

2P021

振動分光法を用いた生体適合性高分子の分子構造研究 [4]
一般化二次元相関分光法による温度依存赤外スペクトルの解析
(¹関西学院大理工, ²The Procter and Gamble Company)

○森田成昭¹, 野田勇夫², 尾崎幸洋¹

【はじめに】 生体適合性に優れた高分子である poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) は、側鎖にヒドロキシル基とカルボニル基を有するため、同種、或いは異種分子間で水素結合を形成することができる。生体適合性を理解する上で水素結合とそれに伴う分子構造を理解することは重要である。そこで、本研究では、PHEMA の乾燥フィルムを用いて温度依存赤外スペクトルを測定し、得られたスペクトル群を一般化二次元相関分光法によって解析することで、高分子内、或いは高分子間における分子相互作用とそれに伴う分子構造について考察を行った。

【実験】 PHEMA 乾燥フィルムは溶媒キャスト法により CaF₂ 基板上に作成し、真空加熱乾燥した後、温度制御用セルに固定した。試料温度は 150°C で1時間保持した後、室温まで -0.25 °C/min. の徐冷制御を行った。赤外吸収スペクトルは deuterated triglycine sulfate (DTGS) により検出し、徐冷過程で1°C毎に測定した。

【考察】 図1に得られた PHEMA の温度依存赤外スペクトルを示す。赤外スペクトルは双極子モーメントの大きな極性基に敏感であり、水素結合に関与する OH 基や C=O 基において強いピークを観察することができる。O-H 伸縮振動 (~ 3400 cm⁻¹) は水素結合性溶媒である水やアルコールのスペクトルと類似して非常にブロードなピークが観察された。得られたスペクトルで水の変角振動 (1640 cm⁻¹) は観察されてい

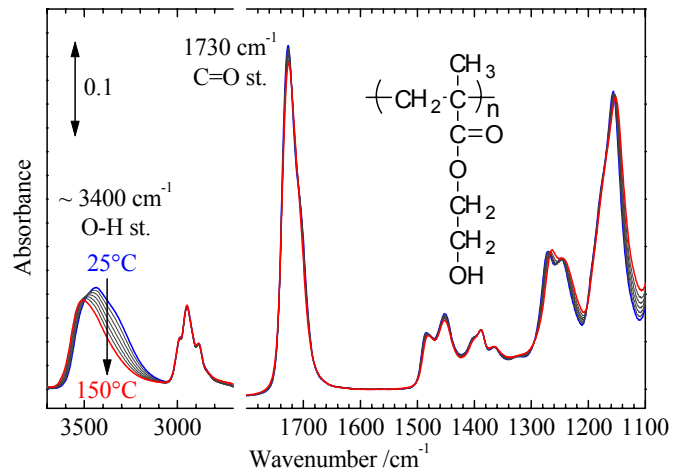


Figure 1. Temperature dependent IR spectra of PHEMA

ないことから、OH バンドのブロードニングは吸着水によるものでなく、PHEMA 側鎖が OH...OH 水素結合を形成していることを示している。また、OH バンドは高温になるにつれて高波数シフトしているようにも見えるが、二次微分スペクトル及び波形分離フィッティングにより、実際は 3320 cm⁻¹ の鎖状会合バンドが小さくなり、3540 cm⁻¹ の二量体会合バンドが大きくなっていることがわかった。このことから、PHEMA 側鎖 OH 基は水素結合により会合しており、高温になるにつれて鎖状会合から二量体会合へ会合数を徐々に減らしていくことが示唆された。さらに興味深いことに、モノマーの四塩化炭素希薄溶液で観察された 3626 cm⁻¹ の水素結合に関与しないフリーな OH 基のバンドが二次微分スペクトルによりガラス転移温度以上で観察されたことから、溶媒を含まない PHEMA 乾燥フィルムでもガラス転移温度(約 80°C)以上になると主鎖の分子運動性、或いは自由体積の影響を受け、水素結合に関与し

ない OH 基も僅かながら存在するようになることが示唆された。また, C=O 伸縮振動は 1730 cm^{-1} に水素結合に関与しないフリーなバンドが観察された他, 1703 cm^{-1} に水素結合による低波数ショルダーも観察された。このバンドは類似化合物との比較から C=O \cdots HO の水素結合によるものであることがわかった。C=O \cdots HO 水素結合も OH \cdots OH 水素結合と同様に高温側で解離することが予想されるが, 実際には, 二次微分スペクトル及び波形分離フィッティングより, 高温側でより結合することが示唆された。このことを詳細に議論するために一般化二次元相関分光法を応用して解析を行ったので報告する。

【解析】 Moving Window Two-Dimensional Correlation Spectroscopy (MW-2D)

得られた全スペクトルを行列 $f(\nu_i, T_k)$ として考え, k について $k-m$ から $k+m$ までの範囲を抜き出した部分行列 (window) に対して一般化二次元相関分光法を適応した。ここで ν_i は波数を, T_k は測定温度をあらわす。今回は window size を $m=10$ (21°C) とし, k を $T_{\min} + m$ から $T_{\max} - m$ まで移動しながら T_k 近傍の二次元相関スペクトルパラメータを算出した (MW-2D)。具体的には, まず, 部分行列 $f(\nu_i, T_k)$ を次のようにあらわされるダイナミックスペクトル $\tilde{f}(\nu_i, T_k)$ に変換した。

$$\tilde{f}(\nu_i, T_k) = f(\nu_i, T_k) - \frac{1}{2m+1} \sum_{k=k-m}^{k+m} f(\nu_i, T_k)$$

次に, これを用いて T_k まわりの自己相関ピーク (AP) スペクトルを算出した。

$$A(\nu_i, T_k) = \frac{1}{2m} \sum_{k=k-m}^{k+m} \tilde{f}(\nu_i, T_k)^2$$

この一次元スペクトルは一般化二次元相関分光法の同時相関スペクトルにおいて対角線上に観察される。図2に C=O 伸縮振動領域 ($1770\text{--}1660 \text{ cm}^{-1}$) において得られた AP スペクトル群を等高線表示によって示した。自己相関ピークの大きさは部分行列内 ($T_k \pm 10^\circ\text{C}$) での温度変化に伴う吸光度変化の大きさに対応する。全ての温度範囲において 1730 cm^{-1} の free C=O と 1703 cm^{-1} の水素結合 C=O の位置に自己相関ピークが存在することから, 2つのバンドが温度によって変化していることがわかる。 1745 と 1715 cm^{-1} の自己相関ピークはブロードニングに伴う吸光度変化によるものと思われる。興味深いことに 1703 cm^{-1} の水素結合バンドはガラス転移温度 (80°C) 以上で強い自己相関ピークを示した。このことは, ガラス転移温度以上において, 温度変化に伴い水素結合バンドが大きく変化していることをあらわしている。また, このような解析を行うことで自己相関ピークのシフトが観察されたことも興味深い。当日は OH バンドと比較しながら PHEMA 乾燥フィルムにおける水素結合とそれに伴う分子構造について議論をする予定である。

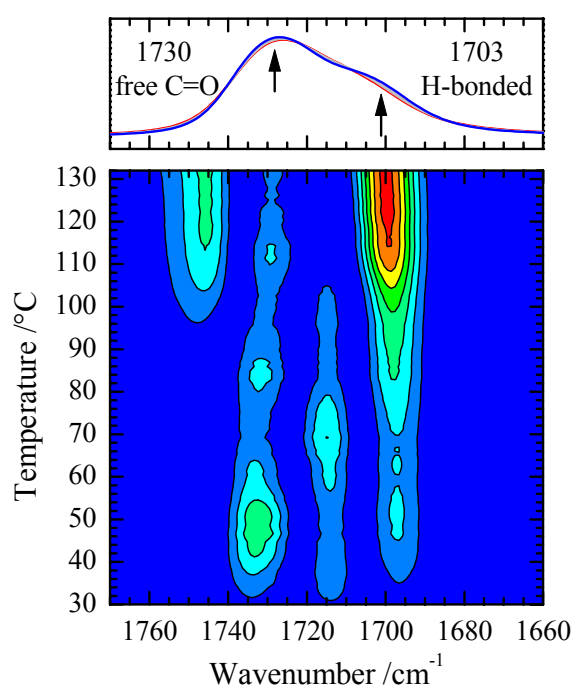


Figure 2. Autopeaks spectra of PHEMA