

### 第3章 極性溶媒中における 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 ミセルの構造変化

#### 3.1 緒言

2つの相異なるセグメントを有したA-B型共重合体は、条件により、ミセルキュービック相、ヘキサゴナル相、ラメラ相といった自己組織体形成、マイクロ相分離を起こす。これらマイクロ相分離構造は、ナノメートルオーダーの規則構造を持ち、粘弾性体としても特殊な挙動を示し、ナノマテリアル同様、ソフトマターとしても注目されている<sup>1,2,3,4,5</sup>。

これら自己組織体の形成条件は $\chi N_{AB} > 10.5$ を満たすことである<sup>6</sup>。ここで、 $\chi$ はAとBのセグメント間のFloryの相互作用パラメータで、 $N_{AB}$ は共重合体の重合度を表す。共重合体に選択的な溶媒を添加することで形成される自己組織体の型が増す<sup>7,8,9</sup>。ブロックとしてポリオキシエチレン鎖を持つ共重合体の系の場合、溶媒として水を用いることで種々の自己組織体が形成される<sup>10</sup>。これは、ポリオキシエチレン鎖は水素結合の受容体側として働くために水に対して良溶媒だからである。國枝らは、親水基と疎水基の長さの異な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( $\text{Si}_m\text{C}_3\text{EO}_n$ )の水中における相挙動を調べた<sup>11</sup>。その結果、水/共重合体2成分系で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 $f_{EO}$ によって決まることを明らかにした。基本的に $f_{EO}$ に20を掛けたものは、界面活性剤分野でよく用いられるHLB値に相当し、それが、界面活性剤膜の界面曲率を決定する。また、近年、Lodgeらは、溶媒の共重合体に対する選択性(selectivity)を変えたときの共重合体の相挙動をまとめた<sup>12</sup>。溶媒としてdi-*n*-butyl phthalate, diethyl phthalateとdimethyl phthalateを用いたときのポリスチレンーポリイソプレン共重合体の相図を作成した。溶媒の選択性が増すと、共重合体は、より多くの型の自己組織体を形成する傾向にある。本系において、水の代わりにポリエチレングリコール( $\text{EG}_x$ )を用いると、水素結合の供給側が減り、形成される液晶が変化すると考えられる。実際、水/ $\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{33.1}$ 、エチレングリコール( $\text{EG}_1$ )/ $\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{33.1}$ 系では、ラメラ液晶が広い組成域を占めている。しかし、溶媒であるEGの重合度を増やすと、ヘキサゴナル液晶( $H_1$ )相が現れる<sup>13</sup>。つまり、A-B型両親媒性共重合体の相挙動は溶媒の性質と溶媒—共重合体の相互作用機構によって劇的に変化する。

本研究で焦点を当てている $\text{EG}_x/\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_n$ 系に対応した相挙動、つまり、A-ホモポリマー/A-B型共重合体系の相挙動は、実験的<sup>14,15,16,17,18,19,20,21,22</sup>、理論的<sup>23,24,25</sup>に1980年代から多く研究されてきた。ホモポリマーと共重合体の相挙動は、共重合体の $f_{EO}$ 、ホモポリマーの体積分率 $\phi$ 、 $\chi N_{AB}$ の他に、共重合体の重合度 $N_{AB}$ に対するホモポリマーの重合度 $N_h$ 、 $\alpha (= N_h/N_{AB})$ によっても変化する。ホモポリマー重合度が大きくなると( $\alpha$ が大)マクロ相分離傾向になり、2相域が広がる。低濃度域において、Thomasらは、溶媒のホモポリマーの重合度を増やすにつれて、ミセル形状が球状から棒状に転移することを小角X線散乱測定<sup>26</sup>、TEM観察<sup>27</sup>によって見出した。しかし、いずれの場合においても無極性溶媒が用いられており、極性溶媒を添加した例は非常に少なく限られている<sup>28</sup>。極性溶媒を添加したときの共重合体の形成する自己組織体に及ぼす影響を総括的に明らかにした例はない。

そこで、本研究では、異なる極性溶媒中におけ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の形成するミセルの大きさ、形状変化をパルス磁場勾配NMR (PFG-<sup>1</sup>H NMR; pulsed-field gradient <sup>1</sup>H NMR)と小角X線散乱を用いて詳細に調べた。ここで用いた極性溶媒として用いたEG<sub>x</sub>は、化粧品やパーソナルケア製品の粘度を増大される目的で一般的に用いられている溶媒である<sup>29</sup>。それ故、製品の乳化安定性や洗浄効果を理解し、制御するために、EG<sub>x</sub>のミセル構造への影響を知ることは不可欠である。

## 3.2 実験

### 3.2.1 試薬

用いた共重合体は、東レ・ダウコーニング(株)より提供されたポリジメチルシロキサナーポリオキシエチレン共重合体 (Si<sub>14</sub>C<sub>3</sub>EO<sub>33.1</sub>, Si<sub>14</sub>C<sub>3</sub>EO<sub>51.6</sub>)を用いた。C<sub>3</sub>は、親水基、疎水基を繋ぐプロピレン残基を示す。下付き文字は、鎖の平均重合度を表し、その分子量、及び多分散度 ( $M_w/M_n$ ) はGPCによって決定された<sup>30</sup>。部位の各々の多分散度は、Si<sub>14</sub>C<sub>3</sub>-では 1.19、EO<sub>33.1</sub>では 1.15、そしてEO<sub>51.6</sub>では 1.13 である。Si<sub>14</sub>C<sub>3</sub>EO<sub>33.1</sub>、Si<sub>14</sub>C<sub>3</sub>EO<sub>51.6</sub>の純度はそれぞれ 89.4%、87.9%である。エチレングリコール (EG<sub>1</sub>) (>99.0%)、ジエチレングリコール (EG<sub>2</sub>) (>99.0%)そして、トリエチレングリコール (EG<sub>3</sub>) (>99.0%)は、東京化成工業社製のものを用いた。ポリエチレングリコールの分子量が 300, 400, 600 のものは、和光純薬社のもを用い、EG鎖の平均重合度としてそれぞれ、EG<sub>7</sub>, EG<sub>9</sub>そしてEG<sub>14</sub>と略した。分子量が 900 のポリエチレングリコール (EG<sub>20.5</sub>)はシグマ・アルドリッチ社のもを用いた。それぞれの溶媒の密度はDSA5000 (Anton Paar, Austria) で測定した。用いた化合物は精製なしにそのまま用いた。

### 3.2.2 磁場勾配 (PFG; Pulsed-field gradient) <sup>1</sup>H NMR

溶媒中で形成される会合体の自己拡散係数を、磁場勾配プローブを装備した Bruker AVANCE DMX-500 で測定した。パルスの照射時間を決定するために  $\phi 5$ mm サンプルチューブ内にD<sub>2</sub>Oで満たされた 60mm高さのガラス性の薄い管を静置した。測定温度は 60°Cと比較的高く、溶媒の熱対流によって見かけの拡散係数が大きく見積もられることを防ぐためにパルス系列は Standard pulsed-gradient double-stimulated-echo (PG-DSTE) を用いた<sup>31</sup>。第2章で述べたように、CH<sub>3</sub>{2(CH<sub>3</sub>)SiO}<sub>13</sub>{2(CH<sub>3</sub>)Si}(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-鎖のプロトンのシグナルは 0.45ppmに観測され、そのシグナル強度の減衰から、以下の式によってSi<sub>14</sub>C<sub>3</sub>鎖を含むミセルの拡散係数  $D$ を求めることができる。

$$I = I_0 \exp(-kD) \quad (3.1)$$

ここで、 $k = \gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)$ であり、本実験では、磁場を加えた時間 $\delta$ と磁場間の時間 $\Delta$ は、それぞれ、7ms, 200msとした。粒子が剛体球であることを仮定すると、次式で表される Stokes-Einsteinの式により、流体力学的半径 $R_H$ が算出される。

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 D} \quad (3.2)$$

ここで、 $\eta_0$ は溶媒粘度、 $k_B$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対強度である。

### 3.2.3 小角 X 線散乱 (SAXS)

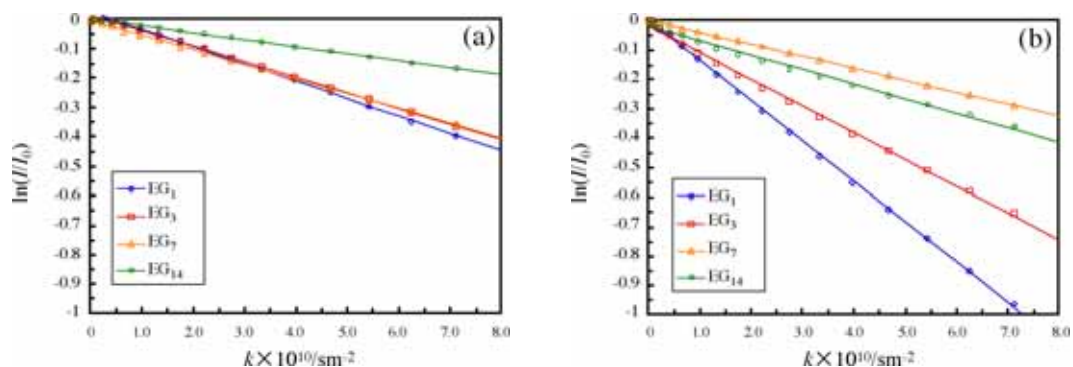
ミセルのサイズ、形状、電子密度分布を求めるために 40kV, 50mAに設定されたX線発生装置に多層集光ミラー、ブロックコリメータ、半透明ビームストッパーを備えたクラ

ツキー式小角X線カメラSAXSess (Anton Paar, PANalytical) を用いて、小角X線散乱実験を行った。TCS120 温度調節機 (Anton Paar, PANalytical) により、サンプル温度を  $60^{\circ}\text{C}$  に調節した。散乱強度はイメージングプレートによって検出され、Cyclone storage phosphor装置 (Perkin Elmer, USA) によって読み取った。全ての散乱強度は、水の絶対強度  $I(q=0) = 1.633 \times 10^{-2} \text{cm}^{-1}$  を用いて、絶対強度に換算した<sup>32</sup>。詳細な散乱理論については、第2章を参照されたい。測定される散乱曲線  $I(q)$  は、形状因子  $P(q)$ 、構造因子  $S(q)$  の積で表される。ミセル形状を正確に議論する際は、 $S(q)$  の寄与を除く必要がある。本系では、ミセル間相互作用が剛体球モデルで記述できるとして、 $S(q)$  を見積もった。全ての散乱曲線は Boltzmann simplex simulated annealing algorithm に基づく、Glatter らによって、開発された GIFT 法を用いて解析した<sup>33,34</sup>。また、電子密度分布は DECON<sup>35,36</sup> プログラムを用いて解析した。

### 3.3 結果及び考察

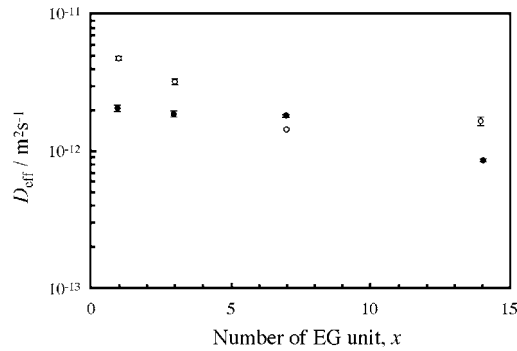
#### 3.3.1 $\text{EG}_x$ 中における $\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_n$ のミセルの拡散係数

異なる分子量を持つ  $\text{EG}_x$  中の  $\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_n$  の形成する会合体を調べるために、ミセルの拡散係数を PFG-NMR を用いて、測定した。  $\text{CH}_3\{2(\text{CH}_3)\text{SiO}\}_{13}\{2(\text{CH}_3)\text{Si}\}(\text{CH}_2)_3$  のピーク ( $\sim 0.45 \text{ppm}$ ) の減衰を図 3.1 に示した。  $\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_n$  の濃度は 2wt% に固定している。



**Figure 3.1:** Echo decay for the proton in the  $\text{CH}_3\{2(\text{CH}_3)\text{SiO}\}_{13}\{2(\text{CH}_3)\text{Si}\}(\text{CH}_2)_3$ -part as a function of  $k$  in the  $\text{EG}_x / \text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{33.1}$  systems (a), the  $\text{EG}_x / \text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{51.6}$  systems (b).

初期段階でおそらく不純物として僅かに存在するシリコン油による減衰が観測されるが、 $\text{EG}_x$  系の全てのピークの減衰は、単一指数関数で表すことができる。つまり、各々の系で、単一ミセルが形成されていることを示す。十分長い疎水鎖を持っているために cmc は低く、単分散状態で存在する  $\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_n$  モノマーの測定される拡散係数への寄与は、ほぼ存在しないと考えられる。  $\text{EG}_x / \text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_n$  系のミセルの自己拡散係数を式 3.1 から算出し、その結果を図 3.2 に示す。



**Figure 3.2:** The self-diffusion coefficients  $D_{\text{eff}}$  for micelles as a function of the number of EG unit  $x$  at  $60^\circ\text{C}$  in the  $\text{EG}_x/\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{33.1}$  systems (filled circles) and the  $\text{EG}_x/\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{51.6}$  systems (empty circles)

図 3.1 で示した初期の遅い減衰を含めるかによって減衰関数の傾きが変わるために、この因子を誤差として考えた。各々同一の溶媒について拡散係数を比較すると、 $x = 7$ を除いて、 $\text{EG}_x/\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{51.6}$ 系は大きい拡散係数を与える。式 3.2 で示したように、流体力学的半径は自己拡散係数に対して反比例の関係を満たすので、図 3.2 から  $\text{EG}_x/\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{33.1}$ 系で形成されるミセルより  $\text{EG}_x/\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{51.6}$ 系のミセルの方が小さいことがわかる。もし、どちらのミセルも球状であれば、 $\text{EG}_x/\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{51.6}$ 系で形成されるミセルより  $\text{EG}_x/\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{33.1}$ 系のミセルの方が小さくなるはずである。しかしながら、得られた結果は逆の結果を示し、それは、例えば、 $\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{33.1}$ は  $\text{EG}_x$ 中で伸びた構造を形成するといったミセル形状が球状ではないことが考えられる。これは、同じ疎水鎖を持ち、短い親水鎖を持つ共重合体は小さい曲率を持つことから妥当であると言える。これらの系のミセル形状の違いを確かめるために、SAXS測定を行い、議論する。

### 3.3.2 散乱関数のモデル計算

次節で展開するSAXSの結果を系統的に理解するために異なる内部電子密度分布を持つ特徴的な粒子モデルを導入して説明する。第2章で述べたように、もし、粒子が均一な電子密度分布を有するならば、 $p(r)$ より会合体の形状は比較的簡単に推測することができる<sup>37</sup>。しかしながら、粒子内部の電子密度分布が不均一な場合、 $p(r)$ から会合体の形状の推定は幾分困難になる。その代わりに、会合体の内部構造の情報を得ることができる。図 3.3(a)に示した電子密度分布を持つ異なる3つの球状粒子についてSinglebody MCプログラム<sup>38</sup>を用いて $p(r)$ と散乱曲線 $I(q)$ をシミュレーションした。その結果を図 3.3(b)と(c)に各々示す。

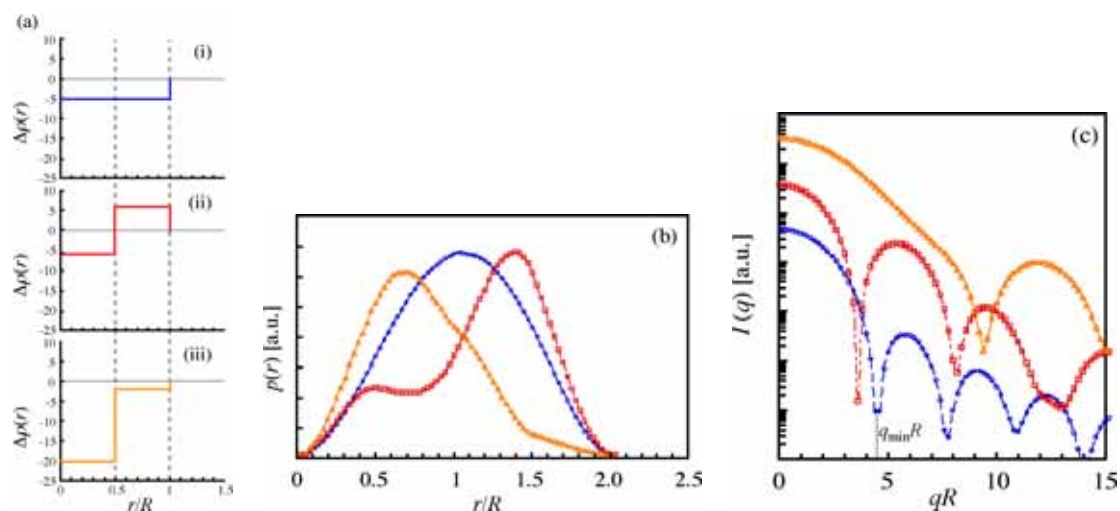
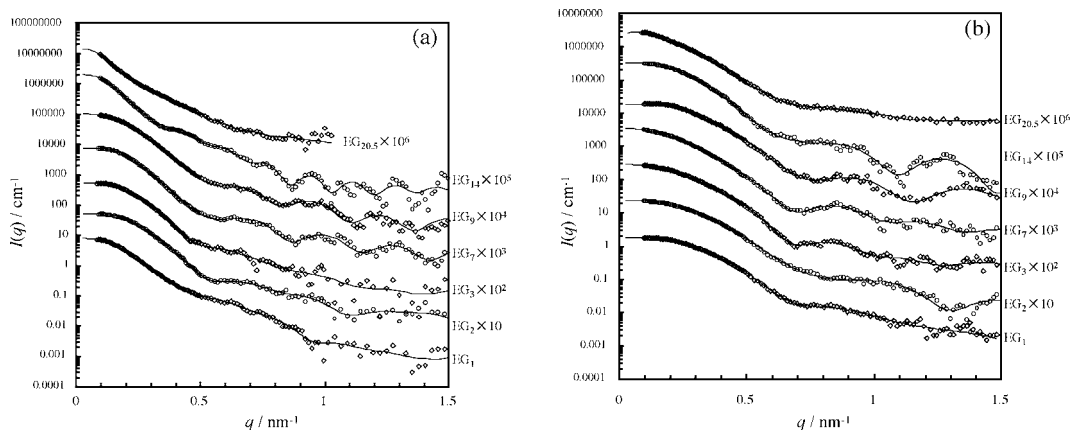


Figure 3.3: The simulated radial electron density profiles  $\Delta\rho(r)$  (a), pair-distance distribution function,  $p(r)$  (b), and the scattering curves  $I(q)$  (c) for a monodisperse spherical particle with (i) a homogeneous electron density distribution (circle), (ii) a core-shell(corona) structure with negative and positive electron density fluctuations (square), and (iii) a core-shell structure with both negative electron density fluctuations (triangle).

均一な電子密度を持つ球状粒子は、 $p(r)$ では、対称な釣鐘型を示し、図 3.3(c)において破線で示した $q_{\min}R = 4.49$ で散乱曲線は最小値を与える。ここで、 $R$ は粒子半径である。コア・シェル構造を持ち、それらの電子密度分布が相異なるミセルの場合、 $p(r)$ は、 $r$ が小さい領域で極小値を示す。そして、その極小値の前後の変極点の位置は、各々コアの半径と直径に相当する。さらに、散乱曲線上で最初の極小値を与える $q_{\min}$ は、均一な粒子の時に比べて、コアとシェルの厚みの比やコントラストによって、 $q$ が小さい方へずれる。正または負である不均一な電子密度を持つ球状粒子は、 $p(r)$ では $r$ が大きい領域で小さいテールが観測され、散乱曲線では、均一な球状粒子に見られた $qR \sim 4.49$ での極小値が無くなる。

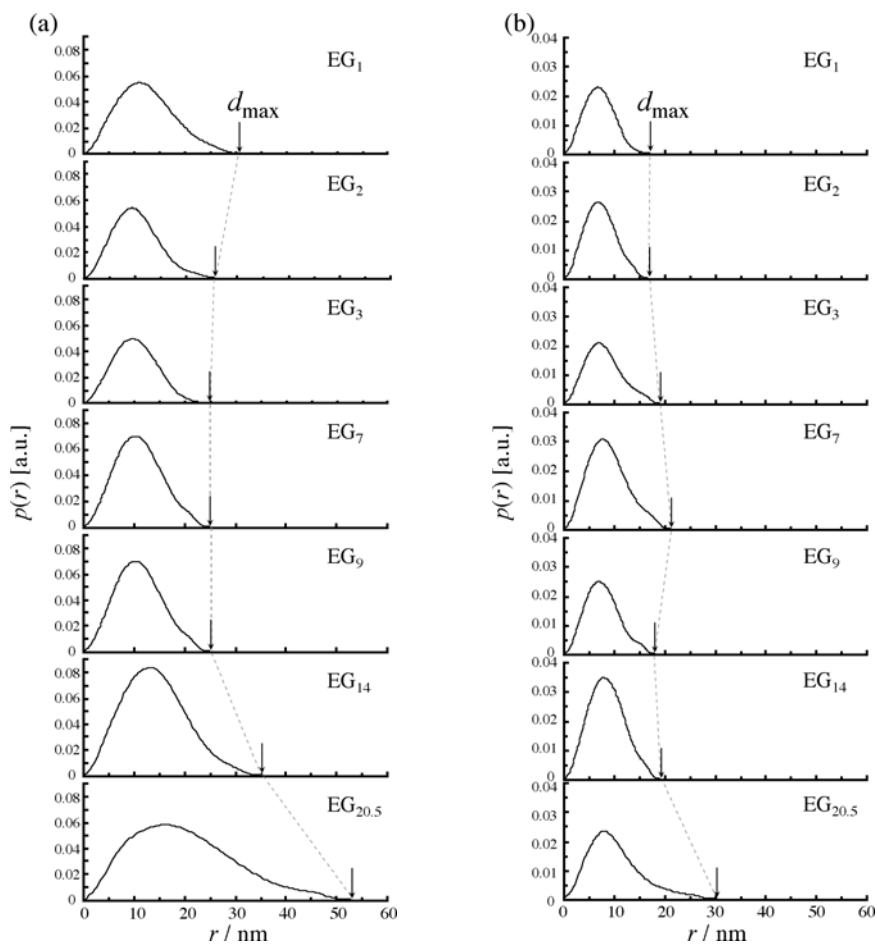
### 3.3.3 EG<sub>x</sub>中におけるSi<sub>14</sub>C<sub>3</sub>EO<sub>n</sub>のミセルの形状

EG<sub>x</sub>/Si<sub>14</sub>C<sub>3</sub>EO<sub>n</sub>系で形成されるミセル形状を調べるために、60°C、共重合体濃度 2wt%で、SAXS測定を行った。その結果を図 3.4 に示した。実線はGIFT法を用いた解析結果である。



**Figure 3.4:** The collimation-calibrated (desmeared) SAXS spectra for the  $EG_x/Si_{14}C_3EO_{33.1}$  systems (a), for the  $EG_x/Si_{14}C_3EO_{51.6}$  systems (b) at  $60^\circ C$  on absolute scale as a function of the magnitude of the scattering vector  $q$ .

$EG_x/Si_{14}C_3EO_{51.6}$ 系では、散乱曲線はあまり変化しないが、 $EG_x/Si_{14}C_3EO_{33.1}$ 系において、 $EG_{14}$ と $EG_{20.5}$ 系の $q$ が小さい領域の散乱曲線が他の $EG_x/Si_{14}C_3EO_{33.1}$ 系に比べて急になる。これは、ミセルが成長することを示す。ミセルの形状を明らかにするために、GIFT法を用いて、 $p(r)$ 関数を計算した。その結果を図 3.5 に示す。



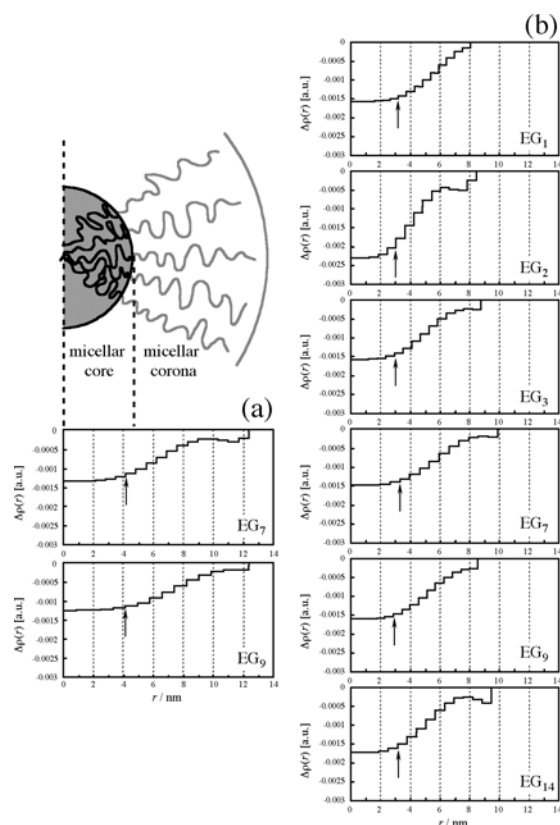
**Figure 3.5:** The pair-distance distribution functions (PDDFs),  $p(r)$ , in the  $EG_x/Si_{14}C_3EO_{33.1}$  systems (a), the  $EG_x/Si_{14}C_3EO_{51.6}$  systems (b) at  $60^\circ C$ . The concentration of  $Si_{14}C_3EO_n$  in  $EG_x$  is fixed at 2wt%.

$EG_x/Si_{14}C_3EO_n$ 系のPDDF全てにおいて、 $r$ が大きい領域で小さなテールが見られる。さらに、均一な球であると仮定したときの $q_{min} = 4.49/R$ は、 $EG_x/Si_{14}C_3EO_{33.1}$ 系では、 $EG_2$ から $EG_9$ の時の $d_{max}$ の値から $q_{min} \sim 0.4$ 、 $EG_x/Si_{14}C_3EO_{51.6}$ 系では、 $EG_1$ から $EG_{14}$ の時の $d_{max}$ の値から $q_{min} \sim 0.5$ であるが、図 3.4 で示した散乱曲線は、その値付近に全く極小値を与えない。前節の典型的な3つのモデル図 3.3(i)-(iii)で述べたように、観測された $p(r)$ の特徴から、 $EG_x/Si_{14}C_3EO_n$ 系のミセル内部は電子密度分布が不均一であるが、水/ポリオキシエチレン アルキルエーテル系のミセルで見られるコア・シェル構造とは異なり、コアとシェルの電子密度分布が溶媒に比べて、正か負のどちらかであることが推測される。実際に、 $60^\circ C$ において溶媒である $EG_x$ の電子密度は  $358.2 \text{ electrons/nm}^3$ で、共重合体のEO鎖の電子密度は  $349.6 \text{ electrons/nm}^3$ と溶媒より小さく、コアの $Si_{14}C_3$ 鎖の電子密度 ( $314.2 \text{ electron/nm}^3$ )は両者より十分に低い。つまり、本研究で測定された $EG_x/Si_{14}C_3EO_n$ 系電子密度分布は、(iii)の場合に対応する。以上のことより、 $p(r)$ が再びゼロに収束する $r$ の値、図 3.5 中矢印で示した $d_{max}$ はコロナを含むミセルの最大長を示すと考えられる。 $EG_x/Si_{14}C_3EO_{33.1}$ 系では、 $EG_1$ から $EG_2$ に置き換わるとミセルサイズは小さくなる。 $EG_2$ から $EG_9$ は、 $d_{max}$ は僅かに減少するかほとんど変わらない。そして、さらに $EG$ を長くすると( $EG_{14}$ 、 $EG_{20.5}$ 系)、 $d_{max}$ が急激に大きくなり、ミセルが伸長する。 $EG_{20.5}$ 系で観測された $d_{max}$ は測定限界( $\pi/q_{min} \sim 40\text{nm}$ )を超えているが、ミセル成長は、明瞭に測定された。それに対して、 $Si_{14}C_3EO_{51.6}$ は $EG_1$ と $EG_2$ 中で最も小さいミセルを形成する。 $EG_x$ で $x$ を大きくすると $EG_7$ までミセルが徐々に成長する。 $EG_7$ から $EG_{14}$ まで、ミセルサイズは減少または一定値を取る。 $EG_{20.5}$ 系で伸長ミセルが観測される。

$EG_x/Si_{14}C_3EO_{33.1}$ 系で観測される $d_{max}$ は、 $EG_x/Si_{14}C_3EO_{51.6}$ 系の $d_{max}$ より大きく、これは、 $D_{eff}$ の結果と一致する。 $EG_{20.5}$ を除いた $EG_x/Si_{14}C_3EO_{51.6}$ 系で形成されるミセルが球状に近い構造を取ると仮定すると、 $EG_7$ 中での $D_{eff}$ の結果より $Si_{14}C_3EO_{33.1}$ のミセルの方が $Si_{14}C_3EO_{51.6}$ のミセルより小さいので、 $EG_7/Si_{14}C_3EO_{33.1}$ 系のミセルも同様、球状に近いと予測される。SAXSから伸長されたミセル構造が観測された系 $EG_1/Si_{14}C_3EO_{33.1}$ 、 $EG_{14}/Si_{14}C_3EO_{33.1}$ と $EG_{20.5}/Si_{14}C_3EO_{33.1}$ 系において、球状粒子で見られる釣鐘状の関数に比べ、なだらか、かつ太くなり平板状粒子で特徴的に見られる $p(r)$ を示すことから偏円状であることが予想される<sup>39</sup>(第2章参照)。これは、溶媒の $EG$ 単位数が増えることで系はマクロ相分離に近付き、 $Si_{14}C_3EO_{33.1}$ 自体がラメラ液晶を形成することから間接的に裏付けられる<sup>40</sup>。 $EG_{20.5}/Si_{14}C_3EO_{51.6}$ 系では、他の $EG_x/Si_{14}C_3EO_{51.6}$ 系に比べて、 $p(r)$ の最大値を与える $r$ 値は大きく変化しないが、テールだけ伸びる。この傾向より、 $EG_{20.5}$ 系で形成されるミセルは偏円よりむしろ偏長楕円であることが示唆された。

### 3.3.4 ミセルの内部構造

ミセルの内部の電子密度分布を知るために、ミセルが球状という仮定の元に $p(r)$ の解析から $\Delta\rho(r)$ で表される電子密度分布を算出した。その結果を図 3.6 に示す。 $Si_{14}C_3EO_{33.1}$ 系では球状ミセルであると予想された $EG_7$ と $EG_9$ 系を、 $Si_{14}C_3EO_{51.6}$ 系では $EG_{1-14}$ 系で各々電子密度分布を求めた。



**Figure 3.6:** The radial electron density profiles for spherical micelles in the  $EG_x/Si_{14}C_3EO_{33.1}$  ( $x = 7, 9$ ) systems (a), in the  $EG_x/Si_{14}C_3EO_{51.6}$  ( $x = 1-14$ ) systems at  $60^\circ C$  evaluated by a convolution square root operation with the help of the program DECON<sup>35,36</sup>. The concentration of  $Si_{14}C_3EO_n$  in  $EG_x$  is fixed at 2wt%. The corresponding schematic figure is also shown.

ここで、 $r$ は図示したようにミセルの中心からの距離を示す。粒子が球状の場合のみ  $p(r)$  から  $\Delta\rho(r)$  を求めることができるが、 $EG_2$  と  $EG_3/Si_{14}C_3EO_{33.1}$  系では、 $p(r)$  で球状に近い構造であることが推測されたが拡散係数の測定から球状であることが断定できないため、 $p(r)$  の解析から電子密度分布を求めなかった。ミセルのコアの平均半径は電子密度分布が変化し始める図中実線矢印で示した値に相当すると考えられる。 $EG_x/Si_{14}C_3EO_{33.1}$  系では、コアの半径はおおよそ 4.2nm でほぼ  $Si_{14}C_3$  の伸びきり鎖長 (4.1nm) に比べほぼ同程度か、僅かに長い。球状ミセルでは、疎水鎖の長さはほぼ伸びきり鎖長であると言われている<sup>41</sup>。 $Si_{14}C_3$  鎖の比較的大きい多分散度から、長いシリコン鎖がミセルの内部でオイルプールを形成していると考えられる<sup>42</sup>。 $EG_{20.5}$  を除いた  $EG_x/Si_{14}C_3EO_{51.6}$  系では、ミセルのコア半径は 3nm 程度であった。両系共に、疎水鎖の重合度は全く同じにも関わらず、ミセルのコア半径は  $Si_{14}C_3EO_{33.1}$  系では 3nm、 $Si_{14}C_3EO_{51.6}$  系では 4.2nm と異なる値を示す。Thomasらは、ポリスチレン-ポリブタジエン共重合体とホモポリスチレン 2 成分系で共重合体中のポリスチレンの重合度が増すにつれ、ポリブタジエンコアのサイズが小さくなることを見出している。スケーリング則で、 $l_B \propto N_{CA}^\mu N_{CB}^\nu$  と表されるように、コア半径は  $N_{CB}$  だけでなく  $N_{CA}$  や  $N_{hA}$  によっても決定される。 $N_{CA}$ 、 $N_{CB}$ 、 $N_{hA}$  はそれぞれ、コロナを形成する鎖、コアを形成する鎖、ホモポリマーの重合度である<sup>43</sup>。もし、本系のように、 $N_{hA} \ll N_{CA}$  では、 $\mu$  は小さく負の値である。つま



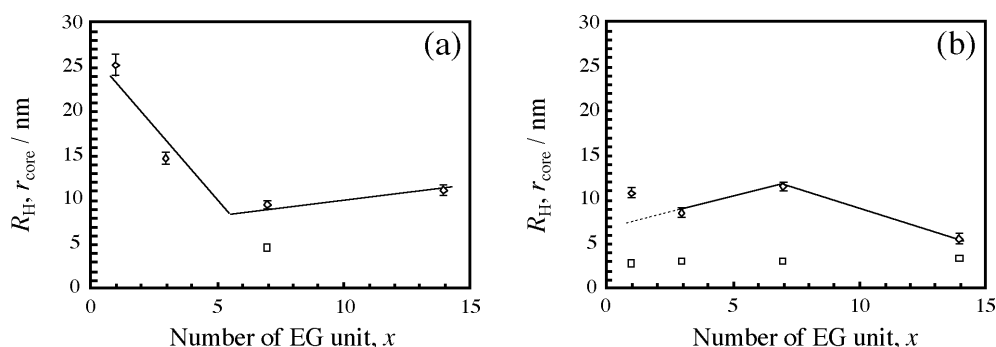
り、 $N_{CA}$ が増大するにつれて $l_B$ は減少する。このミセルコロナを形成する共重合体の鎖が変化した時のミセルコアのサイズの変化は理論的にも説明されている<sup>15,44</sup>。本系においても親水鎖であるEO鎖が長くなると、より多くの溶媒分子を取り込むことができる。それによりミセルの会合数が減少する。会合数が減少することによって、ミセルコアの大きさが小さくなる。しかし、同時に界面エネルギーを小さくしようと、溶媒との接触を避けようとするためにミセルコアが拡大しようとする。これらの2つの相反する因子によってコア半径が決定される。

### 3.3.5 ミセルの形状変化

SAXSから求めた $p(r)$ のみからミセルの形状を議論するのは困難であり、より詳細にミセル形状を考察するために、PFG-NMRから測定された拡散係数より式 3.2 に従い流体力学的半径を算出し、SAXSの結果と組み合わせて比較した。無限希釈の球状粒子の自己拡散係数は次式で表せる<sup>45</sup>。

$$D_{\text{eff}}/D_0 = 1 - 2.1\Phi_{\text{HS}} \quad (3.3)$$

ここで、 $\Phi_{\text{HS}}$ は球の体積分率である。ミセルの正確な体積がわからないので $D_0$ の算出では、 $\Phi_{\text{HS}}$ の代わりに共重合体の体積分率である $\phi$ を用いた。本系では、共重合体濃度は2wt%で、 $D_0$ は $D_{\text{eff}}$ に比べて5wt%ほど大きな値を与える。この差を誤差として示した。図 3.7 で 3.3 式に従って実験から得られた $D_{\text{eff}}$ から $D_0$ に変換し 3.2 式から求めた流体力学的半径と図 3.6 で示したミセルコアの半径 $r_{\text{core}}$ を示す。



**Figure 3.7:** The hydrodynamic radii ( $R_H$ ),  $r_{\text{core}}$ , and the core radius of spherical micelle ( $r_{\text{core}}$ ), in the  $\text{EG}_x/\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{33.1}$  systems (a), in the  $\text{EG}_x/\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{51.6}$  systems (b) at  $60^\circ\text{C}$  as a function of the number of EG unit,  $x$ , for  $\text{EG}_x$ .

$\text{EG}_x/\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{33.1}$ 系では、 $R_H$ はミセル構造変化により $x = 7$ まで減少し、再び増加する。これは、 $p(r)$ の変化にまさしく一致する。それに対し、 $\text{EG}_x/\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{51.6}$ 系では、全般的な $R_H$ の変化の傾向として、 $x = 7$ まで僅かに増加し、さらに $x$ が大きくなると $R_H$ は減少する。この傾向は、 $p(r)$ の変化と大凡一致する。溶媒のEG単位が増加するにつれて、溶媒中に存在するOH基が減少する。つまり、溶媒の分子量が大きくなるにも関わらず、 $\text{EG}_x$ と共重合体の $\text{EO}_n$ 基との相溶性が増加する。言い換えれば、溶媒の選択性 (solvent selectivity) が増加する。これが、溶媒分子が大きくなるにも関わらず、ミセルのコロナへの $\text{EG}_x$ への浸透効果を促進させていると考えられる。しかしながら、さらに $\text{EG}_x$ の分子量を増し、 $x \sim 7$ 以上で、ミセルコロナへ大きい分子は浸透しにくくなり、膨潤する溶媒数が減少することで、ミセルは小さくなる。 $\text{EG}_1$ 中の $\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{51.6}$ ミセルは球

対称ではないと考えられるため、 $R_H$ は大きく見積もられてしまう。 $R_H$ は必ずしもSAXSから求めたミセルの最大長の半分の値と一致しない。これは、おそらく拡散係数がミセル表面の状態に影響されるためだと考えられる。 $R_H$ を算出する際、剛体球を仮定しているが、ミセル表面は長いEO<sub>n</sub>鎖やEO<sub>n</sub>鎖と溶媒の混合によって荒くなっていると考えられる。しかしながら、 $R_H$ と $r_{core}$ の差の変化の傾向は球状ミセルのコロナの厚みの傾向を示すと言える。ミセルのコロナの厚みは、溶媒を取り込むことによるポリオキシエチレン鎖の伸びと縮もうとする鎖の弾性エントロピーのバランスによって決定される<sup>46</sup>。ミセルに取り込まれている溶媒分子が減るにつれて、ポリオキシエチレン鎖はその弾性エントロピーによって縮み、絡まろうとする。これが、溶媒のEG単位を増やすに従い、 $R_H$ が減少する理由であると考えられる。

LOWによると、単一ミセルの自由エネルギーは下式のように表される。

$$F = 4\pi r_B^2 \gamma + F_d + F_m \quad (3.4)$$

第1項はシリコンコアと溶媒を含んだコロナとの界面張力に対応する。EG<sub>x</sub>の表面張力はEG<sub>1</sub>が50.2mNm<sup>-1</sup>で、EG<sub>2-20.5</sub>では47.3±0.5mNm<sup>-1</sup>であり、ほとんど一定であると見なし、まずは、第1項の寄与を無視して考える。第2項目は共重合体の鎖の変形に由来する寄与。最後の項は、ミセルのコロナを形成するEO鎖と溶媒の混合エントロピーに起因する因子である。球状から偏円、偏長楕円への形状転移の際は、第2項である鎖の変形のエネルギーに大きく依存するが、もし、混合エントロピーが十分に大きい、つまり、親水鎖に多くの溶媒分子が取り込まれている時は、その値は他の因子に比べ小さいと考えられる。前に述べたが、球状から非球状転移はEG<sub>x</sub>/Si<sub>14</sub>C<sub>3</sub>EO<sub>33.1</sub>系では、 $x$ が14から、EG<sub>x</sub>/Si<sub>14</sub>C<sub>3</sub>EO<sub>51.6</sub>系では、 $x$ が20.5から起こる。コロナに膨潤する溶媒数が減ることによって、式3.4中の $F_m$ の寄与が小さくなる。結果的にミセルの全体の自由エネルギーで疎水鎖の歪みのエネルギー (deformation energy) が支配的になる。球状ミセルの疎水鎖はほぼ伸びきり鎖長であるので<sup>47</sup>、それに比べ、非球状ミセルの $F_d$ は小さくなる。従って、大きい $x$ で、球状から非球状のミセルの形状変化が見られた。

### 3.3.6 ミセル構造への界面張力の寄与

KinningとThomasらは、A-B共重合体/Aホモポリマー系でAホモポリマーの分子量を変えることでミセルが成長することを報告している<sup>26,27</sup>。このとき、ホモポリマーとして用いたポリスチレンの重合度は20から300以上まで変えて球状から伸長ミセルの形成を確認している。しかしながら、本系で用いたようなEG<sub>1</sub>といった非常に短い重合度を持つ溶媒中での知見はない。EG<sub>1</sub>/Si<sub>14</sub>C<sub>3</sub>EO<sub>33.1</sub>系のミセル構造は例外的に球状よりむしろ偏円である。EG<sub>1</sub>の表面張力はEG<sub>x</sub>の表面張力より僅かに大きな値を与える。つまり、EG<sub>1</sub>とシリコン鎖との界面張力は、EG<sub>2-20.5</sub>とシリコン鎖との界面張力より高くなる。もし界面張力が高いと溶媒との接触を最小限にしようとするため、シリコン鎖の界面における分子占有面積が小さくなる。従って、より大きな会合数を持つ、偏円や偏長楕円を形成するようになる。しかし、Si<sub>14</sub>C<sub>3</sub>EO<sub>51.6</sub>は長い親水鎖により多くの溶媒分子を取り込むことができ、界面の曲率が大きくなり球状に近いミセルを形成する<sup>48</sup>。

## 3.4 結論

極性溶媒である鎖長の異なるEG<sub>x</sub>中のSi<sub>14</sub>C<sub>3</sub>EO<sub>33.1</sub>とSi<sub>14</sub>C<sub>3</sub>EO<sub>51.6</sub>の形成するミセルの大きさ、形状、電子密度分布を小角X線散乱とパルス磁場勾配NMRを組み合わせ、総括的に検討した。溶媒のEGユニット数が7まで増えるとSi<sub>14</sub>C<sub>3</sub>EO<sub>33.1</sub>ミセルは非球状

から球状に近い形への構造変化を示し、小さくなる。一方、 $\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{51.6}$ ミセルは球状に近い構造から顕著な構造変化することなく、溶媒の選択性が増すことでコロナが拡大する。 $x$ が7より大きくなると、大きい溶媒分子はミセルコロナに取り込まれにくくなり、 $\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{51.6}$ のミセルは小さくなる。さらに、溶媒の鎖長が伸びると、 $\text{EG}_{14}/\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{33.1}$ 、 $\text{EG}_{20.5}/\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{33.1}$ 系と $\text{EG}_{20.5}/\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{51.6}$ 系で観測されたように、ミセルは伸びた構造へと変化する。これは、単一ミセルの自由エネルギー中の共重合体の疎水鎖の歪みのエネルギーの効果が支配的になることによる。低分子量の溶媒中では、球状に近いミセルを形成する傾向にあるが、 $\text{EG}_1/\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{33.1}$ 系で偏円のミセルが形成された。これは、シリコンコアと $\text{EG}_1$ の界面張力が高く、共重合体の界面における分子占有積を小さくすることによる。

本研究における $\text{EG}_x/\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_n$ 系のミセル構造はシリコンコアと溶媒との界面張力と溶媒の選択性、ミセルのコロナへの溶媒の浸透効果の3つの因子によって決定されることがわかった。

#### ・参考文献

- <sup>1</sup> Kolk, H.-A.; Lecommandoux, S. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1217.
- <sup>2</sup> Lodge, T. P. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 265.
- <sup>3</sup> Park, C.; Yoon, J.; Thomas, E. L. *Polymer* **2003**, *44*, 6725.
- <sup>4</sup> Hamley, I. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1692.
- <sup>5</sup> Shenhar, R.; Norsten, T. B.; Rotello, V. M. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 657.
- <sup>6</sup> Leibler, L. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602.
- <sup>7</sup> Shibayama, M.; Hashimoto, T.; Kawai, H. *Macromolecules* **1983**, *16*, 16.
- <sup>8</sup> Hanley, K. J.; Lodge, T. P.; Huang, C.-I. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5918.
- <sup>9</sup> Lai, C.; Russel, W. B.; Register, R. A. *Macromolecules* **2002**, *35*, 841.
- <sup>10</sup> Kunieda, H.; Shigeta, K.; Ozawa, K.; Suzuki, M. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7952.
- <sup>11</sup> Kunieda, H.; Uddin, Md. H.; Horii, M.; Furukawa, H.; Harashima, A. *J. Phys. Chem B* **2001**, *105*, 5419.
- <sup>12</sup> Lodge, T. P.; Pudil, B.; Hanley, K. J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4707.
- <sup>13</sup> Kunieda, H.; Uddin, Md. H.; Yamashita, Y.; Furukawa, H.; Harashima, A. *J. Oleo Sci.* **2002**, *51*, 113.
- <sup>14</sup> Zin, W.-C.; Roe, R.-J. *Macromolecules* **1984**, *17*, 183.
- <sup>15</sup> Roe, R.-J.; Zin, W.-C. *Macromolecules* **1984**, *17*, 189.
- <sup>16</sup> Leibler, L.; Orland, H.; Wheeler, J. C. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 3550.
- <sup>17</sup> Hashimoto, T.; Tanaka, H.; Hasegawa, H. *Macromolecules* **1990**, *23*, 4378.
- <sup>18</sup> Tanaka, H.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **1991**, *24*, 240.
- <sup>19</sup> Tanaka, H.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5713.
- <sup>20</sup> Winey, K. I.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1991**, *24*, 6182.
- <sup>21</sup> Winey, K. I.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2645.
- <sup>22</sup> Bodycomb, J.; Yamaguchi, D.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5187.
- <sup>23</sup> Matsen, M. W. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5765.
- <sup>24</sup> Matsen, M. W. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 4225.
- <sup>25</sup> Janet, P. K.; Schick, M. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1109.
- <sup>26</sup> Kinning, D. J.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 5806.
- <sup>27</sup> Kinning, D. J.; Winey, K. I.; Thomas, E. L. *Macromolecules* **1988**, *21*, 3502.

- 
- <sup>28</sup> Riess, G. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1107.
- <sup>29</sup> 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.
- <sup>30</sup> Uddin, Md. H., Ph. D. Thesis, Yokohama National University, 2003.
- <sup>31</sup> Jerschow, A.; Müller, N. *J. Magn. Reson.* **1998**, *132*, 13.
- <sup>32</sup> Ortherber, D.; Bergmann, A.; Glatter, O. *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 218.
- <sup>33</sup> Weyerich, B.; Brunner-Popela, J.; Glatter, O. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 197.
- <sup>34</sup> Brunner-Popela, J.; Glatter, O. *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 431.
- <sup>35</sup> Glatter, O.; Hainisch, B. *J. Appl. Crystallogr.* **1984**, *17*, 435.
- <sup>36</sup> Mittelbach, R.; Glatter, O. *J. Appl. Crystallogr.* **1998**, *31*, 600.
- <sup>37</sup> Glatter, O. The Inverse Scattering Problem in Small-Angle Scattering. In *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*; Lindner, P. Zemb, T., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2002; p 101.
- <sup>38</sup> Fritz, G.; Bergmann, A. *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, *37*, 815.
- <sup>39</sup> Glatter, O. *J. Appl. Crystallogr.* **1979**, *12*, 166.
- <sup>40</sup> Uddin, Md. H.; Rodríguez, C.; López-Quintela, A.; Leisnaer, D.; Solans, C.; Esquena, J.; Kunieda, H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1261.
- <sup>41</sup> Israelachvili, J. N. *Intermolecular & Surface Forces*, 2<sup>nd</sup> ed.; Academic Press: London, 1992: Chapter 17.
- <sup>42</sup> Kaneko, M.; Matsuzawa, K.; Uddin, Md. H.; López-Quintela, A.; Kunieda, H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12736.
- <sup>43</sup> Whitmore, M. D.; Noolandi, J. *Macromolecules* **1985**, *18*, 657.
- <sup>44</sup> Kao, C. R.; Olvera de la Cruz, M.; *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 8284.
- <sup>45</sup> Olsson, U.; Schurtenberger, P. *Langmuir* **1993**, *9*, 3389.
- <sup>46</sup> Milner, S. T. *Science* **1991**, *251*, 905.
- <sup>47</sup> Rodríguez, C.; Shigeta, K.; Kunieda, H. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *223*, 197.
- <sup>48</sup> Sato, T.; Hossain, Md. K.; Acharya, D. P.; Glatter, O.; Chiba, A.; Kunieda, H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12927.