

感熱応答性ブロック共重合体の水溶液中におけるミセル形成の分子機構

大阪大学大学院理学研究科・教授 佐藤 尚弘
大阪大学大学院理学研究科・准教授 四方 俊幸
兵庫県立大学大学院工学研究科・准教授 遊佐 真一

ブロック共重合体は、選択溶媒中で様々なミセルを形成する。そのミセルモルフォロジーに関しては、これまでに実験・理論両面からの膨大な量の研究がなされているが、しばしば理論の予想に反するモルフォロジーが観測されることがあり、さらに詳細な研究が必要とされるテーマである。問題を複雑化している主な原因は、高分子ミセルが必ずしも熱力学的に最安定なモルフォロジーをとるとは限らず、ミセル溶液の調製条件により異なったモルフォロジーのミセルがしばしば形成される点にある。したがって、ミセル化挙動の熱力学的考察だけでは不十分で、ミセル形成の動力学についても十分な考察が必要となる。

本研究では、ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)ブロック鎖 (PNIPAM) とポリ(*N*-ビニルピロリドン) (PNVP) ブロック鎖とからなる感熱性ジブロック共重合体 (PNIPAM-*b*-PNVP) の、温度変化にともなうミセル化およびミセルのモルフォロジー変化の機構について考察することを主目的とする。本年度は、PNIPAM の LCST 以下から急加熱によって形成されるミセルのモルフォロジーとミセル形成動力学、および星形ミセルが安定な温度から急冷によって引き起こされるベシクルへのモルフォロジー変化の動力学について調べた。

1. 急加熱によって形成されるミセルのモルフォロジーについて

PNIPAM-*b*-PNVP の水溶液を室温から急加熱するとミセルが形成され、その重量平均会合数 m_w は Figure 1 のような温度依存性を呈する(中抜き丸印)。ここで、 r は PNVP と PNIPAM のブロック鎖の重合度比を表す。温度を上昇させると、40~45°Cにおいて会合数は急激に上昇し、その後減少している。この会合数の温度依存性は、低分子界面活性剤において使われている形状因子 λ によって半定量的に説明される。ジブロック共重合体 1 本当りのコア部分の体積 v 、表面積 a 、および長さ l を用いて、形状因子は $\lambda \equiv v/al$ で定義され、幾何学的な考察から、星形ミセルおよびベシクルの会合数 m は、Figure 2 のような λ 依存性を呈する。

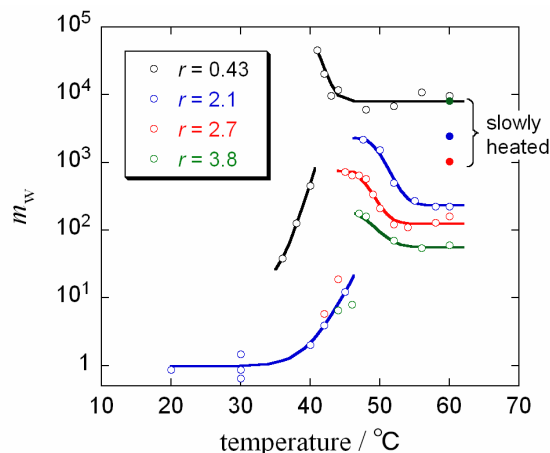


Figure 1. 重量平均会合数の温度依存性

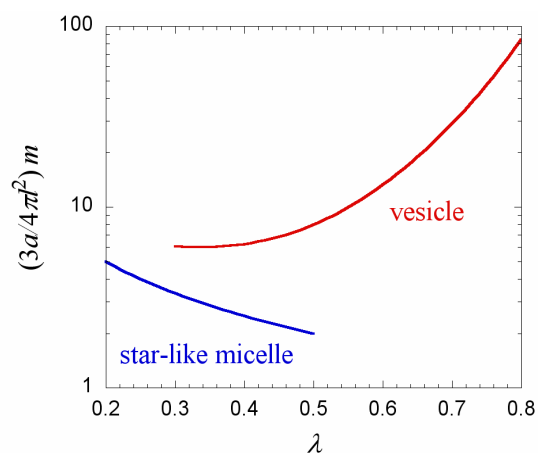


Figure 2. 会合数の形状因子依存性

水溶液中で LCST より温度を上昇させると、PNIPAM ブロック鎖は脱水和が起こり、体積 v すなわち λ は減少すると考えられる。したがって、この Figure 1 の昇温による m_w の減少は、Figure 2 のベシクルの線に沿った λ の減少に伴う m の減少に対応している。また、 $r=0.43$ の試料以外の 60°C における回転半径は、星形ミセルに対する理論値に近く、 λ は星形ミセルが安定な $1/3$ 近傍まで減少していると考えられる。 $(r=0.43$ の 60°C における回転半径は、ベシクルに期待される値に近い。) さらに、Figure 1 の塗りつぶした丸印は、室温から 60°C に $0.3^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度でゆっくりと昇温した溶液に対する m_w の結果である。いずれの試料についても 50°C に急加熱した溶液の m_w に近い値をとっており、 $r=0.43$ の試料以外では、同じ 60°C に急加熱した溶液の m_w よりずっと大きい。ゆっくりと加熱した溶液中では、PNIPAM-*b*-PNVP の λ は 1 に近い値からゆっくりと減少するが、 50°C 付近で脱水和が進み、疎水性コア中の PNIPAM ブロック鎖の運動性が弱まり、ミセルが分裂できなくなったと考えることができる。

Figure 3 には、PNIPAM-*b*-PNVP ($r=2.7$) 水溶液を温度ジャンプしたときの散乱光強度の経時変化を示している (高分子濃度が十分低いので、散乱光強度は会合数に比例する)。 25°C から 45°C にジャンプさせた溶液では、会合数は単調に増加した後一定値に漸近しているが、 25°C から 52°C にジャンプさせた溶液では、会合数のオーバーシュートが認められる。温度ジャンプとはいっても、 52°C に達するのに数分を要しているため、昇温途中で会合数の大きいミセルが一時的に形成されたと思われる。

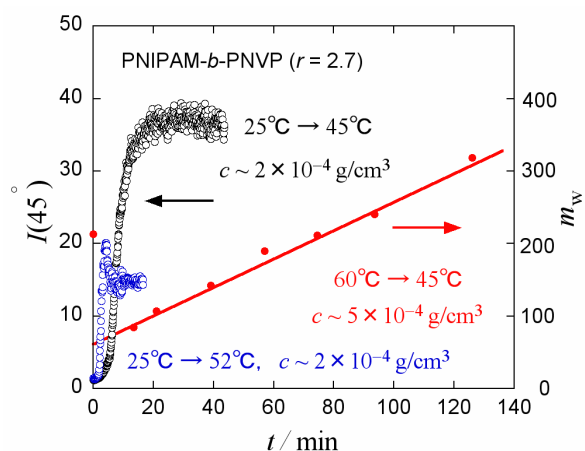


Figure 3. 温度変化に伴う会合数の経時変化

2. 急冷による星形ミセルからベシクルへのモルフォロジー変化¹⁾

Figure 3 に示した 60°C から 45°C に急冷した溶液中での会合数 m_w は、いったん約半分に減少してから、ほぼ直線的にゆっくりと増加している。星形ミセルを形成している 60°C から冷却すると、 λ は増加して、Figure 2 の星形ミセルの線に従って一旦会合数は減少するが、ベシクルが安定となるため、ベシクルの線に移り会合数は増加する。ミセルの成長機構としては、熱力学的に不安定な星形ミセルが合体し、ディスク状の 2 分子膜ミセルが形成され、それが丸まって安定なベシクルが形成されると想定できる。2 分子膜ミセルの成長の初期段階は、塩析によるコロイド粒子の凝集過程に対する Smoluchowski の理論が利用できる。すなわち、初めに存在する星形ミセルの会合数 (m_0) と数濃度 (c')、および成長途中のミセルの平均拡散係数 (D) と平均半径 (R) とを用いて、2 分子膜ミセルの成長は次式で表される。

$$m_w = m_0 (1 + 16\pi c' D R t)$$

上式は、Figure 3 に示した実験で得られている m_w の直線的な成長と矛盾しない。

<参考文献>

- 1) 田中紘平, 佐藤尚弘, 遊佐真一, 高分子学会予稿集, 58, 3647-3648 (2009)