

## 和周波発生(SFG)分光法を用いた pNIPAAm 表面・界面の研究

(産総研・ナノテク) ○宮前 孝行, 秋山 陽久, 吉田 勝, 玉置 信之

【序】刺激応答性高分子は、溶媒中で温度、溶媒組成、pH、光、電場などの外部刺激により高分子とそれを取り囲む水分子との相互作用が変化し、溶解・不溶といった変化をおこす。熱応答性高分子の中でも poly(*N*-isopropylacrylamide)(pNIPAAm、図 1)は、32°C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。しかしながら pNIPAAm 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水との接触界面での構造について和周波発生(SFG)分光法を使って検討した。

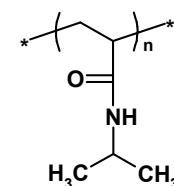


図 1 pNIPAAm

【実験】試料とした poly-NIPAAm は、無水石英基板上にグラフトしたものを使用した。水/pNIPAAm 界面の測定は可視光の全反射条件で測定するために、無水石英プリズム上に直接 pNIPAAm をグラフトしたものを使用した。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、AgGaS<sub>2</sub> 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 にこのグラフトした pNIPAAm の大気中における SFG スペクトルを示す。2872 cm<sup>-1</sup>、2910 cm<sup>-1</sup>、2944 cm<sup>-1</sup>、2975 cm<sup>-1</sup>に見られるピークはそれぞれ、CH<sub>3</sub> 対称伸縮、CH 伸縮、CH<sub>2</sub> 反対称伸縮及び CH<sub>3</sub> のフェルミ共鳴、CH<sub>3</sub> 反対称伸縮に帰属される。図 2 の SFG の結果から大気中では側鎖イソプロピル基が表面に多く存在していることが示唆される。このスペクトルを元に側鎖の配向を求める。

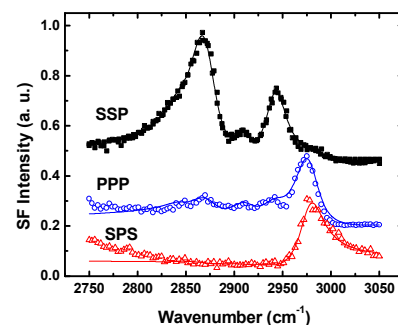


図 2 pNIPAAm 表面の SFG スペクトル

pNIPAAm の場合、側鎖末端はイソプロピル基であり、CH<sub>3</sub> (C<sub>3v</sub>)として配向を求めることは困難である。そのため図 3 に示すように CH<sub>3</sub> の C<sub>3</sub> 軸を *c* 軸として(*abc*)座標をとり、さらに 2 つの CH<sub>3</sub> の C<sub>3</sub> 軸の 2 等分線に沿って *C* 軸をとる。また 2 つの C<sub>3</sub> 軸が作る平面上に *A* 軸をとり(*ABC*)座標を作成し、*C* 軸とメチル基の成す角を  $\alpha$  とする。表面固定(*xyz*)系へはイソプロピル基の表面法線方向からの傾き角を  $\theta$ 、イソプロピル基が作る平面のねじれ角を  $\psi$  とする。こうすると、イソプロピル基は 2 つの等価な CH<sub>3</sub> からなる C<sub>2v</sub> 対称として取り扱うことが可能となる。

イソプロピルの CH 伸縮振動は全対称モード(*a*<sub>1</sub>, *b*<sub>1</sub>)と縮重モード(*a*<sub>1</sub>, *b*<sub>1</sub>, *b*<sub>2</sub>)が存在する。一方、CH<sub>3</sub> の分子超分極率は C<sub>3v</sub> 対称性から対称伸縮では  $\beta_{aac}=\beta_{bbc}$ ,  $\beta_{ccc}$ 、反対

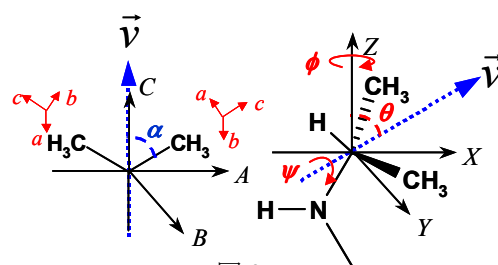


図 3

称伸縮では  $\beta_{caa}=\beta_{cbb}=\beta_{aca}=\beta_{bcb}$  が残る。ABC 座標系に座標変換すると、

対称伸縮

$$\begin{aligned} \text{(a)}_1 \beta_{AAC} &= -2(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos \alpha - \cos^3 \alpha) + 2\beta_{aac} \cos \alpha \\ \beta_{BBC} &= 2\beta_{aac} \cos \alpha \\ \beta_{CCC} &= 2(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos \alpha - \cos^3 \alpha) + 2\beta_{ccc} \cos \alpha \\ \text{(b)}_1 \beta_{CAA} &= -2(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos \alpha - \cos^3 \alpha) \\ \beta_{ACA} &= -2(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos \alpha - \cos^3 \alpha) \end{aligned}$$

逆対称伸縮

$$\begin{aligned} \text{(a)}_1 \beta_{AAC} &= -2\beta_{caa}(\cos \alpha - \cos^3 \alpha) & \text{(b)}_1 \beta_{CAA} &= -\beta_{caa}(\cos \alpha - 2\cos^3 \alpha) \\ \beta_{BBC} &= 0 & \beta_{ACA} &= -\beta_{caa}(\cos \alpha - 2\cos^3 \alpha) \\ \beta_{CCC} &= 2\beta_{caa}(\cos \alpha - \cos^3 \alpha) & \text{(b)}_2 \beta_{CBB} &= \beta_{caa} \cos \alpha \\ & & \beta_{BCB} &= \beta_{caa} \cos \alpha \end{aligned}$$

今、 $\alpha=55^\circ$ 、2つのメチル基は自由回転しているとしたときの非線形感受率は、例えば  $\chi_{yyz}$  では、

$$\begin{aligned} \chi_{yyz} &= (N/2\varepsilon_0)(\beta_{aac} - \beta_{ccc}) \left[ (\cos \alpha - \cos^3 \alpha)(5 + 3\cos 2\psi) - 2\cos \alpha \right] (\cos \theta - \cos^3 \theta) - 2(\cos \alpha - \cos^3 \alpha) \cos \theta \\ &+ (2N/\varepsilon_0)\beta_{aac} \cos \alpha \cos \theta \end{aligned}$$

となる(その他の  $\chi_{ijk}$  は省略)。スペクトルから求めたピーク強度を元に、上式からイソプロピル基の配向を求めると、 $\psi \sim 10 \pm 10^\circ$ 、 $\theta \sim 40 \pm 3^\circ$ となる。

図4に  $20^\circ\text{C}$ 及び  $50^\circ\text{C}$ での水/pNIPAAm 界面の SFG を示す。この測定では  $3000\text{cm}^{-1}$ 以上に存在する水の吸収の影響を減らすために、 $\text{D}_2\text{O}$  を使用して測定を行った。先程と同様に、水界面におけるイソプロピル基の配向を求めると  $20^\circ\text{C}$ では、 $\psi \sim 15 \pm 15^\circ$ 、 $\theta \sim 45 \pm 5^\circ$ 、 $50^\circ\text{C}$ では、 $\psi \sim 10 \pm 10^\circ$ 、 $\theta \sim 43 \pm 3^\circ$ となり、イソプロピル基自身の配向は LCST 前後では大きく変化しておらず、LCST 以下においても疎水的なイソプロピル基が界面に存在していることを示している。このことは接触角の測定で、LCST 以下で完全には親水的ではないことと対応している。ただしスペクトルの強度は LCST 以下の方が、 $50^\circ\text{C}$ の場合に比べて弱くなっている

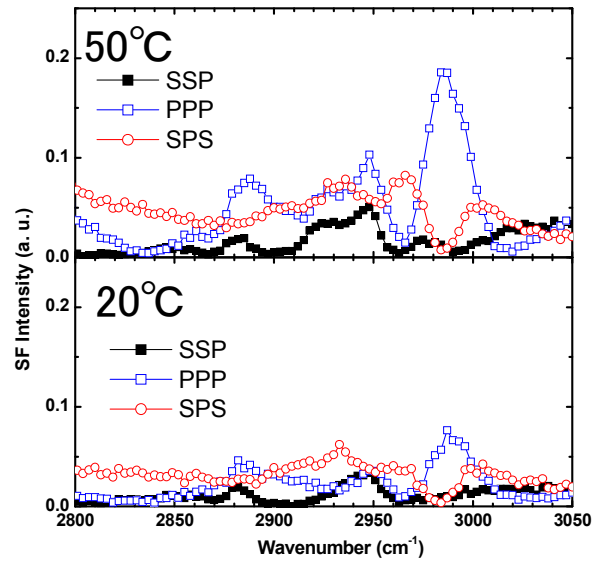


図4  $\text{D}_2\text{O}/\text{pNIPAAm}$  界面の SFG

ことから、LCST 以下では分子の乱れが相対的に大きいことが予想される。一方、主鎖  $\text{CH}_2$  由来のピーク( $2857, 2928\text{cm}^{-1}$ )に注目すると、LCST 前後で顕著な変化を示しており、温度により主鎖の配向が大きく変化していることを示している。 $\text{CH}_2$  について同様に配向を計算したところ、 $20^\circ\text{C}$ では、 $\psi \sim 60^\circ$ 、 $\theta \sim 41^\circ$ 、 $50^\circ\text{C}$ では、 $\psi \sim 0^\circ$ 、 $\theta \sim 50^\circ$ となった(ここで  $\psi$  は主鎖  $\text{CH}_2$  が作る平面のねじれ角、 $\theta$  は  $\text{CH}_2$  と表面法線方向のなす角である)。つまり LCST 以上になると主鎖の配向が大きく変化し、ねじれが起こっていることが確認された。こうした高分子では LCST において coil-globule 転移が起こることが示されているが、SFG で見られた主鎖の構造変化は LCST 以下で分子内に取り込まれていた水分子が LCST 以上で分子の外に押し出され、分子内水素結合に変化したことによるものであると推測される。