

M210

両親媒性マクロモノマーのミセル重合と特性評価

(阪府大・工) 安田昌弘・杉本香織

1. 緒言

分子量の比較的大きな両親媒性マクロモノマーは水中でミセルを形成し、それを水中で重合させると安定な高分子ミセルが合成できる¹⁾。本研究では、親水性部分にポリエトキシ基、疎水性部分に直鎖アルキル基を有するマクロモノマー（以下MBC_mE_nと表記し、*m*は直鎖アルキル基の炭素数、*n*はポリエトキシ基の重合度）を合成し、水中でMBC_mE_nをミセル重合を行って両親媒性ミセル高分子を得た。

本研究では、両親媒性高分子ミセルのドラッグデリバリーシステムの担体や脱有機溶媒合成反応用の反応場などへの開発を目指して、まず両親媒性高分子ミセルの物性解析をした。

2. 実験方法

2.1 水中でのマクロモノマーのミセル重合

50 ml容ポリプロピレンチューブに、マクロモノマーMBC₁₆E₂₀、開始剤である過硫酸アンモニウム (AP) およびイオン交換水を、マクロモノマーとAPの濃度がそれぞれ 5.0 mol・m⁻³および 0.75 mol・m⁻³となるように調整した。60°C下で24時間重合を行い、冷却した。

2.2 高分子ミセルの物性

反応液上清を減圧乾燥し、再沈殿により高分子を精製し、ポリスチレン分子量スタンダードを基準としたゲル浸透クロマトグラフィーで分析することにより分子量とその分布を調べた。

動的光散乱法 (DLS) により、反応後の水に含まれる高分子ミセルの粒径を測定した。減圧乾燥した高分子ミセルを、走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて観察、また、4種の有機溶媒中に1日放置し、粒径をDLSにより測定した。

3 実験結果および考察

3.1 ミセル重合

マクロモノマーをクロロホルム中で溶液重合させた場合および水中でミセル重合させた場合に得られる高分子の分子量とその分布を調べた。水中でミセル重合により得られる高分子の分子量が約5万とクロロホルム中で得られる3千から1万に比べて大きく、また水中でマクロモノマーが会合・重合して得られる高分子ミセルは、ミセルの外側を取り囲んでいる親水性部分の立体障害によって、その会合数がある程度決まっている。そのため、水中でのミセル重合により得られる高分子ミセルの分散度が1に近く、単分散に近くなった。

3.2 高分子ミセルの特性

表1より、モノマーが会合数25.7でミセルを

形成し、分子量の大きい、単分散な高分子ミセルとなっていることがわかる。

マクロモノマーの合成基質である界面活性剤Brij C₁₆E₂₀の水中でのミセル径は8.59 nmであった。水中での高分子ミセルの粒径は6.84 nmであったことから、高分子ミセルの粒径が小さくなった原因として、重合により疎水性部分が共有結合的に結合するため、疎水部分がより密に充填し粒径が小さくなったと考えられる。また、粒径が大きくなっていないことから、モノマーミセルがそのまま重合して高分子ミセルになったといえる。また、FE-SEM観察により得られた粒径は12.8 nmであった。DLS、FE-SEMどちら

Table 1 Molecular mass of polymer micelle and its distribution

Molecular mass [g/mol]	Molecular mass distribution [-]	Number of associating monomers [-]
3.02×10^4	1.16	25.7

からも、粒径の均一な高分子ミセルができていることがわかった。

また、表2より、種々の有機溶媒中に高分子ミセル粒子を入れると、*n*-ブチルアルコール以外の疎水性溶媒ではミセル径が大きくなった。これは、疎水性有機溶媒中では、高分子ミセルの中心に溶媒分子が入り込むことが主な要因であると思われる。*n*-ブチルアルコールに関しては、親水性であるため、高分子ミセルのポリエトキシ鎖に吸着している水分子を水素結合により引き抜いてしまい、そのため粒径が小さくなったと思われる。

Table 2 Diameters of polymer micelle in organic solvents

Species	Toluene	Chloroform
D* [nm]	26.0±17.4	11.5±2.50
Species	Ethyl acetate	<i>n</i> -Butyl alcohol
D* [nm]	23.6±5.69	5.25±2.58

*D : Mean diameter of polymer micelle

4. 結語

両親媒性マクロモノマーMBC₁₆E₂₀の水中でのミセル重合により得られる高分子ミセルの解析を行い、モノマーが会合したミセルがそのまま高分子ミセルになることがわかった。またその粒径は均一であることがわかった。高分子ミセルは、その中心に疎水性有機溶媒を取り込むことがわかった。

引用文献

1) 岩根なぎさ、大阪府立大学工学研究科修士論文 (2005).