

第1章 序論

1.1 緒言

1.1.1 共重合体(copolymer)とその相挙動^{1,2}

2種類以上のモノマー単位からなる高分子である共重合体は、相異なる性質を持つ異種モノマー単位の結合から構成されているので、成分の組み合わせ、割合、配列などを調節して、柔軟性、可溶性、接着性、対衝撃性などの性質を制御できるという利点をもつ。モノマーの繰り返し単位、順序から以下のように分類される。

- ・ABABABABABABABA…… 交互共重合体 poly(A - *alt* - B)
- ・AAABBAABBAABBB…… 周期的共重合体 poly(A - *per* - B)
- ・ABBAABBBAAABAAB…… ランダム共重合体 poly(A - *ran* - B)
- ・AAAAAABBBBBBBB…… ブロック共重合体 poly(A) - *block* - poly(B)

特に、分子内に互いに相反するAブロック、Bブロックを持つA-B型ジブロック共重合体(以下、A-B型共重合体、若しくは、共重合体と略す。)は、それ自身でブロック同士が集まり、共重合体中のどちらか一方の体積分率と、次式で表される χ パラメータ(Flory interaction parameter)と重合度 N_{AB} の積によってキュービック、ヘキサゴナル、ラメラ相などの自己組織体形成(self-assembly)またはマイクロ相分離(microphase separation)を起こす^{3,4}。 χ は次式で表される。

$$\chi = \alpha T^{-1} + \beta \quad (1.1)$$

ここで、 α と β はAとB鎖の組み合わせによって決まる定数である。最も簡単には、 α はエンタルピーによる寄与、 β はエントロピーに起因する。 χ が大きいとA-Bの鎖は反発し合う。重合度が十分に大きいと並進、立体配置のエントロピーの損失により、局所的な配列(ordered)が起こる。 χ または N_{AB} が極端に小さいとエントロピーの効果が支配的になり、局所的に無秩序な(disordered)相を形成する。故に、A-Bブロック共重合体中のAブロックの体積分率 f_A を横軸、 χ と重合度 N_{AB} の積を縦軸にとると理論的に図 1.1 のような相図が描ける。マイクロ相分離を起こす条件は $\chi N_{AB} > 10.5$ であることがLeiblerによって理論的に説明されている⁵。式 1.1 から χN_{AB} は温度の逆数に対応する。つまり、温度を高くする(χN_{AB} が小さい)とエントロピー損失が生じ、規則構造が壊れる。この温度を秩序—無秩序相転移温度(order-disorder temperature: T_{ODT})と言う。図 1.1 は $f_A = 0.5$ に対して対称であるが、各々の鎖のモノマーの分子占有体積によって、相図の対称性が変化する⁶。形成される規則構造は、ナノメートルオーダーのドメインサイズを持ち、粘弾性挙動が非常に特異的であり、さらに鎖の重合度を変えることで規則構造と共にその粘弾性挙動が変化することから⁷、特に分析・材料分野の観点からナノテクノロジーの一役を担う分野として高い注目を集めている^{8,9,10,11}。また、自己組織体形成能を有するという観点からもナノテクノロジーのボトムアップ(bottom-up)手法による材料創製の基本となる現象であり、今後活発に研究されることは必至である¹²。

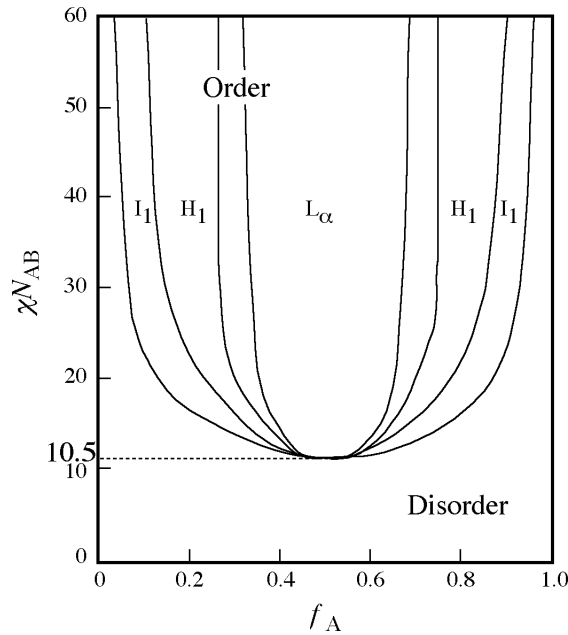


Figure 1.1: Theoretical phase diagram for A-B diblock copolymer. I_1 , H_1 and L_α denote cubic, hexagonal and lamellar phases, respectively.

1.1.2 溶媒中における界面活性剤及び A-B 型共重合体の挙動

図 1.1 から分かるように、界面活性剤等の分子量の小さい (N_{AB} が小さい) 共重合体は、それ自身でマイクロ相分離を起こさない。しかし、共重合体にどちらか一方に親和性のある溶媒を添加することによって、共重合体の 2 つのセグメントの偏析条件を変える、つまり χ パラメータを増大させる事と同様の意味を持ち、規則構造を形成するようになる。この第 2 成分を加えたときのマイクロ相分離条件は複雑で、1 つの χ パラメータのみでは説明できず、現在も適当な条件式は提示されていない¹³。また、水または油/界面活性剤 2 成分で形成されるリオトロピック液晶 (接頭辞である「リオ (lyo-)」はギリシャ語で溶媒を意味し、その形態は温度と同様、濃度によっても変化し得ることを示している¹⁴。) の構造は、全て A-B 型共重合体の溶融系でも観測されているように、両者で見られるマイクロ相分離現象は普遍的な分子系の現象として理解されている¹⁵。すなわち、上記で用いてきたマイクロ相分離、規則構造形成、液晶形成、そして自己組織体形成の用語は本質的に同義である。以下、特に断りが無い限り、A-B 型共重合体や界面活性剤が形成する会合体の総称を「自己組織体」と統一的に記す。

相挙動の違いによって、第 2 成分として加える成分として水とそれ以外に大別される。基本的には、有機溶媒と共重合体を混合したときに発熱現象のないほとんどの系では、上部臨界溶液温度 (upper critical solution temperature: UCST) を示す¹⁶。これは、 χ は温度に反比例するからである。ところが、溶媒を水とし、非イオン両親媒性共重合体の系では、下部臨界溶液温度 (lower critical solution temperature: LCST) を示す。また、ミセル形成のドライビングフォースは水中ではエントロピー・効果が主であるが、その他の有機溶媒系ではエンタルピー効果によるものと理解されている¹⁷。

1.1.3 水中におけるポリオキシエチレン型界面活性剤及び ポリオキシエチレン型両親媒性共重合体の挙動

A-B型共重合体の中でも近年、Aを親水性、Bを疎水性としたA-B型両親媒性共重合体の水中での挙動に注目が集まっている。A-B型両親媒性共重合体は、水中において、界面活性剤として機能する。本研究では、親水基としてポリオキシエチレン鎖を有するA-B型両親媒性共重合体について検討した。ポリオキシエチレン型両親媒性共重合体は、水中において他の共重合体に比べ、特異的な現象が観察される。例えば、ポリオキシエチレン型両親媒性共重合体は、水中では疎水鎖をコアとしてポリオキシエチレン鎖をコロナとしたミセルを形成するが、温度上昇と共に、ポリオキシエチレン鎖の立体配置 (conformation) が変化し水素結合ネットワークが切れて、脱水和し^{18,19}、それに伴い、温度上昇すると界面活性剤相と水で相分離する現象である曇点や、温度が上がるとミセル溶液からゲルへ転移する現象などが観測される²⁰。また、親水鎖長を変えることでミセル間の相互作用が変化しキュービック液晶の空間群(第2章で後述)が変わることも報告されている^{21,22}。

機能性の面では、ポリオキシエチレン鎖は、人体に対して低毒性であり、ミセル表面に存在すると細胞、タンパク質の吸着を抑える役割を果たす²³。そのため、医薬分野において薬物を病変部分にのみ運搬し、効果的に作用させるピンポイント治療の一種としてドラッグデリバリーシステム(DDS)が注目されているが、そのキャリアとしてポリオキシエチレン型両親媒性共重合体の形成するミセル(生体機能性高分子ミセル²⁴)が応用できると期待されている²⁵。また、近年、環境保全の取り組みとして、従来の有機溶剤系から水系への転換指向が高まり、両親媒性共重合体の用途は、ますます拡大してきている。さらに、両親媒性共重合体の形成する自己組織体は、乳化剤、可溶化剤、会合性柔軟剤、凝集剤、懸濁分散安定剤などとして、ペイント、製紙、印刷、セラミックス、化粧品などの分野において幅広い用途に用いられるようになりつつある²⁶。

ポリオキシエチレン型界面活性剤は、前述したように水中において様々な自己組織体を形成する。これらの自己組織体の型は、以下に示す臨界充填パラメータ (packing parameter; p) によって説明される²⁷。

$$p = \frac{V}{al_c} \quad (1.2)$$

ここで、 V は疎水基の体積、 a は界面における界面活性剤1個当たりの分子占有面積、 l_c は疎水基の最大有効鎖長または臨界鎖長(critical chain length)でありTanfordによって、炭化水素鎖で炭素数 n 個であれば、

$$l_c \leq l_{\max} \approx (0.154 + 0.1265n) \text{ nm} \quad (1.3)$$

と算出されている²⁸。また、古典的にはWinsorによるR理論、GriffinによるHLB値があり、親水基と疎水基の相互作用によって、界面活性剤の自己組織体の曲率を説明している。図1.2に自己組織体構造と界面膜の曲率及びHLB値の関係を図示する。

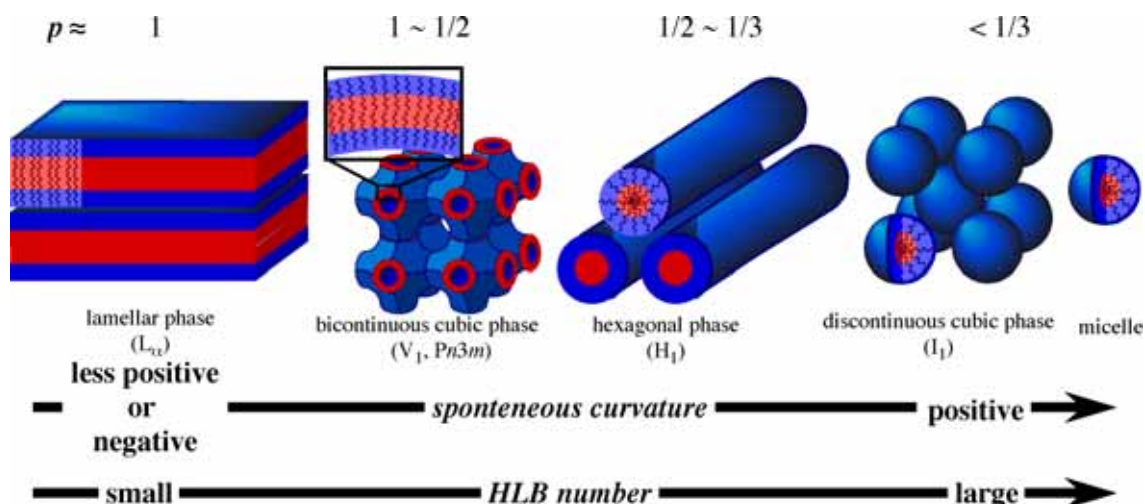


Figure 1.2: Correlation between types of self-assemblies and HLB number.

図 1.2 には、界面が水側に凸になっている構造のみを示しているが、実際にはこれらの逆型の自己組織体構造も同様に存在する。

臨界充填パラメータによる自己組織体構造の説明は、非常に簡潔で、分子構造の充填の性質からそれらが形成する自己組織体構造を説明でき画期的かつ有用である。しかし、複雑な系になると必ずしも適切では無くなる。例えば、疎水基の長さ(嵩高さ)は考慮されておらず、近年、國枝らによって、疎水基も考慮し形成される自己組織体の型を議論することが提案された。その結果、疎水基が非常に長いときは、エントロピー損失が生じ、その鎖が縮むことで有効断面積を押し広げ、界面の曲率が正から負に変わることが示された²⁹。また、ラメラ相と閉じた二分子膜で構成される球状の小胞体(ベシクル)では、 p は同じ値を示すが、それらの形成条件の違いを議論するためには、両親媒性物質が形成する界面膜の弾性エネルギーも考慮する必要がある。鎖長の異なる両親媒性共重合体を混合することで界面膜の弾性エネルギーは変わる。実際に2つの界面活性剤を混合することによって自発的にベシクルが形成され、界面弾性エネルギーがベシクルの安定性に大きく寄与することが報告されている³⁰。また、液晶相においてもHLB値を固定して、ポリオキシエチレン型界面活性剤混合系が水中で形成するラメラ液晶は、鎖長が均一な界面活性剤を用いるより、より鎖長の分布を大きくした方が分子同士の反発が低減され、ラメラ液晶が広い領域に渡って形成されることが分かっている³¹。

基本的に分子量の大きいポリオキシエチレン型両親媒性共重合体の水中での自己組織体の形状は、共重合体全体に対する親水部の体積分率(f_{EO})によって決定される。 f_{EO} に20を掛けたものは、図1.2に示した界面活性剤系で頻繁に用いられ、それらが形成する界面膜の曲率を決定するHLB値に対応する。

1.2 本研究の意義と背景

前述したように、溶媒中における A-B 型両親媒性共重合体が形成する自己組織体の型は、一方の鎖の体積分率によって決定される。本研究では、この自己組織体の型を以下2通りの方法を用いて変化させることを考えた。

- (1) 溶媒の性質を変える。

(2) 溶媒を固定して用い、A-B 型両親媒性共重合体にそれと比較し分子量の小さい界面活性剤を添加する。

前者は、 χ パラメータを変えることに相当し、後者は分子のパッキング及び界面膜の弾性エネルギーを変化させることに対応する。各々について、研究の背景を以下に述べる。

(1) 溶媒の種類の変化による A-B 型両親媒性共重合体の挙動

A-B型共重合体が形成する自己組織体は溶媒の性質によって大きく変化する。溶媒の選択性は”selectivity”と表現されている。近年、Lodgeらによって、相挙動を総括的にまとめられ³²、溶媒の選択性が増すことによって、形成される液晶の種類が増えることが結論付けられた。本研究で用いるポリオキシエチレン型両親媒性共重合体の親水鎖であるポリオキシエチレン鎖に対して溶媒の選択性が高い溶媒は水である。水の代わりにエチレングリコールを用いることで溶媒の選択性が変わり、その挙動の変化は、興味深い。また、高分子のポリエチレングリコールに置換することで、今までに知られているAホモポリマー /A-B型共重合体ブレンド系の挙動との類似性についても検討できる。しかし、今まで極性溶媒中におけるA-B型両親媒性共重合体の挙動に関してほとんど知見がない。また、共重合体の機能性を向上させる目的において、溶媒の効果を正確に知ることは必要不可欠である。そこで、ポリエチレングリコール中におけるポリオキシエチレン型両親媒性共重合体の挙動、特にミセル構造の変化について詳細に調べた。

(2) 水中における A-B 両親媒性共重合体と界面活性剤混合系の挙動

両親媒性共重合体と界面活性剤の混合系を述べる前に、より単純な水溶性の高分子と界面活性剤の混合系を知る必要がある。水溶性高分子と界面活性剤の混合系の研究は、ポリエチレングリコールやセルロース誘導体などの水溶性高分子を界面活性剤水溶液に増粘剤として加えることが頻繁に行われていることから産業分野においても重要な位置づけである。実際、このような水溶性の高分子と界面活性剤混合物の水中での挙動について、多く研究され、その相挙動と相分離機構は明らかになってきた。界面活性剤は、水中でそれらが多数集まって分子量の大きな自己組織体を形成することから、界面活性剤と高分子の混合系は、高分子と高分子の混合系と見なすことができる。高分子混合溶液において、その相分離は2種類に分類される。混合した物質同士の間には引力相互作用 (attraction) が存在すれば、2つの高分子が会合した高濃度の相と非常に低濃度の相に分離し会合的相分離 (associative phase separation) が起こる。(図 1.3(a)) 両者の間で引力相互作用がなければ、図 1.3(b)に示したように、それぞれの高分子に由来する相に分離し偏析的相分離 (segregative phase separation) が起こる³³。

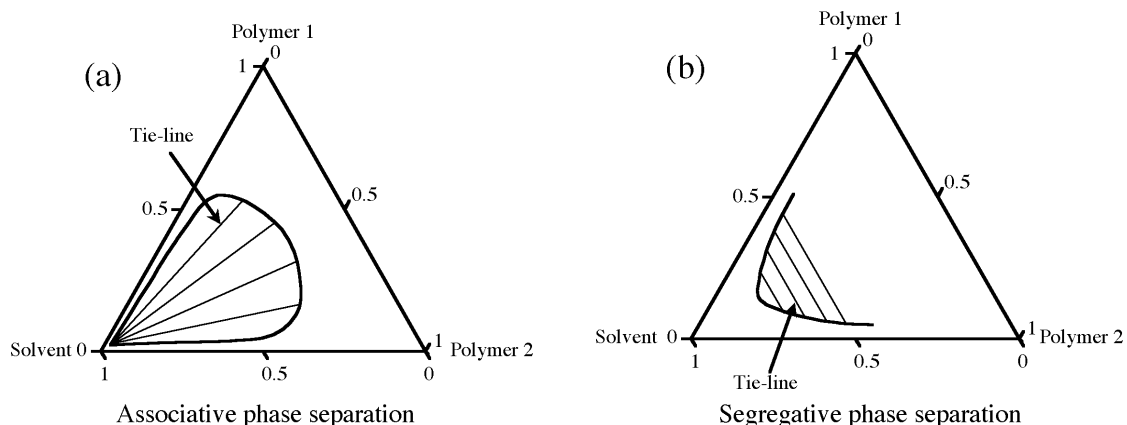


Figure 1.3: Schematic ternary phase diagrams for two polymers in a common solvent showing associative phase separation (a) and segregative phase separation (b).

前述したように両親媒性共重合体は水中において両親媒性物質としての性質である疎水性相互作用をドライビングフォースとして自己組織体を形成し、通常の直鎖の単一モノマーから成る高分子に比べ、その相挙動は極めて特異的である。つまり、両親媒性共重合体は、高分子性と両親媒性の2つの興味深い性質を持ち合わせていると言える。また、両親媒性物質の界面活性剤混合系は研究されているが、本系のような極めて分子量の異なる両親媒性物質の混合系の研究は少ない。もし、両親媒性共重合体と界面活性剤が同一界面を形成し、界面活性剤混合系と同様、液晶構造がそれらの混合比率で変化するのであれば、両親媒性共重合体の自己組織体構造を界面活性剤の添加によって制御することが可能であると考えられる。界面活性剤と同様に両親媒性を持つA-B型非イオン両親媒性共重合体と界面活性剤を混合するとそれぞれの分子個々の自己組織化と混合ミセルの形成の両方が考えられ、複雑な相挙動を示すと考えられる。

これまで、イオン性両親媒性共重合体または非イオン両親媒性共重合体—イオン性界面活性剤混合物系の挙動は、カチオン性界面活性剤のCTAB (cetyltrimethylammonium bromide)系で形成されるベシクルにポリエチレングリコール鎖を1つまたは2つ持った両親媒性共重合体を添加することでベシクルが安定化する^{34,35}ことやイオン性界面活性剤とポリオキシエチレン型両親媒性共重合体混合物の水中での挙動を検討し、イオン性界面活性剤を多く含んだミセルと高分子を多く含んだ会合体が共存することが報告され³⁶、比較的多く研究されてきた。しかし、非イオン両親媒性共重合体—非イオン界面活性剤混合系の相挙動の研究は、ほとんどなされていない。本研究では、非イオン両親媒性共重合体—非イオン界面活性剤混合物の水中での挙動を総括的に検討した。

・ 参考文献

- ¹ 田中文彦、*高分子の物理学*、裳華房(1994)p.1-25
- ² Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525.
- ³ Bates, F. S. *Science* **1991**, *251*, 898.
- ⁴ Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. *Physics Today* **1999**, *February*, 32
- ⁵ Leibler, L. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602.

-
- ⁶ Bates, F. S.; Schulz, M. F.; Khandpur, A. K.; Förster, S.; Rosedale, J. H.; Almdal, K.; Mortensen, K. *Faraday Discuss* **1994**, *98*, 7.
- ⁷ Hillmyer, M. A.; Bates, F. S.; Almdal, K.; Mortensen, K.; Ryan, A. J.; Fairclough, J. P. *Science* **1996**, *271*, 976.
- ⁸ Whitesides, G. M.; Mathias, J. P.; Seto, C. T. *Science* **1991**, *254*, 1312.
- ⁹ Frechet, J. M. J. *Science* **1994**, *263*, 1710.
- ¹⁰ Stoykovich, M. P.; Müller, M.; Kim, S.-O.; Solak, H. H.; Edwards, E. W.; de Pablo, J. J.; Nealey, P. F. *Science* **2005**, *308*, 1442.
- ¹¹ Klok, H.-K.; Lecommandoux, S. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1217. (Review)
- ¹² 例えば、辻井薫 監修: コロイド・界面化学はナノテクを先導する, 日本化学会編, **2002**, 3月
- ¹³ Maurer, W. W.; Bates, F. S.; Lodge, T. P.; Almdal, K.; Mortensen, K.; Fredrickson, G. H. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2989.
- ¹⁴ Hamley, I. W. In *Introduction to Soft Matter*, John Wiley & Son; 2000.
- ¹⁵ Imai, M.; Kawaguchi, A.; Saeki, A.; Nakaya, K.; Kato, T.; Ito, K.; Amemiya, Y. *Phys. Rev. E* **2001**, *62*, 6865.
- ¹⁶ Lee, H.-K.; Kang, C.-K.; Zin, W.-C. *Polymer* **1996**, *37*, 287.
- ¹⁷ Riess, G. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1107.
- ¹⁸ Karlström, G. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4962.
- ¹⁹ Samii, A. A.; Karlström, G.; Lindman, B. *Langmuir* **1991**, *7*, 1065.
- ²⁰ Bedells, A. D.; Arafteh, R. M.; Yang, Z.; Attwood, D.; Padget, J. C.; Price, C.; Booth, C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, *89*, 1243.
- ²¹ Hamley, I. W.; Daniel, C.; Mingvanish, W.; Mai, S.-N. Booth, C.; Messe, L.; Ryan, A. *J. Langmuir* **2000**, *16*, 2508.
- ²² Hamley, I. W.; Castelletto, V.; Fundin, J.; Yang, Z.; Price, C.; Booth, C. *Langmuir* **2002**, *18*, 1051.
- ²³ Jeon, S.; Lee, J. H.; Andrade, J. D.; de Gennes, P. G. *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *142*, 149.
- ²⁴ Harada, A.; Kataoka, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9241
- ²⁵ Yokoyama, M.; Okano, T.; Sakurai, Y.; Ekimoto, H.; Shibasaki, K.; Kataoka, K. *Cancer Res.* **1991**, *51*, 3229.
- ²⁶ 橋爪章仁・森島洋太郎, *高分子*, **2002**, *51*, 232
- ²⁷ Israelachvili, J. N. In *Intermolecular and Surface Forces*, second Ed.; Academic Press: London; 1992; references within.
- ²⁸ Tanford, C. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 3020.
- ²⁹ Kunieda, H.; Uddin, Md. H.; Horii, M.; Furukawa, H.; Harashima, A. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5419.
- ³⁰ Safran, S. A.; Pincus, P.; Andelman, D. *Science*, **1990**, *248*, 354.
- ³¹ Kunieda, H.; Kabir, H.; Aramaki, K.; Sigeta, K. *J. Mol. Liq.* **2001**, *90*, 157.
- ³² Lodge, T. P.; Pudil, B.; Hanley, K. *J. Macromolecules* **2002**, *35*, 4707.
- ³³ Jönsson, B.; Lindman, B.; Holmberg, K.; Kronberg, B. Surfactant-Polymer Systems. In *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*; John Wiley & Sons: Chichester, 1998; p 219.
- ³⁴ Kang, S.-Y.; Seong, B.-S.; Han, Y. S.; Jung, H.-T. *Biomacromolecules*, **2003**, *4*, 360.
- ³⁵ Kabanov, A. V.; Bronich, T. K.; Kabanov, V. A.; Yu, K.; Eisenberg, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9941.
- ³⁶ Pispas, S.; Hadjichristidis, N. *Langmuir*, **2003**, *19*, 48.
