

ピレニル基を末端に持つ
ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)の会合挙動

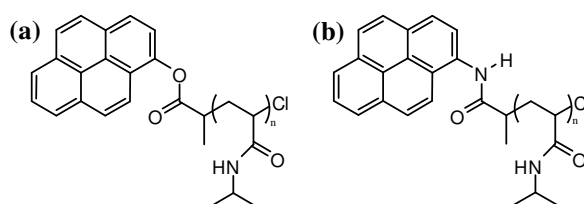
(北大院工¹, Changchun Univ.²) ○馬場 真吾,¹ 榎本 吉伸,¹ Qian Duan,² 木場 隆之,¹ 細川 清正,¹
佐藤 信一郎,¹ 覚知 豊次¹

【序】ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM)の水溶液は曇点(CP)を持ち、CP温度以上で溶液は白濁する。この相転移はCP温度以下と以上で、高分子主鎖が親水性の coil 状態から疎水性の globule 状態に立体構造が変化することにより誘起されると考えられている。相転移曲線の極小 CP として定義される下限臨界溶解温度(LCST)は、未修飾 PNIPAM 水溶液では約 32°C である。近年、LCST の制御と相転移機構の更なる理解を目的として、末端修飾 PNIPAM の合成が数例報告されている。本研究では、構造の異なる 2 種類のピレン末端修飾 PNIPAM(scheme 1) の会合特性について検討した。

【実験】今回、エステル結合型 (Py-OCO-PNIPAM; scheme 1(a), $M_{n,MS}=5500$)及びアミド結合型 (Py-NHCO-PNIPAM; scheme 1(b), $M_{n,MS}=4400$)の高分子を合成した。これらの高分子に対して、濁度及び蛍光・蛍光励起スペクトルの温度変化・濃度変化をそれぞれ測定した。また、*ab initio* MO 計算は B3LYP 汎関数と 6-31++G(d, p)基底系の組合せによる密度汎関数理論(DFT)で行った。

【結果・考察】Figure 1 に Py-NHCO-と Py-OCO-PNIPAM 水溶液で得られた相図を示す。各 CP は濁度測定と蛍光測定に基づいて決定された。両曲線において溶液が非常に希薄な時 CP は上昇するが、Py-OCO-PNIPAM の場合、上昇開始点は希薄領域側にシフトする。水和効果を考慮した Flory-Huggins 理論によると、(1) CP 温度は高分子溶液が希薄な時上昇し、(2) 高分子鎖の重合度(DP)の増大に伴い、CP の極小値が希薄領域へシフトすることが知られている。しかし、今回の場合、サンプルの DP はほぼ等しいため、観測された CP 挙動の違いを DP では説明できない。

CP 挙動が異なる理由を探るため、末端ピレン蛍光の温度・濃度依存性を調べた。低濃度および高濃度での、CP 以下(30°C と 22°C)および CP 以上(52°C と 40°C)の Py-NHCO-および Py-OCO-PNIPAM 水溶液の各蛍光スペクトルを Figure 2 に示す。高濃度の場合とは対照的に、低濃度・CP 以下で、弱いエキシマー様蛍光が Py-OCO-PNIPAM では認められるが、Py-NHCO-PNIPAM では観測されない。これらの



Scheme 1. (a) Py-OCO-PNIPAM and (b) Py-NHCO-PNIPAM.

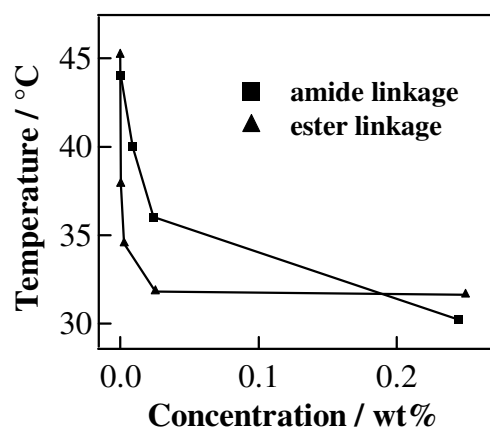


Figure 1. Phase diagram of aqueous Py-OCO-PNIPAM ($M_{n,MS} = 5500$, $M_{w,MS} = 6600$, DP = 49) and Py-NHCO-PNIPAM ($M_{n,MS} = 4400$, $M_{w,MS} = 4800$, DP = 39) solutions.

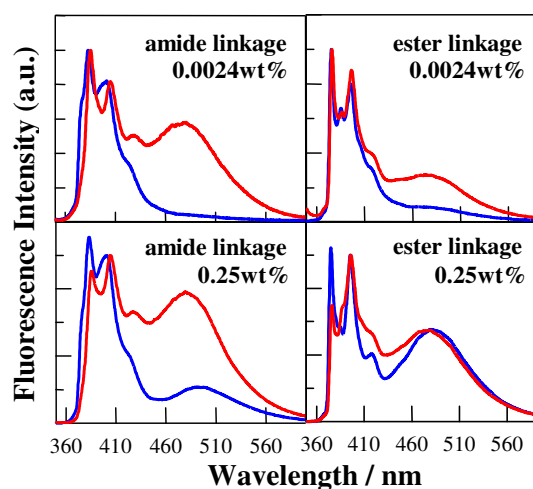


Figure 2. Fluorescence spectra of aqueous Py-OCO-PNIPAM (0.0024wt% and 0.25 wt%) and Py-NHCO-PNIPAM (0.0024wt% and 0.25wt%) solutions below CP (blue curves) and above CP (red curves), respectively.

蛍光特性についてより詳しく調べるため、各濃度での蛍光励起スペクトルを測定した。

Figure 3 に2種類の高分子水溶液の低濃度での蛍光励起スペクトルの温度変化を示す。モノマー蛍光とエキシマー蛍光を比較した際のピークシフトの有無から、低濃度での Py-OCO-PNIPAM のみが CP 以下で基底状態ダイマーの直接励起によりエキシマー蛍光を発したこと、即ち、低濃度・CP 以下での Py-OCO-PNIPAM のミセル形成が示唆された。逆に CP 以上では、両方の高分子が拡散衝突型のエキシマー蛍光を発した、即ち、低濃度・CP 以上で globule 状態にある高分子はミセル核を形成しないで凝集することが推察された。

Figure 4 に高分子水溶液の高濃度での蛍光励起スペクトルの温度変化を示す。CP 以上での Py-NHCO-PNIPAM 溶液でピークシフトが観測されない一方で、顕著なピークシフトが他の3つの場合で観測された。

蛍光・蛍光励起スペクトル測定および PNIPAM 主鎖の coil-globule 転移に基づいて水溶液中での PNIPAM の状態を分類すると、温度・濃度・リンケージの種類に依存する4つのタイプが考えられる(**Figure 5**)。例えば、高濃度での Py-NHCO-PNIPAM の場合、ミセルは coil-globule 転移に沿って解離し、globule 状態の凝集体を形成する(**Figure 5C**)。

以上の結果から、**Figure 1** での Py-NHCO- と Py-OCO-PNIPAM 溶液の異なる濃度依存性は、個々の高分子のミセル形成能の差に起因すると考えられた。ミセル形成能の差は、末端基の双極子モーメント(DM)によって説明することができる。

モデル化合物の DFT 計算により、アミド(エステル)結合の N-C (O-C) 周りでの各シス・トランス異性体の最適化構造から DM が得られた(**Table 1**)。

Table 1. Dipole moments (DMs) for model compounds.

end group	geometric structure	DM / Debye
ester linkage	<i>cis</i> -isomer	4.62
	<i>trans</i> -isomer	1.80
amide linkage	<i>cis</i> -isomer	4.30
	<i>trans</i> -isomer	3.18

trans-Py-OCO 化合物のみ、DM が非常に小さくなるという結果が得られた。

よって、もし Py-OCO-PNIPAM がミセル中心核内でトランス構造を取っていれば、ミセル形成能は Py-OCO-PNIPAM 溶液の方が Py-NHCO-PNIPAM 溶液より高いと説明される。

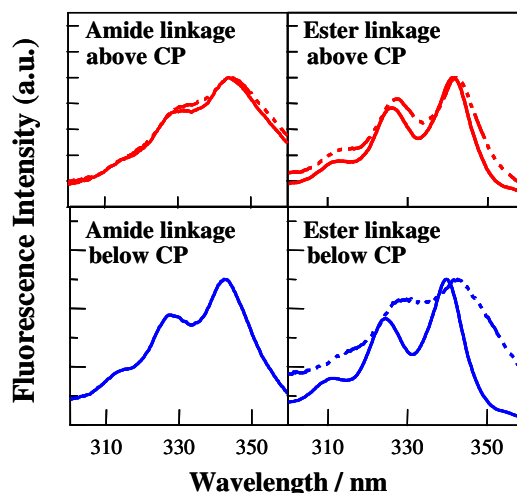


Figure 3. Fluorescence excitation spectra of 0.0024wt% aqueous Py-OCO-PNIPAM and 0.0024wt% Py-NHCO-PNIPAM solutions below and above CPs. Red colored solid and dashed lines were measured at 52 °C with the monomer and excimer emissions, respectively. Blue colored solid and dashed lines were measured at 30 °C with the monomer and excimer emissions, respectively.

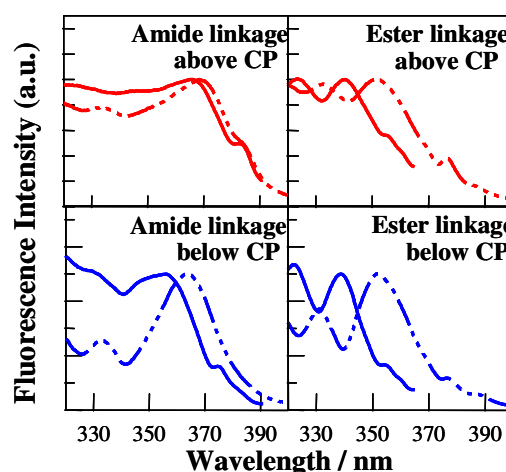


Figure 4. Fluorescence excitation spectra of 0.25wt% aqueous Py-OCO-PNIPAM and 0.25wt% Py-NHCO-PNIPAM solutions below and above CPs. Red colored solid and dashed lines were measured at 40 °C with the monomer and excimer emissions, respectively. Blue colored solid and dashed lines were measured at 22 °C with the monomer and excimer emissions, respectively.

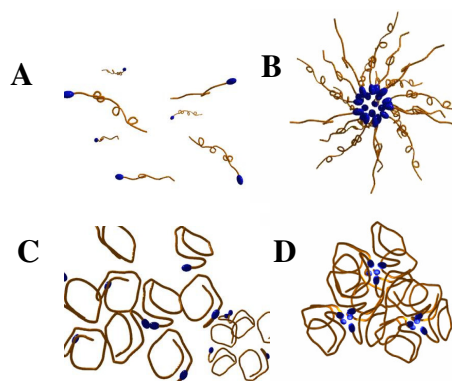


Figure 5. Schematic drawings for polymer states; (A) single coiled chain, (B) micelle of coiled states with pyrene core, (C) aggregates of globular states, and (D) micellar aggregate of globular states with pyrene core.