水溶性 dendrimer の溶液物性と固-液界面吸着特性

今栄東洋子 名古屋大学物質科学国際研究センター
Toyoko IMAE

三次元的に枝分かれしながら成長した樹木状高分子つまり dendrimer は、ナノサイズの新しい球形材料として注目されている。そのため、種々の機能をもつ分子が合成され、その性質が研究されている。Dendrimer の特徴として、球形であることに加えて、多次元空間を利用した異分子ドーピング能が考えられる。この特性に基づいて、分子認識、物質分離、薬物運搬などの特異な新規機能性の発現が期待できる。そこで、われわれは、アミドアミンを骨格とし、末端をヒドロキシル基で修飾した dendrimer を合成し、球形ナノ高分子カプセルとしての溶液特性と界面吸着特性の評価を試みた。

第5世代 dendrimer 水溶液に対する小角中性子散乱の外部コントラストバリエーション実験を行った。異なる重水含有率の水溶液に対する散乱強度 $I(Q)$ を散乱ベクトル Q の関数として測定したところ、図1で明らかのように、小さな散乱ベクトルの領域で球形粒子に対するギニエの関係すなわち $\ln I(Q) = \ln I(0) - R_g^2 Q^2 / 3$ に従った。ギニエ式に基づいて得られた見かけの回転半径 R_g は、溶媒の重水含有率の減少に伴って減少する。これは剛体球に対して予測される結果とは明らかに異なっており、Dendrimer が剛体球ではなく内部に水が入りできる空間をもつスポンジ状であることを示唆している。動的光散乱で計測した dendrimer の粒径は第5世代、第6世代に対してそれぞれ7.8と8.2 nm であり、水溶液中で樹木は水を含んで比較的伸びた状態にあることが明らかとなった。散乱による研究はいずれも dendrimer のドーピング特性すなわち dendrimer 内部への小さな分子の浸透性を支持している。

第5世代 dendrimer の場合、気-水界面への吸着は少なくとも 10^{-2} wt% 以下の濃度では起こらず、気-水

図1 1 wt% の第5世代 dendrimer 水溶液の小角中性子散乱。重水含有率: Δ ; 0% H_2O , $\circ$; 25% H_2O , +; 50% H_2O

図2 10^{-3} wt% の第5世代 dendrimer 水溶液から4時間吸着後のガラス表面間の力-距離曲線

界面活性能が低いことが表面張力の測定からわかった。一方、以下に記述するように、水溶液から固液界面への吸着は 10^{-2} wt% 以下の濃度であっても起こることが dendrimer を吸着したガラス球表面間に働く力の測定から明らかとなった。吸着は長時間かかって平衡に達した。吸着時間に依存する表面力曲線の変化はガラス表面への dendrimer の吸着機構と吸着状態の変化によって説明できる。

平衡までの過程において、Dendrimer はガラスとの引力相互作用によって表面に吸着するので、二つのガラス表面を近づけるいわゆる“inward”過程における表面間の反発力は見かけ上減少する。一方、部分的に吸着した dendrimer の単分子層が形成されるため、図2に示すように、“outward”つまり引き離しの過程において付着力が発生する。平衡に達したときには、ガラス球表面はいずれも dendrimer の吸着層によって被覆されているため、“inward”と“outward”の両過程において、常に、反発力が作用する。予測と一致して、平衡に到達する時間は濃度が濃くなるほどそして世代が高くなるほど短く、付着力は第6世代の方が強い。非イオン性の dendrimer 層間に働く反発力について考察したところ、短距離の立体反発力が主たる力であることが半定量的考察から判明した。この結果は、表面間に働く反発力によって微粒子を安定に分散させるための表面処理剤として dendrimer が利用できることを示唆している。

文 献

- 1) K. Aoi, A. Motoda, M. Okada, T. Imae: *Macromol. Rapid Commun.* 18, 945-952 (1997)

(名古屋大学物質科学国際研究センター・助教授、理博。専門＝高分子化学、分子集合体化学)