

鎖末端にフルオレニル基を有するPNIPAM-b-PAAの合成と溶液挙動

加山, 恵 / KAYAMA, Megumi

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

60

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2019-03-31

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00021991>

鎖末端にフルオレニル基を有する PNIPAM-*b*-PAA の合成と溶液挙動

SYNTHESIS AND SOLUTION BEHAVIOR
OF END-FUNCTIONALIZED PNIPAM-*b*-PAA WITH A FLUORENYL GROUP

加山恵

Megumi KAYAMA

指導教員 杉山賢次

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Water soluble block copolymers composed of poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) and poly(acrylic acid) (PAA) end-functionalized with fluorenyl group were synthesized by an atom transfer radical polymerization initiated with a fluorenyl α -haloester. The solution behavior of the resulting block copolymers in aqueous solution was investigated by dynamic light scattering, UV-vis spectroscopy, and fluorescent spectroscopy. It was found that the PAA core micelles are formed at low temperature under weak acid conditions, while the PNIPAM core micelles are formed at high temperature under weak basic conditions. These results suggested the schizophrenic micelle behavior of the block copolymer.

Key Words : Water soluble block copolymer, Schizophrenic micelle, PNIPAM, PAA.

1. 緒言

刺激応答性高分子は、温度や pH 等の外部刺激に反応して物理化学的特性が変化する興味深い性質を示す。それらの刺激に反応して溶液中での会合状態が変化する水溶性ブロック共重合体は、医療分野での薬物徐放材料、バイオセンサーなどへの応用が期待されている。

Poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM)は、代表的な感温性高分子として知られている。親・疎水性の相転移点である下限臨界溶液温度(LCST)を体温付近の 32 °C に有しており、転移温度以下では水和され水に可溶、転移温度以上では脱水して水に不溶化する可逆的相転移を発現する。過去に著者は、PNIPAM の溶液中での会合状態を明らかにするため、優れた蛍光発光特性を持つことから蛍光プローブとして知られているフルオレンに着目し、フルオレンを側鎖に導入させた PNIPAM の蛍光発光測定を行うことで、温度への応答を蛍光強度の変化から捉えることに成功した¹⁾。Poly(acrylic acid) (PAA)は、pH 応答高分子として知られており、塩基性では側鎖の COOH 基がイオン化するため親水性を示す。一方、酸性ではプロトン化してカルボン酸を生じるため、水素結合のドナーとなり PNIPAM 側鎖のアミド基と水素結合すると考えられる²⁾。

以上のことから、本研究では、温度応答性ブロックとして PNIPAM、pH 応答性ブロックとして PAA を用いた二重応答性を有する水溶性ブロック共重合体にフルオレニル

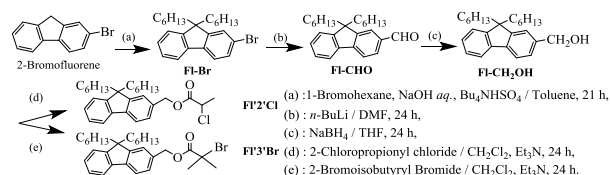
ル基を導入した新規ポリマーを分子設計した。これによって新たな水溶性ポリマーの溶液挙動の変化を捉え、フルオレニル基の蛍光挙動から刺激応答性について知見を得ることを目的とする。

2. 実験

(1) 開始剤の合成

Scheme 1 に従い、フルオレニル基を有する α -ハロエステル FI'2'Cl、FI'3'Br を合成した。

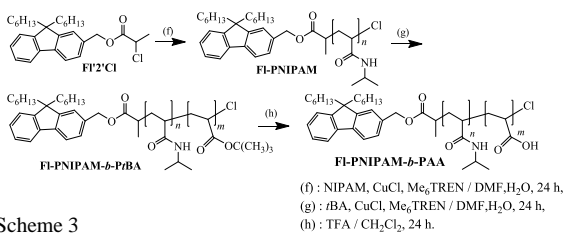
Scheme 1



(2) ポリマー合成

Scheme 2, Scheme 3 に従い、Ar 気流下、FI'2'Cl または FI'3'Br を開始剤とする *N*-isopropylacrylamide (NIPAM)、*tert*-butyl acrylate (*t*BA)の原子移動ラジカル重合を行うことでブロック共重合体を得た。次いで、得られたポリマーを Trifluoroacetic acid (TFA)で処理し、*tert*-butyl エステルをカルボキシル基に加水分解することで、目的ポリマーである鎖末端にフルオレニル基を有する PNIPAM と PAA の水溶性ブロック共重合体を得た(Table 1)。

Scheme 2



Scheme 3

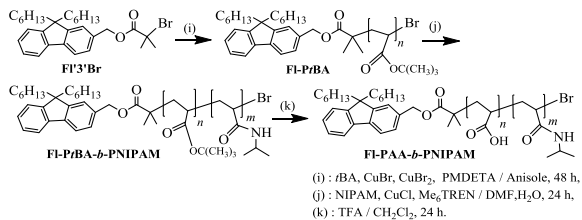


Table 1. Characterization of block copolymer

Polymer	M _n		Total
	PNIPAM	PAA	
FI-PNIPAM ₁₀₁ -b-PAA ₁₀	12000	600	12600
FI-PAA ₃₇ -b-PNIPAM ₁₀₇	12100	3100	15200
FI-PAA ₆₃ -b-PNIPAM ₄₀	4500	5020	9520

3. 結果と考察

(1) 二重応答性ポリマーの評価方法

この二重応答性ブロック共重合体はスキゾフレニックミセルを形成することが知られている。ミセルとは、水溶液中で疎水部が内側(コア)、親水部が外側(コロナ)になることで形成される一種の凝集状態のことであり、スキゾフレニックミセルは条件によってコアとコロナが反対になるミセルのことをいう。

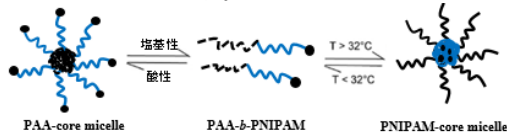


Fig. 1. Schematic illustration of morphological change of Schizophrenic micelles formed by PNIPAM-b-PAA in water.

Fig. 1 のように、32 °C より高温では、疎水性になる PNIPAM がコアのミセルを形成する。一方、pH が酸性時には、PAA の溶解性が劣るため、PAA がコアのミセルが形成される。本研究では、溶液中で起きるこのミセルの形態変化を、高分子鎖に蛍光分子(フルオレン, Fig. 3 中の●)を導入することで、蛍光強度の変化から捉えることを試みる。

(2) LCST 測定

まず、FI-PNIPAM₁₀₁-b-PAA₁₀ を用いて LCST 測定を行った。試料溶液は、HCl, NaOH を用いて pH を弱酸性、弱塩基性に調製したポリマー水溶液(0.5 w%)を用いた。温度を変化させながら UV-vis 測定を行い、500 nm の可視光透過率が 50% になったときの温度を LCST とした(Fig. 2)。

pH = 3, 9 の溶液の LCST は、それぞれ 33.8 °C, 34.2 °C と、PNIPAM ホモポリマーの LCST(32.4 °C)よりも高い温度で観測された。まず pH = 9 では、PAA 側鎖の COOH 基がイオン化し、水分子との相互作用が増すため、PNIPAM の脱水和を妨げていると考えられる。一方、pH = 3 では、COOH 基はプロトン化し、PNIPAM 側鎖のアミド基と水素結合するため脱水和が促進されることから²⁾、LCST が 32.4 °C よりも低温側に観測されることが予想された。しかしながら、予想外に、PAA 鎖の重合度が PNIPAM 鎖の約 1/10 のため、PNIPAM の相転移に影響を与えなかったと考えられる。

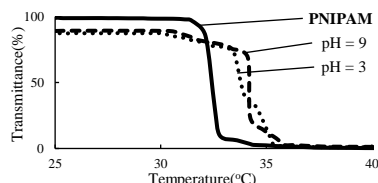


Fig. 2. Temperature dependence of light transmittance of FI-PNIPAM₁₀₁-b-PAA₁₀ in water.

(3) DLS 測定, 蛍光スペクトル測定

FI-PNIPAM₁₀₁-b-PAA₁₀ の DLS 測定は、LCST 測定と同様に調製した試料溶液を用い、測定温度を 20 °C または 40 °C に設定して行った。ポリマーの粒子径(D_h)は 3 回測定した平均値とした(Table 2)。蛍光スペクトル測定は、フルオレンル基が 1 μM になるよう調製した水溶液を用い、温度を 10 °C または 70 °C に設定して行った(Fig. 3)。

Table 2. Hydrodynamic diameters of FI-PNIPAM₁₀₁-b-PAA₁₀ micelles.

Temperature	pH	D _h
°C	-	nm
20	3	61.0
20	9	55.2
40	9	27.1

[40 °C, pH = 9]の PNIPAM コアミセル(27.1 nm)は、[20 °C, pH = 3]の PAA コアミセル(61.0 nm)より小さい粒径であった。これは、LCST 温度以上で疎水性となった PNIPAM の凝集力が強いからである。また、[20 °C, pH = 9]では、ミセルは形成されないと予想したが、実際には粒径が観測され(55.2 nm)、何らかの凝集形態が形成されていた。これは PAA 鎖が完全に脱プロトン化しておらず、溶解性が低い状態だったためであると推定している。

蛍光スペクトル(Fig. 3)において、PAA コアミセル(A)では 400 nm ~ 450 nm、PNIPAM コアミセル(B)では 300 nm ~ 380 nm のピークが大きく観測され、ミセルに含まれるフルオレンの凝集状態が異なることが示唆された。フルオレンは強く凝集する際、H 凝集体を形成し、短波長シフトする³⁾。従って、PNIPAM コアミセル形成時、フルオレンは PNIPAM セグメントと共に、コア部で強く凝集していると考えられる。一方、PAA コアミセル形成時は、コロナ側でフルオレンがお互いにスタッキングできる程度の近さに位置していると考えられる。

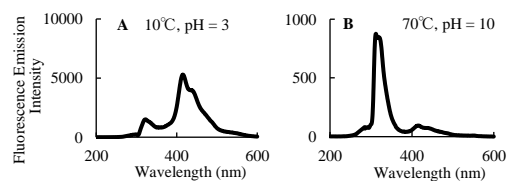


Fig. 3. Fluorescence spectra of FI-PNIPAM₁₀₁-b-PAA₁₀ in water.

4. 結言

二重応答性ブロック共重合体 FI-PNIPAM₁₀₁-b-PAA₁₀ を用い、温度、pH に応じたスキゾフレニックミセル挙動を、フルオレンル基の蛍光強度の変化から捉えることに成功した。

5. 参考文献

- 1) 加山恵 2017 年度 法政大学卒業論文.
- 2) 島田善彦, 遊佐真一, 山本純平, 森島洋太郎, 高分子論文集, Vol. 64, No.12, pp. 922 - 928, 2007.
- 3) Y. C. Tung, W. C. Wu, W. C. Chen, Macromol. Rapid Commun., Vol. 27, pp. 1838 - 1844, 2006.