

スピロピラン導入両親媒性高分子が形成する分子集合体の特異な光応答挙動

(1.東理大理、2.東理大総化研) ○土屋好司¹・田中智子²・
越後優²・矢島博文^{1,2}

【緒言】 近年、ミセルやベシクルなどの分子集合体の形成・崩壊を光照射により制御する研究が盛んに行われている。これらの研究では、通常、アゾベンゼンなどの光応答性分子を目的の化合物に導入する。光異性化に伴い極性や幾何学的サイズが変化することを利用して、これにより誘起される分子集合体の粒子径変化は、一般に、平衡系では可逆的に、非平衡系では不可逆的に起こる場合がほとんどである。本研究では、光応答性分子として、可逆的な光異性化を示し、かつ異性化により分子間相互作用が大きく変化するスピロピランに着目し、これを両親媒性ポリマーの疎水部に導入した。その結果、紫外光照射および可視光照射のいずれの場合においても高分子ミセルの粒子径が減少するという特異な光応答挙動を見出したので報告する。

【方法】 親水性モノマーとして *N*-isopropyl acrylamide (NIPAAm)、疎水性モノマーとしてスピロベンゾピラン(SBP)/メタクリル酸メチル(MMA)または SBP/スチレン(St)を用いて、RAFT 重合により目的の両親媒性高分子を合成した。疎水性モノマーの割合を種々変化させることにより、MMA 系では[NIPAAm]:[SBP]:[MMA]=84:2:18 (MMA18)、84:2:26 (MMA26)、84:2:57 (MMA57)、St 系では[NIPAAm]:[SBP]:[St]=84:1:9(St9)、84:2:18(St18)、84:2:28 (St28)の6種類のポリマーを合成した。高分子ミセルの光応答挙動について動的散乱測定により検討した。

【結果と考察】 MMA 系におけるミセル粒子径の光応答挙動について検討したところ、MMA の重合度の低い MMA 18、MMA 26 (Fig.1A)は、繰り返し光照射に伴い粒子径が徐々に減少した(タイプ I)。一方、重合度の高い MMA 57 (Fig.1B)では、紫外光により粒子径が増加し、可視光により減少するという可逆的な粒子径変化を示した(タイプ II)。同様に、St 系においても、疎水部の重合度に依存した光応答挙動が観測された(タイプ I :St 9、タイプ II :St 18, St 28)。

タイプ I では、疎水性相互作用が小さいため、水和膨潤した糸まり状ミセルを形成していると考えられる。スピロピラン型からメロシアニン型へ異性化すると、強い分子間相互作用により疎水部のコンフォメーション変化が誘起され、疎水部がより密に充填されるため粒子径が減少したものと推測される。一方、タイプ II では強い疎水性相互作用により疎水部が密に詰まったコアシェル型ミセルを形成するため、繰り返し光照射しても疎水部のコンフォメーション変化は、ほとんど誘起されないと考えられる。

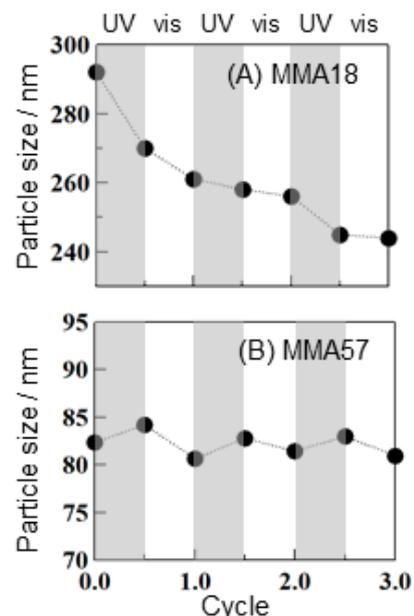


Fig. 1 Hydrodynamic diameters during the repeated cycles between UV and visible light irradiations.

Photoinduced Aggregation Behavior of Spiropyran-Modified Amphiphilic Block Copolymers

K. TSUCHIYA, T. TANAKA, Y. ECHIGO, H. YAJIMA (Tokyo Univ. of Sci., kjtsuchi@rs.kagu.tus.ac.jp)

We report photo-induced change in particle size of polymeric micelles formed by spiropyran-modified amphiphilic block copolymers. Spiropyran was modified at the hydrophobic parts of poly-*N*-isopropyl acrylamide-*b*-poly methyl methacrylate and poly-*N*-isopropyl acrylamide-*b*-poly styrene. Photo-induced particle size change for the polymeric micelles depended on the polymerization degree of the hydrophobic part. In the case of the low polymerization degree, the particle size was decreased by both UV and visible light irradiations. On the other hand, in the case of the high polymerization degree, photo-induced reversible change in particle size was observed; the particle size was increased by UV light irradiation and decreased by visible-light irradiation.