

レーザー温度ジャンプ法による感熱応答性高分子の相転移・相分離ダイナミクス

(北大院理*,奈良女子大理**) 坪井泰之*, 吉田康弘*, ○菊地 可奈恵*, 喜多村 昇*, 岩井 薫**

【緒言】代表的な感熱応答性高分子である poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) は、室温において水中では水和したコイル構造をとり均一に溶解しているが、下限臨界溶液温度 (LCST ~305 K) 以上になると高分子鎖からの脱水和が起こり、その高次構造はグロビュール型へと相転移する。続いて、グロビュール間の疎水的相互作用による凝集が起こり、水 rich 相と高分子 rich 相への巨視的な相分離が観測される。

この現象は基礎的にも、応用的にも非常に興味深く、PNIPAM に関して様々な研究が行われている。しかし、それらの大部分は高分子構造の解析や相図の作成のような“静的”な側面のみ焦点をあてた研究がほとんどであり、相転移・相分離の“動的”挙動に関する研究は少ない。今回我々は、レーザー温度ジャンプ (T-jump) 法を用い、PNIPAM やその誘導体の相転移・相分離のダイナミクス、並びにその支配因子を明らかにすることを目的として研究を行なった。¹⁾

【実験】分子量の異なるいくつかの PNIPAM をラジカル重合して試料とした。レーザー温度ジャンプ (T-ジャンプ) 法では、ナノ秒 YAG レーザーの基本波 (1064 nm) をキャビティで挟んだ硝酸バリウムの結晶に集光し、波長 1200 nm のナノ秒ラマンシフト光を得た (ヒートパルス)。これを試料水溶液に集光すれば、水が振動励起されることにより 2 K/10 ns 程度の T-ジャンプを誘起できる。試料水溶液を LCST より僅かに低く温めておき、ヒートパルスを照射すれば、相転移 / 相分離を誘起できる。同時に、ヒートパルス光と同軸でプローブ光を試料セルに導入し、透過光をストレージスコープ上で記録すれば、相分離に伴う水溶液の濁度の時間変化を透過率の減衰として観測することが出来る。

相転移ダイナミクス計測に関しては、PNIPAM に分子内蛍光プローブ 3-(1-Methylvinyl)-9-(4-N,N-dimethylaminophenyl)phenanthrene (VDP) ユニットの共重合で導入した Poly(VDP-co-NIPAM) の水溶液を試料とした (図. 1, VDP ユニットのモル分率は 0.1 %)。この蛍光プローブは溶媒極性 (本研究では水和の程度) に依存して蛍光スペクトルがシフトするという特徴をもつ。ナノ秒ヒートパルス光 (波長 1.2 μm) を試料に照射し、相転移を誘起する。その後、任意の遅延時間 (Δt) で蛍光プローブ分子励起用レーザーパルス光 (355 nm) を照射することにより、相転移に伴うプローブ分子の蛍光スペクトルのダイナミックストークシフトを測定した。

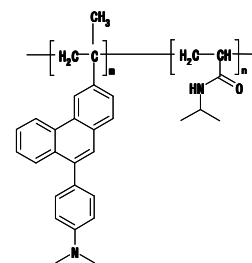


図 1. Poly(VDP-co-NIPAM)

【結果・考察】 **相分離ダイナミクス**²⁾ 透過率の減衰曲線は単一指数関数でよく表され、相分離の時定数を精度よく求めることが出来た。相分離時定数は分子量に依存して、ミリ秒～数 10 ミリ秒の範囲であった。より詳細には、図.2 のように、時定数 τ_{ps} はコイル状態の PNIPAM の流体力学的半径 r の二乗に比例することが明らかとなった。すなわち、

$$\tau_{ps} = c r^2 \quad (1)$$

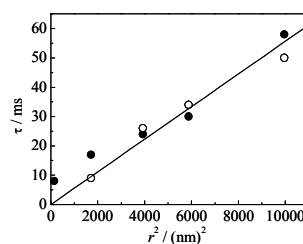


図 2 相分離時定数とポリマーサイズの関係

この関係は、PNIPAM を架橋して得られるゲルの体積相転移における膨潤・収縮のダイナミク

スを記述する式 $\tau = R^2/D$ と見かけ上よく一致している。ここで、 τ は体積相転移の時定数であり、 R はゲルの半径、 D はゲル網目高分子鎖の協同拡散係数である。

従って、得られたダイナミクスに関しては、以下のように考えることが出来る。実験に用いた試料溶液の濃度 (> 0.5 wt%) では、異なった高分子間の鎖の絡まりあいが無視できない。このような絡まりあったドメインがあたかも架橋ゲルのように振舞うと考えれば、実験結果をよく説明できることがわかった。相分離後に形成された高分子-richドメインのサイズ R (半径) は高分子の慣性半径 r と正の相関を示し、相分離時定数は R^2 と比例関係にあった。解析から得られた拡散係数 D も妥当な値が得られ、矛盾なく解釈できた。

相転移のダイナミクス³⁾ 図. 2 に実験結果の一例を示す。Poly(VDP-co-NIPAM)水溶液 (1.0 %) の蛍光スペクトルは T-jump 後、時間とともに高波数側にシフトするのが観測された。このシフトは、T-jump で開始された相転移によって蛍光プローブ分子周辺のマイクロ環境が親水的から疎水的環境に変化したためであると考えられる。つまり、このシフトはコイル型からグロビュール型への高次構造変化を反映していると考えられる。このダイナミックストークスシフトを、発行極大波長の相関関数 $C(t)$:

$$c(t) = \{ \nu(t) - \nu(\infty) \} / \{ \nu(0) - \nu(\infty) \} = \exp(-t/\tau) \quad (2)$$

で解析することにより、相転移時定数は $35 \mu\text{s}$ と求まった。

この値は、例えばタンパク質のヘリックス構造形成のフォールディング速度と比べると、やや遅いと云える。例えば、単純な拡散-衝突モデルから見積もられる相転移時間は $\sim 5 \mu\text{s}$ であるが、近似の粗さを考えれば、得られた値は妥当と考えられ、コイル→グロビュール転移はワンステップ型の単純な高分子鎖の折りたたみであると考えられる。この転移速度の分子量依存性が次の研究課題であろう。

【むすび】このように、PNIPAM水溶液系に関して、相分離の時定数を初めて系統的に決定できた。その分子量依存性から「溶液中で絡み合う高分子鎖は、あたかもゲルのように振舞う」という描像が示唆され、溶液中の高分子の構造と振る舞いに関して新規な知見を得ることが出来た。また、相転移時定数についても具体的な値を初めて得ることができた。現在、種々の感熱応答性高分子に本手法を適用することを計画中である。

【謝辞】 動的散乱測定でお世話になりました北海道大学電子科学研究所の居城邦治教授、松尾保孝博士に厚く御礼申し上げます。また、近赤外分光器の使用をお許し下さった大阪大学基礎工学研究科の宮坂 博 教授、高分子溶液のダイナミクスに関してご指導いただいた、大阪大学理学研究科の浦川 理 先生に心から感謝いたします。

<文献>

- (1) 坪井泰之・喜多村 昇, 光化学 **2008**, 39, 32.
- (2) Y. Tsuboi, Y. Yoshida, K. Okada, N. Kitamura, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 2562.
- (3) Y. Tsuboi, Y. Yoshida, N. Kitamura, K. Iwai, *submitted*.

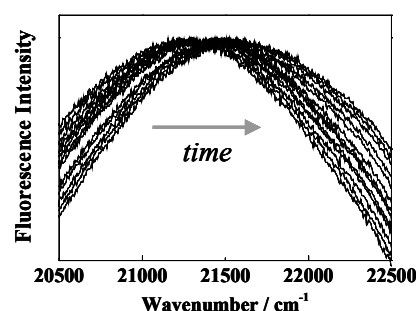


図 3. Poly(VDP-co-NIPAM) の T-jump 後の時間分解蛍光スペクトル.