

和周波発生(SFG)分光法による感温性高分子 poly-NIPAAm 表面の研究

(産総研ナノテク) ○宮前 孝行, 吉田 勝, 秋山 陽久, 玉置 信之

【序】刺激応答性高分子ハイドロゲルは、温度、溶媒組成、pH、光、電場などの外部刺激によりゲル高分子とそれを取り囲む水分子との相互作用が変化し、膨潤・収縮といった体積変化をもたらす。この変化は高分子ハイドロゲルの相転移現象として知られる。熱応答性高分子の中でも poly(*N*-isopropylacrylamide)(poly-NIPAAm、図 1)は、32 付近に下限臨界溶液温度(lower critical solution temperature: LCST)を持つ感温性高分子として知られ、その高分子またはゲルは感温性を利用した選択物質透過性膜や生体材料、ドラッグデリバリーなど多方面で応用研究されている。poly-NIPAAm の主鎖及び側鎖のイソプロピル基は疎水性であるが、親水性のアミド基と水分子が水素結合を形成し、ポリマーは水溶化する。溶液温度の上昇とともにアミド基と水分子の水素結合が解離し、高分子の親水部に形成された水和殻が破壊され、疎水性のイソプロピル基間で疎水結合が形成される。これにより poly-NIPAAm は分子内および分子間で凝集し相転移を起こす。しかしながら poly-NIPAAm を含む感温性高分子及び高分子ゲルの表面構造に関する研究は、この系が水を含むため殆ど行われていない。本研究では、この感温性高分子表面の構造と温度及び試料周りの相対湿度を調整した環境下での構造変化について、界面敏感な振動分光法である和周波発生(SFG)分光法を使って検討した。

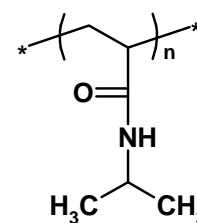


図 1 poly-NIPAAm

【実験】poly-NIPAAm は、メタノールから再結晶した 2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN) 5mg と *N*-isopropylacrylamide 250mg を蒸留したトルエン 1ml に溶かしアンプル管で脱気封管したものを 60 °C で 8 時間保ったのち、少量のジクロロメタンで薄め、この溶液をエーテルに滴下し、析出物をろ別して poly-NIPAAm 150mg を得た。得られた poly-NIPAAm を水または THF に溶解させ、quartz もしくは CaF₂ 基板上に 2000rpm でスピんキャストし、脱気乾燥したものを SFG 測定用の試料として用いた。SFG の測定はピコ秒モードロック Nd:YAG レーザーを光源とし、AgGaS₂ 上で LBO 結晶からの OPO/OPG と YAG の基本波の差周波により波長可変の赤外光を取り出し、これと 532nm の可視光を試料に 50°と 70°でそれぞれ入射し、発生した和周波をフィルターと分光器を通した後、PMT で検出した。

【結果と考察】図 2 に、poly-NIPAAm の CH 伸縮領域の SFG スペクトルの表面温度依存性を示す。測定は、全て ssp(和周波:s 偏光、可視 s 偏光、赤外 p 偏光)偏光の組合せで行った。また、温度依存性の測定は N₂ 雰囲気下で行った。2872 cm⁻¹、2944 cm⁻¹、2972 cm⁻¹ に見られるピークはそれぞれ、CH₃ 対称伸縮、主鎖 CH₂ 反対称伸縮、CH₃ 反対称伸縮に帰属される[1]。また 2910cm⁻¹ に見られるピークは帰属が不明であるが、

側鎖の CH 伸縮に由来するピークではないかと推測される。表面温度が LCST より高くなると、2944、及び 2972 cm^{-1} のピーク強度は若干減少する。さらに 2944 cm^{-1} のピークについては、加熱により 2938 cm^{-1} へ低波数シフトが観測された。

図 3 及び図 4 に試料温度 20 と 35 においてそれぞれ窒素雰囲気下及び相対湿度 90% の雰囲気下で測定した際の SFG スペクトル(ssp 偏光)を示す。20 においては、湿度 90% の環境下で SFG のピーク強度の著しい減少が見られるが、このことは LCST 以下において poly-NIPAAm の親水性のアミド基と水分子が水素結合を形成したことにより表面構造が変化し、分子鎖が乱れた構造をとったために表面が無秩序になったためであると考えられる。この試料を 20 に維持したまま再び窒素雰囲気下に戻して測定すると、SFG のピーク強度は回復し、表面はまたもとの構造を回復する様子が SFG で観測される。これに対して、試料温度 35 では、相対湿度 90% の環境でも SFG スペクトルは変化せず、poly-NIPAAm 表面は元の構造を維持しており、雰囲気中の水分の影響を殆ど受けていないことがわかる。LCST 以上では、疎水性のイソプロピル基間での疎水結合により水分子との間での水素結合の形成が阻害され、高湿度雰囲気下でも表面構造はこの疎水結合により維持されているものと考えられる。当日は、poly-NIPAAm と水との接触界面での SFG の結果も踏まえ、poly-NIPAAm 表面構造について議論していく予定である。

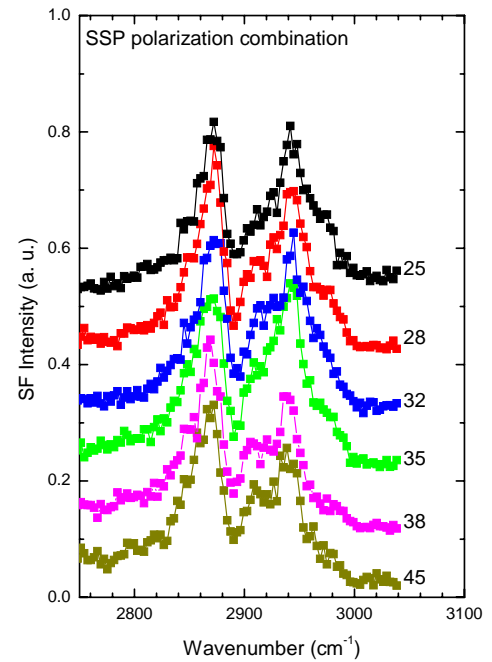


図 2 Poly-NIPAAm 表面の SFG スペクトルの試料表面温度依存性。測定は ssp 偏光の組合せ。

[1] A. Percot, X. X. Zhu, and M. Lafleur, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **38** (2000) 907.

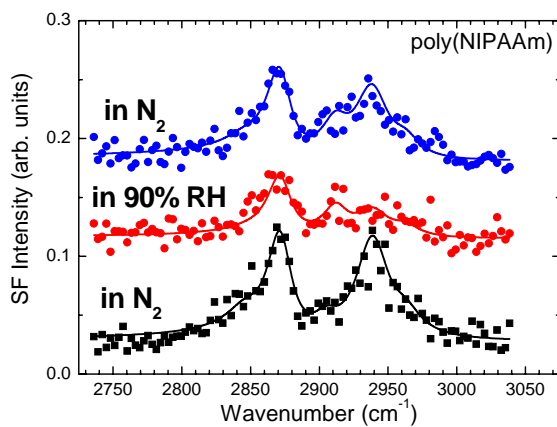


図 3 20 での poly-NIPAAm の SFG の窒素雰囲気及び 90%RH での SFG。

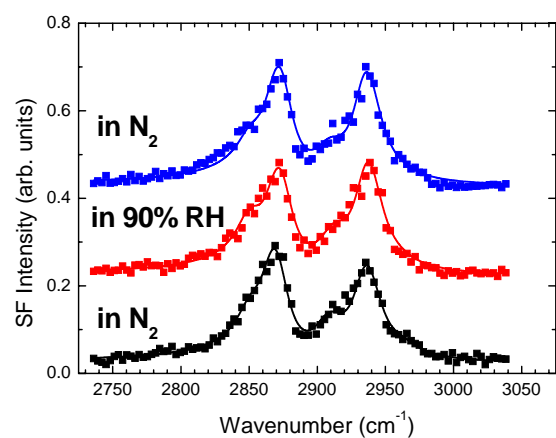


図 4 35 での poly-NIPAAm の SFG の窒素雰囲気及び 90%RH での SFG。