

【序】アクリルアミド系高分子の中には、水溶液中において感熱応答性を示すものが数多く存在する。多くの場合、低温で水溶性の高分子が高温で不溶となり、系は白濁し最終的に相分離する。その転移温度は、側鎖の構造に大きく依存して変化することが知られている^{1,2}。この原因として、側鎖の水への溶解性の変化が考えられているが、*N-n-propylacrylamide* など、モノマーは水に不溶であるが高分子になると可溶化し感熱応答性をもつ場合もある。したがって、高分子の溶液物性は、側鎖の溶解性からのみではなく高分子の局所構造をも考慮して議論する必要があるだろう。我々はこれまで、振動分光法を用いて poly(*N-isopropylacrylamide*) や poly(*N,N-diethylacrylamide*) (PNdEA)の転移挙動や溶媒和挙動を調べてきた^{3,4}。その結果、溶液中の高分子の振動分光スペクトルは、溶媒の影響だけではなく局所構造の影響も受けていることが明らかとなった。本研究では、poly(*N,N-dimethylacrylamide*) (PNdMA)、PNdEA、またその低分子モデル化合物である *N,N*-dimethylacetamide (NdMA)、*N,N*-diethylacetamide (NdEA)のさまざまな溶媒中における赤外スペクトルを測定し、溶媒和による C=O 伸縮バンドの変化を包括的に議論する。

【方法】PNdMA、PNdEA は、それぞれのモノマーを有機溶媒中で 2,2'-azobis(isobutyronitrile) を開始剤としたラジカル重合によって得た。IR スペクトル測定は、全反射吸収測定法を用い Nicolet 社製 760FTIR/NIR (検出器:MCT) に行った。測定された IR スペクトルから溶媒のスペクトルを差し引いた。

【結果】Fig.1 に水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、アセトン、テトラヒドロフラン(THF)、クロロホルム、ベンゼン溶液中で得られた NdMA の IR スペクトルとその 2 次微分を示した。NdEA の C=O 伸縮バンドの波数および形状は溶媒によって変化し、水溶液中では最も低波数(1591 cm⁻¹)に、また THF 溶液中では最も高波数(1651 cm⁻¹)に観測される。アルコール溶液中では、2 次微分から 3 本のバンドが 1655、1626~8、1605 cm⁻¹ に存在することが確認された。これらの実験結果から、C=O 伸縮バンドの本数および波数位置は、溶媒分子の官能基による C=O 基と直接的な相互作用に影響されていることが理解される。

NdEA の IR スペクトルを同様の条件下で測定すると、C=O 伸縮バンドの波数値は

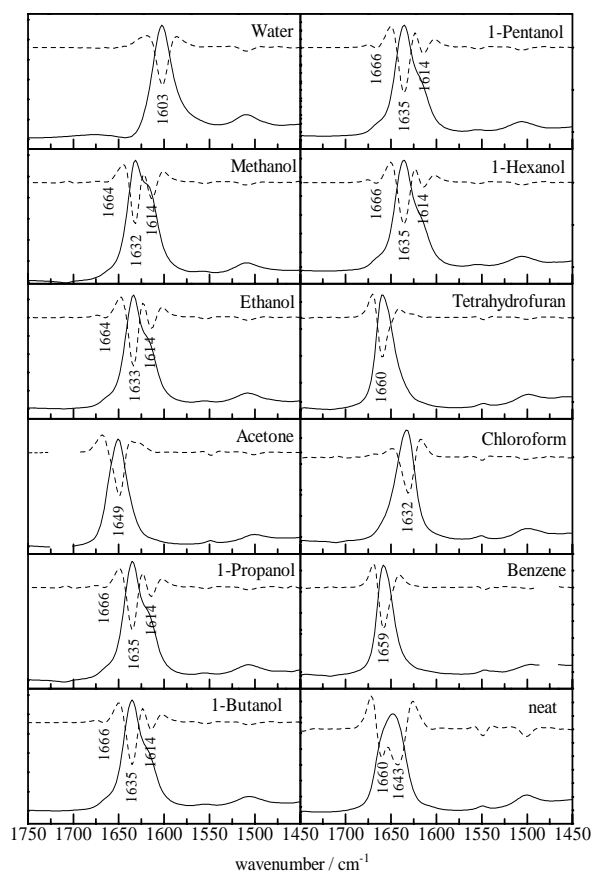


Fig.1. IR spectra of NdMA (solid line) and its second derivative (dashed line) for the various solutions.

10cm⁻¹程度低く観測されたが、溶媒によるシフトの傾向は一致した。Fig.2 は、各溶媒中において観測された NdMA および NdEA の C=O 伸縮バンドの波数位置に明らかな相関があることを端的に示している。

一方 NdEA を側鎖として有する、PNdEA の IR スペクトルを NdEA と同様の条件で測定すると、C=O 伸縮バンドの溶媒による変化は NdEA の場合と若干異なった。例えば、NdEA は水溶液中で 1 本のバンド存在するのに対し、PNdEA では 2 本観測される。低波数側のバンドの波数は、1595 cm⁻¹ で、水溶液中で観測される NdEA のバンドの波数とほぼ一致している。しかし、高分子では 1616 cm⁻¹ にもバンドが観測され、その強度は 1595 cm⁻¹ よりも大きく支配的であった。アルコール中では、1595 cm⁻¹ 付近にバンドは観測されず、2 次微分からも、1618 cm⁻¹ および 1639 cm⁻¹ に 2 本のバンドが確認されるのみである。また、水溶液中で観測される 1595 cm⁻¹ のバンド以外は、NdEA に比べて全体的に低波数にバンドが観測され、最も高波数のバンドでも 1639 cm⁻¹ と NdEA に比べて 16 cm⁻¹ も低い位置にある。

Fig.3 は、各溶媒中において観測された NdEA および PNdEA の C=O 伸縮バンドの波数位置の相関を示している。この図からは、高分子側鎖に存在するアミド基の溶媒和挙動が、モノマーのそれからある程度推測できることが示唆されるが、線形な関係ではないことも理解される。これらの結果をふまえ、アクリルアミド系高分子側鎖の溶媒和に対する、高分子鎖の局所的なコンホメーションの影響を議論した。

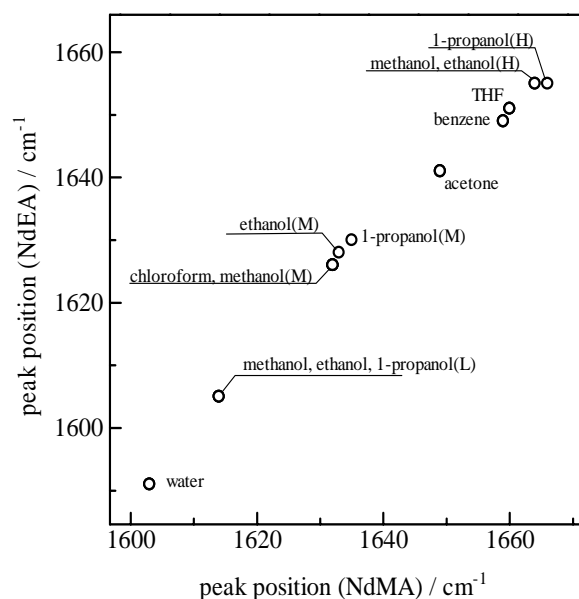


Fig.2. Correlation between the observed peak positions of the C=O stretching bands for NdMA and those for NdEA in various solvents.

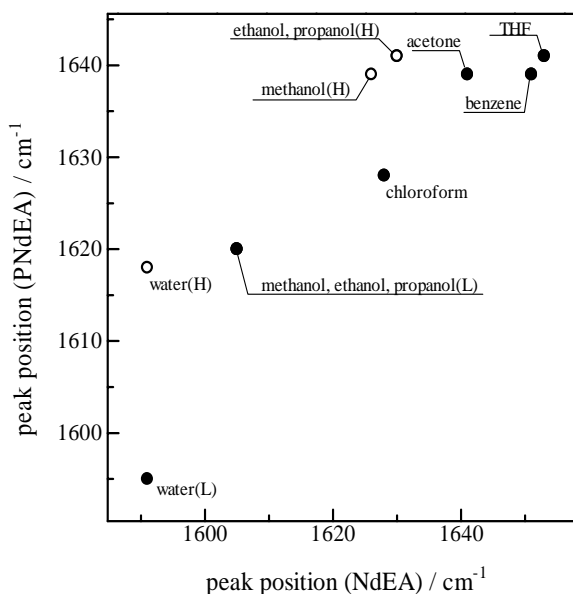


Fig.3. Correlation between the observed peak positions of the C=O stretching bands for NdEA and those for PNdEA in various solvents.

(1) 伊藤昭二, 高分子論文集, 1989, 46, 437. (2) 伊藤昭二, 高分子論文集, 1990, 47, 467. (3) Y. Katsumoto, *et al.*, *J. Phys. Chem. A* 2002, 106, 3429. (4) Y. Katsumoto, *et al.* *Macromol. Symp.* 2004, 205, 209