

感熱応答性ブロック共重合体ポリ
(2-イソプロピル-2-オキサゾリン)-*b*-ポリ
(*N*-イソプロピルアクリルアミド) の
水-メタノール混合物中での自己会合

ブロック共重合体は、選択溶媒中で様々なミセルを形成し、ナノキャリアやナノリアクターとしての応用が期待されています。たとえば、薬剤を内包させておいて体内に投与し、疾患部位でその薬剤が放出されれば、体内の正常な部位には薬の影響がなく、薬剤を有効にしかも副作用なく利用でき、そのようなドラッグデリバリーシステムへの応用の研究が現在盛んに行われています。また、熱や pH などの外部刺激によってミセルが形成されたり崩壊したりできれば、様々な機能性を持たせたナノキャリアやナノリアクターとして利用できるように、最近では刺激応答性ブロック共重合体に注目が集まっています。

我々は、これまでにいくつかの感熱応答性ブロック共重合体の水溶液中で形成する高分子ミセルについての基礎的研究を行ってきましたが、本研究では新規に合成された感熱応答性ブロック共重合体ポリ(2-イソプロピル-2-オキサゾリン)-*b*-ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PIPOZ-*b*-PNIPAM) が水-メタノール混合溶媒中で形成するミセルについて調査しました。この共重合体は、どちらのブロック鎖も 40 °C 前後の温度で脱水和して疎水化しますが、メタノールを水溶液に添加しますと PIPOZ は脱水和温度が上昇するのに対して、PNIPAM 鎖の方は脱水和温度が低下し、メタノールの添加によって、ブロック共重合体の両親媒性が強まると期待されます。

まず、このブロック共重合体溶液に対して示差走査型熱量測定を行った結果を Fig. 1 に掲げます。

各ホモポリマーの溶液に関する結果を上段に、ブロック共重合体に対する結果を下段に示しています (いずれも高分子濃度は 0.1%)。ホモポリマー溶液に対する熱容量曲線はいずれのメタノール含量 (体積分率 ϕ_{MeOH}) においても、鋭い 1 本のピークを示しており、ある温度で

急激に脱水和が起こっていることがわかります。さらに、PIPOZ 溶液では、メタノール含量を増やすとピーク温度が上昇するのに対し、PNIPAM 溶液のピーク温度は降下しています。他方、ブロック共重合体溶液の熱容量曲線は、メタノールを添加していくと次第に幅広くなり、各ブロック鎖の脱水和に対応する 2 本のピークは観測されません。これは、各ブロック鎖の脱水和が独立には起こらず、末端で結合しているもう一方のブロック鎖の水和状態に依存していることを示唆しています。

Fig. 2 には、ブロック共重合体の 20% 溶液を 40 °C に加熱放置した時の写真を示しています。いずれの ϕ_{MeOH} でも相分離を起こしていますが、中間の $\phi_{\text{MeOH}} = 0.2$ では、巨視的な二相に分離しています。これらの相分離した希薄溶液に対して小角 X 線散乱実験を行ったところ、両親媒性の弱い $\phi_{\text{MeOH}} = 0$ と 0.2 では希薄相中に分子分散した共重合体鎖のみが存在しましたが、両親媒性の強い $\phi_{\text{MeOH}} = 0.3$ と 0.4 の希薄相中には球状ミセルの存在が確認されました。

(寺尾憲, 佐藤尚弘)

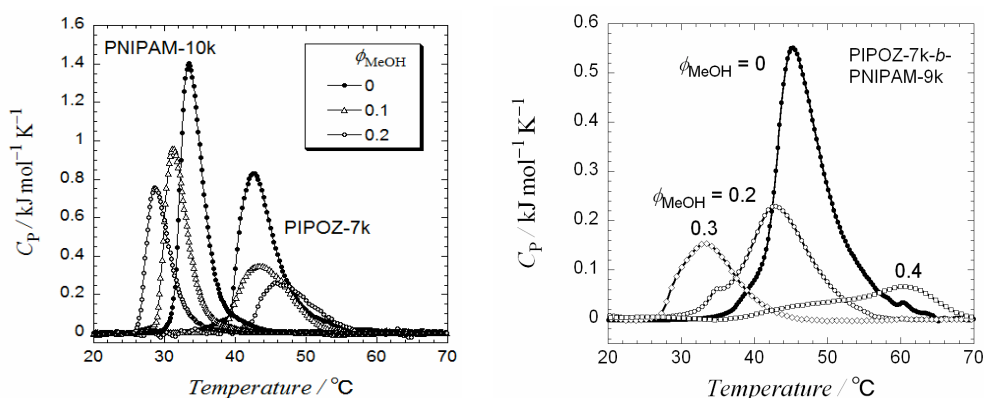


Fig. 1. DSC thermograms for PNIPAM-10k and PIPOZ-10k homopolymers (top) and for PIPOZ-7k- *b*-PNIPAM-9k (bottom) in water and water-MeOH mixtures; ϕ_{MeOH} : MeOH volume fraction; polymer concentration: 1.0×10^{-3} g/cm³.

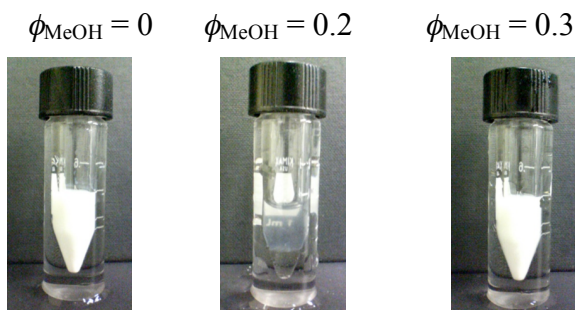


Fig. 2. Photographs of concentrated solutions of PIPOZ-7k-*b*-PNIPAM-9k with $c = 0.2 \text{ g/cm}^3$ and $\phi_{\text{MeOH}} = 0, 0.2$ and 0.3 as they appear after being kept at 40°C for 4 h.

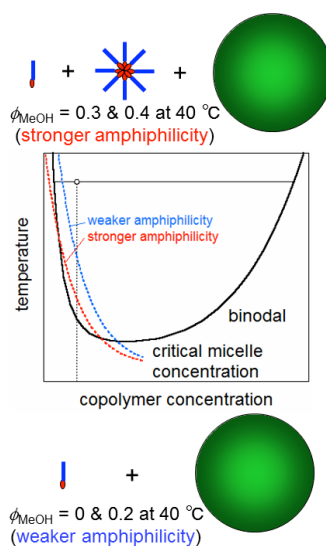


Fig. 3. Phase diagram of the water-MeOH solution of PIPOZ-*b*-PNIPAM.

発表

R. Takahashi, X.-P. Qiu, Na. Xue, T. Sato, K. Terao, and F. M. Winnik, *Macromolecules* **47**, 6900–6910 (2014).