

赤外・近赤外分光法による水溶性高分子ゲル鎖
の構造評価と機能発現機構の解明

関西学院大学理学部

勝本 之晶

赤外・近赤外分光法による水溶性高分子ゲル鎖の構造評価と機能発現機構の解明

1. 研究の背景と目的

ゲル研究は現在、基礎・応用を問わず大別して(1)新規機能性材料の設計を視野に入れた、様々な材料による新たなゲルの調整または合成、(2)数ナノ～サブミクロン単位の編み目構造と機能および状態変化の関連性、(3)ゾル・ゲル転移などに代表されるゲルの形成過程、(4)体積相転移に代表される刺激応答性と状態もしくは相変化、の4つの視点から進められている。

基礎研究においては、これまでゲルに特徴的な架橋点間程度のスケールでの物性・構造変化に特に興味が集中してきた。しかし、近年溶媒分子と高分子鎖の相互作用が議論されるなど、分子サイズ程度で起こる現象とその解明に対する重要性が再認識されつつある。一方、水溶液系における赤外測定は、全反射吸収測定法の確立や近赤外分光分析の著しい発展のおかげで比較的容易に行えるようになってきおり、水溶液中の高分子の立体配座や水和構造を議論することが可能になりつつある。また、近年における計算機の発展によって、高分子溶液の赤外スペクトルのシミュレーションや、従来では考えられないほどの膨大なデータを処理する解析プログラムをつくることが可能になってきている。申請者はこれらの点に着目し、上述の測定・解析法をゲル系に展開することで、ゲルのセグメント構造の変化および水和構造などミクロスコピックな領域の情報からゲルの物性に関する普遍性を見いだすことが可能であると考えた。

本研究では、水溶性高分子として Poly(*N*-isopropylacrylamide)(PNiPA)を用いた。水溶液中の PNiPA は、一定温度以上でコイル・グロビュール転移を起こすことが知られている。また、内部に架橋構造をもつ PNiPA ゲルの体積相転移については、相分離現象や直鎖状高分子のコイル・グロビュール転移、溶媒効果および高分子側鎖近傍の水和状態など、様々な方面から活発な議論がなされている。しかし、PNiPA は他のポリマーに比べて特異な転移挙動を示すことが知られており、標準的な高分子溶液論の範疇では解釈が難しかった。そこで本研究は、PNiPA の刺激応答性と高分子セグメント - セグメント間およびセグメント溶媒間の相互作用の関連性を明らかにし、高分子ゲルの構造と物性の相関に関して分子論的な新たな知見を加え、この議論に新たな展開を与えることを目的とする。

2. 研究方法・研究内容

Sample

PNiPA は、NiPA モノマーを再結晶後にベンゼン - アセトン混合溶媒中に溶解させ Ammonium Peroxodisulfate を開始剤としてラジカル重合した。得られた生成物を再沈精製して純粋な PNiPA を得た。水溶液のポリマー濃度は 20gl^{-1} であり、調製後-5 で 24 時間放置してから測定に用いた。

Measurement

ATR/FTIR スペクトル測定は、Nicolet 社製 760FTIR/NIR (検出器:MCT) にて行い、

ATR 結晶は ZnSe (入射角:45°, Spectra-Tech 社) を用いた。ATR セルの温度は、温度コントローラー (CN4400, OMEGA 社) によって制御し、昇温速度約 3 /hour で温度を上昇させて一定温度間隔にてスペクトルを測定した。得られたスペクトルを ATR 補正後、各温度で得られた純水のスペクトルを差し引いて、PNiPA の水溶液中の温度変化スペクトルを得た。また、PNiPA をアセトンに溶解後 CaF₂ 板状に展開し、真空中で溶媒をキャストしドライフィルムを得、透過スペクトルを測定した。

Calculation

実測スペクトルの演算処理はすべて自作のスペクトル解析ソフト(C++言語)によって行った。密度汎関数を用いた基準振動計算には Gaussian98 を使用した。基底関数として B3LYP を用いた。

3. 研究結果

Fig.1 に PNiPA ドライフィルムの透過スペクトル、PNiPA 水溶液の ATR スペクトルおよびそれぞれの 2 次微分スペクトルを示す。1620 ~ 1680 cm⁻¹ の amide I、1550 cm⁻¹ 付近の amide II バンドは、ドライフィルムではブロードであり 2 次微分スペクトルから少なくとも 2 ~ 3 本のバンドが重なっていることが予想される。水溶液中ではこれらのバンド

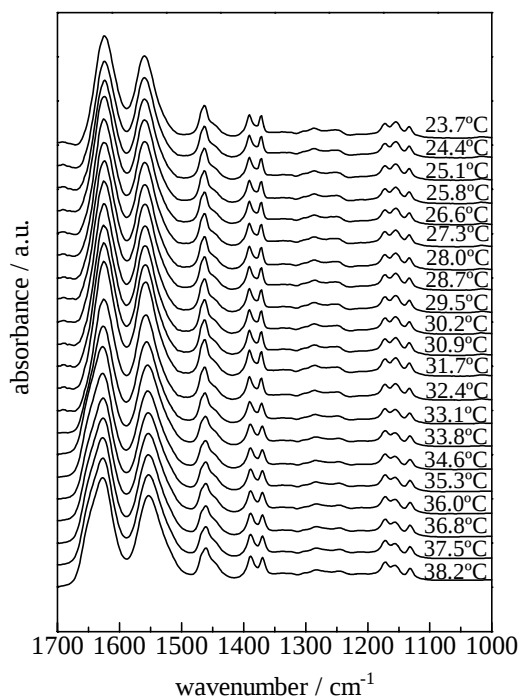


Fig. 2. Temperature dependence of subtracted ATR spectra of PNiPA aqueous solution.

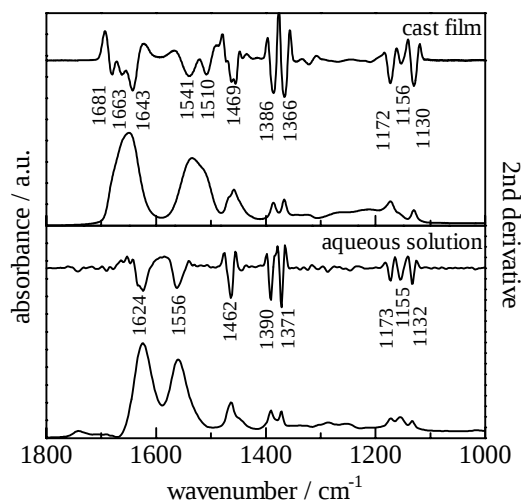


Fig. 1. Top: IR transmission spectrum of PNiPA dry film. Bottom: Subtracted ATR spectrum of PNiPA aqueous solution, and the corresponding 2nd derivatives.

は、極端にシフトしシャープになって観測された。Fig.2 に PNiPA 水溶液の ATR スペクトルの温度変化を示す。得られたスペクトルの amide I バンドは 32 °C 付近を境に急激に変化し、1650 cm⁻¹ に新たなピークが出現する。また、amide II バンドは温度の上昇に伴い低波数側にシフトする。さらに、アミドの CN 伸縮振動や NH 変角振動と考えられる 1173 cm⁻¹ と 1155 cm⁻¹ のバンド強度が強い温度依存性を持っていることが分かった。調製した PNiPA 水溶液は 30.6 °C で淡青色を示し 33.4 °C で完全に白濁した。この

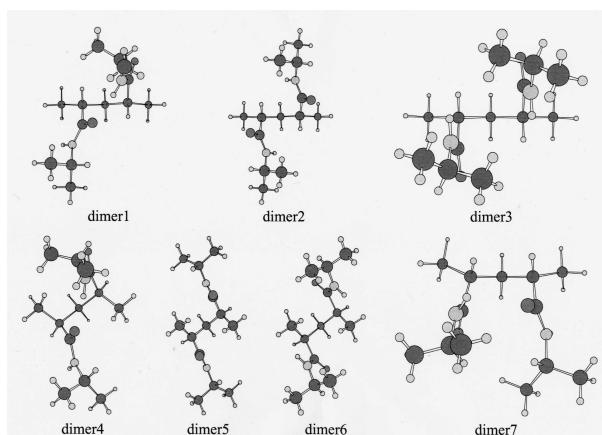


Fig. 3. Conformation of dimer models of PNIPA optimized by DFT calculation at the B3LYP/6-31G(d) level.

dimer モデルのコンフォーマーを、Fig. 4 に基準振動計算シミュレーションから得られた IR スペクトルを示した。tacticity を、dimer1~6 においては syndiotactic、dimer7 においては isotactic をそれぞれ選んだ。dimer1、dimer4 および dimer7 モデルは隣接するアミド基間で $\text{C=O}\cdots\text{H-N}$ 水素結合を形成している。それに対して、dimer2 および dimer5 は隣接する C=O 基同士が最も近い構造をとっており、dimer3 および dimer6 は NH 基同士が向き合った状態になっている。また、dimer1~3 および dimer4~6 は主鎖がそれぞれトランスおよびゴーシュのコンフォメーションを取っている。この他にも数多くのコンフォメーションが考えられるが、この7種類モデルでポリマーのコンフォメーションと IR スペクトルの関連性を大まかに把握できると考えた。

振動モードの帰属を行った結果、amide I および amide II バンドは、分子内水素結合を形成することによりそれぞれ低波数および高波数にシフトすることが分かった。したがって dimer1 と dimer4 のシミュレーションスペクトルは実測した IR スペクトルの特徴をよりよく捉えていると考えられる。ここから 1624cm^{-1} 付近のバンドは $\text{C=O}\cdots\text{H-N}$ 分子内水素結合に起因し、 1650cm^{-1} 付近のバンドは $\text{C=O}\cdots\text{H-N}$ 分子内水素結合が切れることによって出現すると考えた。

また、dimer1 と dimer4 の IR スペクトルは amide I および amide II 領域はほぼ同じであるのに対して amide III 領域に大きな違いが見られた。したがって、amide III 領域は主鎖のコンフォメーションの情報を含んでいると推測される。一方、実測の IR スペクトルにおいては、転移前後で 1150cm^{-1}

温度は光散乱実験などで報告されているコイル・グロビュール転移温度と一致している^{1,2}。したがってこれらのバンドの変化は、いずれも転移過程における高分子鎖のコンフォメーション変化を反映していると考えられる。

観測された IR スペクトルの変化と高分子鎖のコンフォメーション変化の関連性を調べるために、観測された IR スペクトルと非常によく似たスペクトルを与える PNiPA モデル化合物のコンフォーマーについて基準振動計算を行った。Fig. 3 にシミュレーションを行った

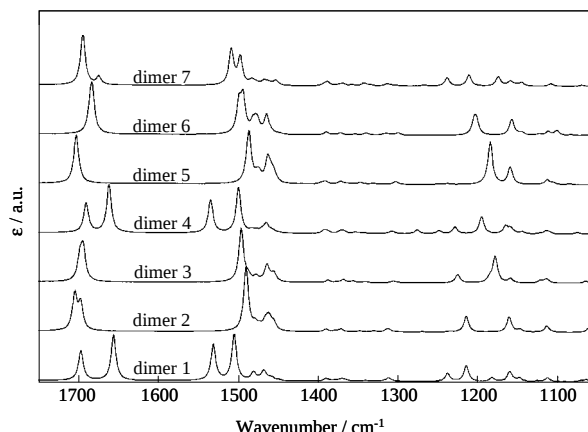


Fig. 4. Simulated IR spectra for model compounds displayed in Fig.3.

付近の 2 本のバンドに強度変化が見られる (Fig.1)。これは、主鎖に含まれるコンフォメーションの存在比が転移点を境に大きく変化していることを示唆している。

上述のように基準振動計算と実測 IR スペクトルから、PNiPA 側鎖は水溶液中で $C=O \cdots H-N$ 分子内水素結合を形成していることを推測したが、その存在を証明するためには何らかの実験的手段が必要となる。そこで、我々は NH 基の重水素置換実験を試みた。しかし、水中では PNiPA の溶解速度が遅く、重水素(HD)置換過程が観測しにくいため、比較的 PNiPA が溶解しやすいメタノール溶媒中で実験を行った。

PNiPA 水溶液は、メタノールを添加していくにつれてコイル - グロビュール転移温度が下がり、メタノールの体積分率が約 25% 以上になると溶解しなくなるが、さらにメタノールを加えていくと再び可溶化する。Fig.5 には PNiPA が可溶な領域での IR スペクトルと 2 次微分を示した。水にメタノールを加えていくと、次第に 1650cm^{-1} のバンドが現れ、メタノール濃度が高い領域では 1624cm^{-1} のバンドとの強度比が逆転する。また、2 次微分からこれらの 2 つのバンドに混合比変化によるシフトは観測されない。したがって、我々は、前述した PNiPA 水溶液での温度変化で行った amide I バンドの帰属を、水 - メタノール混合系において適用できると考えた。つまり、メタノール溶液中においても 1624cm^{-1} 付近のバンドは $C=O \cdots H-N$ 分子内水素結合に起因していると帰属した。

Fig.6 に、重水素化メタノール(CD_3OD)中に PNiPA を展開し、55 分後から 520 分後ま

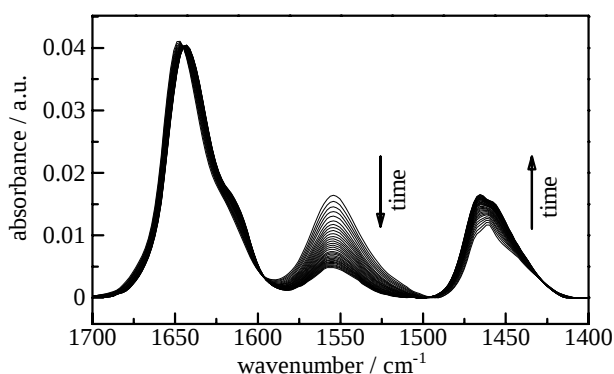


Fig. 6. IR spectra of PNiPA in a CD_3OD solution as a function of exposure time.

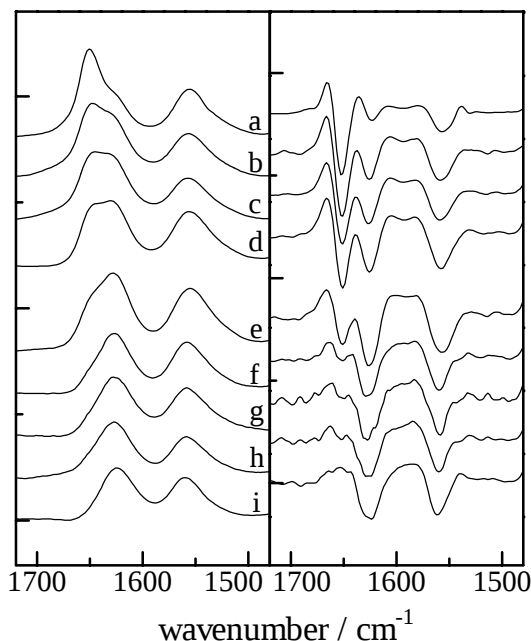


Fig. 5. IR spectra of PNiPA (left hand) and its 2nd derivatives (right hand) in water-methanol mixtures. The volume ratio of methanol to water are a)100:0, b)80:20, c)75:25, d) 70:30, e)25:75, f)20:80, g)15:80, h)10:90, i)0:100.

で 15 分おきに測定した IR スペクトルを示した。時間が経つにつれて NH から ND への交換がすすみ、 1550cm^{-1} 付近の amide II バンドが減少し、 1460cm^{-1} 付近の amide II' バンドが増加することが観測される。Fig.7 に amide II ピーク面積($1495\text{--}1595\text{cm}^{-1}$ 領域)の時間変化を示した。この変化は 2 つの指数関数で表すことができ、その平均的な反応の時定数は 334min であった。

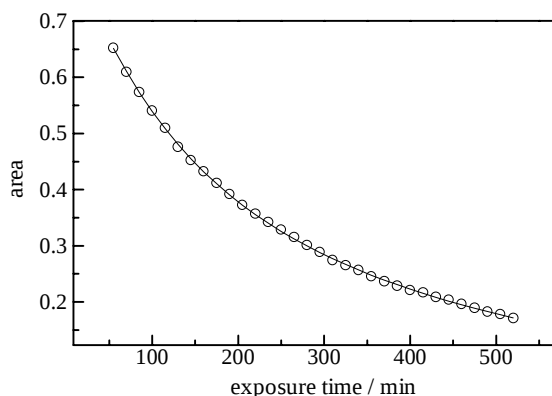


Fig. 7. Time-dependent change in the peak area of 1495-1595 cm^{-1} region.

しかし、この研究では、コイル・グロビュール転移において重要な役割を担う高分子鎖の水和、溶媒和の効果が赤外スペクトルにどのように現れるか、という点を明らかにすることができなかった。今後の研究においては、この点が焦点になるだろうと考えられる。溶媒和の効果と分子内相互作用の効果を赤外スペクトルから議論できるようになれば、今後の高分子溶液および機能性と構造の相関の研究において非常に有用であると考えられる。

4. 研究がもたらす効果および波及効果

本研究により、水溶液中の PNiPA は $\text{C=O}\cdots\text{H-N}$ 分子内水素結合を形成しており、コイル・グロビュール転移過程において結合状態が変化することが明らかになった。これまで、PNiPA 側鎖間水素結合は高濃度条件でないと存在しないと考えられており、転移挙動において $\text{C=O}\cdots\text{H-N}$ 分子内水素結合の効果は考慮に入れられていなかった。また、PNiPA は他のポリマーに比べて特異な転移挙動を示すことが知られており、標準的な高分子溶液論の範疇では解釈が難しかった。我々は、本研究で明らかになった分子間水素結合を考慮に入れることで、PNiPA の特異な転移挙動を説明できるのではないかと考えている。

本研究は、上記のほかに以下の点で今後の高分子科学において重要な効果を持つ。

- † 高分子の赤外スペクトルと基準振動計算によるシミュレーションを組み合わせ、ポリマーのスペクトルをより詳細に解析することを試みた。
- † 側鎖に水素結合性分子を持つ高分子とその刺激応答性を分子論的な立場から考察した。
- † 高分子の機能性と分子構造の掛け橋をつくることで、今後の機能性分子の設計に貢献する。

5. 参考文献

1. S. Fujishige, K. Kubota, and I. Ando, *J. Phys. Chem.* **93**, 3310(1989)
2. K. Kubota, S. Fujishige, and I. Ando, *Polym. J.* **22**, 15(1990)

PNiPA のようなホモポリマーにおいて、HD 交換過程がこのような遅い原因は、側鎖間に存在する強い $\text{C=O}\cdots\text{H-N}$ 分子内水素結合にあると考えられる。したがって、Fig.2~5 の実験結果と HD 交換実験の結果をあわせて考えると、 1624cm^{-1} のバンドは $\text{C=O}\cdots\text{H-N}$ 分子内水素結合に起因すると結論づけた。

これにより、従来のコイル・グロビュール転移過程を説明する標準的な理論では考慮に入れられていなかった、分子内水素結合の効果の重要性が示された。し