

N-2

LCST と UCST が共存可能な温度応答性ポリマーの合成および物性評価

Synthesis and characterization of temperature-responsive polymers capable of coexisting LCST and UCST

○鈴木有佳里¹, 星徹², 青柳隆夫²*Yukari Suzuki¹, Toru Hoshi², Takao Aoyagi²

Abstract :So far, our research group has been studying on the preparation of functional N-isopropylacrylamide (IPAAm) monomers and copolymers and their biomedical applications. In this study, we intended to prepare the IPAAm-based new polymer that shows not only LCST but also UCST. Ideally, such polymer expected to demonstrate hydration at the specific temperature range. Actually, we designed IPAAm-based monomer and polymer that ureido structure located at isopropyl group. The objective copolymer was prepared by the reaction 2-aminoisopropylacrylamide-IPAAm copolymer and potassium cyanate. Urea can form good hydrogen bonding, therefore, the ureido group would play the effective role to show UCST.

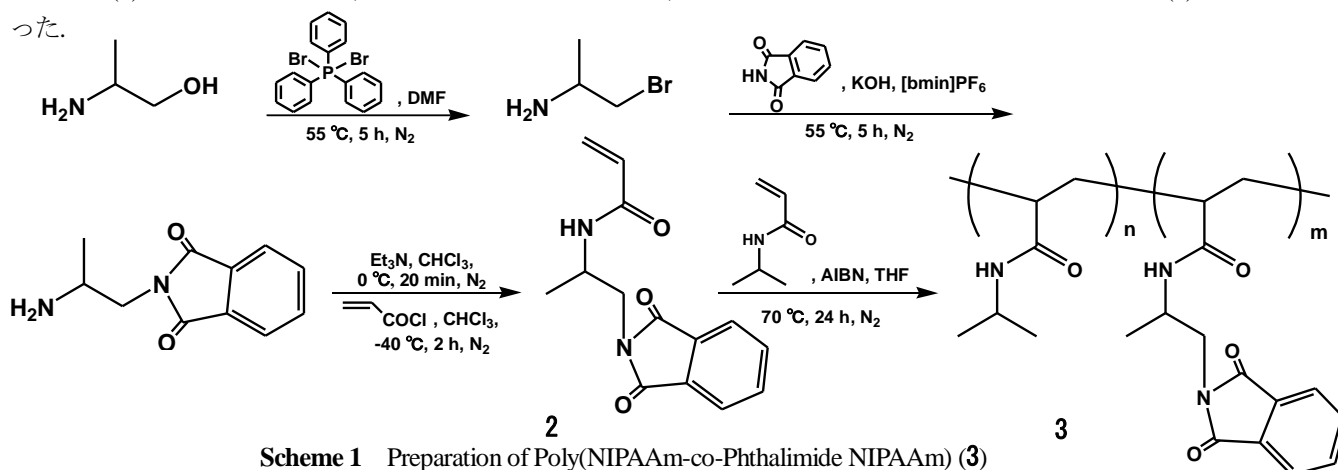
1. 緒言

温度応答性高分子は、水中で温度変化をキャッチして、連鎖の水和と脱水和に伴うポリマー鎖のコンフォメーション変化を可逆的に生起する材料である。分子構造的には、一つの分子内に水素結合が可能な親水性基と、水とはなじみにくい疎水性基をもつような構造をしている。

温度応答性高分子の代表的な特徴として下限臨界溶解温度(Lower Critical Solution Temperature ; LCST)と上限臨界溶解温度(Upper Critical Solution Temperature ; UCST)がある。LCST をもつ高分子は、ある温度を境にそれより高い温度ではその分子内、或いは分子間の疎水結合が強まりポリマー鎖が凝集する。一方、低い温度では、ポリマー鎖が水分子を結合し水和する相転移挙動を示す。LCST をもつ高分子として広く研究されているポリ-N-イソプロピルアクリルアミド(PNIPAAm)は水中で 32°C前後に LCST をもつ。逆に UCST をもつ高分子は低温で不溶、高温で溶解となる。これは、複数個のアミド基を側鎖に有しており、側鎖間の水素結合を駆動力として分子間力が働き、UCST 型挙動を示すと考えられている。当研究室ではイソプロピルアクリルアミド(NIPAAm)をベースとしたモノマーを合成し、機能性材料の構築を目指し研究を進めている。そこで本研究では、ある一定の温度領域でのみ、水和又は脱水和する共重合体を得るため、複数の水素結合サイトが存在するウレア基を有するイソプロピルアクリルアミド(NIPAAm)誘導体を NIPAAm と共重合させることで、LCST と UCST が共存可能なポリマーの合成を試みる。

2. 実験

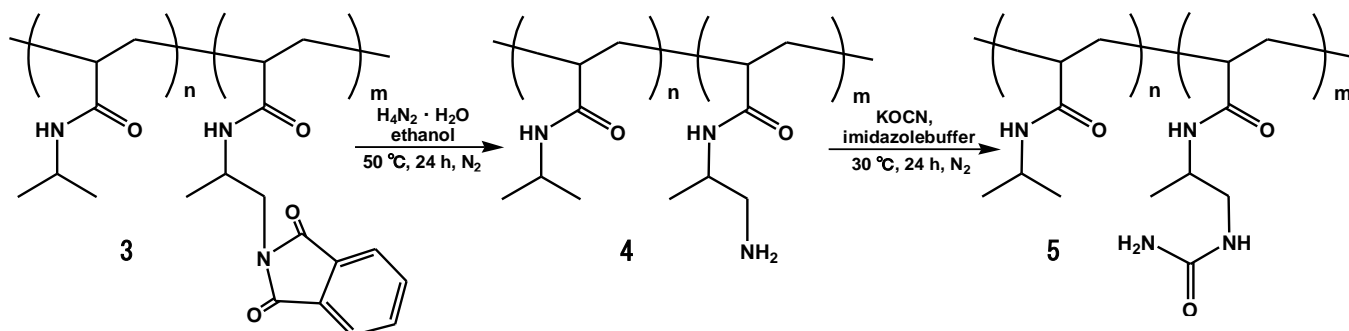
2-アミノ-1-プロパノールをプロモ化した後、フタルイミドと反応させ、アクリロイル基を導入することで、Phthalimide NIPAAm (2) の合成を行った後、NIPAAm との共重合を行い、NIPAAm と Phthalimide NIPAAm の共重合体(3)の合成を行った。



Scheme 1 Preparation of Poly(NIPAAm-co-Phthalimide NIPAAm) (3)

1 : 日大理工・院(前)・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ. 2 : 日大理工・教員・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ.

得られた(3)を、ヒドラジン-水和物によって末端をアミノ基に変え、さらにシアン酸カリウムによって末端をウレア基にすることで、NIPAAm とウレア基を有する NIPAAm 誘導体の共重合体(5) を合成した。



Scheme 2 Preparation of Poly(NIPAAm-co-Urea NIPAAm) (5)

3. 結果および考察

Scheme 2 で得られた生成物の $^1\text{H-NMR}$ の測定結果を Figure 1 に示す。2.0ppm, 1.5ppm 付近にポリマー鎖由来のシグナル $a, a', b, b', 7.8\text{ppm}$ 付近にフタルイミド基由来のシグナル g' が出現したことから化合物 3 の合成を確認した。 $^1\text{H-NMR}$ の積分比から、共重合体中の Phthalimide NIPAAm の導入率は 8.93% であった。また DMF-GPC の測定結果から、 $M_n=8.8 \times 10^3 [\text{g/mol}]$, $M_w=1.6 \times 10^4 [\text{g/mol}]$, $M_w/M_n=1.8 [-]$ となり、高分子量化を確認した。化合物 4 では、7.8ppm 付近のフタルイミド基由来のシグナル g' が消失したことから、化合物 4 の合成を確認した。

温度可変条件の UV-vis の測定結果 Figure 2 より、化合物 3 の LCST は約 13.9°C であった。PNIPAAm の LCST 約 32°C に比べ、共重合体の LCST が低温で発現したのは、フタルイミド基の導入によって疎水性が向上したためと考えられる。また化合物 4 の温度可変条件の UV-vis の測定結果 Figure 3 より、LCST は約 35.5°C であった。化合物 3 の LCST 約 13.9°C より LCST が高温側へシフトした理由として、アミノ基の導入により、親水性が向上したためと考えられる。化合物 5 の合成結果は当日報告する。

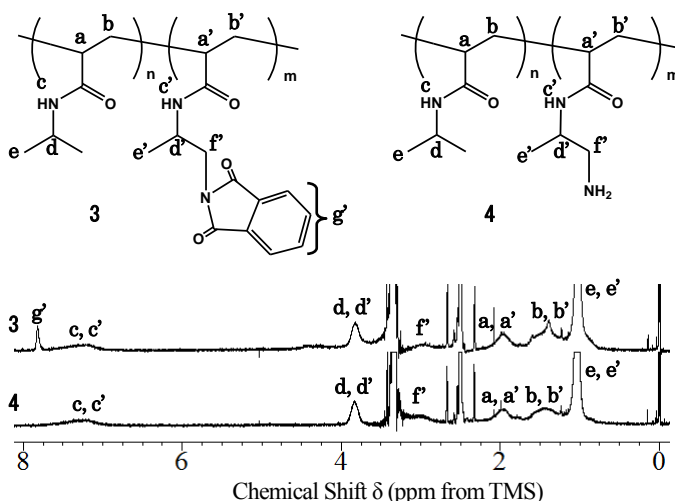


Figure 1 $^1\text{H-NMR}$ Spectra of 3 and 4 (400MHz, $\text{DMSO-}d_6$)

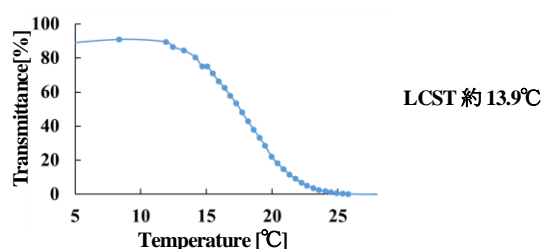


Figure 2 Transmittance changes for 1.0w/v % aqueous solutions of 3 (400nm)

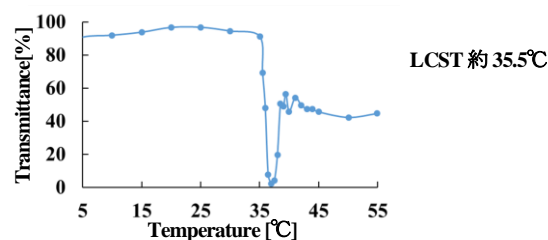


Figure 3 Transmittance changes for 1.0w/v % aqueous solutions of 4 (400nm)

参考文献

- 1)青柳隆夫, “温度応答性高分子の構造と機能”, ぶんせき, 6, 298, 2012
- 2)青柳隆夫, “刺激応答性ポリマー”, 表面, 441, 2006
- 3)嶋田直彦, 丸山厚, “生理的条件下で作用する UCST 型高分子”, 化学工業, 67, 2012