



高分子ミセルのナノ構造解析

中川雅之¹, 東原口誠也¹, 谷口竜王¹, 元川竜平²
¹千葉大学大学院, ²原子力研究開発機構

キーワード：両親媒性ブロックコポリマー, 高分子ミセル, 小角散乱

1. 背景と研究目的

制御リビングラジカル重合の一種である可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合を用いて合成された $\text{PSt}_{10}\text{-}b\text{-PHEAT}_{25}\text{-TTC}$ (TTC: $\text{-SCSS-C}_{12}\text{H}_2$) は, 親水性の PHEAT ブロックが疎水性の PSt ブロックとドデシル基に挟まれているため, 水溶液中で PSt と $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 部分を内側, PHEAT 部分が外側でループ状に拮がったコア-シェル型のフラワーミセルを形成することが示唆されている。本研究では, その原因として考えられる $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 部分を除去した際のみセル形成への影響をナノ構造の観点から明らかにすることを目的としている。そこで, $\text{PSt}_{10}\text{-}b\text{-PHEAT}_{25}\text{-TTC}$ および TTC を除去した $\text{PSt}_{10}\text{-}b\text{-PHEAT}_{25}$ の塩酸溶液について X 線小角散乱 (SAXS) 法を用いることで, それぞれのみセル構造の評価・比較を行った。

2. 実験内容

TTC 除去前後のそれぞれのポリマーの 1 M 塩酸溶液を調製した。ポリマー濃度は臨界ミセル濃度以上の 0.50 g/dL とした。この溶液をチタン製プレートで石英ガラスを挟み込んだセルに注入したものを SAXS 測定の実験とした。測定は BL8S3 にて行い, 入射 X 線波長 (λ) は 1.5 Å, 試料-検出器間の距離は 0.4 および 4 m の二箇所を選択した。PILATAS100K を検出器に用い, 各試料の測定時間は約 1 時間とした。得られた 2 次元散乱データを円環平均して散乱強度を波数 ($q = 4\pi \sin\theta/\lambda$; 2θ : 散乱角) に対してプロットした。

3. 結果および考察

Fig. 1 に SAXS 測定によって得られた結果を示す。TTC 除去前(a)のプロファイルではフラワーミセルの形状因子に由来する小角散乱が観測された。 $q = 0.08 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の明瞭なピークはこの 1 次ピークに相当する。TTC 除去後 (図中 b) のプロファイルでは, 1 次ピークは不明瞭になるとともに $q < 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ で指数則に従う散乱強度の上昇が観測される。この結果は, 除去後に形成されるミセルの粒径分布が大きくなることと, ミセル同士の凝集が起こることをそれぞれ示している。また, b はフラワーミセルよりも PHEAT ブロックのループ形成を考慮しない一般的なコア-シェル型の散乱関数^[1]で良く再現されるため, PHEAT 鎖は片末端が PSt コアに固定された理想鎖として振る舞うことが明らかになった。今回の SAXS 測定では, $q > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ におけるデータの統計精度が全体として不十分であった。この点を改善した後, 今後, ミセル構造についてさらに詳細な解析を進める予定である。

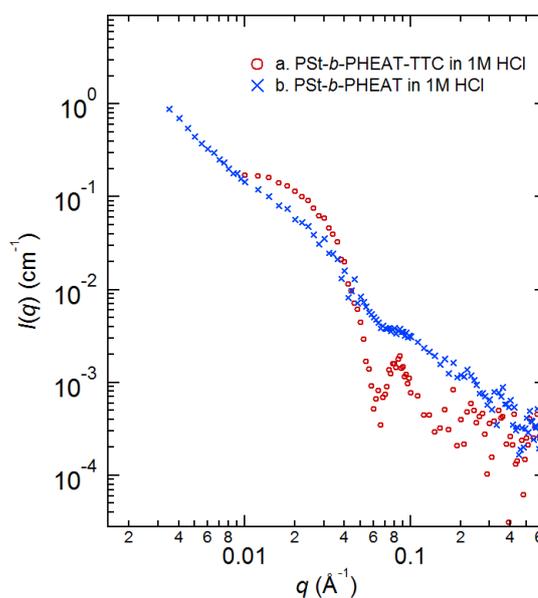


Fig 1. 両親媒性ブロックコポリマー塩酸溶液の X 線小角散乱プロファイル

4. 参考文献

1. Pedersen, J. S.; Gerstenberg, M. C. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1363–1365.