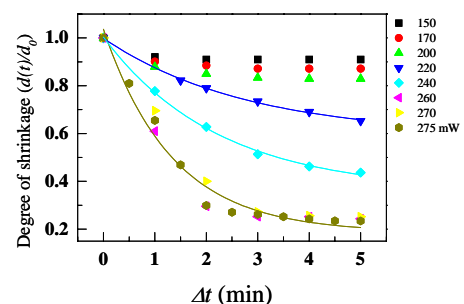


図.3 ゲルの収縮ダイナミクスのレーザー強度依存性

つまり、光圧誘起の体積相転移は、感熱応答型の体積相転移と同様のダイナミクスを示すことが明らかとなった。図のシミュレーションから相転移の時定数が求まった。その時定数は、レーザー強度の増加に伴い、直線的に減少するという興味深い挙動が観測された。その理由については現在検討中である。

<まとめ> (i) 水溶液の感熱応答型相分離のダイナミクスを明らかにした。高分子拡散のモデルで説明できると考えている。(ii) 光圧で誘起されるゲルの体積相転移のダイナミクスは、感熱応答型の相転移と同様の挙動を示し、田中の式でよく解析できる。

<謝辞> 貴重な議論を賜った、浦川 理 博士(阪大院理)、岩井 薫 教授(奈良女子大)に心より御礼申し上げます。また、光散乱測定でお世話になった松尾保孝 博士・居城邦治 教授(北大電子研)に深く感謝いたします。

<文献>

[1] S. Juodkasis and H. Misawa et al.: *Nature* **2000**, 408, 178-181. [2] Y. Tsuboi et al.: *J. Phys. Chem. B* **2000**, 109, 7033-7039. [3] H. Yan and Y. Tsuboi et al.: *Langmuir* **2005**, 21, 7076-7079. [4] Y. Tsuboi et al.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, in press. [5] Y. Tsuboi et al.: *submitted*, 2007. [6] E. Sato-Matsuo and T. Tanaka: *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 1695-1703.