

平成21年4月1日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2006～2008

課題番号：18750099

研究課題名（和文） 非イオン性高分子水溶液の相挙動と水和構造

研究課題名（英文） Phase Behavior and Hydration Structure of Nonionic Water-Soluble Polymers in Aqueous Solution

研究代表者

長 昌史 (OSA MASASHI)

京都大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：50332721

研究成果の概要：ラジカルおよびリビングアニオン重合法で合成した非イオン性水溶性高分子ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPA)の特性解析とその水溶液の曇点について系統的な実験を行い、その結果に基づいて、PNIPA水溶液が示す特異な相挙動について分子論的に考察した。PNIPA水溶液の昇温にともなう白濁が相分離に対応するものではなく、水溶液中での会合体の形成に対応しており、その現象が高分子の末端基と一次構造に大きく依存するという、同水溶液の熱力学的理解に必須の基本的知見を与えると同時に、広く非イオン性高分子水溶液を取り扱う際に有用な指針を与えうる成果を得た。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成18年度	2,300,000	0	2,300,000
平成19年度	700,000	0	700,000
平成20年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	210,000	3,910,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)、水溶液、相挙動、水和構造、非イオン性高分子水溶液、ラジカル重合、リビングアニオン重合、末端効果、一次構造

1. 研究開始当初の背景

現在の物質科学における最重要課題の1つは、外部からの刺激に応答する環境応答性材料の開発および改良である。その目的を達成するために、産業界においては、膨大な資金と労力が投資されている。そのような状況下、大学における基礎研究が果たすべき役割は、熱、光、電場などの信号に対し適切な応答を示す機能性材料の創成し、その物性評価を行うことによって標準データを蓄積し、そ

れらを基に、産業界に対して有益な材料の設計指針を提供することにあると考えられる。ポリオキシエチレン(POE)やポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPA)をはじめとする非イオン性水溶性高分子は、水溶液中において高分子鎖への水和・脱水和が関与した感熱応答性挙動を示す環境応答性高分子材料として期待される素材である。PNIPAの水溶液は約32°C付近に曇点を持ち、曇点以上に加温すると白濁する。その転移温度が人

の体温に近いことから、ドラッグデリバリーシステムなどのインテリジェントマテリアルとしての応用が期待され、ハイドロゲルやコポリマーを対象とした応用研究がめざましく展開されてきた。しかし、PNIPA ホモポリマーの基礎的研究は数が少なく、その水溶液の相挙動に関する系統的な研究が待ち望まれていた。

2. 研究の目的

PNIPAの水溶液は、人の体温付近に曇点を持つ下限臨界相溶温度(LCST)型の相挙動を示し、その感熱応答性を利用したドラッグデリバリーシステムやゲルアクチュエーターなどの機能材料への応用が期待されることから、多くの高分子科学者の興味を引いてきた。LCST型の相挙動を示す水溶液の典型例としてPOEがあるが、その曇点は100°C以上と高いのに対し、PNIPA水溶液の曇点は体温近辺であり、そのような温度での広範な溶液物性測定は容易であるので、後者は極性溶媒中における極性高分子の振る舞いを理解するためのモデル系として期待され、実験および理論の両面から基礎的研究が多数行われてきた。

PNIPA水溶液が示すLCST挙動は、POEと同様に、低温で形成されるPNIPA繰り返し単位と水分子との間の水素結合が温度上昇にともなって弱くなり、むき出しになったPNIPAの疎水性基間に疎水性相互作用による“引力”が働き、その結果、相分離が起こるものと理解されている。そのような温度変化にともなうPNIPAの水和状態の変化は、これまでに行われた熱量測定、赤外分光測定、誘電緩和測定、蛍光測定などの実験によって確認されてきた。

このようにPNIPA水溶液の相挙動の概要はすでに解明されているかに見えるが、詳細な部分においてはまだ依然として不明な点が残されている。まず第一に、PNIPA水溶液の曇点を報告している文献は多数存在するが、そのデータを比較検討すると、同系の曇点は研究者によって実験誤差を越えて異なっており、その原因は明らかではない。また、同一研究者によって決定された曇点は、分子量が低下するにつれて下がると報告されている。この曇点の分子量依存性は、LCST型相挙動の相分離温度に対する熱力学理論による予測と逆であり、PNIPA水溶液の曇点を液-液相分離温度と同一視することへの疑問が生じる。本申請では、このような問題を解決することを目的として、種々の方法で合成したPNIPAの水溶液の相挙動について系統的かつ詳細な実験的研究を行った。

3. 研究の方法

アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を開始剤とし、4種類の有機溶媒(メタノール、

tert-ブタノール、ベンゼン、1,4-ジオキサン)中におけるラジカル重合によってPNIPA試料を合成し、それを分別精製することによって得た測定試料について透過光強度測定を行い、曇点を決定した。

異なる曇点を持つことが明らかになった *tert*-ブタノール中とベンゼン中で合成されたPNIPA試料について、メタノール中25.0°Cにおいて静的光散乱と粘度測定を行い、平均二乗回転半径、第二ビリアル係数、ならびに固有粘度を決定した。2種類のPNIPA試料について得られた結果を比較し、さらにはこれらの物理量から定義される貫入関数とFlory-Fox因子を評価し、その値に基づいて2種類のPNIPAの分枝の程度の違い—すなわち一次構造の違い—について議論した。一次構造の違いと曇点の不一致との関係について考察した。

ジフェニルメチルカリウムを開始剤としたリビングアニオン重合によってPNIPA直鎖試料を合成し、それを分別精製することによって直鎖状の測定試料を得た。その試料について、水溶液中における曇点を決定し、曇点の分子量依存性について調査した。ラジカル重合試料の結果と比較し、末端基と一次構造の違いがPNIPA水溶液の曇点の挙動に及ぼす影響を調べた。

上記と同様にリビングアニオン重合によって合成された直鎖PNIPA試料について、メタノール中25.0°Cにおける静的光散乱と粘度測定を行い、第二ビリアル係数と固有粘度を決定した。得られた結果を排除体積効果を考慮したみみず鎖モデルで解析し、メタノール中におけるPNIPAの剛直性パラメータを決定した。

リビングアニオン重合試料の水溶液について、透過光強度の温度依存性を詳細に調査した。具体的には、曇点以上の白濁が始まったところで温度を一定に保ち、透過光強度がどのように変化するか調べた。同水溶液の白濁が相分離に対応するものであれば、曇点以上で温度を一定に保っても相分離は進行し、透過光強度はゼロまで低下するはずであるから、この調査を行うことによって、白濁が相分離に対応するかどうかを確認できる。

最後に、リビングアニオン重合試料とラジカル重合試料の曇点以下の水溶液について、静的および動的散乱測定を行い、水溶液中におけるPNIPAの会合状態を調べた。2種類のPNIPAに対する結果を比較し、末端基や一次構造の違いが会合状態に与える影響を調査した。

4. 研究成果

得られた主な成果は以下の通りである。

(1) AIBNを開始剤として、4種類の溶媒(メタノール、*tert*-ブタノール、ベンゼン、

1,4-ジオキサン)中でラジカル重合によって4種類のPNIPA試料を調製し、試料の立体規則度がほぼ等しいにも関わらず、それらの水溶液の曇点が実験誤差を超えて異なることを明らかにし、過去の文献データに見られる曇点の不一致が試料の構造の違いによることを示した。

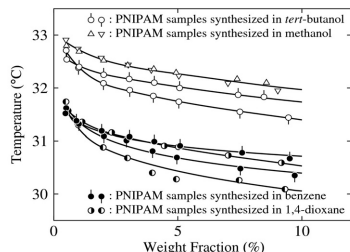


図1. ラジカル重合によって合成したPNIPA試料の水溶液の曇点曲線。

(2) 2種類の溶媒(*tert*-ブタノール, ベンゼン)中でAIBNを開始剤としてラジカル重合した2種類のPNIPA試料のメタノール中25.0°Cにおける平均二乗回転半径と第二ビリアル係数, 固有粘度の解析から, メタノール希薄溶液中における2つの試料の平均的広がり異なる, それが試料の一次構造の違い, すなわち分枝構造に起因することを明らかにした。

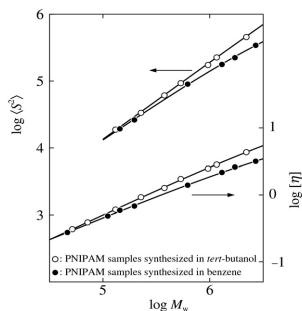


図2. *tert*-ブタノール中とベンゼン中でラジカル重合によって合成したPNIPA試料のメタノール中25°Cにおける平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ と固有粘度 $[\eta]$ 。

(3) 開始剤にジフェニルメチルカリウムを用いたリビングアニオン重合によって直鎖構造を有するPNIPA試料を合成し, その特性解析と曇点測定を行い, 疎水性開始末端基の影響により, 曇点曲線の分子量依存性が熱力学理論の予測とは逆になることを示した。

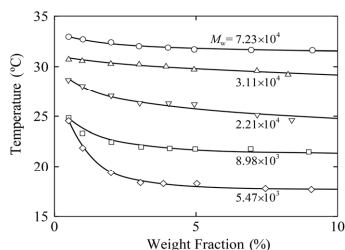


図3. リビングアニオン重合によって合成した直鎖PNIPA試料の水溶液の曇点曲線。

(4) リビングアニオン重合によって合成された直鎖PNIPA試料について, メタノール中25.0°Cにおける平均二乗回転半径と第二ビリアル係数, 固有粘度を決定し, その結果を排除体積効果を考慮したみみず鎖モデルに基づいて解析した. メタノール中におけるPNIPAは, 代表的な屈曲性高分子であるポリスチレンやポリイソブチレンと同程度の鎖の剛直性を持つことが明らかになった。

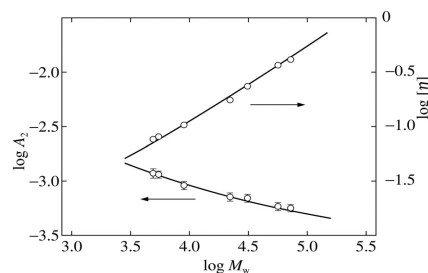


図4. リビングアニオン重合によって合成した直鎖PNIPA試料のメタノール中25°Cにおける平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ と固有粘度 $[\eta]$. 実線は最適みみず鎖理論値。

(5) 曇点近辺における透過光強度の詳細な追跡と, 静的ならびに動的散光乱実験を行い, 曇点においてPNIPA水溶液が濁り始めるのは, 巨視的な相分離によるものではなく, 水溶液中で会合体が形成されるためであることを明らかにした. 形成される会合体の数, サイズ, 形状は, PNIPAの末端基と一次構造に大きく依存することを示し, このことがPNIPAの合成方法によって水溶液の曇点の挙動が多様に変化することの要因であると結論した。

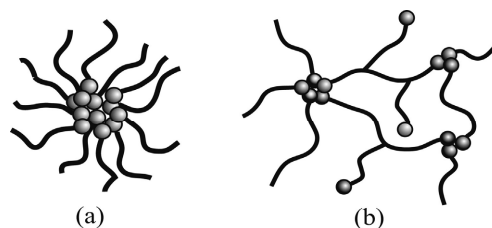


図5. リビングアニオン重合によって合成した直鎖PNIPA試料(a)とラジカル重合によって合成した少数の分枝点を持つPNIPA試料(b)が水溶液中において形成する会合体の模式図。

以上のように, PNIPA水溶液の曇点が相分離に対応するものではなく, 水溶液中での会合

体の形成に対応しており，その現象が高分子の末端基と一次構造に大きく依存するという，同水溶液の熱力学的理解に必須の基本的知見を与えるとともに，広く非イオン性高分子水溶液を取り扱う際に有用な指針を与える研究成果を得た。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- (1) 長 昌史，
ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)の分子構造と水溶液挙動，
高分子論文集，66 巻，(2009)，掲載予定。
査読有。
- (2) T. Kawaguchi, K. Kobayashi, M. Osa, and T. Yoshizaki,
“Is a Cloud-Point Curve in Aqueous Poly(*N*-isopropylacrylamide) Solution Binodal?”,
J. Phys. Chem. B, vol.113, pp.5440—5447 (2009). 査読有。
- (3) K. Kobayashi, S. Yamada, K. Nagaoka, T. Kawaguchi, M. Osa, and T. Yoshizaki,
“Characterization of Linear Poly(*N*-isopropylacrylamide) and Cloud Points in its Aqueous Solutions”,
Polym. J., vol.41, pp.416—424 (2009). 査読有。
- (4) T. Kawaguchi, Y. Kojima, M. Osa, and T. Yoshizaki,
“Primary Structure of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Synthesized by Radical Polymerization. Effects of Polymerization Solvents”,
Polym. J., vol.40, pp.528—533, (2008). 査読有。
- (5) T. Kawaguchi, Y. Kojima, M. Osa, and T. Yoshizaki,
“Cloud Points in Aqueous Poly(*N*-isopropylacrylamide) Solutions”,
Polym. J., vol.40, pp.455—459, (2008). 査読有。

[学会発表] (計 15 件)

- (1) 河口知晃，永岡洪太，小林邦彦，長 昌史，
吉崎武尚，
直鎖ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)の希薄溶液物性—みみず鎖モデルによる解析，
第 57 回高分子討論会，2008 年 9 月 25 日，

大阪市立大学。

- (2) 河口知晃，小林邦彦，長 昌史，吉崎武尚，
希薄溶液中におけるポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)の会合体形成，
第 54 回高分子研究発表会 (神戸)，2008 年 7 月 18 日，兵庫県中央労働センター。
- (3) 永岡洪太，河口知晃，小林邦彦，長 昌史，
吉崎武尚，
ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)の希薄溶液物性—みみず鎖モデルによる解析，
第 54 回高分子研究発表会 (神戸)，2008 年 7 月 18 日，兵庫県中央労働センター。
- (4) 長 昌史，
ポリスチレンとポリ(α -メチルスチレン)の非摂動広がり温度依存性，
第 57 回高分子学会年次大会，2008 年 5 月 30 日，パシフィコ横浜。
- (5) 河口知晃，小林邦彦，長 昌史，吉崎武尚，
ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)水溶液の希薄溶液挙動—会合挙動，
第 57 回高分子学会年次大会，2008 年 5 月 29 日，パシフィコ横浜。
- (6) T. Kawaguchi, K. Kobayashi, M. Osa, and T. Yoshizaki,
“Phase Behavior of Aqueous Solutions of Poly(*N*-isopropylacrylamide)”,
American Physical Society MAR08 Meeting, March 12, 2008, New Orleans, LA, US.
- (7) 小林邦彦，河口知晃，長 昌史，吉崎武尚，
ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)水溶液の相挙動[IV]—曇点曲線と共存曲線，
第 56 回高分子討論会，2007 年 9 月 19 日，名古屋工業大学。
- (8) M. Osa, G. Mountrichas, K. Hong, S. Pispas, P. F. Britt, and J. W. Mays,
“Light Scattering Study of Well-defined Flexible Polyelectrolyte with Two Cationic Sites per Monomeric Unit”,
American Chemical Society 234th National Meeting, August 23, 2007, Boston, MA, US.
- (9) M. Osa,
“Recent Advances in Studies of Dilute Solution Properties of Oligomers and Polymers”,
Polymer Division Seminar, July 9, 2007, National Institute of Standard and Technology, Gaithersburg, MD, US.
- (10) 小林邦彦，河口知晃，山田 聖，長 昌史，
吉崎武尚，
直鎖ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)水溶液の相挙動[II]，
第 53 回高分子研究発表会 (神戸)，2007 年 7 月 20 日，兵庫県中央労働センター。

- (11) M. Osa, N. Sawatari, T. Yoshizaki, and H. Yamakawa,
“First Cumulant of the Dynamic Structure Factor for Flexible Polymers. Excluded-Volume Effect”,
American Chemical Society 233rd National Meeting, March 25, 2007, Chicago, IL, US.
- (12) M. Osa, H. Kanda, T. Yoshizaki, and H. Yamakawa,
“Temperature Coefficients of Unperturbed Chain Dimensions for Flexible Polymers”,
American Physical Society MAR07 Meeting, March 7, 2007, Denver, CO, US.
- (13) 長 昌史, 猿渡伸生, 吉崎武尚, 山川裕巳,
屈曲性高分子の動的構造因子一次キュムラントに対する排除体積効果,
第 55 回高分子討論会, 2006 年 9 月 21 日, 富山大学.
- (14) 山田 聖, 河口知晃, 小林邦彦, 長 昌史, 吉崎武尚,
直鎖ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)水溶液の相挙動,
第 52 回高分子研究発表会 (神戸), 2006 年 7 月 21 日, 兵庫県中央労働センター.
- (15) 河口知晃, 山田 聖, 小林邦彦, 長 昌史, 吉崎武尚,
ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)水溶液の相挙動[III]—リビング重合で調製した直鎖試料,
第 55 回高分子学会年次大会, 2006 年 5 月 25 日, 名古屋国際会議場.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長 昌史 (OSA MASASHI)

京都大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：50332721

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし