

要旨

性質の異なる2つのセグメントを有したA-B型両親媒性共重合体(以下、「共重合体」と略す。)は、分子内の偏析(self-segregation)によって、マイクロ相分離(自己組織体形成)を起こす。共重合体単独でマイクロ相分離を起こす条件はLeiblerによって $\chi N_{AB} > 10.5$ と説明されている。ここで、 χ 、 N_{AB} はそれぞれA-B鎖の相互作用パラメータ、共重合体の重合度である。形成される自己組織体は、nmオーダーの規則構造を有し、A鎖の共重合体の体積分率によって球状、筒状、層状といった自己組織体構造が変化する。今、親水性の鎖を持つ共重合体に水を加えると、偏斥傾向が増大(χ が増加)し、単独で自己組織体を作らない分子量の小さい界面活性剤が自己組織体を形成したり、自己組織体の型が変化する。これらの自己組織体は、患部へ薬物を直接輸送するドラッグデリバリーシステムのキャリアーや、メソポーラスマテリアルの鑄造などへの応用が考えられ、実用化に向けて活発に研究されている。水中で最終的に形成される自己組織体の型は共重合体中の親水基の体積分率(f_{EO})によって決定される。つまり、自己組織体の型の制御は、共重合体の合成段階において厳密な操作が要求される。

そこで、本論文では、共重合体の f_{EO} を変えることなしに、自己組織体の型を制御することを目的として、A-B型両親媒性共重合体の極性溶媒中での相挙動や自己組織体構造を詳細に調べた。本文の第3章では、溶媒中における共重合体の自己組織体構造を溶媒の種類(分子量)を変えることによって変化させて、各々の系で形成されるミセルの構造変化を検討した。また、自己組織体構造と界面膜の曲率、及び、界面膜の弾性エネルギー(界面膜の固さに相当)は、密接に関係している。界面膜の曲率と界面膜の弾性エネルギーは大きさの異なる界面活性剤を混合することによって変化することが知られている。そこで、分子量が5倍ほど大きく異なるA-B型両親媒性分子(本系では、A-B型両親媒性共重合体と界面活性剤)を混合することによって、自己組織体内で理想的に混ざり、両者が同一界面を形成するならば、混合物が溶媒中で形成する自己組織体の型が変化すると思われる。この水中で形成される自己組織体構造及び相挙動と混合界面膜の曲率の変化を第4,5章でまとめた。

本論文を構成する論文は次の通りである。

(1) "Phase Behavior of a Mixture of Poly(isoprene)-Poly(oxyethylene) Diblock Copolymer and Poly(oxyethylene) Surfactant in Water" Hironobu Kunieda, Masaya Kaneko, M. Arturo López-Quintela, Masahiko Tsukahara, *Langmuir*, **2004**, 20(6), 2164-2171.

(2) "Effect of Hydrophobic Chain Length of Amphiphilic Silicone Oil (Copolymer) on the Nonionic Surfactant-Layer Curvature" Masaya Kaneko, Katsutoshi Matsuzawa, Md. Hemayet Uddin, M. Arturo López-Quintela, Hironobu Kunieda, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2004**, 108(34), 12736-12743.

(3) "Change in Micellar Structure of Polydimethylsiloxane-Poly(oxyethylene) Diblock Copolymer in Polar Solvents" Masaya Kaneko, Takaaki Sato, Bradley Chmelka, Kenji Aramaki, Hironobu Kunieda, *to be submitted to Langmuir*.

次に各々の章の内容を列挙する。

第 1 章: これまでに知られている A-B 型両親媒性共重合体の特異的な挙動とその応用、共重合体が形成する自己組織体の型を決定する因子についてまとめた。そして、それらを踏まえた上での本研究の意義と背景を論じた。

第 2 章: 前半では、本実験で用いた化合物、ポリジメチルシロキサンーポリオキシエチレン共重合体とポリイソプレンーポリオキシエチレン共重合体の合成法とそれらの用途及び特徴について記述した。後半では、本実験でナノスケールの自己組織体構造を解析する際に用いた散乱法について概論し、X 線、光散乱法そして、磁場勾配 NMR 法について詳細に解説した。

第 3 章: ポリジメチルシロキサンーポリオキシエチレン共重合体 ($\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_n$) の鎖長の異なるポリエチレングリコール (EG_x) 中でのミセルの構造変化を、磁場勾配 NMR (PFG-NMR) と小角 X 線散乱 (SAXS) を用いて系統的に調べた。 $\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_n$ は EG_x 中で、シリコンコアとポリオキシエチレン鎖 (EO_n) から成るコロナを持つミセルを形成する。異なる EG_x 中での SAXS の散乱曲線の解析より得られたミセルサイズの変化と PFG-NMR より求めた流体力学的半径 (R_H) の変化はほぼ一致し、 $\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_n$ のミセルの特異的な構造変化は共重合体の親水基の長さに依ることが分かった。 $\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{33.1}$ のミセルサイズは、ミセルの形状変化を伴って、 $x \sim 7$ まで単調に減少し、そして大きくなる。一方、 EG_1 から EG_7 まで溶媒の選択性が向上するために、 $\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{51.6}$ のミセルは球状に近い形状を保ったまま、徐々に大きくなる。溶媒の EG のユニット数が増え、 EG_9 や EG_{14} はミセルコロナに入り込みにくくなり、結果としてコロナの厚みが減る。さらに EG_x の分子量が増すと、 $\text{EG}_{14}/\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{33.1}$ 、 $\text{EG}_{20.5}/\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{33.1}$ 系、 $\text{EG}_{20.5}/\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{51.6}$ 系で観測されたように、ミセル形状が球から非球状に転移する。例外的に $\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{33.1}$ は、エチレングリコール中で、非球状または伸長したミセルを形成する。これは、エチレングリコールは他の EG_x に比べ表面張力が大きいためである。よって、 $\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_n$ が EG_x 中で形成するミセル構造が、主に溶媒の表面張力、溶媒の選択性と溶媒の分子量によって決定されることが分かった。

第 4 章: ポリジメチルシロキサンーポリオキシエチレン共重合体とポリオキシエチレン型界面活性剤混合物の水における挙動を調べ、疎水鎖であるポリジメチルシロキサン鎖の長さによって、両者の混合物が形成する自己組織体の型が変化することが分かった。用いた共重合体の親水鎖は短く、水に溶解せず油として振る舞う。共重合体の疎水鎖が、短いとき、共重合体は通常の極性油を添加したときのように、界面活性剤との混合界面膜の曲率を負の(小さい)方向へ変化させる。一方、共重合体の疎水鎖が十分長くなる(界面活性剤の疎水鎖より 5 倍程度)と、それを添加することで棒状の界面活性剤ミセルが、球状へと変化する。これは、界面活性剤と共に形成する自己組織体内部でオイルプールを形成することによって、混合界面膜の曲率を正の(大きい)方向へ変化させることを幾何学的な考察から明らかにした。また、疎水鎖の長い共重合体を界面活性剤水溶液に添加すると、疎水性両親媒性分子を加えているにも関わらず、曇点が上昇したり、それぞれの単独系では形成されない、より曲率の大きいキュービック液晶相、ヘキサゴナル液晶相が形成されること分かった。

第5章: ポリイソプレンーポリオキシエチレン共重合体とポリオキシエチレン型界面活性剤混合物の水中における挙動を調べ、共重合体と界面活性剤の形成する自己組織体への溶解挙動についてまとめた。共重合体は、界面活性剤の形成する球状ミセル、キュービック液晶、ヘキサゴナル液晶、そしてラメラ液晶には、ほとんど溶解しない。よって、ミセル領域において、界面活性剤のミセルと共重合体を多く含んだ混合ミセルが共存する。しかし、例外的に界面活性剤の形成する棒状のミセルに共重合体は僅かに溶解し、その長い疎水鎖がミセルの内部でオイルプールを形成することでミセルの棒状から球状への転移が誘起される。それに対して、共重合体の混合ミセルには多量に界面活性剤が溶解することが分かった。

第6章: A-B型両親媒性共重合体であるポリジメチルシロキサンーポリオキシエチレン共重合体とポリイソプレンーポリオキシエチレン共重合体の極性溶媒中の挙動と自己組織体形成についてまとめ、本研究の今後の展開について述べた。

本論文の構成を下図に示す。

