

高分子ミセルの凝集構造と水和状態および曇点の相関性

菱田真史¹、菅野陸童²、寺島崇矢²

¹東理大理、²京大工

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。また、それに伴って、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。しかし、なぜこのようなマクロな物性が変化するのかその機構は分かっていなかった。

これを解明するため、我々は、X線小角散乱（KEK、PF、BL10C）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。また、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、テラヘルツ分光法を用いてミセルの水和状態解析を行った。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⁾

X線小角散乱プロファイル（図1a）に対し、ミセルの形状因子をコアシェルモデルと仮定してフィティングを行った。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（図1b）。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）。そこで、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。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。

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を意味している。

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

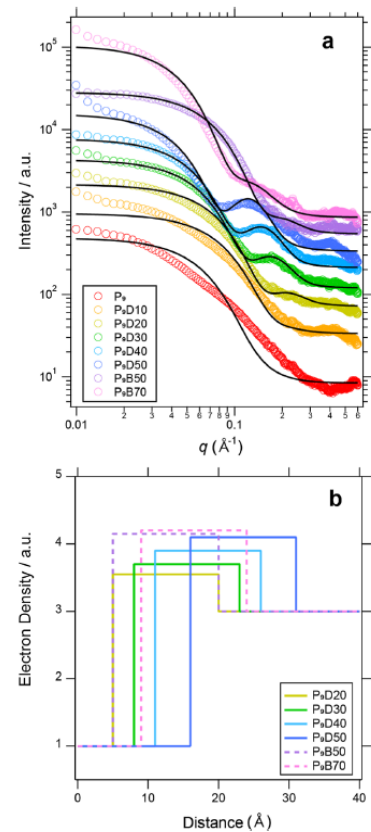


図1：高分子ミセルの SAXS プロファイルと解析で求めた電子密度分布