

DSC によるポリ(メタ)アクリレートの水和水の評価

(工学院大・院工) ○太田泰忠、(工学院大・先進工) 小林元康

<緒言> 双性イオン性高分子の水和構造は、生体分子や細胞との特異な分子間相互作用に大きく寄与するため注目されている。一般的に、高分子の水和水は、高分子との相互作用の強さの順に、不凍水、中間水、自由水の3種類に分類される。そして、高分子の水和構造が側鎖の化学構造に大きく依存することが知られている。本研究では、主鎖がアクリレート型とメタクリレート型のポリマーの水和構造を比較するため、スルホベタイン側鎖を有するポリマーを合成し、それぞれの水和水量を示差走査熱量計(DSC)により定量した。

<実験> 2種のモノマー、3-(*N*-2-acryloyloxyethyl-*N,N*-dimethyl)ammonatopropanesulfonate (AAPS)および3-(*N*-2-methacryloyloxyethyl-*N,N*-dimethyl)ammonatopropanesulfonate (MAPS)を合成し、原子移動ラジカル重合によってポリマーを得た。それぞれのポリマーの水溶液をDSC用のアルミニウム製パンに密封し、精秤することでモノマーユニット当たりの水分子数 N_H (mol/mol)を算出した。DSCは、5 °C/minの速度で50 °Cから-100 °Cまで冷却し、10分間保持した後、50 °Cまで昇温した。昇温過程において、-50 °C ~ -30 °Cで観察される低温結晶化に伴うエンタルピー変化 (ΔH_{cc}) から、モノマーユニットあたりの結晶化中間水 $N_{IW,C}$ (mol/mol)を算出した。また、-21 °C ~ 0 °Cにおける自由水と中間水の融解に伴うエンタルピー変化 (ΔH_m) よりモノマーユニットあたりの自由水の数 N_{FW} (mol/mol)と中間水の数 $N_{IW,M}$ (mol/mol)を算出した。ここで、0 °C未満の吸熱ピークは、中間水の融解によるものとみなし、 $N_{IW,M}$ (mol/mol)を求めた。一方、0 °C以上の吸熱ピークは、自由水と中間水の融解を含むため、水和水量は $N_{IW,M}$ と N_{FW} の総数とした。モノマーユニットあたりの不凍水の数 N_{NFW} (mol/mol)は、 N_H から $N_{IW,C} + N_{IW,M} + N_{FW}$ を差し引いて求めた。

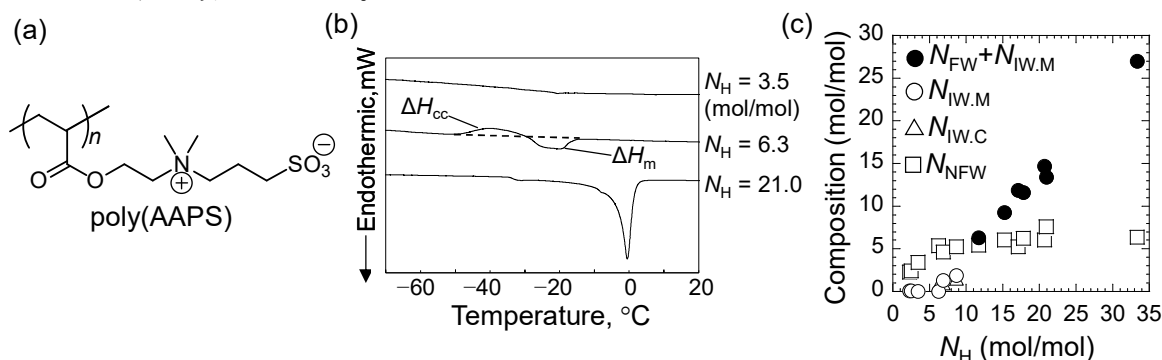


Figure 1. (a) Chemical structure of poly(AAPS). (b) DSC heating curves of (poly(AAPS))-water system in various water content. (c) The number of non-freezing water N_{NFW} , intermediate water crystallizing $N_{IW,C}$, intermediate water melting $N_{IW,M}$ and free water N_{FW} vs. total number of hydrated water N_H per monomer unit.

<結果> 低含水率 ($N_H=3.5$) の場合、Figure 1(b)に示すように DSC カーブに特定の熱ピークが現れず、すべての水和水が不凍水であることがわかる。含水率が増加すると ($N_H=6.3 \sim 21.0$)、中間水の低温結晶化により、-50 °C から -30 °C に発熱ピークが見られるが、対応する ΔH_{cc} は極めて低い値である。また、-20 °C 付近の吸熱ピークは、自由水と中間水の融解によるものである。Figure 1(c)は、 N_H における各水組成を示したものである。 N_H が増加するにつれて不凍水は増加し、 $N_H=10$ では $N_{NFW}=6$ となり、その後、 N_H が増加してもほとんど変化しない。一方、低温結晶化に伴う中間水量は非常に少ないことが示された。poly(AAPS)は poly(MAPS)と比較して不凍水が少なくなっている。これは、 α -メチル基の影響であり、分子表面積が影響していると考えられる。