

イオン性両親媒性高分子の自己組織化挙動における 添加塩のイオン種依存性

(京大院工) ○木戸 優子・松岡 秀樹

【緒言】「界面不活性性」はイオン性両親媒性ブロックコポリマーが示す特異的性質である。このポリマーは他の低分子界面活性剤や両親媒性物質とは異なり、塩添加することでミセル化しにくくなり、臨界ミセル濃度(CMC)が上昇することが見出されている¹⁾。本研究では、この特性の機能材料への応用をめざして、その挙動の詳細を調査した。可逆的付加-開裂連鎖移動(RAFT)重合法により、アニオン性親水鎖を持つ poly(*n*-butyl acrylate)-*b*-poly(sodium styrenesulfonate) (P*n*BA-*b*-PSSNa)と、カチオン性親水鎖を持つ poly(2-ethylhexyl acrylate)-*b*-poly([4-vinylbenzyl]-trimethylammonium chloride) (PEHA-*b*-PQBm)を合成し、界面活性など基礎物性の調査を行うとともに、CMCと流体力学的半径(R_h)の添加塩(NaCl, LiCl, KCl, NaF, NaBr)濃度依存性の精査を行い、対イオンの種類の影響を調査した。

【実験】 RAFT重合により SSNaの重合を行った。得られた PSSNaを連鎖移動剤(マクロ CTA)として、*n*BAを重合させ、P*n*BA-*b*-PSSNaを合成した。PEHA-*b*-PQBmについても同様の過程を用いた。得られたポリマーについて、起泡性観察、表面張力測定、静的光散乱(SLS)測定、動的光散乱(DLS)測定を行った。それぞれの測定について、添加塩の種類を変化させ、その影響を調べた。

【結果と考察】 得られた両親媒性高分子は SLS 測定と表面張力測定、起泡性の観察により、界面不活性であることを確認した。また、塩を添加していくことにより、CMCが上昇することが確認された。その影響は P*n*BA-*b*-PSSNa において、カチオンを変化させた場合には、 $K^+ > Na^+ > Li^+$ の順に大きく、アニオンを変化させた場合には影響がなかった。一方、PEHA-*b*-PQBm においては、カチオンを変化させた場合には変化がなく、アニオンを変化させた場合には、 $F^- > Cl^- > Br^-$ の順に影響が大きかった。さらに、溶液中で形成されるミセルの流体力学的半径(R_h)に関しては、P*n*BA-*b*-PSSNa の場合、CMCと同様、カチオンでは $K^+ > Na^+ > Li^+$ の順に小さくなり、アニオンによる影響は見られなかった。PEHA-*b*-PQBm に関しても、カチオンによる影響が見られない点においては、CMCと同様であったが、アニオンを変化させた場合の影響の強さは $Br^- > Cl^- > F^-$ となり、CMCとは逆の順序となった。以上の結果をまとめると、 R_h 、つまり水溶液中のミセルに対しては、アニオン性、カチオン性親水鎖共に、構造破壊的なイオンの影響が大きかった。(Table 1)これは、構造破壊的なイオンの方がポリマーの周囲の水の構造を破壊するためか、構造形成同士の方が影響が強いためか、2つの可能性が考えられる。一方、CMC、つまり界面の鏡像電荷に対しては、アニオン性では構造破壊、カチオン性では構造形成的なイオンの影響が大きかった。アニオン性に関しては、 R_h の場合と同様の理由だと考えられるが、カチオン性の場合に関しては、疎水性効果の影響が出てきているのではないかと考えられる。これらを確認するために、異なる種類の親水鎖を持つポリマー鎖における、さらなる調査が必要である。

Table 1. The result of salt effect

	アニオン性親水鎖 P <i>n</i> BA- <i>b</i> -PSSNa	カチオン性親水鎖 PEHA- <i>b</i> -PQBm
鏡像電荷(CMC)への影響	構造破壊	構造形成
ミセル(R_h)への影響	構造破壊	構造破壊

¹⁾ Ploysai Kaewsaiha, Kozo Matsumoto, and Hideki Matsuoka, *Langmuir*, 2005, 21, 9938-9945

Salt ion species dependence of self-assembling behavior of ionic amphiphilic diblock copolymers

Yuko KIDO, Hideki MATSUOKA (Kyoto Univ., matsuoka@star.polym.kyoto-u.ac.jp)

Abstract: Ionic amphiphilic diblock copolymers show an interesting behavior called non-surface activity because of the image charge effect and the stable micelle formation. Critical micelle concentration (CMC) of these polymers increases with salt addition, which is different from surface-active substances. It is expected that micelle to unimer transition occurs as salt concentration increases by utilizing this unique property. By RAFT polymerization, poly(*n*-butyl acrylate)-*b*-poly(sodium styrenesulfonate) (P*n*BA-*b*-PSSNa) and poly(2-ethylhexyl acrylate)-*b*-poly([4-vinylbenzyl]-trimethylammonium chloride) (PEHA-*b*-PQBm) were synthesized. The effect of salt is stronger in order of $K^+ > Na^+ > Li^+$ for CMC and hydrodynamic radius of P*n*BA-*b*-PSSNa and $Br^- > Cl^- > F^-$ for hydrodynamic radius of PEHA-*b*-PQBm. This order follows the Hofmeister series and the effect is stronger for structure breaker ions. Anion and cation species had no effect on the behavior of P*n*BA-*b*-PSSNa and PEHA-*b*-PQBm, respectively.