

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

1. 初期の研究目標と実際の研究推進

ブロック共重合体が形成するミセルのモルフォロジーに関しては、これまでに実験、理論両面から膨大な研究がなされているが、しばしばミセル溶液の調製条件によって異なったモルフォロジーが観測され、そのミセル形成の分子機構に関しては、まだ十分な理解が得られているとはいえない。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

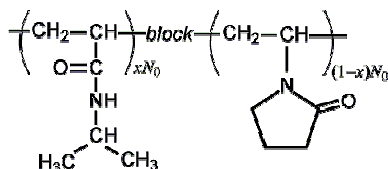


Figure 1. PNIPAM-*b*-PNVP の化学構造

なモルフォロジーをとるとは限らない点にある。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十分な考察が必要である。本研究課題では、感熱応答性ブロック共重合体である poly(*N*-isopropylacrylamide)-*b*-poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PNIPAM-*b*-PNVP ; Figure 1 参照) の水溶液中、温度変化によって形成される様々なミセルの形成機構を解明し、高分子ミセルの高精度な構造制御を究極の目的とした。

まず同系でミセル化を引き起こす起源となっている PNIPAM ブロック鎖と水との相互作用を詳細に調べるために、NIPAM と親水性モノマー acrylamide とのランダム共重合体 P(NIPAM-AAM) の水溶液に対する誘電緩和測定を行い、水和構造と相分離挙動の関係を明らかにした。そしてその知見を基に、PNIPAM-*b*-PNVP のミセル・モルフォロジーの温度依存性について光散乱法により調べた。

2. 研究成果

2-1. 部分的に親水化された PNIPAM の水和水構造と相分離挙動

P(NIPAM-AAM) 水溶液は、AAM 分率 f_{AAM} の増加に伴い PNIPAM 水溶液よりも相分離温度 T_{ps} が上昇することが確認された。P(NIPAM-AAM) 水溶液について誘電緩和測定を行なった結果、誘電緩和スペクトルは、五つの Debye 型関数と高周波極限誘電率の和で表すことができた。最も高周波側の緩和は自由な水分子の回転緩和に、次の緩和は水和水の交換運動に帰属された。また、低周波側の三つのスペクトルは、P(NIPAM-AAM) の運動に帰属された。純水の誘電緩和強度に対する自由水の緩和強度の比から求めた各共重合体の水和数 m は、低温域では f_{AAM} に依存する一定値をとり、32 °C 付近から徐々に減少した。このことから、 f_{AAM} 増加に伴う水和構造の変化が明らかになった。 m が温度に依存しない PAAM とは異なり、PNIPAM は側鎖に直接水和した水分子以外に、側鎖間に 5 分子程度の橋架け水和水を持つことが知られている。低温域での m の f_{AAM} 依存性を解析した結果、P(NIPAM-AAM) も幾らかの橋架け水和水を持つことが分かった。また、 f_{AAM} 増加に伴う T_{ps} 値の上昇にも関わらず、すべての P(NIPAM-AAM) が、32 °C 付近から m を減少することから、この脱水和は NIPAM-NIPAM 連鎖部分の橋架け水に生じると結論付けられた。

2-2. PNIPAM-*b*-PNVP のミセル化挙動⁽¹⁾

Figure 2 には、疎水性コアを形成する PNIPAM モノマー単位のモル分率が x の PNIPAM-*b*-PNVP 水溶液を室温から各温度に急加熱したときに形成されたミセルの重量平均会合数 m_w を示す（白抜き印）。高温にすると、一旦 m_w は急激に増加した後に減少している。このミセル化挙動は、昇温によって PNIPAM ブロック鎖が次第に脱水和してミセルコアの体積が小さくなること、すなわち PNIPAM-*b*-PNVP の形状因子が減少することにより説明される。また、図中の塗りつぶした印は、溶液を室温からゆっくりと 60°C まで昇温したときの結果で、 $x = 0.67$ では昇温速度依存性はないが、 $x = 0.42$ と 0.28 では m_w は 45°C 付近の極大値を 60°C でも維持しており、昇温速度依存性が認められる。45°C 付近で一旦形成された巨大ミセルは、その後のゆっくりとした昇温によっても崩壊しないことを示している。

Figure 3 には、 $x = 0.28$ のサンプルの①Figure 2 に示した急加熱溶液、②60°C から 46°C に急冷した溶液、③70°C から 50°C に急冷した溶液、および④70°C から 58°C に急冷した溶液で形成されたミセルの回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ の m_w 依存性を示す。溶液②のデータ点は円盤状ミセルあるいはベシクルに対する依存性を、溶液④は円筒状ミセルに対する依存性を呈している。溶液①の 50°C 以下のデータ点は溶液②のデータ点に近く、高温のデータ点は球状ミセルの理論値に近い。図中の円筒状ミセルに対する理論線は、PNIPAM コアの直径を 7.5 nm として計算した結果であるが、円盤状ミセルあるいはベシクルに対する理論線は PNIPAM コアの厚みを 0.2 ~ 0.4 nm と非常に薄い値を用いないと実験結果を説明できなかった。

ミセルにサイズ分布がある場合、光散乱測定ではサイズの小さい成分が見えていない可能性がある。そこで、重量平均の拡散係数（流体力学的半径）が得られるパルス磁場勾配 NMR 法を用いて、巨大ミセルが存在する PNIPAM-*b*-PNVP 水溶液中にサイズの小さいミセルが共存するか否かを調べた。その結果、光散乱法で検出された巨大ミセルは主要成分ではないことを見出した。Figure 3 に示したデータから見積もった円盤状ミセルあるいはベシクルにおける PNIPAM コアの厚みが非常に薄くなったのは、このためと考えられる。

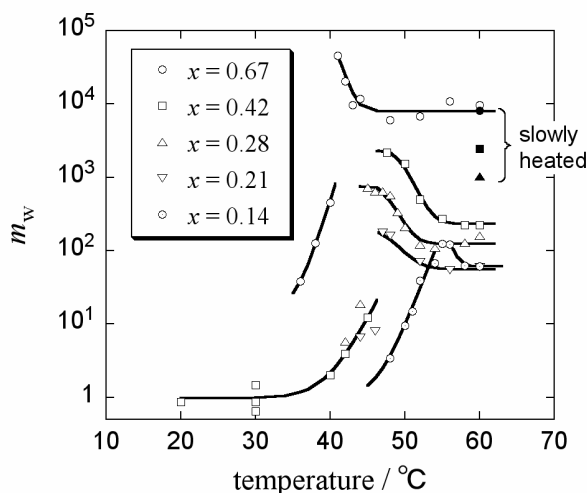


Figure 2. 会合数の温度依存性.

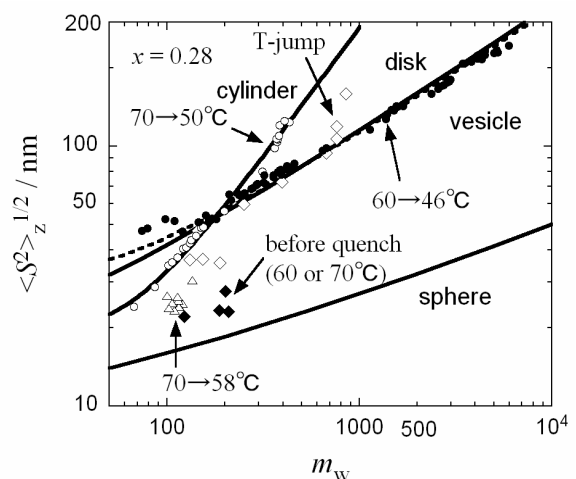


Figure 3. 回転半径の会合数依存性.

<参考文献>

- (1) 佐藤尚弘, 田中紘平, 遊佐真一, 機能材料, Vol. 30, No 7, pp14-19 (2010).