

1D2b 立体規則性を有する Poly(*N*-isopropylacrylamide) 水溶液の相図

(広島大学理学部化学科) ○久保崎範行、勝本之晶

【緒言】Ray ら¹は、立体規則性が Poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNiPA) のその水溶液の相分離温度に影響を与えることを報告した。これは、PNiPA の転移挙動を理解するためには、高分子と溶媒の相互作用や高分子鎖間の相互作用の他に、立体規則性というパラメータが必要であることを示している。しかし、立体規則性を制御した PNiPA の相図は、まだ報告されていない。本研究では、立体規則性ととも分子分子量・分子量分布を制御し、PNiPA 水溶液の相図を作成した。

【実験】RAFT 試薬を用い、PNiPA のリビングラジカル重合を行った。RAFT 試薬としては 1-phenylethylphenyldithioacet

ate、開始剤としては asobis(isobutyronitrile)を用いた。また、立体特異性リビングラジカル重合を用い、ダイアド(m:r)比の異なる PNiPA を合成した。自作の濁度測定装置を用い、濃度の異なるサンプルの相転移温度を測定した。

【結果と考察】Table.1 に、今回合成した PNiPA のダイアド比、分子量、分子量分布、1wt% 水溶液の白濁点(Tc)を示す。Fig.1 にダイアド比の異なる PNiPA(R1,R2,R3)水溶液の相図を示す。R1 の相図は、Tong ら²が分子量分画して得た PNiPA のものとよく似ている。したがって、相図に対する末端基の影響は小さいことが予想される。また、PNiPA 水溶液において meso ダイアド比の増加に伴い、その共存線は低温側へシフトすることが明らかとなった。さらに、今回得られた相図は、田中ら³が溶媒との相互作用の影響を考慮して理論的に予測した PNiPA の相図からは説明できない。これは、PNiPA 水溶液の相図に高分子の立体規則性が大きな影響を及ぼしていることを示している。

Table.1. Characterization of prepared PNiPAs.

Sample	m : r	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n	Tc(°C)
R1	41:59	3.2	1.12	31.3
R2	54:46	3.0	1.30	25.3
R3	64:36	3.4	1.29	24.0
F1	44:56	9.14	2.82	32.0–32.3

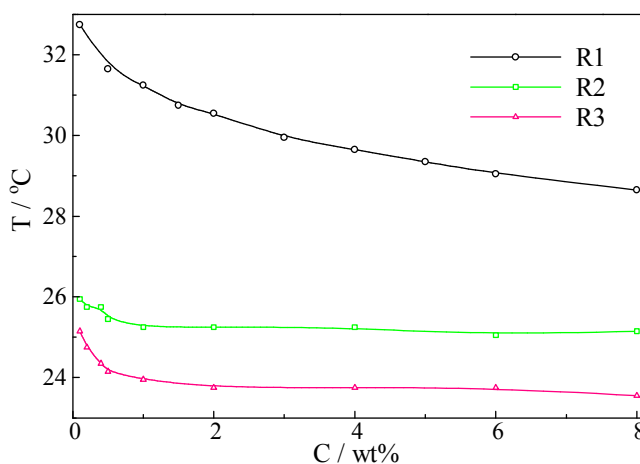


Fig.1. Phase diagram for the aqueous solution of the PNiPAs.

(1) B. Ray, Y. Okamoto, M. Kamigaito, M. Sawamoto, K. Seno, S. Kanaoka, and S. Aoshima, *Polym.J.* **2005**, 7, 234.; (2) Z. Tong, F. Zeng, and X. Zeng, *Macromol.* **1999**, 32, 488.; (3) Y.Okada, F.Tanaka, *Macromol.* **2005**, 38, 4465.