

### 【緒論】

高分子は、あらゆる生体を構成している主要な物質であり、低分子化合物に比べ熱力学的挙動が大きく異なることは良く知られている。例えば、熱、光、電場、pH、圧力、溶媒や塩の添加等、外部刺激に応じて溶解性や粘性等の物理・化学的性質が可逆的に変わる刺激応答性高分子が挙げられる。現在、この特性を生かし生体機能等を模倣した機能性高分子は、総称して"スマートポリマー"と呼ばれている。中でも、熱的な刺激を受けることで相転移現象を起こす熱応答性高分子は、人工角膜の分離技術、ドラッグデリバリーシステムおよび人工筋肉等、機能性材料としての応用例が数多く報告されている。

熱応答性高分子は、上限臨界溶解温度(UCST)以上において可溶性を示すUCST型と、下限臨界溶解温度(LCST)以下において可溶性を示すLCST型に分類される。LCST型の代表的なものとして poly(*N*-isopropylamide), poly(*N*-acrylamide), poly(*N*-methacrylamide), poly ethyloxazoline(PEOx)が良く知られている。

LCST型熱応答性高分子の熱応答性発現機構は、示差走査熱量(DSC)および濁度測定、核磁気共鳴、蛍光、光散乱、中性子散乱等の方法により解明されてきた。その結果、LCST型熱応答性高分子の相転移現象は、LCST以下において高分子鎖が水和しているため熱力学的に安定なランダムコイル状をとり、LCST以上において脱水和により水との水素結合が弱まり、分子間の疎水効果が相対的に強まるため収縮し凝集体を形成することが明らかとなった<sup>1)</sup>。また、この可逆的な高分子鎖の収縮現象は、コイル-グロビュール転移と呼ばれている。

一方、UCST型熱応答性高分子の物理・化学的性質は不明確な点が多く、このような高分子の諸物性を明らかにすることは、この特性を機能性材料へ応用する際に極めて有用な知見となる。また、UCST型熱応答性高分子は linear polyethylenimine (LPEI)が代表的なものとして知られている。LPEIは金属イオンの吸着技術やジーンデリバリーへ応用研究がなされてお

り、branched poly ethylenimine (BPEI) に比べて枝分かれのない単純な化学構造である。1981年、LPEIの水和体と脱水和体の結晶構造は、X線回折で茶谷らにより詳しく議論されてきた。その結果、水和したLPEIは水素結合により伸張した zigzag 構造で存在し、完全な脱水和体は2級アミン基同士の水素結合により double-stranded helical 構造で存在することが明らかとなった<sup>2,3)</sup>。また、田中らの研究においてLPEIの融解温度およびガラス転移温度は、それぞれ約 59-60、-23°C ということが報告されている<sup>4)</sup>。

本研究では、LPEI-PEOx 共重合体の相転移現象を深く理解するための基礎として、LPEI-PEOx 水溶液の転移温度と LPEI-PEOx 鎖の形態の温度依存性を分光学的手法により検討した。

### 【実験】

LPEI-PEOx 共重合体は ALDRICH 社製の PEOx ( $M_w$  500,000) を HCl により加水分解し、その後 50 wt% NaOH 水溶液を加え、塩基性 (pH11) にすることで調製した。LPEI-PEOx 共重合体の組成は HCl の添加量にて制御した。得られた LPEI-PEOx 共重合体の同定は、コロイド滴定、FT-IR/transmission(Tr.)法により行った。LPEI-PEOx 水溶液の転移温度は、透過率、DSC 測定により決定した。また、キャスト膜および水溶液中における LPEI-PEOx 鎖の形態変化は、FT-IR/Tr.および ATR 法により解析した。さらに、得られたスペクトルをケモメトリックス法の Classical Least Squares 回帰モデルにより解析した。

### 【結果・考察】

#### 1. LPEI cast film

30-70 °C における LPEI cast film の FT-IR/Tr. スペクトルを Fig.1 に示す。3220  $\text{cm}^{-1}$  付近に水素結合性の NH 伸縮振動バンド、3296  $\text{cm}^{-1}$  付近に遊離の NH 伸縮振動バンドが確認された。水素結合性の NH 伸縮振動バンドは、55.0 °C になると急激に強度が減少し、60.0 °C 以上で消失した。それに対し、遊離の NH 伸縮振動バンドの強度は、昇温と共に増大した。得られた

スペクトルが等吸収点を持つことから、水素結合性のNH基と遊離のNH基の2成分で入れ代わりが生じたことを示している。このスペクトル変化をCLSにより解析したところ、これら2つの成分が入れ代わった温度は、DSC測定の結果より得られたLPEI水溶液の相転移の開始温度(54.5 °C)と一致していた。また、LPEI bulkの融解点は59-60 °Cであり、LPEI水溶液のUCST(59.5 °C)と一致していた。さらに、FT-IR/ATR測定より得られたLPEI水溶液の結果は、相転移の開始温度においてLPEIが水和し始めたことを示した。LPEI鎖のグロビュール状からランダムコイル状への形態変化は水和の前駆段階であり、LPEIにおける熱応答性の発現において重要な役割を果たしていることが示唆された。

## 2. LPEI-PEOx cast film

LCSTを有するLPEI-PEOx cast filmの結果をFig.2、UCSTを有するLPEI-PEOx cast filmをFig.3に示した。PEOx以外の共重合体において、3270  $\text{cm}^{-1}$ 付近の2級アミン基に帰属されるバンドは、全て転移温度以上で高波数シフトした。これは、2級アミン基の水素結合が切れたことを意味する。したがって、LPEI-PEOx共重合体は2級アミン基同士または2級アミン基とPEOx鎖中のC=O基間で水素結合していると考えられる。

次に、C=O基に着目してスペクトルの変化を解析した。LCSTを有するLPEI-PEOx cast filmの結果をFig.4に示した。PEOx以外のLPEI-PEOx共重合体に起因するC=O伸縮振動バンドは、全て転移温度以上で高波数シフトを示した。これは、 $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{X}$ のような場合、水素結合の強度が下がるとC=O結合上の電子密度が上がると共に、結合長が短くなるためである。さらに、PEOxのC=O伸縮振動に波数シフトが見られないのは、PEOx鎖中に存在する3級アミドが、他の3級アミドと水素結合を作ることが不可能であるので物理状態に左右されず、理想鎖状態にあるためである。したがって、LPEI-PEOx共重合体においてC=O基は、2級アミン基と水素結合していることが示唆された。学術講演会では共重合比と転移温度の関係等についても報告する。

### 【参考文献】

- 1) 前田 寧, 他: 繊維工業研究協会報告, 12, 22, (2002)
- 2) Yozo Chatani, Hiroyuki Tadokoro, Takeo Segusa, Hiroharu Ikeda. *Macromolecules* 1981, 14, 315-321
- 3) Yozo Chatani, Takushi Kobatake, Hiroyuki Tadokoro, Ryuichi Tanaka. *Macromolecules*

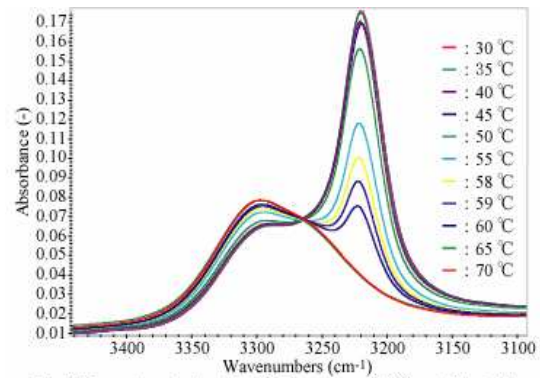


Fig. 1 Temperature-induced FT-IR Tr. spectra of LPEI cast film in the range of 3400-3100  $\text{cm}^{-1}$ .

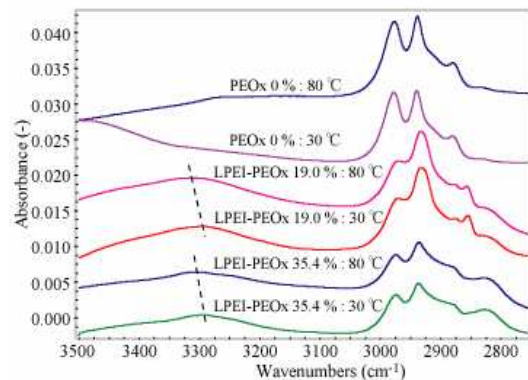


Fig. 2 FT-IR Tr. spectra of LPEI-PEOx cast films in the range of 3500-2750  $\text{cm}^{-1}$  at 30 and 80 °C.

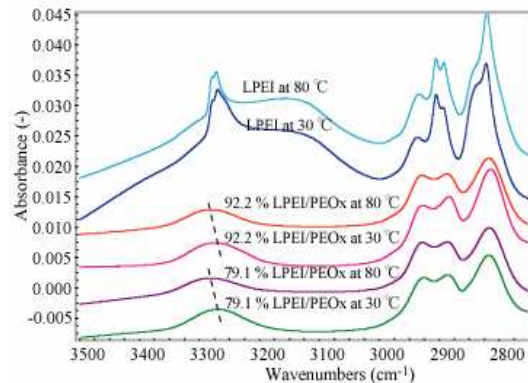


Fig. 3 FT-IR Tr. spectra of LPEI-PEOx cast films in the range of 3500-2750  $\text{cm}^{-1}$  at 30 and 80 °C.

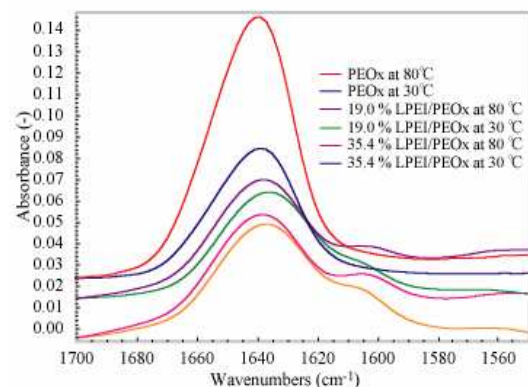


Fig. 4 FT-IR Tr. spectra of LPEI-PEOx cast films in the range of 1700-1550  $\text{cm}^{-1}$  at 30 and 80 °C.

1982, 15, 170-176

4) R. Tanaka, et al., *Solid State Ionics*, 1993, 60, 119