

Poly(*N*-isopropylacrylamide)microgel の体積相転移の研究(関学大理工・広大院理¹・神大院自²)○津田加代子・勝本之晶¹・田中丈幸²・佐藤春実・尾崎幸洋

【緒言】 Poly(*N*-isopropylacrylamide)(PNiPA)(Fig.1.)は水溶液中において、31°C 付近でコイル-グロビュール転移を起こし、急激に慣性半径が変化する。また、PNiPA ゲルは 34°C 付近で体積相転移し、低温側で膨潤、高温側で収縮する。その転移温度は、一般的に知られている PNiPA リニアポリマーの水溶液のコイル-グロビュール転移温度よりわずかに高い¹⁾。我々は、架橋されたマイクロゲルとリニアポリマーの温度変化赤外(IR)スペクトルを測定し、転移過程において局所構造がそれぞれどのように変化するかを調べた。また、架橋剤の割合を変えたマイクロゲルを調整し、架橋点数の違いが転移過程で生じる高分子鎖の局所的なコンフォメーション変化にどのような影響を及ぼすか検討した。

【実験】 PNiPA ミクロゲルは乳化重合によって得た。(Table.1.) 温度変化 IR スペクトル測定は ATR 法 (ATR 結晶;ZeSe, 入射角;45°) を用いてフーリエ変換赤外分光光度計 (NEXAS-470, Nicolet) (検出器;MCT)で行った。マイクロゲル分散溶液は 20g/L に調整した。温度コントローラは LT230 (CHINO) を使用し、昇温速度は 2°C/h で行った。

【結果と考察】 さまざまな架橋密度を持つ PNiPA ミクロゲルの温度変化 IR スペクトルを測定した。マイクロゲルの IR スペクトルは線状高分子のものと同様であり²⁾、局所構造が両者ともほとんど変わらないことを示していると考えられる。また、IR スペクトルの温度変化もリニアポリマーのものとよく似ている。すなわち、転移点付近において、アミド I バンド領域の高波数側

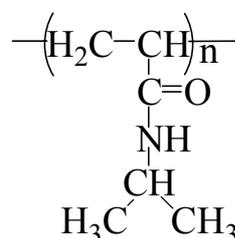


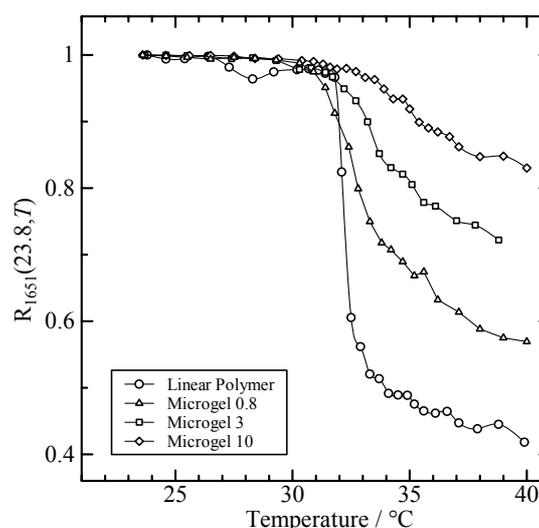
Fig.1. PNiPA の構造式

Table.1. Summary of Recipe for Microgel Preparations.

| Reaction temperature 60°C | | | | | |
|---------------------------|----------|--------|-------|-------|-------------------|
| NiPA/g | water/mL | SDBS/g | APS/g | BIS/g | fraction of BIS/% |
| 7.5 | 113 | 0.75 | 0.015 | 0.085 | 0.8 |
| 7.5 | 113 | 0.75 | 0.015 | 0.163 | 1.6 |
| 7.5 | 113 | 0.75 | 0.015 | 0.307 | 3 |
| 7.5 | 113 | 0.75 | 0.015 | 1.022 | 10 |

BIS (methylenebisacrylamide) APS (ammonium persulfate)

SDBS (sodium dodecylbenzenesulfate)

Fig.2. 2次微分スペクトルの 1653cm⁻¹の相関係数²⁾の温度変化 (24°Cを基準とした)

($ca.1650\text{cm}^{-1}$) に新たなピークが現れ、アミド II バンド (1560cm^{-1}) の高波数側シフトおよびアミド III 領域の 1173cm^{-1} と 1155cm^{-1} のバンドの相対強度比の変化が観測された。これまでの研究から、これらの変化は転移過程における側鎖間の分子内 $\text{CO}\cdots\text{HN}$ 水素結合を伴う局所構造の変化に起因することが分かっている²⁾。各温度で測定されたマイクロゲルの IR スペクトルから 2 次微分スペクトルを計算し、 24°C を基準として求めた相関係数の温度変化を Fig.2 に示した。ここから、リニアポリマーの場合とほぼ同じ 32°C 付近からスペクトルに変化が現れていることが分かる。したがって、リニアポリマーとマイクロゲルでは巨視的な相が変化する温度は異なるが、局所的な構造変化が始まる温度は、ほぼ一致していることが示唆される。また、架橋密度が大きくなるにつれてその変化の割合が小さくなり、なだらかな曲線になることも示された。したがって、架橋点の増加に伴って、局所構造の変化が制限されているのではないかと考えられる。

アミド III バンド領域の 1173cm^{-1} と 1155cm^{-1} のバンドの相対強度比 ($I(1155, T)/I(1173, T)$) の温度変化を Fig.3 に示した。これらのバンドは主鎖のコンフォメーションに関する情報を含んでいると考えられる²⁾。リニアポリマーにおいては、 $I(1155, T)/I(1173, T)$ がコイル-グロビュール転移温度付近で急激に変化しているが、マイクロゲルでは比較的なだらかである。また、一時微分を計算すると (Fig.4) 架橋密度が大きくなるに従って変曲点が高温側にシフトすることが分かる。

【結論】マイクロゲルの局所構造に変化が現れ始めるのは、リニアポリマーのコイル-グロビュール転移温度とほぼ同じである。コンフォメーション変化の割合、また温度応答性は架橋密度に依存して変化した。架橋点間のポリマー鎖で起こるコイル-グロビュール転移が、マイクロゲルの体積相転移を引き起こす要因の一つであることが実験的に示された。

1) C. Wu, and S. Zhou *Macromolecules*, **1997**, 30, 574.

2) Y. Katsumoto, T. Tanaka, H. Sato, and Y. Ozaki *J.Phys.Chem.A* **2002**, 106, 3429.

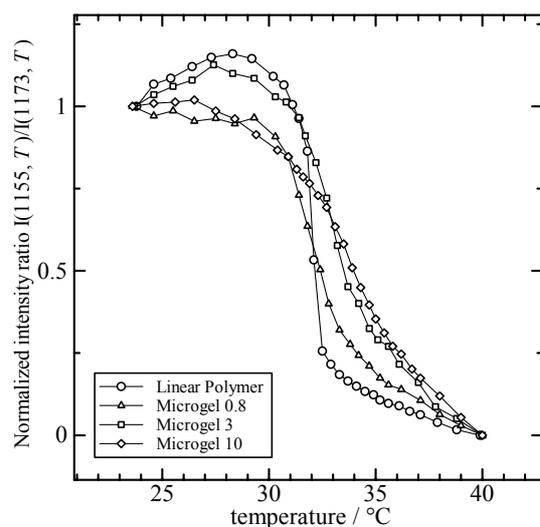


Fig.3. リニアポリマーとマイクロゲルに関する 1173cm^{-1} と 1155cm^{-1} バンドの相対強度温度依存性

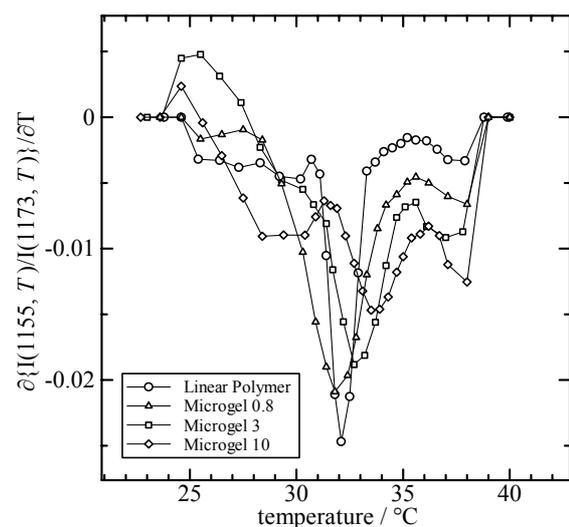


Fig.4. 1173cm^{-1} と 1155cm^{-1} バンドの相対強度比の 1 次微分