

## 主鎖の立体配置がアクリルアミド系高分子の親水性に与える影響

(広島大院理) ○勝本之晶, 久保崎範行, 衛藤由希

**【序】** Poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNiPA)水溶液は, 下限臨界共溶温度(LCST)型の相分離を示す. これまで, PNiPA 水溶液の相分離挙動に影響を与える物理化学的因子として, 高分子の分子量, 分子量分布, 共溶媒, 添加物などが知られていたが, 近年における高分子の精密重合法の発展に伴って, 立体規則性の影響が注目されて始めている<sup>1,2</sup>. 立体規則性の若干の違いが PNiPA の溶液物性に大きな影響を与えるという報告は, 溶液中における高分子の溶媒和が, 側鎖の立体配置に依存することを示唆していて興味深い. 本研究では, PNiPA および Poly(*N,N*-diethylacrylamide) (PNdEA)を対象とし, 立体規則性が相分離挙動に与える影響を明らかにするために水溶液の相図を作成した. さらに, これら立体規則性の異なる PNiPA および PNdEA の溶液中における赤外スペクトルを測定した. これらの知見を元に, アクリルアミド系高分子の立体規則性と親水性の関連を議論する.

**【実験】** 立体特異性 RAFT 重合によって, 分子量および分子量分布が同程度で立体規則性のみが異なる PNiPA および PNdEA を得た. RAFT 試薬として PNiPA の重合には 1-phenylethylphenyldithioacetate (PEPD)<sup>3,4</sup>, PNdEA には *N,N*-diethyl-*s*-thiobenzoylthiopropionamide (DETP)<sup>5,6</sup>を用いた. 高分子試料の立体規則性は, <sup>1</sup>H NMR (Lambda 500MHz, JEOL)を用い, メチレンプロトンシグナルからダイアド比を見積もって評価した. 分子量・分子量分布は, サイズ排除クロマトグラフィ (Jasco Intelligent HPLC system) によって見積もった. 溶離液は *N,N*-dimethylformamide (LiBr 10 mM), カラム温度は 60°C, 流出速度は 0.35 ml min<sup>-1</sup>とした. 相分離温度は, 650 nm の透過率測定により決定し, 赤外スペクトルは Nicolet 6700 FTIR (Thermo)を用いて測定した.

**【結果と考察】** Table 1 に, 得られた高分子試料の数平均分子量( $M_n$ ), 分子量分布( $M_w/M_n$ ), メソダイアド( $m$ )比を示した. ここからわかるように, 立体特異性 RAFT 重合によって, 分子量および分子量分布がほぼ同じで, ダイアド比のみが異なる試料のセットをいくつか得ることができた. また Table 1 には, PNiPA と PNdEA の 1 wt %水溶液について, 透過率の温度依存性から見積もった曇点( $T_c$ )をまとめている. なお  $T_c$  は, 透過率曲線の 2 次微分を取りゼロ点と交差する温度とした. PNiPA については,  $m$  比が高くなると相分離温度が低くなり,  $m$  比が 84%になると 0 °C 付近でも水に不溶となった. このことは,  $m$  比が高くなると PNiPA は疎水的になることを示唆している. 一方, PNdEA は  $m$  比が高くなると相分離温度が高くなった. したがって, PNdEA は  $m$  比が高くなると親水的になると考えられる. これらの傾向は, 過去の研究<sup>1,7</sup>によって報告されたものを良

**Table 1.** Characterization of PNiPA and PNdEA

ID	$M_n / \text{g mol}^{-1}$	$M_w/M_n$	$m / \%$	Lewis acid (M)	$T_c^g / \text{°C}$
<b>PNiPA</b>					
I- <i>m</i> 46r <sup>a</sup>	32,000	1.21	46	–	31
I- <i>m</i> 60r <sup>a</sup>	30,000	1.30	60	Y(OTf) <sub>3</sub> (0.007)	25
I- <i>m</i> 64r <sup>a</sup>	34,000	1.29	64	Sc(OTf) <sub>3</sub> (0.19)	24
<b>PNdEA</b>					
e- <i>m</i> 53r <sup>cd</sup>	48,000	1.25	53	–	32
e- <i>m</i> 81r <sup>ce</sup>	47,000	1.23	81	Y(OTf) <sub>3</sub> (0.098)	40

<sup>a</sup> RAFT polymerization: [NiPA] = 2.23 M, [AIBN] = 0.80 mM, [PEPD] = 8.94 mM, temperature : 60 °C, solvent : methanol-toluene (1:1), time : 48 h. <sup>b</sup> Free radical: [NiPA] = 2.4 M, [AIBN] = 0.02 M, solvent = methanol, time : 3 h. <sup>c</sup> RAFT polymerization: [NdEA] = 1.95 M, [AIBN] = 0.85 mM, [DETP] = 4.27 mM, temperature : 60 °C, time : 48 h. <sup>d</sup> in benzene. <sup>e</sup> in benzene:methanol (1:1). <sup>f</sup> in bulk. <sup>g</sup> 1 wt % aqueous solution.

く再現しているが、PNiPA と PNdEA で相分離温度の  $m$  比依存性が逆の傾向を示す原因については明らかになっていない。また、PNdEA はいずれのサンプルにおいても、ある温度で急激に透過率が変化したのに対し、PNiPA では  $m$  比の高いサンプルでは透過率曲線に曲率が変わる点が存在した。このことも、相分離挙動に対する立体規則性の影響が、PNiPA と PNdEA とでは異なることを示唆している。

次に、立体規則性がこれらの高分子水溶液の相境界線に与える影響を調べるために、 $T_c$  の濃度依存性を調べた (Figure 1)。I- $m$ 46r に対する  $T_c$  の濃度依存性は、従来報告されたものよりも大きい。濃度が高くなるにつれて単調減少する傾向は過去の報告と一致する<sup>8</sup>。一方、I- $m$ 60r および I- $m$ 64r については、高濃度になるにつれて  $T_c$  の濃度依存性がなくなり、2 wt% 以上ではほぼ平坦な相境界となっている。この結果から、PNiPA 水溶液では立体規則性によって、相分離温度だけでなく相境界線の形も変化することが明らかとなった<sup>9</sup>。

一方、Figure 2 に示すように、PNdEA の場合は  $m$  比が高くなると水溶液の相境界線が高温側へと移動したが、相境界線の形は PNiPA のときのように立体規則性の影響を大きく受けなかった。 $m$  比のわずかな差によって相境界線が移動することは、側鎖の立体配置が高分子の水和や脱水和に大きな影響を及ぼしているためだと考えられる。Figure 1~2 に示した結果から、PNiPA の相分離挙動に対する立体規則性の影響は、PNdEA の場合と全く異なることが明らかとなった。PNiPA と PNdEA の化学構造上の大きな差異は、側鎖が 2 級アミドであるか 3 級アミドであるかという点であり、これによって隣接基間相互作用が両者で大きく異なる可能性がある。

## 【引用文献】

1. Ray B, Okamoto Y, Kamigaito M, Sawamoto M, Seno K, Kanaoka S, Aoshima S (2005) Polym. J. 37: 234.
2. Hirano T, Okumura Y, Kitajima H, Seno M, Sato T (2006) J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 44: 4450.
3. Ray B, Isobe Y, Matsumoto K, Habaue S, Okamoto Y, Kamigaito M, Sawamoto M (2004) Macromolecules 37: 1702.
4. Quinn JF, Rizzardo E, Davis TP (2001) Chem. Commun. 1044.
5. Rademacher JT, Baum M, Pallack ME, Brittain WJ (2000) Macromolecules 33: 284.
6. Perrier S, Kowollik CB, Quinn JF, Vana P, Davis TP (2002) Macromolecules 35: 8300.
7. Kobayasi M, Ishizone T, Nakahama S (2000) J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 38: 4677.
8. Tong Z, Zeng F, Zheng X, Sato T (1999) Macromolecules 32: 4488.
9. Katsumoto Y, Kubosaki N (2008) Macromolecules 41: 5955.

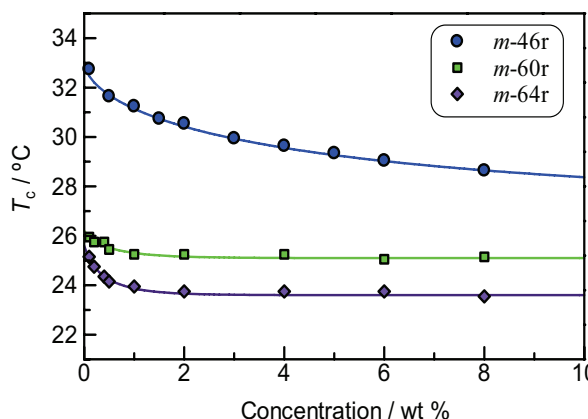


Figure 1. Cloud point temperature ( $T_c$ ) plotted against the concentration of PNiPAs I- $m$ 46r (circle), I- $m$ 60r (rectangle), and I- $m$ 64r (diamond) in water.

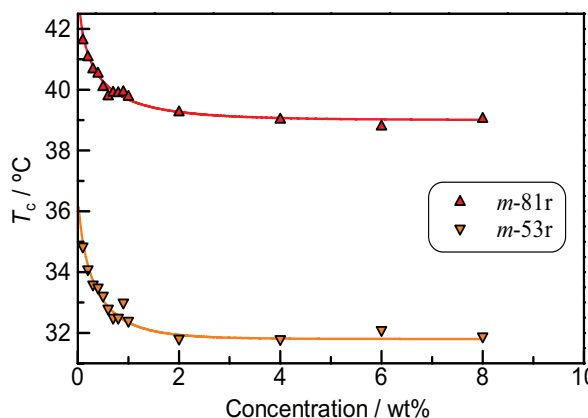


Figure 2. Cloud point temperature ( $T_c$ ) plotted against the concentration of PNiPAs e- $m$ 81r (cross) and e- $m$ 53r (circle) in water. The solid and dotted lines are guides for the eyes.