



Title	Competition between Micellization and Liquid-Liquid Phase Separation in Thermosensitive Block Copolymer Solutions
Author(s)	Kuang, Chen
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/76398
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (Chen Kuang)

Title

Competition between Micellization and Liquid-Liquid Phase Separation in Thermosensitive Block Copolymer Solutions
(感熱応答性ブロック共重合体溶液中におけるミセル化と液-液相分離の競合)

Abstract of Thesis

In this thesis, the competition between the micellization and phase and liquid-liquid phase separation in thermosensitive block copolymer poly(*N*-isopropylacrylamide)-*b*-poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PNIPAM-*b*-PNVP) in aqueous solution was studied. At 30 °C or higher temperature, poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) becomes hydrophobic, while poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PNVP) is hydrophilic even at high temperatures close to the boiling temperature of water.

Prior to study the block copolymer PNIPAM-*b*-PNVP, the phase behaviors of homopolymer PNIPAM aqueous solution was studied by small angle X-ray scattering (SAXS) upon heating. (Figure 1(a)) Chapter II described the details of SAXS results of PNIPAM aqueous solution from 25 °C to 73 °C. The Below 29°C, the solution mostly contains the polymer single random coil chain with a minor scattering component of the loosely packed random coil. When the temperature reached to 31 °C and 33 °C, the liquid-liquid phase separation occurred, and the minor scattering component transfers to polydisperse spherical particles from the loosely packed random coil. As the temperature goes up to 35°C or higher, the main scattering component of the single random coil chain also transforms to spherical particles and there is no change in SAXS profiles between 35 °C to 73 °C. In addition, a tiny amount of globules of the PNIPAM chains coexist with spherical particles was also observed in the solution above 35°C. These findings indicate that the PNIPAM solution is not the thermodynamically equilibrium state in this temperature range.

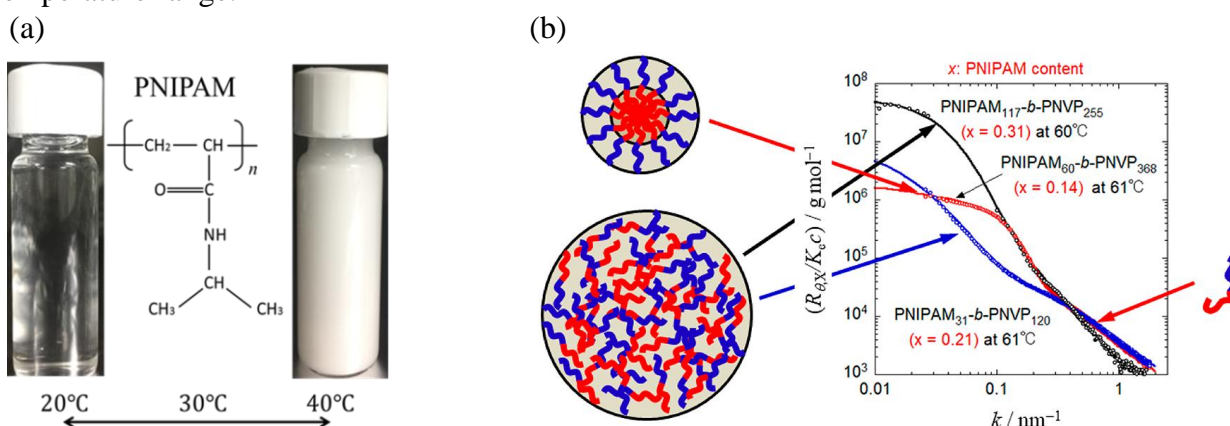


Figure 1 (a) Chemical structure of PNIPAM and appearance of its aqueous solution ($c = 0.01 \text{ g/cm}^3$) in the one-phase (at 20 °C) and two-phase (at 40 °C) regions. (b) SAXS results of thermosensitive block copolymer PNIPAM-*b*-PNVP in aqueous solution at different temperature.

Chapter III investigated the competition between the micellization and the liquid-liquid phase separation in aqueous solutions of the PNIPAM-*b*-PNVP samples with different PNIPAM content x and total molecular weight (shown in Figure 1(b)) upon heating by theory and SAXS measurements. SAXS profiles obtained were analyzed to determine the weight fractions of the spherical micelle, the spherical droplet, and the isolated chain in aqueous solutions of three PNIPAM-*b*-PNVP samples with different x as a functions of temperature. When x decreases,

PNIPAM-*b*-PNVP prefers to form the spherical micelle rather than to form spherical droplets of the concentrated phase. Moreover, micellization and liquid-liquid phase separation temperatures increase with decreasing the degree of polymerization of the PNIPAM block chain. These degrees of polymerization dependences were semiquantitatively explained by the theory based on the lattice model.

In Chapter IV, the PNIPAM homopolymer was mixed with the PNIPAM-*b*-PNVP block copolymer in aqueous solution. Upon heating, the liquid-liquid phase separation took place in the mixture solution, a network structure was observed in the phase-separating solution by optical microscopy, and the polymer-rich phase shrunk. Block copolymer single chains may be adsorbed on the polymer-rich droplet surface of the PNIPAM homopolymer to soften the surface and to help the coalescence of the droplet. The SAXS profiles obtained indicated that the phase separation of the PNIPAM homopolymer and the micellization of the PNIPAM-*b*-PNVP block copolymer occurred almost independently, probably because the degree of hydration and the hydrophobicity are considerably different between PNIPAM and PNIPAM-*b*-PNVP. Furthermore, because the PNIPAM homopolymer is frozen above ca. 35 °C, it may be difficult to incorporate with PNIPAM-*b*-PNVP at high temperatures, although the block copolymer chain may modify the surface of PNIPAM spherical particles.

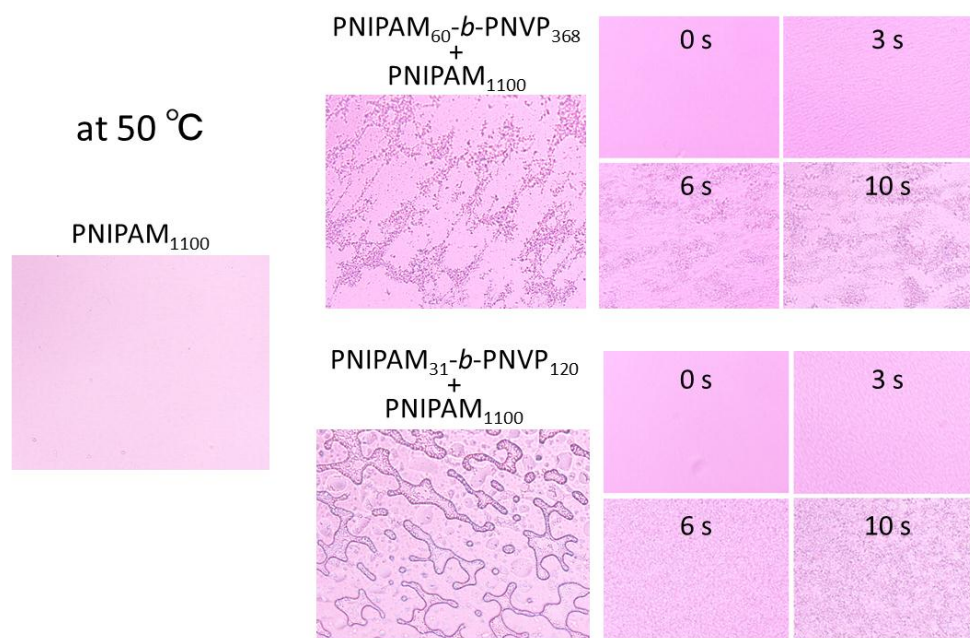


Figure 2. Microscopic observations of phase-separating aqueous solutions of PNIPAM₁₁₀₀ (left) and of the mixtures of PNIPAM₁₁₀₀ and the block copolymer, PNIPAM₆₀-*b*-PNVP₃₆₈ or PNIPAM₃₁-*b*-PNVP₁₂₀ (middle) 10 min after the temperature jump to 50 °C. Right panels show the time evolutions of the mixture solutions. For all the solutions, the weight % concentration of the homopolymer and block copolymer were 2 wt%.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (Chen Kuang)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教 授
	副 査	教 授
	副 査	教 授
	副 査	准教授
		佐藤 尚弘
		井上 正志
		橋爪 章仁
		寺尾 憲

論文審査の結果の要旨

両親媒性高分子は、水溶液中で自己集合するので、ナノキャリアやナノリアクターなどへの応用が期待されている。特に、温度によって自己集合体が形成・崩壊する感熱応答性の両親媒性高分子は、温度変化により、ナノキャリアやナノリアクターに薬剤や反応原料を格納・放出できるため、現在盛んに研究されている。

両親媒性ブロック共重合体は、溶液中で種々のミセルを形成し、特に球状ミセルは、ブロック鎖の重合度により会合数・サイズが決まるので、ナノキャリアやナノリアクターを特定の用途に利用するのに適している。しかしながら、最近の研究により、感熱応答性の両親媒性ブロック共重合体は溶液中で必ずしもミセルを形成せず、しばしば液-液相分離を起こすことが明らかとなった。これらのブロック共重合体がミセルを形成するか相分離を起こすかの条件を明確にすることは、その応用上重要である。本論文では、ミセル化と液-液相分離の競合を、感熱性ブロック共重合体ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)-*b*-ポリ(*N*-ビニル-2-ピロリドン) (PNIPAM-*b*-PNVP) および PNIPAM-*b*-PNVP と PNIPAM ホモポリマーの混合物の水溶液を用いて詳細に調べた。ここで、PNIPAM は約 30℃ 以上で疎水化するが、PNVP は水の沸点近くまで親水性である。

まず、PNIPAM ホモポリマーの水溶液を加熱して相分離を起こさせ、溶液中で形成されたポリマーリッチ相の分散状態を小角 X 線散乱 (SAXS) により調べた。次に、ブロック共重合体 PNIPAM-*b*-PNVP の水溶液を加熱した際に形成される自己集合体を、やはり SAXS により特性化し、共重合体中の PNIPAM ブロック鎖の組成が低いほど、ミセル化が相分離に優先して起こることを見出した。さらに、この疎水性ブロック鎖の組成依存性を格子理論に基づき理論的にも調べ、実験結果と首尾一貫していることを実証した。

また、この PNIPAM-*b*-PNVP 水溶液に PNIPAM ホモポリマーを添加した系についても SAXS 測定を行い、PNIPAM-*b*-PNVP のミセル化には、PNIPAM ホモポリマーの存在はほとんど影響を受けないことを示した。しかしながら、相分離による PNIPAM ホモポリマーのポリマーリッチ相の分散状態は PNIPAM-*b*-PNVP の共存により影響を受け、ポリマーリッチ相の液滴はより容易に合体し、巨視的相分離を引き起こすことを見出した。これは、PNIPAM ホモポリマーのポリマーリッチ相液滴の表面に PNIPAM-*b*-PNVP ブロック鎖が吸着して液滴の合体を手助けしたものと考えられる。

以上のように、本論文は感熱応答性の両親媒性ブロック共重合体の水溶液中でのミセル化が、感熱性（疎水性）ブロック鎖の組成が低いほど起こりやすいこと、また PNIPAM ホモポリマーの共存にはほとんど影響を受けないことを明らかにした。この論文の内容は新規かつ学術的に重要で、博士（理学）の学位論文として十分な価値あるものと認める。