

分子構造論的アプローチによる 感熱応答性アクリルアミド系高分子の研究

勝本 之晶¹⁾

(平成27年11月30日受理)

Molecular Structural Study on Stimuli-responsive Acrylamide Polymers

Yukiteru KATSUMOTO¹⁾

(Received November 30, 2015)

Abstract

Recently, several researchers have pointed out that the phase behavior of poly (*N*-substituted acrylamide) in water is significantly influenced by the tacticity. In order to reveal the tacticity effects on the phase behavior of the aqueous polymer solution, we first complete the phase diagrams by using well-defined polymer samples, and then the molecular origin is discussed. In the present paper, the tacticity effects on the phase behavior of poly (*N*-isopropylacrylamide) (PNiPAm) and poly (*N,N*-diethylacrylamide) (PNdEAm) in solutions are investigated. The stereospecific reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization was employed to prepare a set of well-defined polymer samples that have a similar M_n and M_w/M_n but a different meso diad (m) content. The phase boundary curve of PNiPAm with a higher m content appears in a lower temperature region. The tacticity also gives an influence to the shape of phase boundary curves. On the other hand, the phase boundary curve for the stereocontrolled PNdEAm in water shifts to higher temperature with increasing m , and the shape of the phase boundary curve seems not to change depending upon the m value. These results indicate that (1) a m -rich PNiPAm is more hydrophobic, whereas a m -rich PNdEAm becomes more hydrophilic, and (2) the hydration state of amide groups is correlated with the tacticity of these polymers. To investigate the tacticity effects on the hydrophilicity of the polymers at molecular level, the dimer model compound, *N,N,N',N'*-tetraethyl-2,4-dimethylgultarylamide (dNiPAm), was synthesized. The distribution coefficient of dNiPAm in chloroform-water reveals that the solubility of the meso dNiPAm in water is lower than that of the racemo dNiPAm. A simulation based on the molecular mechanics also supports this conclusion.

Key words: Acrylamide polymers, Tacticity, Solution, Phase Diagram

1. はじめに

1-1. 高分子の基礎物性と溶媒

高分子は、その巨大な分子量のために気体状態をとることができず、希薄溶液の性質が物性の基準となる¹。これは、真空中の孤立分子の性質を基準とすることのできる低分子化合物とは異なり、高分子物性論の大きな特徴である。高分子物性論のもう一つの特徴は、一分子の統計的性質にある。Staudingerによって、共有結合による巨大分子の存在が明らかになって以来、統計的性質を示すのに十分な数のモノマーユニットに

よって一分子が構成されるという事実は、高分子の基礎物性論において重要な役割を果たしてきた。高分子には、一分子の性質にすら統計性が現れるのである。

n 個のセグメントがつながった一本の高分子鎖のカノニカル分配関数 $Z(R, T)$ は、式(1)で表される²。ここで、 T は絶対温度、 k はボルツマン定数、 R は高分子の末端間ベクトル、 \mathbf{x}_j は j 番目と $j-1$ 番目のセグメントの結合位置、 $\tau(\mathbf{x}_j; \mathbf{x}_{j-1})$ は $j-1$ 番目のセグメントが位置 \mathbf{x}_{j-1} にあるときに j 番目のセグメントが \mathbf{x}_j に見いだされる確率を表す関数(連結関数)である。図1に各パラメータの意味を図解した。式(1)では、古典的

1) 福岡大学理学部化学科, 〒814-0180 福岡市城南区七隈8-19-1

Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka University, 8-19-1, Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka 814-0180, Japan

$$Z(R, T) = \int \dots \int dx_1 \dots dx_{n-1} \exp\left(-\frac{V+U}{kT}\right) \prod_{j=1}^n \tau(x_j; x_{j-1}) \quad (1)$$

な方法に従ってセグメント間に働くポテンシャルを U と V に分けて書いてある。 U は結合しているセグメント間のポテンシャルで主鎖まわりの内部回転に起因し、 V は直接結合していないセグメント同士が空間的に近づいたときに感じるポテンシャルである。 U と V は、相互作用する二つのセグメントの鎖に沿った距離が大きく異なり、前者は近く後者は遠い。このことから、 U を近距離相互作用、 V を遠隔相互作用とよぶ。

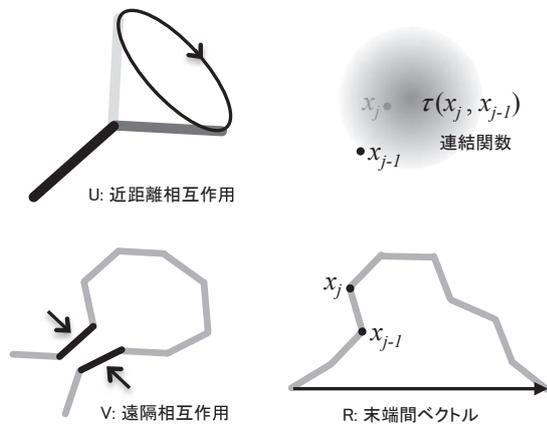


図 1. 式(1)の各変数とその意味。

式(1)では、希薄溶液中における一本鎖の形態は、主に V に影響されると考えられる。 V は、セグメント間の相互作用によって、セグメント同士が一定以上近づけないという、いわゆる排除体積効果を支配する因子であるから、 U よりも溶媒の効果を受けやすい。前述したように、高分子の基準状態は希薄溶液であるから、遠隔相互作用 V には溶媒と高分子間の相互作用が当然含まれている。セグメント間相互作用は、セグメント間に存在する溶媒によって引力的になったり斥力的になったり、さらには実効的に 0 になったりする。実効的な相互作用が 0 になるような温度を θ 温度、 θ 温度を与える溶媒を θ 溶媒とよぶ。

1-2. 感熱応答性高分子

感熱応答性高分子は、外部からの熱刺激に応答して性質を変える高分子の総称であるが、歴史的な経緯から、温度に対して溶解度が急激に変化する高分子を指すことが多い。本稿で取り上げるアクリルアミド系高分子の多くが、水溶液中で下限臨界共溶(LCST)型の相分離を示し、したがって感熱応答性高分子である。Poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNiPAm) は、体温に近い 30°C 付近で相分離し、相分離前後で慣性半径の変化が

大きいこと、さらに化学架橋した PNiPAm ゲルが体積相転移を示すことなど、刺激応答性材料として優れた性質を有するため、これまでに非常に良く研究されてきた³⁻⁶。

水に対する高分子の溶解度の変化は、高分子-溶媒間相互作用の変化に起因するはずであるから、刺激応答性高分子の溶液物性では式(1)の遠隔相互作用 V が支配的になる。事実これまでに、PNiPAm 鎖の水和・脱水和が水溶液の相分離挙動と関係していることが、光散乱法⁷、示差熱量測定⁸、蛍光分光法⁹などによって明らかにされている。このことは同時に、 V を何らかの方法で変えれば、水溶液中の PNiPAm の感熱応答性に影響がでることを予見させる。この観点からすれば、PNiPAm 研究において、高分子の分子量、モノマーの性質、共溶媒、塩添加など V に関連する摂動が注目されてきた経緯がよく理解できる。

しかし実際には、 U と V とを単純に切り離して考えることはできない。例えば水溶性高分子の場合、水分子や高分子の化学構造を考えれば容易に想像できるように、高分子-溶媒間相互作用は等方的でない。したがって、近距離相互作用によって高分子鎖のコンホメーションが変われば、それが高分子-溶媒間相互作用に影響を及ぼし、その結果感熱応答性が変わることが予想される。

1-3. PNiPAm の感熱応答性と立体規則度

感熱応答性高分子において、 U と V が互いに影響を及ぼしている良い例の一つが、立体制御した PNiPAm の相分離挙動である。PNiPAm の主鎖はビニル系であるから、側鎖が結合する主鎖の炭素は不斉となる。ダイアド比によるビニル系高分子の立体規則

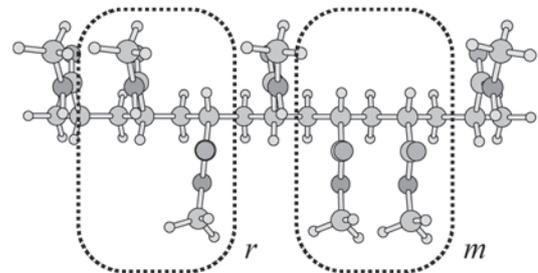


図 2. ビニル系高分子のダイアド比。隣り合う二つの側鎖が同じ方向に配置されるものをメソ(m)、異なるものをラセモ(r)という。高分子鎖中のメソ比(もしくはラセモ比)をダイアド比とよび、高分子の立体規則度の指標となる。ダイアド比は合成の際に固定され、内部回転では変わらない。

表 1. PNiPAm と PNdEAm のキャラクタリゼーション

ID	$M_n / \text{g mol}^{-1}$	M_w/M_n	$m / \%$	Lewis acid (M)
PNiPAm				
I- <i>m</i> 46r ^a	32,000	1.21	46	–
I- <i>m</i> 60r ^a	30,000	1.30	60	Y(OTf) ₃ (0.007)
I- <i>m</i> 64r ^a	34,000	1.29	64	Sc(OTf) ₃ (0.19)
I- <i>m</i> 44r ^b	91,000	2.82	44	–
I- <i>m</i> 84r ^b	23,000	2.24	84	Y(OTf) ₃ (0.20)
PNdEAm				
e- <i>m</i> 58r ^{cd}	51,000	1.25	58	–
e- <i>m</i> 68r ^{ce}	52,000	1.28	68	Sc(OTf) ₃ (0.10)
e- <i>m</i> 82r ^{af}	47,000	1.23	82	Y(OTf) ₃ (0.10)
E- <i>m</i> 55r ^{af}	170,000	1.66	55	–
E- <i>m</i> 75r ^{af}	150,000	1.68	75	Y(OTf) ₃ (0.10)

^aRAFT 重合: [NiPA] = 2.23 M, [AIBN] = 0.80 mM, [PEPD] = 8.94 mM, 重合温度: 60 °C, 溶媒: methanol-toluene (1:1), 重合時間: 48 h. ^bフリーラジカル重合: [NiPA] = 2.4 M, [AIBN] = 0.02 M, 溶媒: methanol, 重合時間: 3 h. ^cRAFT 重合: [NdEA] = 1.95 M, [AIBN] = 0.85 mM, [DETP] = 4.27 mM, 重合温度: 60 °C, 重合時間: 48 h. ^d in benzene. ^e in benzene:methanol (1:1).

^fバルク.

度 (Tacticity) は, 図 2 に示したように, 隣り合う不斉炭素がメソ配置 (*m*) の割合とラセモ配置 (*r*) の割合で定義される. Rayら¹⁰ は, PNiPAm のメソダイアド (*m*) 比が 45% から 66% に増えると, 水溶液の曇点が 31°C から 17°C 付近へと低下すること, 平野ら¹¹ は *m* 比が 45% より低くなると曇点が上昇することを報告している.

立体規則度の若干の違いが PNiPAm の溶液物性に大きな影響を与えるという実験事実は, 溶液中における高分子の溶媒和や隣接基間相互作用が, 側鎖の立体配置に依存することを示唆しており, 興味深い.

1-4. 高分子の感熱応答性と近距離相互作用

我々が PNiPAm の感熱応答性と立体規則度の関係に注目するのは, *U* と *V* の相関がちょうど高分子の化学構造と高分子溶液物性との関係に対応するからである. 高分子溶液物性論では, *U* と *V* を独立と考え, 後者に粗視化モデルを用いることで溶媒-高分子間の相互作用を体系的に記述できるようになった. しかし, このことは同時に, 分子設計において最も重要な高分子の化学構造と物性の相関を非常に見通しの悪いものにしてしまう.

我々はこれまでに, 振動分光法と量子化学計算を用いて高分子の溶媒和を研究し, 分子軌道計算において

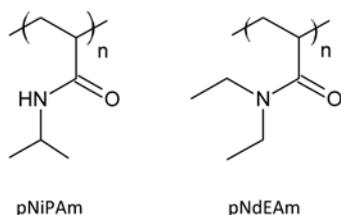


図 3. PNiPAm と PNdEAm の化学構造.

溶媒効果を考える場合には, 溶媒分子を顕わに取り込んだシミュレーションを行う必要があること^{12,13}, 高分子の溶媒和状態は隣接基との相互作用や立体障害によって部分的に阻害されること¹⁴, などを明らかにした. 特に後者は, 本稿で紹介する一連の研究を計画する直接の契機となった重要な結果である.

本稿では, アクリルアミド系高分子の感熱応答性に立体規則度が与える影響を, 分子構造論的に理解するために行ってきた研究をまとめて紹介する. これらはすなわち, アクリルアミド系高分子の化学構造と溶液物性の相関を解明する試みである.

2. 立体規則度と高分子水溶液の相分離

PNiPAm および poly(*N,N*-diethylacrylamide) (PNdEAm) 水溶液の相分離温度はおよそ 30°C 付近であり, これ

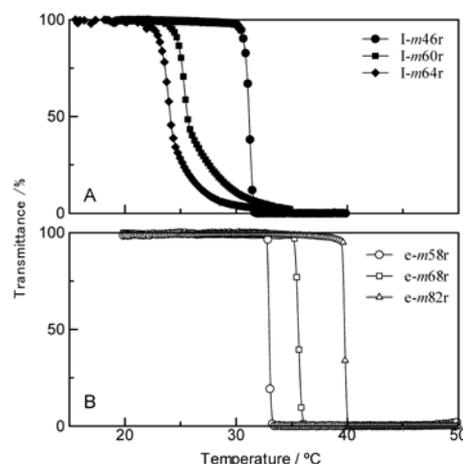


図 4. アクリルアミド高分子 1 wt% 水溶液に対する透過率 (650 nm) の温度依存性. (A) 立体制御した PNiPAm, (B) 立体制御した PNdEAm.

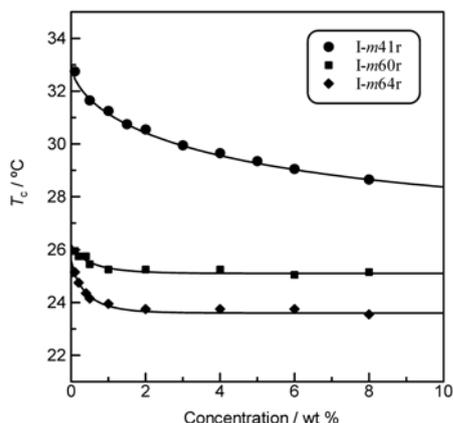


図 5. 立体制御された PNIPAm 水溶液の相図.

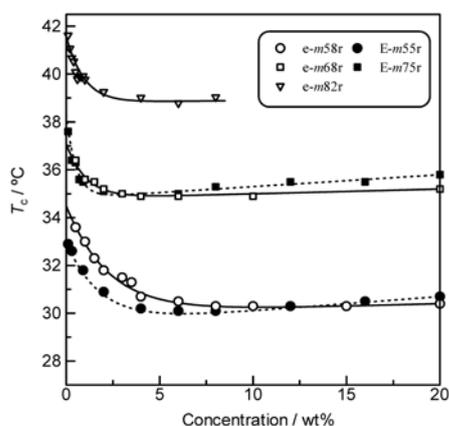


図 6. 立体制御された PNDEAm 水溶液の相図.

らの親水性は同程度であると考えられている。図 3 にそれぞれの化学構造を示した。立体特異性フリーラジカル重合および立体特異性 RAFT 重合によって目的の高分子を得た¹⁵。RAFT 試薬は PNIPAm の場合には 1-phenylethylphenyl-dithioacetate (PEPD)¹⁶、PNDEAm には *N,N*-diethyl-*s*-thiobenzoylthiopropionamide (DETP)¹⁷ を用いた。Lewis 酸触媒として、Yttrium および Scandium trifluoromethanesulfonate ($Y(OTf)_3$, $Sc(OTf)_3$) を用いた。高分子試料の立体規則度 (ダイアド比) は、¹H NMR (Lambda 500MHz, JEOL) のメチレンプロトンシグナルの強度比から見積もった。分子量・分子量分布は、サイズ排除クロマトグラフィ (Jasco Intelligent HPLC system) によって見積もった。カラム構成は、ガードカラム (SB-807 HQ, Shodex) と 2 本の poly(hydroxy methacrylate) ピーズカラム (Shodex SB-802.5 HQ and SB-806M) である。溶離液は *N,N*-dimethylformamide (LiBr 10 mM), カラム温度は 60 °C, 流出速度は 0.35 ml min⁻¹ とした。相分離温度 (T_c) は、650 nm の透過率測定を行い、透過率曲線の二次微分がゼロ点と交差する温度とした。赤外スペクトルは Nicolet 6700 FTIR (Thermo) を用いて測定した。

表 1 に、実験に使用した PNIPAm および PNDEAm

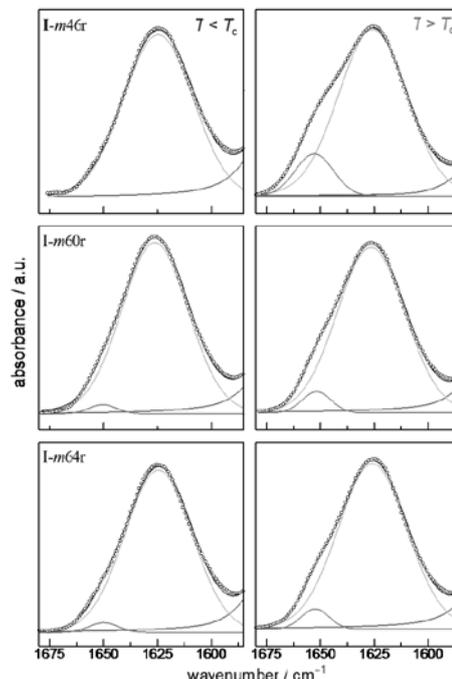


図 7. 水溶液中 (2 wt%) における立体制御された PNIPAm のアミド I バンド : (左) T_c 以下, (右) T_c 以上.

の数平均分子量 (M_n), 分子量分布 (M_w/M_n), m 比をまとめた。立体特異性 RAFT 重合を行うことによって、分子量および分子量分布がほぼ同じで、ダイアド比のみが異なる試料のセットを得た。PNIPAm と PNDEAm 水溶液に対して、透過率の温度依存性を測定した結果を図 4 に示す。PNIPAm については、 m 比が高くなると T_c が低くなり、84% になると 0 °C 付近でも水に不溶となった。このことは、 m 比が高くなると PNIPAm は疎水的になることを示唆している。一方、PNDEAm は m 比が高くなると T_c が高くなり、 m 比の増加に伴って親水的になると考えられる。これらの傾向は、過去の報告^{10, 18} を良く再現している。また、PNDEAm はいずれのサンプルにおいてもある温度で急激に透過率が変化しているのに対し、PNIPAm では m 比の高いサンプルの濁度変化が緩やかになる傾向がある。このことも、相分離挙動に対する立体規則度の影響が、PNIPAm と PNDEAm で異なることを示している。

立体規則度がアクリルアミド系高分子の親水性に与える影響を調べるためには、ある一点の濃度だけで相分離温度を比べるだけでは不十分である。図 5 には PNIPAm 水溶液の相図¹⁹、図 6 には PNDEAm 水溶液の相図¹⁵ をそれぞれ示した。I-m46r に対する T_c の濃度依存性は従来報告されたものよりも大きい、濃度が高くなるにつれて単調減少する傾向は変わらない^{20, 21}。一方、I-m60r および I-m64r については高濃度になるにつれて T_c の濃度依存性がなくなり、2 wt% 以上ではほぼ平坦な相境界となっている。この結果が

ら, PNiPAm 水溶液では, 相分離温度だけでなく相境界線の形も立体規則度によって変化することが明らかとなった. PNdEAm の場合は PNiPAm とは逆に, m 比が高くなると水溶液の相境界線が高温側へと移動した(図 6). また, 相境界線の形も PNiPAm のときとは異なり, 立体規則度の影響を大きく受けない.

m 比のわずかな差によって高分子水溶液の相境界線が移動することは, 側鎖の立体配置が高分子の水和や脱水和に大きな影響を与えることを示している. 図 4~6 から, 相分離挙動に対する立体規則度の影響は, PNiPAm と PNdEAm とで全く異なることが明らかとなった. PNiPAm と PNdEAm の化学構造上の差異は, 側鎖のアミド基が 2 級か 3 級かという点であり, これによって隣接基間相互作用が両者で大きく異なる可能性がある. 以前我々が指摘したように, PNiPAm の場合は隣接基間で比較的安定な $C=O \cdots H-N$ 間水素結合を形成する可能性がある¹¹.

図 7 に, m 比の異なる PNiPAm の水溶液中におけるアミド I バンドの赤外スペクトルを示す. I- m 60r や I- m 64r のアミド I バンドは, 相分離の前後とも I- m 46r とは異なったバンド形状をしている. PNiPAm のアミド I バンドには, 隣接基間 $C=O \cdots H-N$ 水素結合と水和の両方の情報が含まれている¹² ため解析が非常に難しいが, これらの結果は少なくとも, 立体規則度の変化が PNiPAm のアミド基まわりの相互作用に影響を与えていることを示唆している.

近年, 田中ら²⁰ は, 高分子鎖への協同的な水和・脱水和機構を仮定して, 高濃度側で平坦になるような LCST 型相分離の相境界線を理論的に導いた. この理論によれば, 相境界線の形は水和における協同性の大きさに依存する. この理論を我々の系に適用し, 高分子鎖に沿った協同的な水和構造が m 配置によって阻害されると仮定すると, m 比の高い PNiPAm が疎水的になり水溶液の相境界線が低温側に移動することが説明できる²³.

3. 高分子の立体規則度と水溶液中での凝集状態

PNiPAm を立体制御すると, 水溶液の相境界線だけではなく, 水溶液中における高分子の凝集状態にも影響が現れる. 図 8 は, $m=64\%$, $M_w = 3.1 \times 10^5$, $M_w/M_n = 2.9$ の PNiPAm 水溶液の相図である²⁴. この水溶液では, 系の透過率が下がるよりも低い温度域で, ゴル-ゲル転移を示すことが発見された. $m=46\%$ では, このような低濃度領域でのゾル-ゲル転移は観測されない. このことは, PNiPAm の立体規則度の変化が, 水溶液中における高分子の凝集状態を大きく変えている可能性を示唆している.

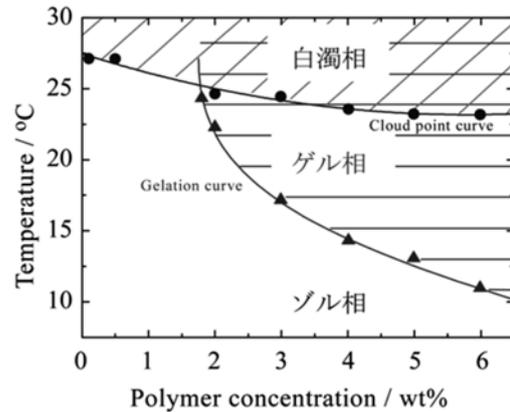


図 8. m 比の高い PNiPAm 水溶液の相図の例. 曇点よりも低い温度域でゲル化する.

また我々は, 小角中性子散乱および動的散乱を用いて立体制御された PNiPAm 単分子鎖および凝集体の形態を調べた²⁵. 興味深いことに, PNiPAm 単体の慣性半径や流体力学半径は, 立体規則度の影響をほとんど受けておらず, それは温度を上昇させても変わらなかった. 一方, 凝集体形成には立体規則度の影響が強くあらわれており, $m=46\%$ の PNiPAm が T_c 付近で急激に凝集を起こすのに対し, m 比の高い PNiPAm は比較的低い温度から徐々に凝集体サイズを大きくすることがわかった. m 比の高い PNiPAm が T_c 以下において凝集体を形成している可能性は, 蛍光相関分光測定によっても示唆されている²⁶.

4. PNiPAm ダイマーモデルの水溶性

上に述べた研究結果から, (1)立体規則度がアクリルアミド系高分子の親媒性に大きな影響を与えること, (2)立体規則度によって高分子内の相互作用が変化することが実験的に示された. この原因を明らかにするためには, 高分子の化学構造と親水性についてより詳細な実験が必要である. 我々は, 隣接基間相互作用が化合物の水溶性に与える影響を調べるための最小モデルとして PNiPAm の二量体モデル, N,N' -diisopropyl-2,4-dimethylglutarylamine (dNiPAm) に着目した.

dNiPAm には, (2R(2S),4S(4R)), (2R,4R), (2S,4S) の三種類の鏡像異性体が存在し, それぞれをダイアドで分類すると表 2 のようになる. racemi 混合物を反応

表 2. dNiPAm の鏡像異性体とダイアドの関係

configuration			
chirality	(2R,4S), (2S,4R)	(2R,4R)	(2S,4S)
diad	meso	racemo	

表 3. dNiPAm の水-クロロホルム分配実験

	x_w	x_{cl}	$\Delta G_{w \rightarrow cl}^a / \text{kJ mol}^{-1}$
total	4.8×10^{-4}	7.7×10^{-3}	6.9
m	1.8×10^{-4}	3.8×10^{-3}	7.5
r	3.0×10^{-4}	3.8×10^{-3}	6.3

^a $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$.

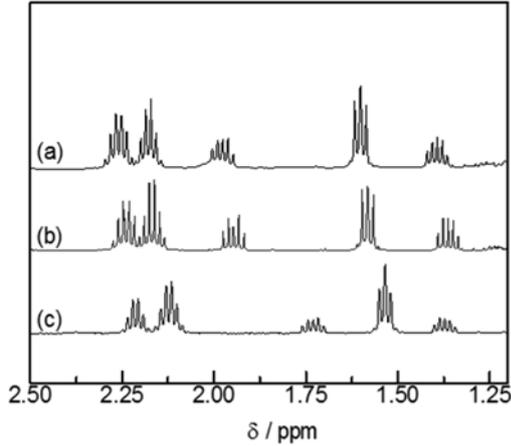


図 9. dNiPAm の ^1H NMR スペクトル: (a) 合成した試料, (b) クロロホルム中に分配された dNiPAm, (c) 水中に分配された dNiPAm.

物に用いた dNiPAm の $m:r$ 比は, 50:50 であった (図 9 (a)). 25°C で dNiPAm の水-クロロホルム分配実験を行ったところ, 表 3 の結果を得た. dNiPAm はクロロホルム中への溶解性が水に比べて 10 倍以上高い. この結果を用い, dNiPAm をクロロホルム中から水中へ移行するためのギブズエネルギー変化量, $\Delta G_{cl \rightarrow w}$, を次式から求めた結果 $\Delta G_{cl \rightarrow w} = 6.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ が得られた.

$$\Delta G_{cl \rightarrow w} = -RT \ln \left(\frac{x_w}{x_{cl}} \right) \quad (2)$$

水中とクロロホルム中に分配された dNiPAm の ^1H NMR スペクトルを, 図 8 (b) および (c) に示す. ここから計算された, 水中における dNiPAm の $m:r$ は 38:62, クロロホルム中における $m:r$ は 50:50 だった. それぞれの異性体のクロロホルム中から水中への移行ギブズエネルギー変化量,

$$\Delta G_{r \rightarrow m, w} = \Delta G_{cl \rightarrow w}(m) - \Delta G_{cl \rightarrow w}(r) \quad (3)$$

を計算すると, $\Delta G_{r \rightarrow m, w} = 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ が得られ, m -dNiPAm の方が疎水的であることがわかる. このことは, PNiPAm において m 比が増加すると, 高分子が疎水的になることと良い相関がある.

次に dNiPAm の溶媒和が r と m 配置によってどのように変わるかを調べるために, 分子力学シミュレー

表 4. 各物理量のアンサンブル平均

	in vacuum	in water
$\Delta F_{r \rightarrow m}$	-0.56	0.93
$\Delta \langle E^{\text{st}} \rangle_{r \rightarrow m}$	-2.79	-2.17
$T\Delta S_{r \rightarrow m}$	-2.23 ^b	-0.41 ^b
$\Delta \langle \mu^{\text{GB/SA}} \rangle_{r \rightarrow m}$		2.69

^a 軸不斉体を含む. ^b $T = 298 \text{ K}$

ションを行った. 分子力場に MMFF94s を用い, 真空中と溶媒中において, m -dNiPAm と r -dNiPAm の様々な配座異性体の立体エネルギーを計算した. 配座探索とエネルギー計算には conflex ver6.0 を用い²⁷⁻²⁹, 溶媒中の計算には連続媒体モデルである GB/SA 法を用いた. m -dNiPAm と r -dNiPAm のヘルムホルツエネルギーの差 $\Delta F_{r \rightarrow m}$ は, 式(4)のように計算される.

$$\Delta F_{r \rightarrow m} = -k_B T \ln \left(\frac{Z_m}{Z_r} \right) \quad (4)$$

$$Z_j \approx \sum_i \exp \left\{ -\frac{E_i}{k_B T} \right\} \quad (5)$$

ここで, Z_j ($j = m, r$) は m -dNiPAm, r -dNiPAm の立体配座に関するカノニカル分配関数であり, それぞれの配座の平均力ポテンシャル E_i から算出される. k_B は Boltzmann 定数, T は絶対温度である. E_i は, 真空中で計算を行った場合には, $E_i = E_i^{\text{st}}$ (E_i^{st} は各コンホマーの立体エネルギー) となるが, GB/SA 法を用いて溶媒中のものを計算した場合には, $E_i = E_i^{\text{st}} + \mu_i^{\text{GB/SA}}$ となる. $\mu_i^{\text{GB/SA}}$ は, GB/SA 法による溶媒和自由エネルギーである. 平均力ポテンシャル, 立体エネルギー, 溶媒和自由エネルギーのアンサンブル平均 (それぞれ $\langle E \rangle$, $\langle E^{\text{st}} \rangle$, $\langle \mu^{\text{GB/SA}} \rangle$ と表わす) は式(6)~(8)で定義した.

$$\langle E \rangle = \sum_i \frac{E_i \exp(-E_i / k_B T)}{Z} \quad (6)$$

$$\langle E^{\text{st}} \rangle = \sum_i \frac{E_i^{\text{st}} \exp(-E_i / k_B T)}{Z} \quad (7)$$

$$\langle \mu^{\text{GB/SA}} \rangle = \sum_i \frac{\mu_i^{\text{GB/SA}} \exp(-E_i / k_B T)}{Z} \quad (8)$$

物理量 A のアンサンブル平均に対する, m -dNiPAm と r -dNiPAm の差, $\Delta \langle A \rangle_{r \rightarrow m}$, は次のように定義する.

$$\Delta \langle A \rangle_{r \rightarrow m} = \langle A \rangle_m - \langle A \rangle_r \quad (9)$$

また, m -dNiPAm と r -dNiPAm の配座エントロピー差 $\Delta S_{r \rightarrow m}$ は(10)式のように定義した.

$$T\Delta S_{r \rightarrow m} = \Delta \langle E \rangle_{r \rightarrow m} - \Delta F_{r \rightarrow m} \quad (10)$$

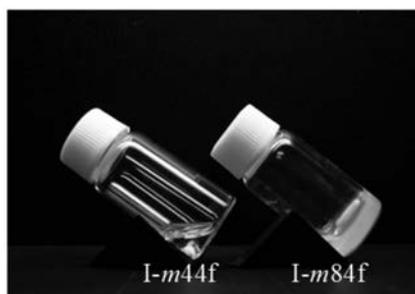


図10. 25 °CにおけるPNiPAm(I-m44f, I-m81f)のジエチレングリコールジメチルエーテル(diglyme)溶液(6 wt%).

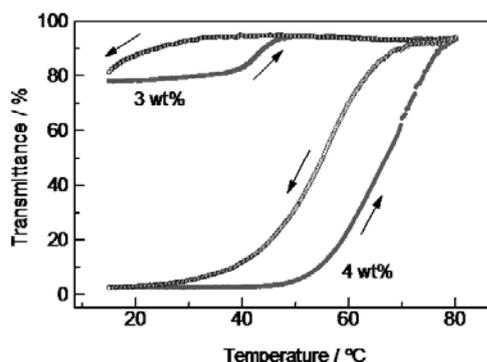


図11. I-m84f / diglyme 溶液の透過率の温度依存性.

得られた計算結果を表4に示す。 $\Delta\langle F \rangle_{r \rightarrow m}$ は、真空中では m 体の方が 0.56 kJ mol^{-1} 安定であるのに対し、水溶液中では r 体の方が 0.93 kJ mol^{-1} 安定であることを示している。これは実験で得られた $\Delta G_{r \rightarrow m, w}$ と非常に良く一致している。分子内相互作用の項のみを比較すると、真空中においても水溶液中においても m 体の方が小さく、安定なように見える($\Delta\langle E^{\text{st}} \rangle_{r \rightarrow m}$ の値を参照)。しかしながら、 r 体の方が配座エントロピーと溶媒和自由エネルギーの面で有利であり、その結果水溶液中で安定化する。つまり、 r -dNiPAmの溶解度が m -dNiPAmに比べて高いのは、 r 配置の方が溶媒和されやすく、多様なコンホメーションを取りやすいことに起因している。

5. 立体制御PNiPAmの有機溶媒中におけるゾルゲル転移

m 比が高くイソタクチックに近いPNiPAmは水に不溶となるだけでなく、有機溶媒に対しても難溶となる。図10に示すように、I-m84fは6 wt%のdiglyme溶液を調製すると、室温付近で白濁した物理ゲルになる³⁰。これに対し、I-m44f/diglyme溶液は、同じ濃度においても流動性のある液体状態を保っている。I-m84f/diglyme溶液は、温度を上げると白濁が消え流動性のある液体となることから、温度依存性のゾルゲル転移を起すと考えられる(図11)。この現象は可逆で

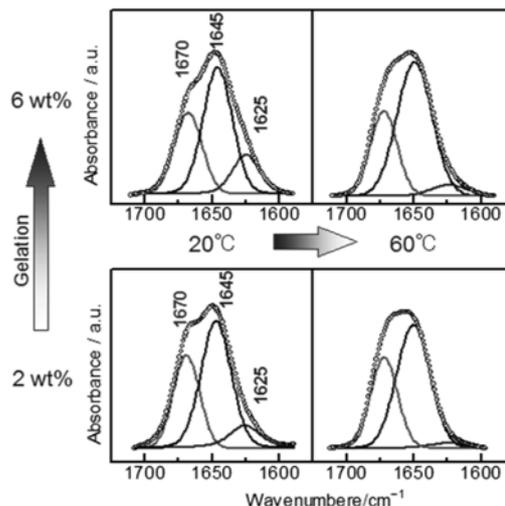


図12. diglyme 中におけるPNiPAmのアミドIバンドの濃度および温度依存性.

あるが、透過率測定の結果から大きなヒステリシスがあることがわかる。ゾルゲル転移過程におけるI-m84fの分子構造レベルの変化を調べるために、赤外分光法を用いてアミドIバンドの温度・濃度依存性を調べた(図12)。この結果、 1625 cm^{-1} のバンドの相対強度変化が、系のゾルゲル転移と連動することがわかった。なお、このバンドはI-m84fに特有のもので、diglyme中のI-m44fやI-m61fでは観測されない。このバンドの帰属を行うために、二量体モデルであるdNiPAmの赤外分光スペクトルの測定と分子軌道法によるスペクトルシミュレーションを行った。分子軌道計算による構造最適化および基準振動計算には、Gaussian 03を用いた³¹。

図13Aに、diglyme中におけるdNiPAmのアミドI, IIバンドを示す。アミドI領域には、 1672 cm^{-1} と 1645 cm^{-1} に2つのバンドが観測された。図13Bには、分子内水素結合を形成するdNiPAmに対する分子軌道計算から得られた赤外スペクトルを示す。図13AとBを比較すると、相対強度は異なるものの、アミドI領域に現れる2本のバンドの波数位置が計算によって良く再現されていることがわかる。したがって、実測の 1645 cm^{-1} は分子内水素結合を形成するC=O基に、 1672 cm^{-1} は水素結合を形成しないC=O基に帰属した。

これらのバンドの波数は、PNiPAm/diglyme溶液で観測されたアミドIバンドの高波数側の2つピーク波数と一致する(図12)。したがって、PNiPAmの 1670 cm^{-1} と 1645 cm^{-1} のバンドも、それぞれ水素結合を形成しないC=O基と分子内水素結合を形成するC=O基に帰属した。一方 1625 cm^{-1} のバンドは、二量体モデルに対する分子軌道計算では再現できない。このバンドはI-m84fに特有であることから、 m 配置の連なった mm や mmm といったイソタクチックオリゴマーに

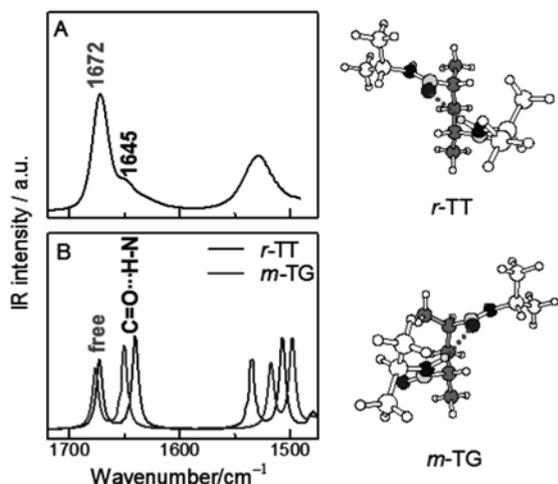


図13. (A)diglyme 中における dNiPAm のアミドバンド. (B) dNiPAm に対する赤外スペクトルシミュレーションの結果 (scaling factor = 0.965).

起因すると考え、シミュレーションを行った。隣り合うモノマーユニットのコンホメーションは、二量体計算で最も安定であった *m*-TG 型(図13 参照)であると仮定した。この計算によって最適化された構造を図14 に示す。TG コンホマーの連鎖を仮定すると、側鎖間で連続した C=O⋯H-N 水素結合を形成する Helix 状の構造が安定な構造として得られた。これらの構造に対して基準振動計算を行い、赤外スペクトルをシミュレートしたものが図 15A である。図 15A の 3 量体, 4 量体に対する計算結果を見ると、1645 cm⁻¹ よりも低波数領域にもバンドが現れていることがわかる。これは、水素結合の連鎖による水素結合強度の増加、すなわち協同的水素結合の結果である。図 15B に示したように、協同的水素結合を形成する (TG)_n イソタクチックオリゴマーの最も低波数のバンドは、重合度に依存して低波数にシフトしている。これらの結果から、1625 cm⁻¹ のバンドは I-m84f 中のイソタクチック部分鎖に形成される、協同的な C=O⋯H-N 水素結合に起因すると考えられる。

I-m84f/diglyme 溶液のゾル-ゲル転移過程では 1625 cm⁻¹ のバンドの相対強度が変化する(図 12)。このことから温度が高くなると協同的な C=O⋯H-N 水素結合が解離し、高分子-溶媒間相互作用が優勢となって高分子が可溶化すると考えられる。一方低温では、I-m84f のイソタクチック部分鎖に協同的な水素結合が形成され、部分的に Helix 状構造が形成される。おそらく、この Helix 状の部分が核となって架橋点を形成しゲル化が起こると推測される。

6. まとめ

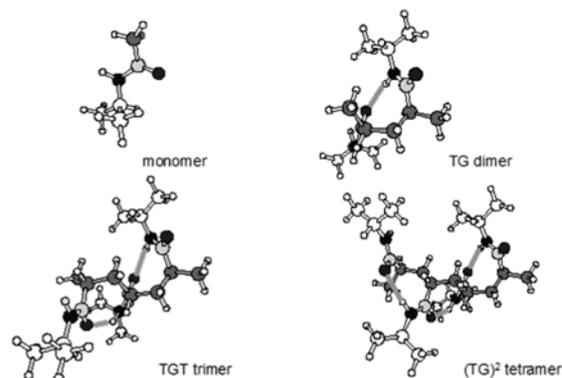


図14. PNIPAm イソタクチックオリゴマー($n=1-4$)の最適化構造(B3LYP/6-31+G(d) level).

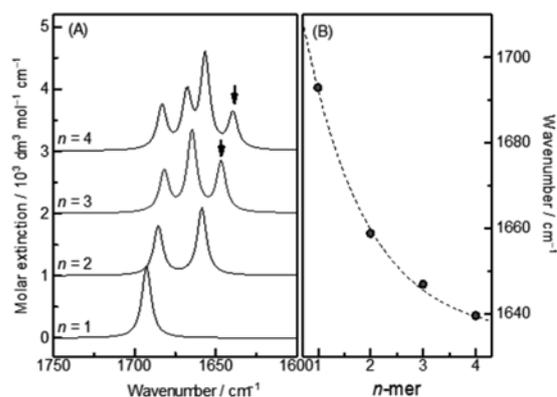


図15. (A)(TG)_n イソタクチックオリゴマーに対する分子軌道計算から得られた赤外スペクトル (B3LYP/6-31+G (d), scaling factor = 0.965). (B)最低波数のアミド I バンドをオリゴマーの重合度に対してプロットしたもの。

本稿では、アクリルアミド系高分子の感熱応答性に立体規則度が与える影響について行った研究を紹介した。高分子溶液論においてこれらは、アクリルアミド系高分子の化学構造と溶液物性の相関を解明する試みに位置づけられる。本稿で示したように、量子化学計算や低分子モデル化合物を上手く活用することで、これまで定性的な理解にとどまっていた現象をより深く分子論的に考察することができる。特に、「高分子の溶媒和を考える上で隣接基との相互作用が重要な役割を果たしていること」を明らかにできた意義は大きい。しかし一方で、まだ解決していない問題も多い。二連子以上の立体規則度が相挙動に与える影響、立体制御された PNIPAm の水溶液で観測される相変化のヒステリシスの起源、などが直近の課題である。

7. 謝辞

本研究は、大野啓一/広島大, 小山美紗緒/広島大, 衛藤由希/広島大, 久保崎範行/広島大, 宮田竜彦/愛媛大, 平野朋広/徳島大, 柴山充弘/東京大, 西健

吾／東京大, 喜多理王／東海大, 中野慎也／東海大, 坪井泰之／北海道大, 田中文彦／京都大 (順不同, 敬称略, 所属は当時), 各氏との共同研究によって遂行されました。厚くお礼申し上げます。

また本研究の遂行にあたって, 科研費若手 B(No. 21750126), 科研費基盤 C(No. 90351741), 東燃ゼネラル H24 年度研究助成などから助成金をいただきました。感謝申し上げます。

引用文献

1. 網島良祐 (1993) 高分子の溶液, 共立出版
2. 田中文彦 (1994) 高分子の物理学, 裳華房
3. Schild HG (1992) *Prog. Polym. Sci.* 17: 163.
4. Gil ES, Hudson SM (2004) *Prog. Polym. Sci.* 29: 1173.
5. Klaikherd A, Nagamani C, Thayumanavan S. (2009) *J. Am. Chem. Soc.* 131: 4830.
6. Yoshida R, Tanaka M, Onodera S, Yamaguchi T, Kokufuta E (2005) *J. Phys. Chem. A* 104: 7549.
7. Kubota K, Fujishige S, Ando I (1990) *J. Phys. Chem.* 94: 5154.
8. Schild HG, Tirrell DA (1990) *J. Phys. Chem.* 94: 4352.
9. Winnik FM (1990) *Macromolecules* 23: 233.
10. Ray B, Okamoto Y, Kamigaito M, Sawamoto M, Seno K, Kanaoka S, Aoshima S (2005) *Polym. J.* 37: 234.
11. Hirano T, Okumura Y, Kitajima H, Seno M, Sato T (2006) *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 44: 4450.
12. Katsumoto Y, Tanaka T, Ozaki Y (2005) *J. Phys. Chem. B* 109: 20690.
13. Katsumoto Y, Tanaka T, Sato H, Ozaki Y (2002) *J. Phys. Chem. A* 106: 3429.
14. Katsumoto Y, Tanaka T, Ihara K, Koyama M, Ozaki Y (2007) *J. Phys. Chem. B* 111: 12730.
15. Ray B, Isobe Y, Matsumoto K, Habaue S, Okamoto Y, Kamigaito M, Sawamoto M (2004) *Macromolecules* 37: 1702.
16. Quinn JF, Rizzardo E, Davis TP (2001) *Chem. Commun.* 1044.
17. Katsumoto, Y.; Etoh, Y.; Shimoda, N. (2010) *Macromolecules* 43: 3120.
18. Kobayasi M, Ishizone T, Nakahama S (2000) *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 38: 4677.
19. Katsumoto Y, Kubosaki N (2008) *Macromolecules* 41: 5955.
20. Tong Z, Zeng F, Zheng X, Sato T (1999) *Macromolecules* 32: 4488.
21. de Azevedo RG, Rebelo LPN, Ramos AM, Szydłowski J, de Sousa HC, Klein J (2001) *Fluid Phase Equilib.* 185: 189.
22. Okada Y, Tanaka F (2005) *Macromolecules* 38: 4465.
23. Tanaka F, Katsumoto Y, Nakano S, Kita R (2013) *React Funct Polym* 73: 894.
24. Nakano S, Ogiso T, Kita R, Shinyashiki N, Yagihara S (2011) *J. Chem. Phys.* 135: 114903.
25. Nishi K, Hiroi T, Hashimoto K, Fujii K, Han Y-S, Kim T-H, Katsumoto Y, Shibayama M (2013) *Macromolecules* 46: 6225.
26. Tada T, Katsumoto Y, Goossens K, Uji-I H, Hofkens J, Shoji T, Kitamura N, Tsuboi Y (2013) *J. Phys. Chem. C* 117: 10818.
27. Goto, H.; Osawa, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8950.
28. Goto, H.; Osawa, E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 187.
29. CONFLEX, Goto, H.; Ohta, K.; Kamakura, T.; Obata, S.; Nakayama, N.; Matsumoto, T.; Osawa, T. *Conflex corp.*, Tokyo, Japan, 2004.
30. Koyama M, Hirano T, Ohno K, Katsumoto Y (2008) *J. Phys. Chem. B* 112: 10854.
31. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Montgomery Jr. JA, Vreven T, Kudin KN, Burant JC, Millam JM, Iyengar SS, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson GA, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox JE, Hratchian HP, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Ayala PY, Morokuma K, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Zakrzewski VG, Dapprich S, Daniels AD, Strain MC, Farkas O, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Ortiz JV, Cui Q, Baboul AG, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Gonzalez C, Pople JA (2004) *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT.