

両末端に疎水基を有するテレケリックポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) の自己集合挙動

(九大院・理) 安中 雅彦

【はじめに】分子内に親水基と疎水基を有する両親媒性高分子は、水中で自己集合し、会合体を形成することが知られている。このような高分子会合体は薬物輸送システムなどに応用されており、高分子会合体の会合状態やそのサイズを制御することは重要である。これまで、感温性高分子である Poly(N-isopropylacrylamide)(PNIPAM)の両末端を炭素数 18 のアルキル基で修飾した両親媒性高分子 C18-PNIPAM-C18 が希薄水溶液中において、アルキル鎖部分をコア、PNIPAM 部分をコロナとするフラワーミセルを形成し、さらに、低温領域ではフラワーミセルが単一で存在し、温度の上昇と共に、PNIPAM 部分の脱水和により、いくつかのフラワーミセルが会合した mesoglobule 状態を経て、PNIPAM の相転移温度以上で PNIPAM の coil-to-globule 転移により密な globule 構造をとることを明らかにした。本研究では、C18-PNIPAM-C18 水溶液が希薄から準濃厚領域で形成する微視的な構造について、中性子小角散乱(SANS)測定、動的光散乱および動的粘弾性測定により検討した。

【実験】C18-PNIPAM-C18 (Fig. 1)は可逆的付加脱離連鎖移動(RAFT)重合により調製した。SANS 測定は濃度 52-300 mg/ml, 温度 20-32°C の試料に対し、日本原子力研究開発機構 JRR-3 に設置された東京大学物性研究所の SANS-U 分光器を用い、波長 7Å の条件で測定を行った。また、動的粘弾性測定は、TA Instruments ARES spectrometer を用い、高分子濃度 50-300 mg/ml で、25 mm cone plate を用い、周波数 0.1-100 rad/sec, 歪 1% の条件で、温度 20-30°C の範囲で測定を行なった。

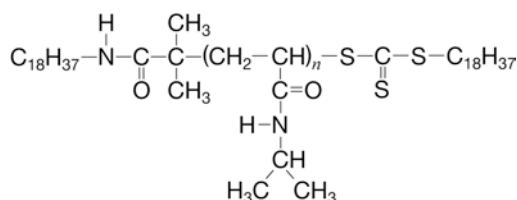


Fig. 1 Chemical structure of C18-PNIPAM-C18

【結果と考察】Fig. 2 に 52 mg/ml および 300 mg/ml 水溶液の SANS 曲線を示す。ミセルサイズに関する情報を得るために、高濃度条件でミセルコロナの重なり合いを考慮するために Beaudoin らによる sea of blobs^{1,2} の概念を組み合わせた、球形高分子モデル (Fig. 3a)を用いてフィッティングを行った結果得られたパラメータ (R_{hs} : 剛体球半径,

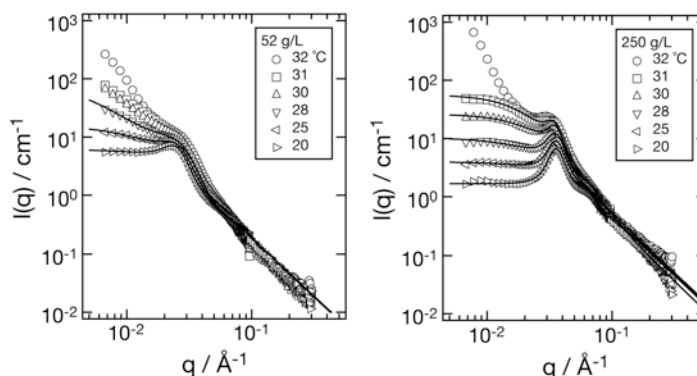


Fig. 2 SANS profiles for aqueous solutions of (a) 52 g/L and (b) 30 g/L C18-PNIPAM-C18. The solid lines are the best-fit curves.

ρ : コロナの非重なり半径) の濃度および温度依存性を Fig. 3b に示す。その結果、 R_{hs} および ρ は濃度の上昇とともに小さくなっていることがわかる。これは、高濃度ほどミセルが密に詰まり、ミセルコロナの相互侵入が著しくなっていることに対応していると考えられ、このミセルコロナの相互侵入の為にゲル化が引き起こされるものと考えられる。次に、温度の効果を見てみると、温度の上昇に伴い R_{hs} は濃度に関わらず減少した。これはコロナ部分の

PNIPAM の収縮に対応していると考えられる。また、 ρ は低濃度では温度の上昇に伴い減少し、高濃度では増加した。低濃度はコロナ部分の PNIPAM の収縮に、高濃度は sea of blobs の減少に対応していると考えられる。

次にゲルの物性および微視的構造を調べるため

に動的粘弾性測定を行なった。濃度 200mg/ml 水溶液の各温度における貯蔵弾性率および損失弾性率を Fig. 4 に示す。15°C から 30°C の温度範囲では、ほぼ単一マクスウェル型の挙動が観測された。31°C で異なる挙動を示したのは PNIPAM の coil-to-globule 転移による構造変化のためであると考えられる。これは DSC 測定によって得られた結果とも一致する。また、15°C から 30°C の温度範囲では、温度の上昇に伴い緩和時間が短くなった。この挙動は、測定した他の濃度においても同様に観測された。この測定では緩和時間は架橋点の鎖の組み換え時間に相当するものであると考えられる。したがって、温度が上昇することでミセル同士を架橋している PNIPAM の鎖長が収縮することで短くなり、外れやすくなるために緩和時間が減少したものと考えられる。Fig. 5 に様々な濃度におけるマスターカーブを示す。濃度の上昇に伴い、弾性率は増大し、緩和時間が長くなっていることがわかる。弾性率の増大は、高分子鎖数の増大に伴い、架橋点の数が増えたことを示唆しており、緩和時間の遅延は濃度が増加することでミセル間距離が短くなり、したがってミセル間を架橋する PNIPAM 鎖がより多くのコンフォメーションをもつために抜けにくくなることを示唆していると考えられる。

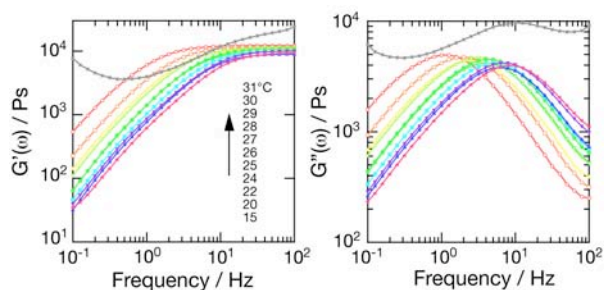


Fig. 4 Temperature dependence of storage modulus, $G'(\omega)$ and loss modulus, $G''(\omega)$ for 300 mg/mL C18-PNIPAM-C18 aqueous solution.

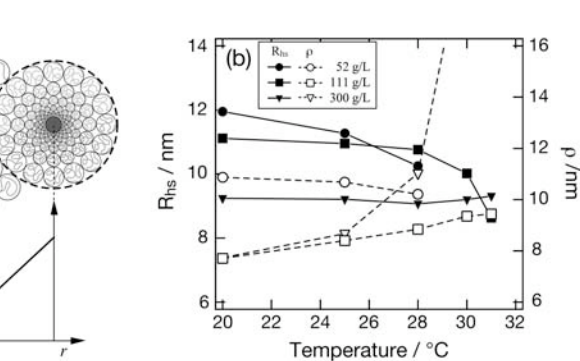


Fig. 3 (a) Schematic representation of semi-dilute solutions of star-like polymer micelles. The “sea of blobs” and internal unperturbed regions of coronas are depleted. (b) The temperature dependence of the interaction radius, R_{hs} and the non-overlapping radius, ρ .

【参考文献】

- (1) Daoud, M.; Cotton, J. P. *J. Phys. (Paris)* 1982, 43, 531.
- (2) Beaudoin, E *et al.*, *Macromolecules*, 2002, 35, 7436.