

多孔性材料へのポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)の吸着と NMR による物性評価
(横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科) 鈴木 敦, 本多 尚

NMR Studies of Poly (*N* - Isopropylacrylamide) Adsorbed on Porous Materials
(Grad. Sch. of Nanobiosci. Yokohama City Univ.) Atsushi Suzue, Hisashi Honda

[序] ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)(P(NIPAAm))は Fig. 1 のような構造を持った温度応答性高分子であり、水に対して特異的な溶解挙動を示す。P(NIPAAm)水溶液は下限臨界共溶温度(LCST : Lower Critical Solution Temperature)を 32 ° C 付近に持ち、この温度以下で P(NIPAAm)は水に溶けるが、それより高い温度では水にほとんど溶けないことが知られている。この特徴を利用して、様々な分野への応用が期待されているが、実用にいたっているケースは少ない。これは、P(NIPAAm)を粉末状態で扱うと、水にさらされる環境ではすぐに流されてしまう事が主な原因と考えられる。また、粉末状態の P(NIPAAm)は吸水・脱水の再現性に乏しいことが、我々のこれまでの実験で明らかになった(Fig. 2)。そこで、本研究ではメソポーラスシリカやシリカゲルなどの多孔性材料に、P(NIPAAm)を物理的・化学的に吸着させることで、吸水・脱水する機能を保ちつつ耐水性の高い固体材料の開発を試みた。また、固体試料の NMR 測定や重量測定、耐水性の評価により、試料の物性評価を行った。以下メソポーラスシリカ/P(NIPAAm)、シリカゲル/P(NIPAAm)と記す。

[実験] 本研究では、主に 3 種類の試料を扱った。1 つは、未修飾の P(NIPAAm)、残る 2 つは、メソポーラスシリカ/P(NIPAAm)とシリカゲル/P(NIPAAm)である。P(NIPAAm)は、ラジカル重合によって合成した。メソポーラスシリカ/P(NIPAAm)は、先に、メソポーラスシリカを合成し、そこにモノマーと重合開始剤を含む溶液を加え、細孔内でラジカル重合させて試料を得た。シリカゲル/P(NIPAAm)は文献¹⁾を参考に調整した。つまり、シリカゲルの OH 基に、P(NIPAAm)

の主鎖と同じビニル基を結合させ、そのビニル基と P(NIPAAm)主鎖のラジカル重合により、シリカゲル/P(NIPAAm)の合成を行った。シリカゲルに P(NIPAAm)が吸着されている事は、¹³C CP / MAS NMR 測定で調べた。また、メソポーラスシリカ/P(NIPAAm)を大量の水に浸水させ、上澄み溶液の ¹H NMR 測定と固体試料の ¹³C CP / MAS NMR 測定によって耐水性の評価を行った。吸水・脱水機能は、これらの試料の重量変化の温度依存性測定と TG / DTA 測定から評価した。NMR 測定には、Bruker 社製の Avance600 スペクトロメーターを用いた。測定周波数は、¹H 核が 600.13 MHz、¹³C 核が、150.92 MHz で、固体 ¹³C NMR 測定には、CP/MAS 法を用いた。CP(交差緩和)法のコンタクトタイムは、1 ms で、MAS(magic angle spinning)速度は、5 kHz で測定を行った。溶液の ¹H NMR 測定は、水の信号を内部標準とし、ケミカルシフトの補正を行った。TG / DTA 測定には、エスア

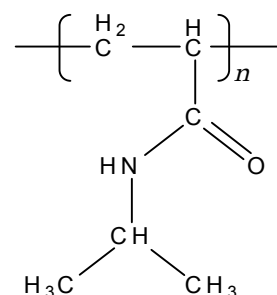


Fig. 1 P(NIPAAm)

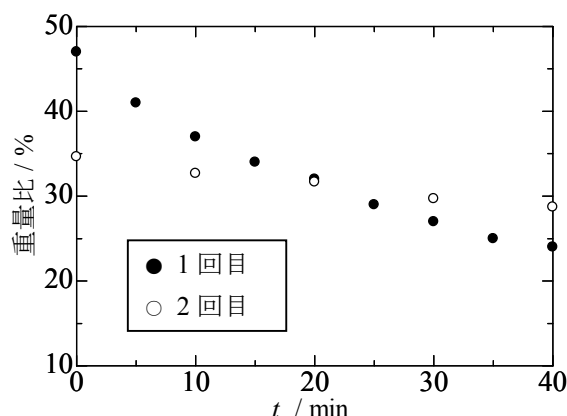


Fig. 2 飽和水蒸気圧下(約 21 ° C)で一晩吸水させた P(NIPAAm)を約 36 ° C の気温下に静置し、重量を測定した。測定は同じ試料で 2 回繰り返した。2 回目の測定では吸水・脱水量共に低下している。

アイ・ナノテクノロジー社製の EXSTAR TG / DTA 6300 を用いた。昇温速度は 1 °C / min、下降速度は 5 °C / min で、ホールド時間は 10 分という条件で測定を行った。

[結果と考察] 得られた試料の固体 ^{13}C CP/MAS NMR 測定の結果を Fig. 3 に示す。図より、メソポーラスシリカ / P(NIPAAm) に P(NIPAAm) のピークが観測できた。このことから、P(NIPAAm) はメソポーラスシリカに吸着されているといえる。また、シリカゲル / P(NIPAAm) に Fig. 3 のようなスペクトルの変化が観測された。しかし、この結果だけではシリカゲルの吸着の有無は判断できなかった。

次に、P(NIPAAm)、メソポーラスシリカ / P(NIPAAm) を多量の水に浸し、よく攪拌した後、上澄溶液の ^1H NMR 測定を行った。得られた結果を Fig. 4 に示す。P(NIPAAm) は浸水する事で水に溶解し、P(NIPAAm) のピークが観測されたが、メソポーラスシリカ / P(NIPAAm) の結果には P(NIPAAm) のピークが観測されず、水に溶解していない事が分かった。これにより、P(NIPAAm) をメソポーラスシリカに物理的に吸着させることで耐水性が向上する事が明らかになった。次に、TG 測定の結果を Fig. 5 に示す。

この結果から、メソポーラスシリカに P(NIPAAm) を物理的に吸着させる事で、脱水量が増加している事が分かった。また、25 °C での吸水量も P(NIPAAm) 単体よりも増加していた。加えて、Fig. 2 と同様に吸水させたメソポーラスシリカ / P(NIPAAm) の重量変化の温度依存性測定の結果を Fig. 6 に示す。この結果から、2 回目の測定でも 1 回目と同じように水を放出しており、繰り返し吸水・脱水の機能を示す事が明らかになった。これらの結果より、メソポーラスシリカに P(NIPAAm) を物理的に吸着させることで、耐水性と吸水・脱水量が向上し、吸水・脱水を繰り返す機能を併せ持つ事が明らかになった。

[参考文献] 1) Masaki Nakajima, Keiichi Kimura, Toshiyuki Shono *Anal. Chem.* **55**: 463-467 (1983).

[謝辞] TG / DTA 測定は、米子工業高等専門学校物質工学科 田中晋准教授にご協力頂いた。

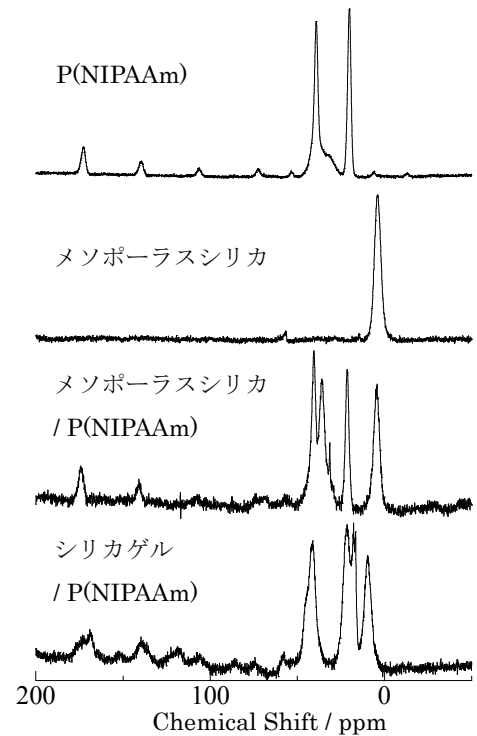


Fig. 3 ^{13}C CP/MAS NMR 測定結果

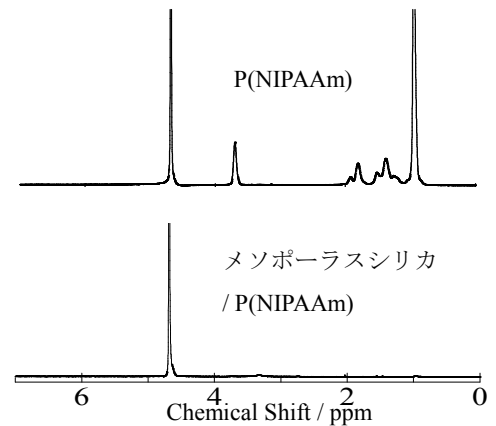


Fig. 4 上澄溶液の ^1H NMR 測定結果

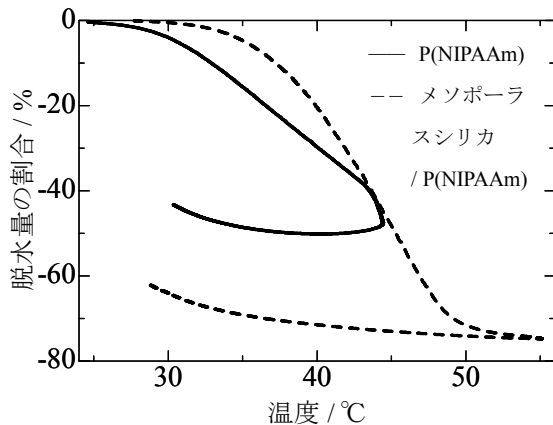


Fig. 5 TG 測定結果。縦軸は吸水量に対する脱水量の割合

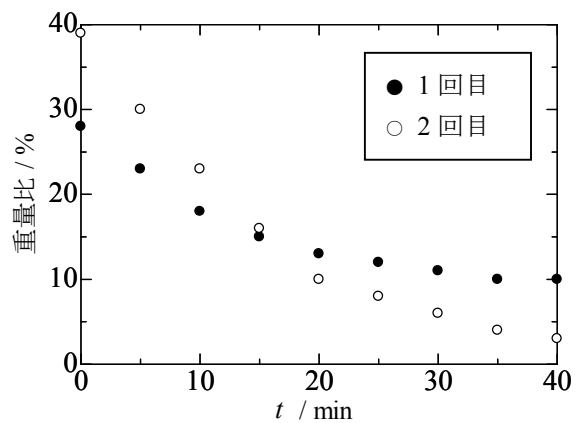


Fig. 6 重量変化の温度依存性測定結果