

両親媒性ブロック共重合体溶液中でのミセル化と液-液相分離の競合

ナノテクノロジーの工業化には、ナノサイズの製品を如何に製造し、かつ品質管理するかが重要な課題です。従来の高分子工業とは異なり、ナノテクノロジーを利用する工業では、素材分子(高分子)の自己組織化(self-assembly)を利用して製品を製造・加工する必要があり、またその製品の品質管理にはそのナノ構造の精密な特性化が必須です。

高分子の自発的なナノ構造形成には、ミセル化や相分離現象が利用されます。ホモポリマーは貧溶媒中で、希薄相と濃厚相に相分離しますが、疎水性モノマーと親水性モノマーとからなる両親媒性共重合体は選択溶媒中で、Fig. 1 に示すようなさまざまな高分子ミセル(ナノ粒子)を形成する可能性があります。しかしながら、共重合体の両親媒性が弱い場合には、必ずしもミセルが形成されるとは限らず、ホモポリマーの貧溶媒系と同様に液-液相分離することもあります。ミセル化と液-液相分離が起こる条件を明確にしておくことは、自己組織化高分子をナノ材料として利用するうえで、非常に重要な基礎知識です。

本研究では、両親媒性ブロック共重合体の溶液中でのミセル化と液-液相分離の競合について、格子モデルを用いて、理論的に考察します。

モノマーA, B からなる 2 元ブロック共重合体が溶媒 S に溶けている系を考えてみましょう(Fig. 2)。格子モデルに基づく Flory-Huggins 理論によれば、この溶液系の相挙動は、A-S 間, B-S 間, および A-B 間の 3 種類の相互作用パラメータ(χ_{AS} , χ_{BS} , χ_{AB})、および A, B ブロック鎖の鎖長(P_A , P_B)によって支配されます。Flory-Huggins 理論により、この溶液が均一相状態で存在するときの混合 Gibbs エネルギー(単位格子当たり) Δg_h は次式で与えられます。

$$\frac{\Delta g_h}{k_B T} = \phi_S \ln \phi_S + \frac{\phi_P}{P_A + P_B} \ln \phi_P + \bar{\chi} \phi_S \phi_P \quad (1)$$

$$\bar{\chi} \equiv x_A \chi_{AS} + x_B \chi_{BS} - x_A x_B \chi_{AB} \quad (2)$$

ここで、 $k_B T$ は Boltzmann 定数と絶対温度の積、 $\phi_S (= 1 - \phi_P)$ と ϕ_P はそれぞれ溶媒と共重合体の体積分率、そして $x_B = 1 - x_A = P_B/(P_A + P_B)$ を表します。これに対して、ブロック共重合体が Fig. 3 に示す球状ミセル相を形成する場合の混合 Gibbs エネルギー Δg_m は同様な方法で定式化されます(具体的な式は省略)。

式(1)は、相互作用パラメータがであるホモポリマー溶液に対する混合 Gibbs エネルギーと同一で、 $\bar{\chi}$ を大きくしていくと希薄相と濃厚相に二相分離した状態が均一相状態よりも熱力学的に安定となります。Fig. 3 には、例として、 $P_A = P_B = 100$, $\chi_{AB} = 0$, $\chi_{AS} = 0.43$ とし、 χ_{BS} を変化させたときの巨視的二相分離の相図を黒の実線+点線で示します。 χ_{BS} が温度の減少関数の場合には、この溶液を冷却していくと二相分離が起こり、図中の○印は上限臨界点となり、逆に温度の増加関数の場合には、この溶液を昇温していくと二相分離が起こり、図中の○印は下限臨界点となります。

これに対して、ミセル相の混合 Gibbs エネルギー Δg_m を式(1)と比較すると、 χ_{BS} が 1.17 を超えた場合、ミセル相と希薄相との共存が巨視的二相分離状態より熱力学的により安定となります。Fig. 3 には、熱力学的に安定なミセル相が希薄相と共存するときの相図を赤の実線で示しています[今回の熱力学的考察では、溶液中でのミセル間の相互作用を考慮に入れていないので、 $\chi_{BS} > 1.17$ における濃厚領域(赤線の共存領域より右側の領域)における相挙動については議論の対

象外となります]。一般に、 χ_{BS} と χ_{AS} の差が大きいほど、すなわち両親媒性が強いほど、巨視的二相分離よりもミセル相形成の方が安定化されます。また、 χ_{BS} と χ_{AS} を一定にした場合、 P_B/P_A を小さくするほど巨視的二相分離よりもミセル相形成の方が安定化されます。

(佐藤尚弘, 高橋倫太郎)

発表

T. Sato and R. Takahashi, *Polym. J.* **49**, 273 (2017).

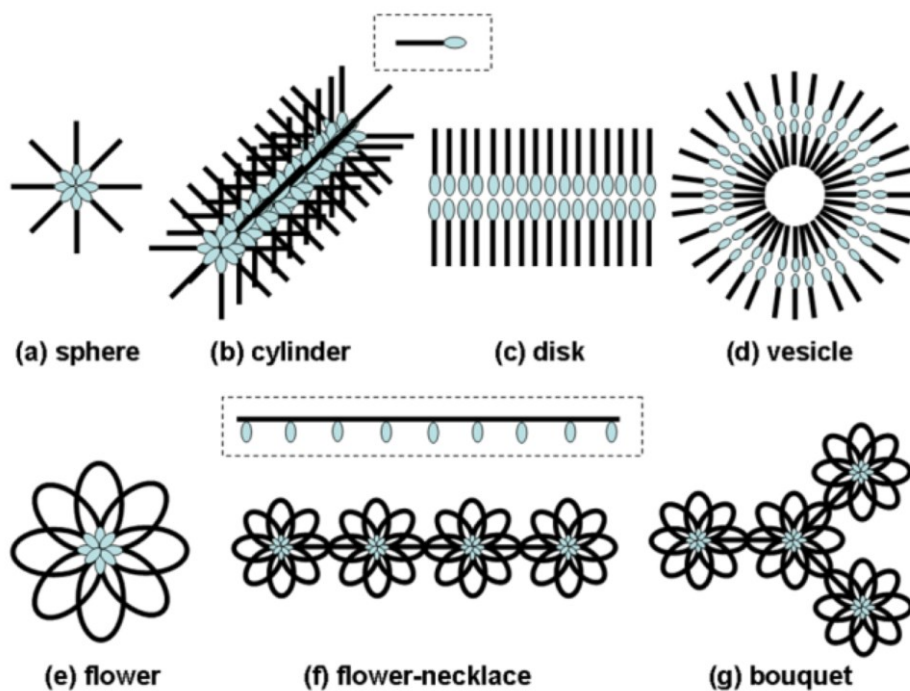


Fig. 1. Various polymer micelles formed in solution.

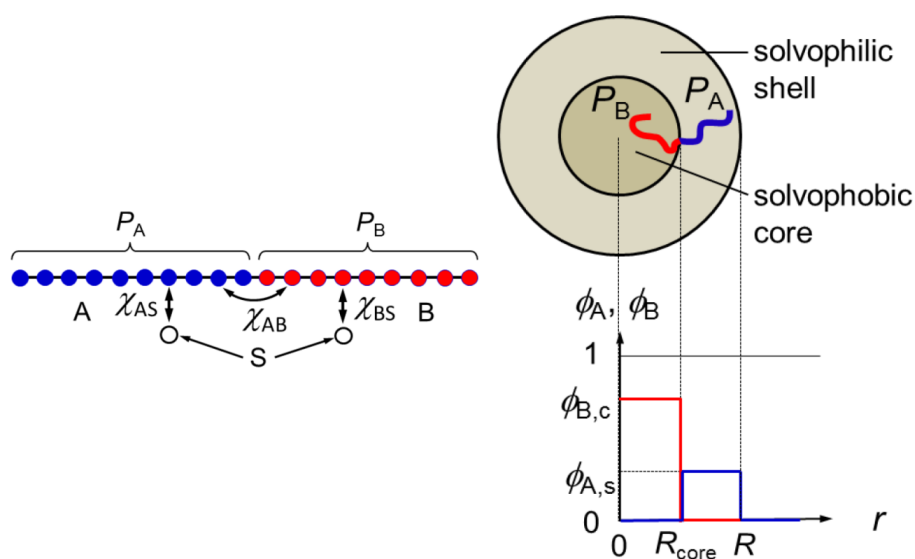


Fig. 2. Interaction parameters and spherical micelle model.

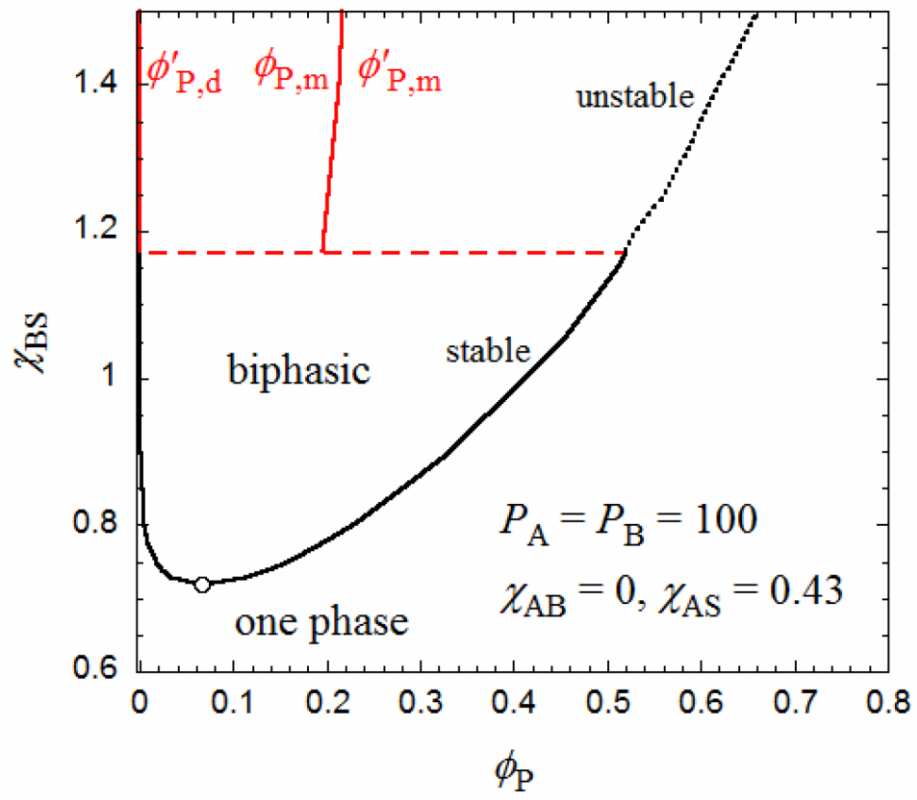


Fig. 3. Phase diagram for the block copolymer solution at fixed $P_A = P_B = 100$, $\chi_{AB} = 0$, and $\chi_{AS} = 0.43$.