水素結合ドナーとアクセプターの相違に起因する水素結合性高分子の温度応答性への影響

(北大理 1 ・北大院総化 2 ・北大院理 3) 〇竹内 秀 1 ・鷹栖 光希 2 ・稲葉 奈月 2 ・松岡 慶太郎 2,3 ・佐田 和己 2,3

Effects on Thermo-Responsiveness of Hydrogen-Bonded Polymers Caused by Differences in Hydrogen-Bonded Donors and Acceptors (\(^1School\) of Sciences, Hokkaido University, \(^2Graduate\) Sciences and Engineering, Hokkaido University, \(^3Faculty\) of Sciences, Hokkaido University) \(\sigma\) Shu Takeuchi,\(^1\) Koki Takasu,\(^2\) Natsuki Inaba, Keitaro Matsuoka\(^2,^3\), Kazuki Sada\(^2,^3\)

There are two types of thermo-responsive polymers. UCST-type polymers dissolve above a certain temperature and LCST-type polymers become insoluble. We previously reported UCST or LCST thermo-responsiveness of polymers bearing a hydroxyl group in the side chains in mixed organic solvents¹. The hydroxyl group, serving as both a hydrogen bond (HB) donor and acceptor, is likely involved in their thermo-responsiveness. The role of HB acceptors in the polymer to the thermo-responsiveness remains unexplored.

In this study, to understand the role of hydrogen-bonding functional group of the polymer, we investigated the thermo-responsiveness of p3HPA bearing a OH group and p2MEA bearing an ether group. In pure solvents, especially in water or some alcohols, they showed different solubilities depending on the presence or absence of the HB donor in the side chain. In mixed solvents, there were clear differences in the thermo-responsiveness and the cloud point.

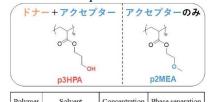
Keywords: LCST; thermo-responsiveness; hydrogen bond; mixed solvents; solvation

高分子の温度応答性はある温度以上で溶解する UCST 型と、不溶になる LCST 型が知られている。当研究室では、側鎖に水酸基を有する高分子に対して水素結合形成と解離をトリガーとした混合有機溶媒中における LCST 型温度応答性について検討してきた」。このとき、高分子の水酸基は水素結合ドナーおよびアクセプターとして機能し、凝集時には高分子間での水素結合を形成すると考えられる。しかし、側鎖の官能基が水素結合性アクセプターのみである場合の温度応答性発現については依然未解明である。

本研究では、水素結合形成に起因する温度応答性への影響を包括的に理解することを目指し、主に側鎖に水酸基をもつp3HPAとエーテル基を有するp2MEAについて、

溶解性と温度応答性を検討した。単一溶媒中に対して水素結合ドナーの有無により異なる溶解性を示し、水やアルコール中で顕著な違いが見られた。混合溶媒中においても発現する温度応答性の種類や曇点に明確な違いが見られた。以上から高分子の水素結合性官能基に起因する相互作用が温度応答性に影響することが明らかとなった。

1) Inaba, N. et al. Polym. Chem., 2024, 15, 2354.



| Polymer | Solvent | Concentration | Phase separation |
|---------|--------------------------------------|---------------|----------------------------------|
| рЗНРА | Water | 15 mg/mL | LCST (T _{ep} ≒10 °C) |
| p2MEA | | 0.50 mg/mL | |
| рЗНРА | 1-butanol + 1,4-dichlorobutane | 25 mg/mL | LCST |
| p2MEA | | | UCST |