

1B08 温度応答性高分子の相転移に関わるミクロ物性とマクロ物性の相間

(信州大・繊維)○佐藤高彰、柳瀬慶一、(Regensburg 大)Richard Buchner

諸言 代表的な温度応答性高分子として知られる poly(*N*-isopropylacrylamide) [pNIPAm]は、側鎖に親水基と疎水基を同時に有する構造的な特徴により、低温領域では水は pNIPAm の良溶媒となり、透明一相の水溶液を与えるが、32°C 付近の下限臨界溶液温度(LCST)以上の高温領域で高分子リッチ相と水リッチ相へ相分離を起こす[1]。この相転移現象は、pNIPAm を基剤とした温度応答ゲルの体積相転移[2]のみならず、広義には、蛋白質フォールディング[3]、界面活性剤の自己組織化[4]等にも関係する。同時に、pNIPAm の分子鎖は温度上昇に伴いコイル-グロブユール(CG)転移を起こす[1]。この CG 転移は、側鎖のイソプロピル基間の疎水性相互作用の強まりによって駆動されると広く考えられてきた。近年、溶媒揺らぎが誘発する高分子鎖の dewetting[5]や協同的水和/脱水[6]などの機構が主に理論研究によって提唱されている。しかし、pNIPAm 水溶液が示す臨界現象と高分子鎖の脱水和がどのように相関しているのかも含め、pNIPAm の相転移について十分理解されているとは言いがたい。我々は、この問題を抜本的に解決すべく、小角・広角 X 線散乱法(SWAXS)と誘電緩和分光法(DRS)を用いて構造物性と分子ダイナミクスの立場から pNIPAm の相分離と臨界挙動の微視的メカニズムの解明に取り組んできた[7]。

実験 公称の平均分子量が 10kDa と 29kDa の pNIPAm の水溶液に対し、 $0.06 \leq q/\text{nm}^{-1} \leq 25$ の散乱ベクトル(q)領域を網羅する小角・広角 X 線散乱測定と $0.1 \leq \nu/\text{GHz} \leq 89$ の周波数範囲をカバーする誘電分光法(DRS)を用い、pNIPAm 水溶液の微細構造と分子の協同的ダイナミクスを検討した。

結果 $q < 2 \text{ nm}^{-1}$ の小角領域には、コイル状高分子のフラクタル構造を反映した Ornstein-Zernike 型の寄与が現れる。相関長 ξ と前方散乱強度 $I_{\text{OZ}}(0)$ (\propto 浸透圧縮率)が温度上昇に対して発散様の挙動を示す臨界現象を観測した。 ξ と $I_{\text{OZ}}(0)$ の定量評価から、平均場モデルで予言された値に近い臨界ベキ指数を得た。水の誘電スペクトルは、室温で 19GHz 付近に Debye 型緩和の極大を示し緩和時間は 8.3ps である。この緩和過程は、水単分子の回転には帰属できず、明らかに協同的な水素結合ネットワークの組み換えの効果を含んでいる[8]。マイクロ波・ミリ波領域の pNIPAm 水溶液の誘電スペクトルは、2つの Debye 緩和の重ね合わせで再現され、純水と同等な緩和時間を持つバルク水の緩和過程に加え、数倍遅い分子運動の効果が表れる[7]。この過程は pNIPAm 鎖の水和水や側鎖の運動を反映していると考えられる。Cavell 理論を用いて緩和強度から評価した pNIPAm の水和数は、 $T < T_S - 6 \text{ K}$ の低温領域では温度上昇に対して緩やかに減少するのみであるが、 $T > T_S - 6 \text{ K}$ の領域で T_S に向かって急激に減少することが判明し、この脱水和と相関長 ξ の発散が強くカップルしていることが明らかになった。従って、相関長の発散は、ナノメートル空間スケール水リッチ領域と高分子リッチ領域へのミクロな分離が低温一相領域で進行することを反映している。また、 $q \approx 15 \text{ nm}^{-1}$ の動径分布ピークに加え、一般的な鎖状高分子の散乱曲線には現れない pNIPAm 特有の干渉性ピークを OZ 型の寄与より広角側($q \approx 3 - 6 \text{ nm}^{-1}$)に観測した。この干渉ピークは、 $T \gg T_S$ の低温一相領域でも存在し、温度上昇に伴い鋭さを増しながら広角シフトする。 $T > T_S$ の温度領域では、干渉ピークは顕著に鋭くなる。 $T > T_S$ では OZ 型の寄与は消失し、界面形成を現す Porod 散乱と干渉ピークのみが観測されることから、干渉ピークはミクログロブユール間の干渉によって生じると結論付けられる。言い換えれば、マクロに見れば均一な高分子リッチ相は、微視的には、ミクログロブユールの集合体であることを示している。この干渉ピークの位置と広がりから、ミクログロブユールの局所数密度 $N(T)$ を評価したが、驚くべきことに、 T_S に向けた相関長 $\xi(T)$ の発散と $N(T)$ の増大は並行して起こらず、全く独立に見える。 $T < T_S$ の一相領域では、 $N(T)$ は緩やかに増大し、 $T > T_S$ でステップ状に急上昇する。この $N(T)$ の温度依存性の特徴は、pNIPAm/水系の一般的な密度(ρ)秩序変数(=相を記述するマクロ物理量)に加え、 $N(T)$ が新たな微視的秩序変数と同定できることを示唆している[7]。

参考文献 [1] M. Shibayama, T. Tanaka and C. C. Han, *J. Chem. Phys.* **97**, 6829-6841 (1992). [2] T. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 820 (1978). [3] K. A. Dill, *Biochemistry* **29**, 7133 (1990). [4] D. Chandler, *Nature (London)* **437**, 640 (2005). [5] P. R. ten Wolde and D. Chandler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **99**, 6539 (2002). [6] F. Tanaka, T. Koga, and F. M. Winnik, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 028302 (2008). [7] K. Yanase, R. Buchner, T. Sato, *Phys. Rev. Mater.* **2**, 085601 (2018). [8] T. Fukasawa, T. Sato, J. Watanabe, Y. Hama, W. Kunz, and R. Buchner, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 197802 (2005).

Correlation between Microscopic and Macroscopic Properties Connected to a Phase Transition of Thermo-responsive Polymers in Aqueous Media: A Scattering and Spectroscopic Study, Takaaki SATO, Keiichi YANASE, Richard BUCHNER: Department of Materials Science and Technology, Shinshu university, 3-15-1 Tokida, Ueda 386-8567, Japan, Tel: +81-268-21-5586, E-mail: takaakis@shinshu-u.ac.jp