

高分子ミセルの凝集構造と水和、熱応答性の関係 Relationship between aggregation structure, hydration, and thermal responsiveness of polymer micelles

菱田真史

東京理科大学理学部第一部化学科

〒162-8601 東京都新宿区神楽坂1丁目3

Mafumi HISHIDA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science,
1-3 Kagurazaka, Shinjuku, Tokyo 162-8601, Japan

1 はじめに

側鎖に親水基と疎水基を併せ持つ高分子は水中で様々な凝集構造を形成する。その多くは水中でミセル構造を形成するが、親水鎖と疎水鎖の重合の割合によってミセルの構造が変化することが知られる。例えば、今回用いたポリエチレングリコールとアルキル鎖を側鎖に持つ高分子では、疎水鎖の割合が低いと高分子一分子で一つの小さなミセルを形成するが、疎水鎖の割合が高くなると複数の高分子が凝集して大きなミセルを形成するようになる。しかし、なぜ疎水鎖の割合によってミセルのサイズが変化するのか、ミセルの詳細な構造（分子充填度合いなど）はどのように変化するのかについてはいまだによくわかっていない。

さらに、疎水鎖割合の変化に伴って、溶液のマクロな物性も変化する。例えば、溶液を昇温したときにミセルが凝集して沈殿する温度（曇点）は、疎水鎖の割合によって変化する。ミセルの凝集・沈殿は脱水和を原因として起こると考えられているため、疎水鎖割合と水和状態の間に何らかの関係があると考えられるが、高分子ミセルの水和状態はいまだに定量的に研究されておらず、なぜこのようなマクロな物性が変化するのか、高分子構造と曇点の関係は分かっていなかった。

そこで我々は、高分子の分子構造（疎水鎖割合）とミセルにおける分子充填構造、水和状態、曇点がどのように関係しているのかを X 線小角散乱とテラヘルツ分光を用いて研究した。

2 実験

まず我々は、X 線小角散乱（SAXS）を用いて疎水鎖の割合を変えたときのミセル構造を詳しく調べた。SAXS 測定は KEK、PF、BL10C を用いて行った。高分子ミセルの水和量の測定は、研究室既設のテラヘルツ分光法を用いて行った。

高分子として、ポリメタクリレート骨格に、親水性の側鎖としてポリエチレングリコールを、疎水性側鎖としてアルキル鎖（ドデシル基もしくはブチル

基）を修飾したものをを用いた。1) 疎水鎖の割合および鎖長を変えながら系統的にミセル構造と水和状態の測定を行った。

3 結果および考察

疎水鎖割合を変えた高分子ミセルの X 線小角散乱プロファイルを図 1a) に示す。上に行くほど疎水鎖

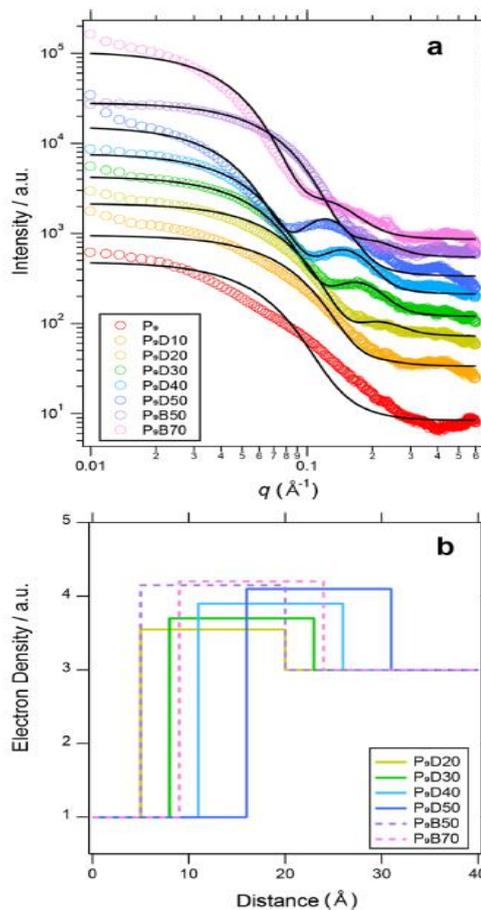


図 1: 高分子ミセルの SAXS プロファイルと解析で求めた電子密度分布

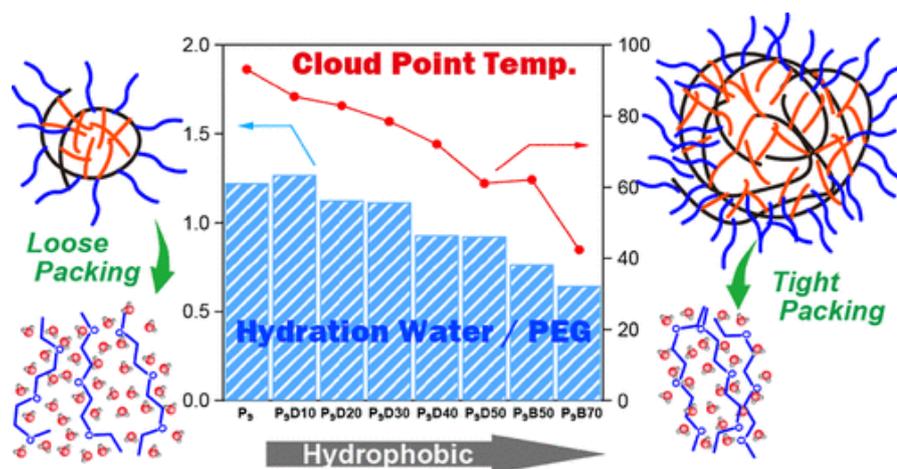


図 2 : 高分子ミセルの水和量と曇点の関係

割合が高くなっている。そこでミセルの形状因子をコアシェルモデルと仮定してフィッティングを行った。フィッティング結果からミセルの電子密度を求めたものが図 1b である。既報通り、疎水鎖の重合割合を高くしていくと、ミセルの半径が大きくなっていくことが確認できた。また、興味深いのは、疎水鎖の重合割合を高くしていくと、ミセルの親水領域の電子密度が高くなっていったことである。これは、親水領域での親水鎖の分子充填が密になっていくことを意味している。このようなミセル構造の変化は、親水鎖と疎水鎖の量の比率の変化とミセルの曲率の関係から説明することができる (c.f. Critical Packing Parameter)。すなわち、疎水鎖割合が大きくなると、ミセルの曲率が小さくなり、分子を充填するためにミセルが大きくなり、親水鎖が充填度が密になったものと思われる。

そこで次に、テラヘルツ分光法を用いて、各ミセルの水和水量を調べると、疎水鎖の割合が高くなるにつれて、親水鎖の単位重量あたりの水和量が少なくなることがわかった (図 2)。このことは、親水鎖の分子充填が密になることで、水和が起こりにくくなっていることを意味しているものと思われる。さらに曇点は、疎水鎖の割合が高くなるにつれて低下した。すなわち、水和量が低下することで、脱水和が進みやすくなり、曇点が低下したと考えることができる。

4 まとめ

これらの結果は、高分子の分子構造とミセルの構造、曇点という個別の物理量が、「水和」を通して結びつけられるということの意味している。高分子の水和はいまだに十分に研究が進んでおらず、どのように水和量が決まるのかはわかっていないが、本研究の結果、凝集構造が水和を決定づける機構の一端が明らかになった。

謝辞

本研究は京都大学工学部の寺島崇矢先生、および菅野陸童さんとの共同研究です。また、新学術領域研究「水圏機能材料」(課題番号 JP19H05717, JP20H05219, JP22H04539)の支援を受けて行った研究です。また図は ACS publications に許諾を得て、下記の参考文献内の図を用いています。

参考文献

- [1] Mafumi Hishida, Rikuto Kanno, and Takaya Terashima, *Macromolecules*, 56, 7587–7596 (2023).

* hishida@rs.tus.ac.jp