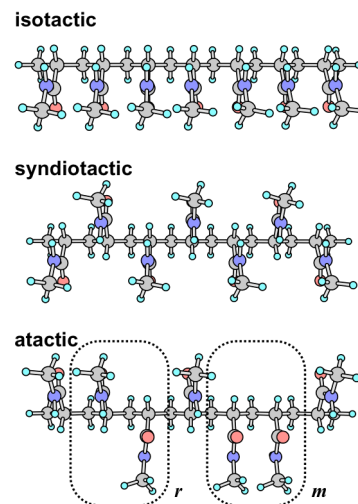


広島大院理 ○勝本之晶・山本光恵

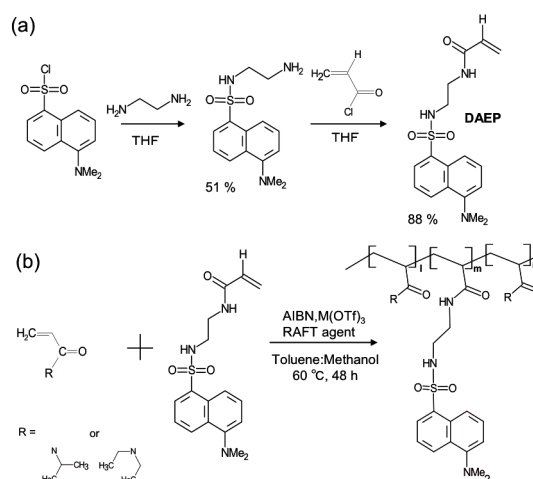
【緒言】アクリルアミド系高分子の水溶液の曇点(T_c)は、主鎖の立体規則性 (Scheme 1 参照) によって大きく変化することが知られている。例えば、poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNiPAm)水溶液の曇点は、meso diad (m)比が増えるに従い低下する[1]。これは、 m 配置が racemo 配置に比べると疎水的であるためと推測され、実際二量体モデル化合物を用いた研究では、 m 異性体がより疎水的であることが確認された[2]。本研究では、蛍光プローブ法を用いて立体制御された PNiPAm 鎖近傍の局所溶媒環境を測定し、立体規則性と高分子の溶媒和の関係を調べる。蛍光プローブとしては、溶媒環境測定に良く利用されるダンシルアミド基を用いる。

【実験】ダンシルアミド誘導体ビニルモノマー *N*-[2-[[[5-(Dimethylamino)-1-naphthalenyl]sulfonyl] amino]ethyl]-2-propenamamide (DAEP)を Scheme 2(a)に示した方法で合成した[3]。DAEP とモノマーの仕込み比を 1000 : 1 とし、立体特異性リビングラジカル重合によって、分子量・分子量分布・立体配置を制御した PNiPAm, Poly(*N,N*-diethylacrylamide (PNdEAm)を得た (Scheme 2(b))。得られたサンプルの m 比は $^1\text{H-NMR}$ 測定によって、メチレンピークの相対強度比を用いて決定した。蛍光スペクトル測定においては、試料濃度を 1.0×10^{-2} M とし、励起波長は 340 nm を用いた。透過率測定は、同濃度の水溶液について、波長 650 nm の赤色レーザー光の透過光を測定した。透過率-温度曲線の傾きが最大となるときの温度を T_c とした。

【結果】 Table 1 に合成した PNiPAm, PNdEAm のキャラクターゼーション結果の一部を示す。 $^1\text{H-NMR}$ 測定の結果、 m 比が 46~58 % で分子量・分子量分布が同程度の PNiPAm が得られた。PNdEAm についても m 比が 56~90 % で分子量・分子量分布が同程度の試料が得られた。蛍光ラベルした試料とそうでない試料の T_c を比較したところ、同じ m 比のサンプルの T_c はほぼ一致し、ラベルされた蛍光分子は高分子溶液の T_c



Scheme 1. Stereoregularity of acrylamide polymers.



Scheme 2. Preparation of DAEP and fluorescent-labeled polymers with stereospecific polymerization.

Table 1. Characterization of the polymer samples

ID	Polymer	m / %	$M_w / 10^4$	M_w / M_N
<i>i</i> -46f	PNiPAm	46	3.9	1.3
<i>i</i> -56f	PNiPAm	56	5.3	1.3
<i>e</i> -56f	PNdEAm	56	2.6	1.4
<i>e</i> -90f	PNdEAm	90	6.2	1.3

にほとんど影響しないことがわかった。

Fig. 1.および Fig. 2.に, PNdEAm 水溶液と PNiAm 水溶液について, 蛍光中心波長(λ_m)と透過率の温度依存性を比較したものを示した. PNdEAm 水溶液では, 透過率が変化し白濁が起こる T_c 以下に λ_m の若干の低波長シフトが起こっているが, 主な変化は T_c から始まり最終的には 25~30 nm 程度シフトする. これまでの研究からこの低波長シフトは, 蛍光プローブ周りの誘電環境変化すなわち局所溶媒環境変化に起因することがわかっている. したがって PNdEAm 水溶液の場合は, T_c 以下の温度でのわずかな脱水和が溶液の相分離を誘起し, 熱による高分子の脱水和は二相領域において顕著になる, ということが明らかになった. また m 比が高くなると, λ_m と透過率の温度依存性が全体的に高温側に移動するだけでその概観は変わらないことがわかった.

PNiPAm の場合は, $m=46\%$ のサンプルでは, 脱水和を示す λ_m の温度変化は透過率の変化にほぼ沿うように起こっており, 脱水和と相分離が同時に進行している. 一方 m 比が高くなっていくと λ_m が描く曲線が透過率変化から徐々に解離してゆき, $m=58\%$ では脱水和が相分離よりもかなり低温側で起こっていることが理解される. このことは, PNiPAm の場合, 主鎖の立体配置の変化が高分子鎖の親水性・疎水性を変えるのみならず, 脱水和や相分離過程にまで影響を及ぼしていることを示している.

Fig. 1. および Fig. 2.を比較すると, PNiPAm と PNdEAm の脱水和・相分離過程に著しい相違があることがわかる. 通常合成される m 比の PNiPAm ($e-46$)と PNdEAm ($i-56$)の水溶液の相分離温度が近いため, この二つのポリマーは良く似た性質を示すと考えられているが, 蛍光プローブを用いて調べることで, 両者の脱水和過程およびその m 比依存性は全く異なることが明らかとなった.

- [1] M B. Ray et al., *Polymer J.* **2005**, *37*, 234. [2] Y. Katsumoto et al., *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 11312. [3] K. J. Shea, *Macromolecules.* **1990**, *23*, 4497-4507

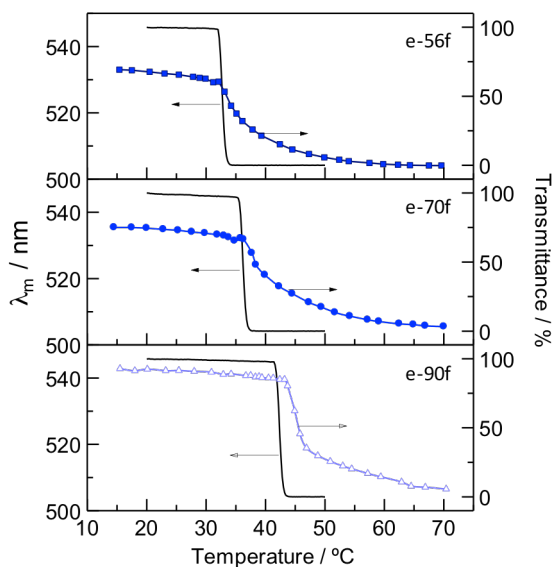


Fig. 1. Comparison the temperature dependence of the mean center of fluorescent probe attached to stereocontrolled PNdEAm with that of the transparency of the 650 nm light.

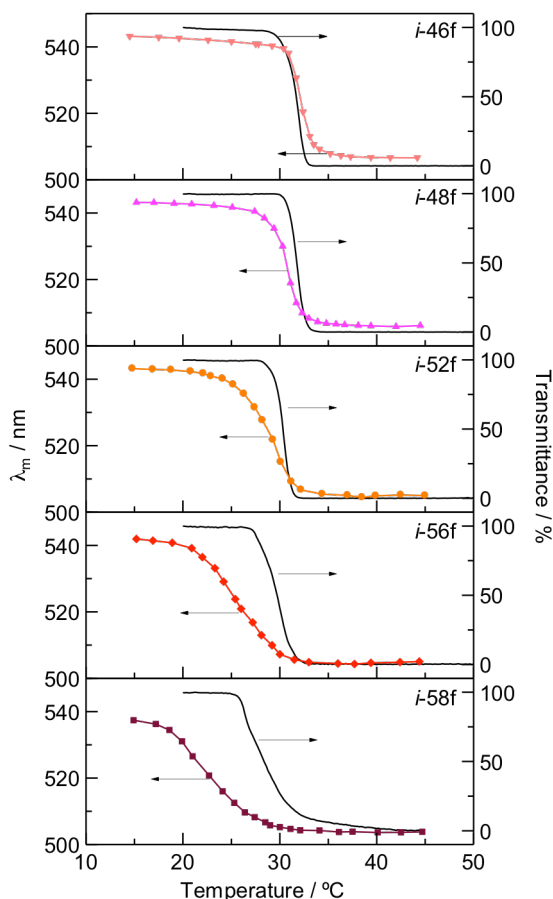


Fig. 2. Comparison the temperature dependence of the mean center of fluorescent probe attached to stereocontrolled PNiPAm with that of the transparency of the 650 nm light.