

2P022

## レーザーTジャンプ法によるポリ(N-イソプロピルアクリルアミド) 水溶液の相分離ダイナミクスの研究

(北大院総化<sup>1</sup>, 広島大院理<sup>2</sup>, JST さきがけ<sup>3</sup>) ○多田貴則<sup>1</sup>・喜多村 昇<sup>1</sup>・勝本之晶<sup>2</sup>・  
坪井泰之<sup>1,3</sup>

【緒言】温度応答性高分子の水溶液は、Fig. 1 に示すように、ある温度を境に可逆的な相転移／相分離を起こし白濁する事が知られている。この現象は、高分子物理学の対象として大変興味深いことから、これまでに様々な研究が行われてきたが、そのダイナミクスに関する知見は未だ豊富であるとは云い難い。我々はこれまでに、ナノ秒温度ジャンプ型スペクトロスコーピー／スペクトロメトリー法を開発し、代表的な温度応答性高分子である poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) の水溶液のコイル-グロビュール相転移、並びにそれに引き続く相分離の時定数を高精度で決定してきた[1, 2]。本研究では高分子溶液の基礎的なパラメータである濃度や分子量、更には立体規則性の観点から系統的に相分離時定数 ( $\tau$ ) を検討し、相分離ダイナミクスとその機構の解明を目指した。

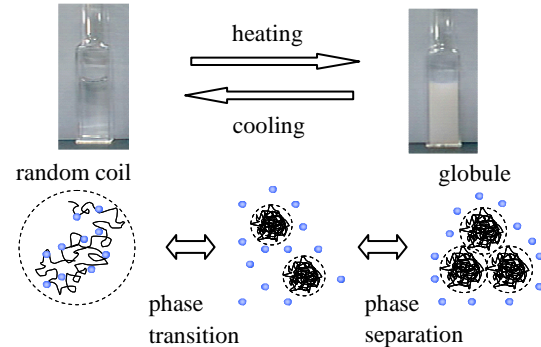


Fig. 1. Schematic illustration of thermo-responsive phase transition and phase separation of an aqueous solution of PNIPAM.

【実験】PNIPAM (分子量 20,000 ~ 100,000) をラジカル重合により合成し、その水溶液 (1.0 ~ 20 wt%) を試料として用いた。波長 1.2  $\mu\text{m}$  のナノ秒ヒートパルス光を試料に集光し、ナノ秒温度ジャンプにより相分離を誘起した。同時にヒートパルス光と同軸上にプローブレーザー光を試料に導入し、相分離に伴う濁度の時間変化をプローブ光透過率の減衰として高速光ダイオードで検出し、オシロスコープ上に記録した。このプローブ光透過率の減衰は一次の指数関数で極めてよく再現でき、 $\tau$  を高精度で決定することができた。

### 【結果・考察】

**濃度依存性** Fig. 2 に相分離速度の濃度依存性の結果を示す (分子量 ~60,000)。濃度増加に伴い相分離は速くなったが、さらに濃度が高くなると ( $\geq 10$  wt%) 相分離速度は一定値に収束した。このような挙動は分子量の異なる全ての試料で観測された。さらに興味深いことに、相分離速度が一定値に収束したときの平均分子間距離が、分子量に依らず~10 nm に収束することも明らかとなった。つまり、低濃度領域では濃度増加

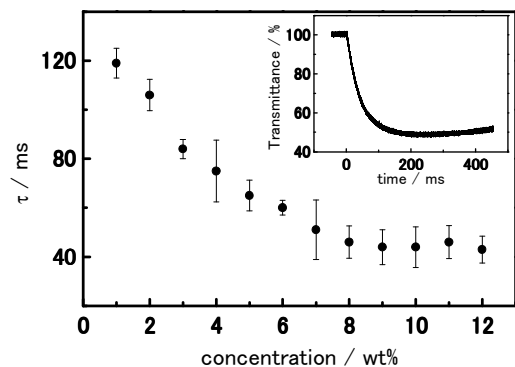


Fig. 2. Concentration dependence of phase separation time constant ( $\tau$ ) for PNIPAM of Mw = 60,000. The inset is a representative trace of optical transmittance.

に伴い、分子間距離が短くなるため、高分子鎖同士の衝突頻度が上昇し相分離が速くなったと考えられる。そして、さらに濃度が高くなると高分子鎖同士の重なり合いが無視できなくなるため、相分離速度は一定値に収束したと考えられる。

**分子量依存性** Fig. 3 は $\tau$ を分子量と正の相関がある高分子の流体力学的半径に対してプロットした図である。分子量の低い領域においては、分子量増加に伴い相分離は速くなったが、さらに分子量が大きくなると、逆にその増加に伴い相分離は遅くなることが明らかとなった。これらの結果から、相分離が最速となる分子量の存在が明らかとなった。この結果は、高速応答を目指した刺激応答性高分子の分子設計において、重要な指針を与えると考えられる。

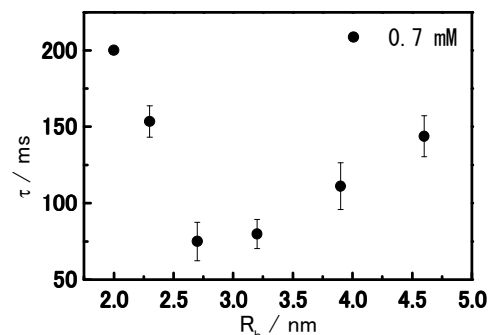


Fig. 3. Molecular weight dependence of phase separation time constant ( $\tau$ ) of 0.7 mM aqueous solutions.

**立体規則性依存性** 上記のアタクチック PNIPAM よりもメソ二連子の割合が数%高い PNIPAM の相分離速度は、分子サイズから予測される相分離速度よりもはるかに速いことが明らかとなった。また、メソ二連子の割合が高くなると、水への溶解性が低下することもわかった。以上のことから、相分離前の初期の水和構造の微妙な違いが、相分離ダイナミクスに大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。これらの知見は大変興味深いと考えており、現在ラマン分光法により立体規則性の違いが高分子鎖の水和構造に及ぼす影響を調べている。

**【 結言 】** 本研究により、PNIPAM 水溶液の相分離ダイナミクスは高分子濃度、分子量、および立体規則性に鋭敏に依存することが初めて明らかとなった。これらの挙動は高分子の集合構造や水和構造の観点から部分的に説明できることも分かった。PNIPAM に限らず、このような温度に応じて明確な境界を持って転移する現象は、種々の人工高分子やある種の天然高分子でも観測される普遍的な挙動であると云える。今後、レーザーを用いた手法を駆使して、これらのダイナミクスを包括的に解明することを目指す。

**【 謝辞 】** 本研究の一部は文科省・科研費「特定領域研究」“光-分子強結合反応場の創成” (470) の助成の下に行なわれました。ここに深謝致します。

## 参考文献

- [1] Tsuboi, Y.; Yoshida, Y.; Okada, K.; Kitamura, N. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 2562.(Letter)
- [2] Tsuboi, Y.; Yoshida, Y.; Kitamura, N.; Iwai, K. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 468, 42