

## 第5章 水中における 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 自己組織体形成とその構造

### 5.1 緒言

非イオン両親媒性共重合体は、界面活性剤と同様、水中において様々な自己組織体を形成する<sup>1</sup>。水中では偏析 (segregation) 条件は共重合体のそれぞれの鎖長に依る、また、自己組織体の型や界面膜の曲率は両親媒性物質中の親水部の体積分率 ( $f_{EO}$ ) によって決定される<sup>2,3,4</sup>。このパラメータは界面活性剤系において一般的に使用されるHLB値 (親水性—親油性バランス値) に相当する<sup>5</sup>。

非イオン界面活性剤と親水性高分子 (デキストラン、ポリエチレングリコール等) を水中で混合すると、Flory-Huggins理論で記述されるように、界面活性剤の多い相と高分子の多い相との相分離が起こる<sup>6,7,8,9</sup>。しかしながら、広い組成範囲における水中での非イオン両親媒性共重合体と界面活性剤混合物の相挙動と自己組織体形成を研究した例は少ない。Davisらは水中におけるポリブタジエンーポリオキシエチレン共重合体とペンタオキシエチレンドデシルエーテル混合系において、非イオン界面活性剤は小さいミセルを形成し、非イオン共重合体は巨大なミセルを形成することを報告している<sup>10</sup>。つまり、非イオン界面活性剤と共重合体は水中では常に溶け合うわけではない。この大きさの異なる2つのミセルが共存する系の報告はなされていたが<sup>11,12,13</sup>、水系での報告例はほとんどない。國枝らは、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 ( $Si_{125}C_3EO_{51.6}$ ) と非イオン界面活性剤 ( $C_{12}EO_5$ ) との混合物の相挙動を検討した。 $Si_{125}C_3EO_{51.6}$  と  $C_{12}EO_5$  は、各々水との2成分系で  $25^\circ C$  では中間相としてラメラ液晶 ( $L_\alpha$ ) 相しか形成しない。しかし、両者の混合物は水中でキュービック液晶相やヘキサゴナル液晶相といった多様な中間相を形成することがわかった<sup>14</sup>。また、共重合体を多く含む  $L_\alpha$  相と界面活性剤を多く含む  $L_\alpha$  相が共存することも報告している。つまり、共重合体と界面活性剤は自己組織体内で必ずしも混じり合わない。

界面活性剤と両親媒性共重合体は分子内で分離する傾向 (偏析: self-segregation) を持っている。本研究で用いるポリイソプレンとポリオキシエチレン鎖の分離傾向は Flory-Huggins相互作用 ( $\chi$ ) と重合度 ( $N$ ) の積  $\chi N$  に依るが、親水鎖が水和することで、この分離傾向は増加する。そのため、鎖の短い界面活性剤でも水中においてはミセルや液晶を形成する<sup>15</sup>。短鎖の界面活性剤と長鎖の両親媒性共重合体を混合した時、界面活性剤自己組織体内部が長い高分子鎖を取り込む余地がなければ、混合ミセルや液晶を形成しないと考えられる。それとは逆に、短い界面活性剤が共重合体の自己組織体に単純に混ざり、もし界面活性剤分子が共重合体の自己組織体の疎水表面を覆うことができなければ、相分離が起こると考えられる。しかしながら、各々大きさが異なり、個々で自己組織体を形成する界面活性剤と共重合体の相溶性 (compatibility) と溶解性 (miscibility) は完全には理解されていない。

本章において、水に不溶である直鎖A-B型の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非イオン界面活性剤  $C_{12}EO_n$  を用いた。これらの水中での混合系の挙動を、高濃度域で小角X線散乱、低濃度域で動的光散乱を組み合わせて、相図を用いて解析を行った。

## 5.2 実験

### 5.2.1 試薬

本実験で用いたポリイソプレンーポリオキシエチレン共重合体(PI-PEO)は、日光ケミカルズ社によって特別に合成されたものである。合成スキームは第2章に示した。分子量 $M_n = 6862$ ,  $M_w/M_n = 1.04$  は、GPCを用いて求めた。ポリイソプレン、ポリオキシエチレンの平均重合度は各々、50、70 である。分子体積は、PI鎖、PEO鎖の密度が各々  $0.895\text{g/cm}^3$ ,  $1.12\text{g/cm}^3$  であることから<sup>16</sup>、PI鎖は、 $6.41\text{nm}^3/\text{molecule}$ , PEO鎖は、 $4.59\text{nm}^3/\text{molecule}$ と算出できる。よって、共重合体中の親水部の体積分率 $f_{EO}$ は、0.42 である。ポリオキシエチレン型界面活性剤( $C_{12}EO_n$ ;  $n = 3, 5, 6, 7, \text{ and } 9$ )は、日光ケミカルズ(株)のものを用いた。

### 5.2.2 相図作成

相境界は界面活性剤と共重合体混合物に水を滴定し求めた。その相境界を確定するために、いくつかのサンプルを個々に作り、サンプルによって  $25^\circ\text{C}$  で数週間、平衡状態になるまで静置した。サンプルの異方性の有無はクロスニコル下の観察によって判断した。

### 5.2.3 小角 X 線散乱

形成される液晶の型を同定するために RINT-2500(理学電機(株))を用いて小角 X 線散乱を行った。全ての測定は  $25^\circ\text{C}$  で、X 線の出力  $15\text{kW}$  で行った。サンプルは、2 枚のプラスチックフィルムの間挟み測定した(マイラーシール法)。

### 5.2.4 動的光散乱・静的光散乱

ミセルの構造解析には、DLS-7000(大塚電子(株))を用いて、動的光散乱測定を行った。光源は、 $10\text{mW}$  He-Neレーザー( $\lambda = 632.8\text{nm}$ )と  $75\text{mW}$   $\text{Ar}^+$ レーザー( $\lambda = 488\text{nm}$ )、相関計(correlator)は、Multiple Tau Digital Real Time Correlator(ALV-5000/EPP)を用いた。測定された強度相関関数 $g_2(t)$ は、下式に従って解析した。

$$g_2(t) - 1 = B + \left[ \sum_{i=1}^j a_{2i-1} \exp(-\Gamma_{2i} t) \right]^2 \quad (5.1)$$

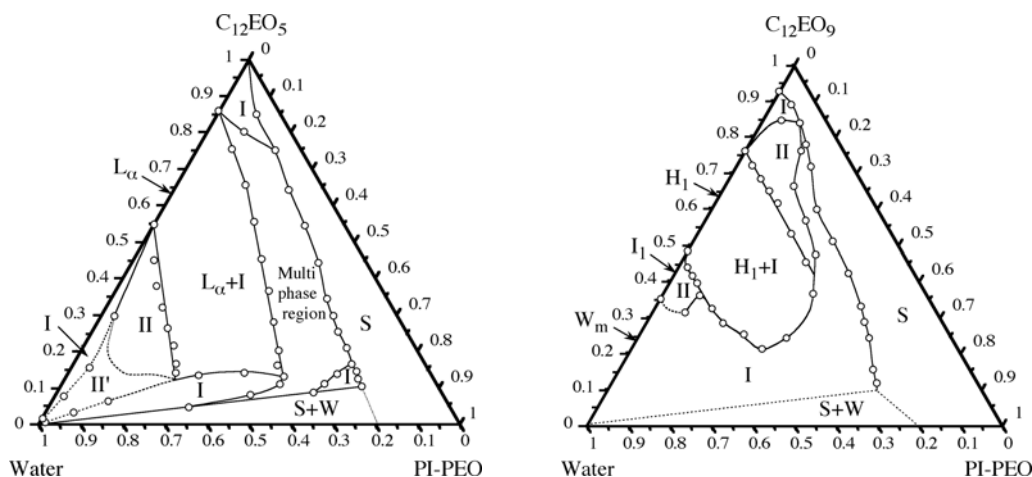
$$j = 1, 2, \dots$$

ここで、 $B$ はベースライン、 $a_{2i-1}$ は、パラメータである。さらに、式 2.17 から拡散係数が求まり、式 2.20 より、見かけの流体力学的半径 $R_H^{\text{app}}$ が求められる。式 2.17 より、 $45^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $75^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $110^\circ$ の5つの角度で $\Gamma$ を観測し、 $q^2$ 依存性を確かめた。

静的光散乱測定では、角度を  $10^\circ$ ごとに  $30^\circ \sim 120^\circ$ 、両親媒性分子濃度を  $0.2, 1.5, 1.0$ , そして  $2.0\text{wt}\%$ に変えてレイリー比(Rayleigh ratio)を求め、Zimm プロットによる解析からミセルの見かけの分子量を求めた。

## 5.3 結果と考察

### 5.3.1 水/ $C_{12}EO_n$ /PI-PEO3成分系の相挙動



**Figure 5.1:** Ternary phase diagrams of (a) a water /  $C_{12}EO_5$  / PI-PEO system and (b) a water /  $C_{12}EO_9$  / PI-PEO system at  $25^\circ C$ . The phase notation is as follows: I, isotropic liquid phase;  $W_m$ , micellar phase; II, two-liquid phase;  $I_1$ , micellar cubic phase;  $H_1$ , hexagonal liquid crystalline phase;  $L_\alpha$ , lamellar liquid crystalline phase; S, solid-present phase, and W, excess water phase.

図 5.1(a), (b)に  $25^\circ C$ における水/ $C_{12}EO_5$ /PI-PEO系と水/ $C_{12}EO_9$ /PI-PEO系の相図を示す。Iと記した領域は等方性液体相である。PI-PEOは融点が  $53.5^\circ C$ であるため  $25^\circ C$ では水に不溶である。融点は長鎖PEOの融点に相当する<sup>17,18</sup>。通常、この融点は水の添加により低下するが<sup>19</sup>、50wt%の水存在下でも融点は低下しない。固体状態の密に配向したPI鎖がEO鎖の水和を阻害していると考えられる。また、この融点以上においてもPI-PEOは水に不溶で白濁を示す。

$C_{12}EO_5$ は水との2成分系において、濃度の増加と共に、ミセル、ラメラ液晶、界面活性剤溶液相を形成する<sup>19,20</sup>。ヘキサゴナル液晶も形成するが  $25^\circ C$ 以下で形成される。 $C_{12}EO_9$ は、水との2成分でミセル、ミセルキュービック液晶、ヘキサゴナル液晶、界面活性剤相を形成する<sup>21</sup>。この相挙動の違いは、 $C_{12}EO_5$ は親水性・親油性がバランスした界面活性剤で $f_{EO} = 0.49$ あるのに対して、 $C_{12}EO_9$ は $f_{EO} = 0.63$ と親水性が強いためである。

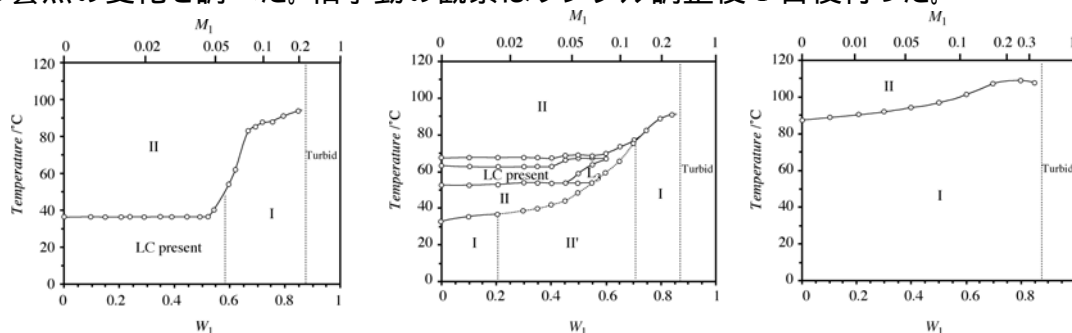
水/ $C_{12}EO_5$ /PI-PEO3成分系において、多くの界面活性剤が等方性の共重合体相(I)に溶解するのに対して、共重合体は界面活性剤自己組織体にほとんど溶解しない。特に、界面活性剤のラメラ液晶相には全く不溶である。低濃度域でIIと描かれた液—液2相域が存在し、系は白濁する。さらに低濃度域にII'が存在する。その領域では、サンプル作製直後の溶液の概観は透明であるが、数日後に徐々に白濁し、最終的に相分離が起こる。

水/ $C_{12}EO_9$ /PI-PEO3成分系において、共重合体はミセルキュービック液晶、ヘキサゴナル液晶相といった界面活性剤の液晶に全く溶解しない。共重合体を界面活性剤の $I_1$ 相に添加すると相分離が起き、白濁し流動性を示す。一方、界面活性剤と共重合体は広い組成域で混ざる。この領域の会合体の解析については後の節で詳しく述べる。

### 5.3.2 混合系の曇点挙動

PI-PEOのHLB値(または $f_{EO}$ )は $C_{12}EO_5$ や $C_{12}EO_9$ のそれに比べ、低い。それ故、極性

油として振る舞うならば、PI-PEOを添加すると界面活性剤溶液の曇点は低下すると考えられる<sup>22</sup>。水/PI-PEO系ではPI-PEOの融点以上で白濁である。それに対し $C_{12}EO_5$ 、 $C_{12}EO_9$ 水溶液の曇点は、それぞれ 32.0 と 87.5°Cである。ここで、全両親媒性物質 ( $C_{12}EO_n$ +PI-PEO) の濃度を 2wt% に固定して $C_{12}EO_n$ /PI-PEO比を変えた混合水溶液の曇点の変化を調べた。相挙動の観察はサンプル調整後 1 日後行った。



**Figure 5.2:** Cloud temperatures as a function of the weight fraction of PI-PEO,  $W_1$ , for (a) the water/ $C_{12}EO_3$ /PI-PEO, for (b) the water/ $C_{12}EO_5$ /PI-PEO, and for (c) the water/ $C_{12}EO_9$ /PI-PEO systems. The phase notation is as follows: I, isotropic liquid phase; II, two-liquid phase; LC, liquid crystalline phase; and  $L_3$ , sponge phase.

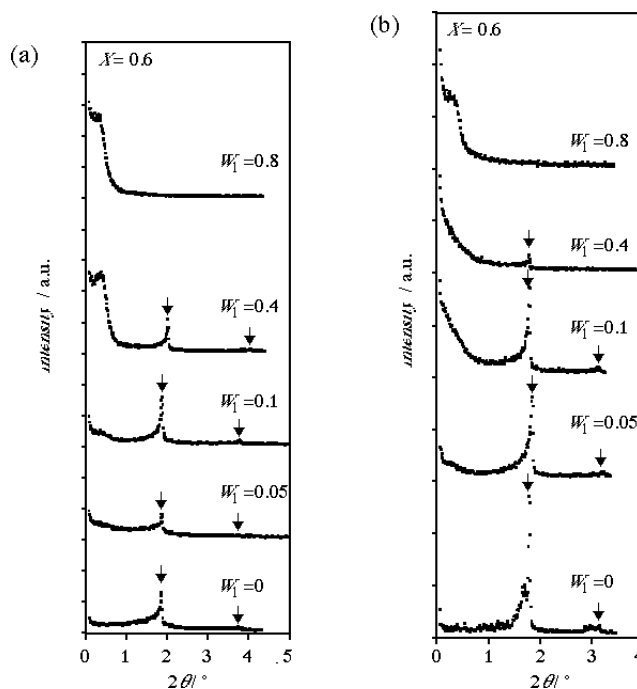
$M_1$ と $W_1$ は各々、共重合体と界面活性剤混合物中の共重合体のモル分率と重量分率を表す。興味深いことに疎水性のPI-PEOを添加することによって非イオン界面活性剤の曇点は上昇した。 $C_{12}EO_3$ /PI-PEO系において $C_{12}EO_3$ の曇点は 0°C以上で現れず、室温でラメラ液晶相が水中に分散している。しかし、図 5.2(a)に示すように重量分率 0.55 以上で透明な等方性溶液 (I) が形成される。この溶液は 80°C以上で曇る。つまり、 $C_{12}EO_3$ とPI-PEOという2つの疎水性物質を組み合わせることで混合両親媒性物質は親水性の挙動を示す。同様の挙動が水/ $C_{12}EO_5$ /PI-PEO系、水/ $C_{12}EO_9$ /PI-PEO系においても観測された。前者の系では、PI-PEOの重量分率が少ない域で曇点はわずかに上昇するが、多い領域では、それに比べ大幅に上昇する。さらに、水/ $C_{12}EO_9$ /PI-PEO系では、曇点は完全に繋がっている。つまり、共重合体が多い領域のI相とII相の境界も曇点である。疎水性界面活性剤系に比べ、より長いEO鎖の界面活性剤とPI-PEOの混合系は高い曇点を示すが、界面活性剤の $f_{EO}$ の値が大きく異なるにも関わらず、曇点の最大値はどの系においてもほぼ同じ値を示す。これは、曇点はPI-PEOによってほぼ決定され、その領域で形成されるミセルの形状、大きさも同様であることが示唆される。 $C_{12}EO_5$ 系において曇点以上でラメラ液晶相が形成されることがすでに知られている。PI-PEO存在下においてもラメラ液晶領域の温度範囲はほとんど変わらず、PI-PEOの少ない領域では曇点は徐々に上昇する。曇点以下のII'領域はサンプル作製直後、約24時間は1相の透明なミセル溶液である。しかし、後述するように、時間経過と共にサンプルの概観は徐々に青みがかってくる。PI-PEOが多い領域のI領域は少なくとも3ヶ月は透明である。

水/ $C_{12}EO_9$ /PI-PEO系においては、僅かな曇点の上昇が見られ、曇点以下では等方性溶液が存在する。後述するように、水/ $C_{12}EO_7$ /PI-PEO、水/ $C_{12}EO_9$ /PI-PEO系では界面活性剤の多い領域で2種のミセルが存在する。曇点の変化から界面活性剤を多く含むミセルは界面活性剤の多い領域での曇点変化に関する。これらの結果から、 $C_{12}EO_n$ とPI-PEOはPI-PEOの多い領域で混合ミセルを形成し、そのミセルは、界面活

性剤単独のミセルより、親水性の球状ミセルであることが示唆された。

### 5.3.3 液晶領域における界面活性剤と共重合体の相溶性

系全体に対する両親媒性物質 (PI-PEO+C<sub>12</sub>EO<sub>n</sub>) の濃度を一定にして、C<sub>12</sub>EO<sub>n</sub>/PI-PEO比を変えてSAXS測定を行った。



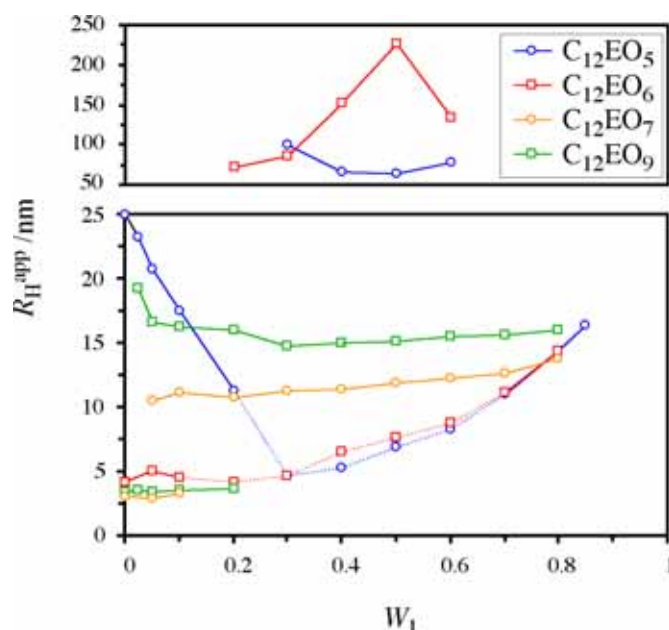
**Figure 5.3:** SAXS diffraction patterns at the different weight fractions of PI-PEO,  $W_1$ , in (a) the water/C<sub>12</sub>EO<sub>5</sub>/PI-PEO system and (b) the water/C<sub>12</sub>EO<sub>9</sub>/PI-PEO system at 25°C. The total weight fraction of amphiphiles in the system,  $W_S$  is fixed at 0.6.

水/C<sub>12</sub>EO<sub>5</sub>/PI-PEO系では、 $W_1$ が増加 (PI-PEOの割合が増加) しても図 5.3(a)中、矢印で記したC<sub>12</sub>EO<sub>5</sub>で形成されるラメラ液晶相のピークは変化しない。つまり、共重合体は界面活性剤の2分子膜に溶解しない。実際、 $W_1$ が大きいとき、等方性高分子溶液 (I) に相当するもう一つのピークが小角側で現れる。このピークは等方性溶液相に存在する共重合体の会合体に対応するものであり、 $W_1$ が変化してもその位置は変化せず、その強度が徐々に低下する。水/C<sub>12</sub>EO<sub>9</sub>/PI-PEO系においも同様に、共重合体の量が増えても界面活性剤の形成するヘキサゴナル液晶相のピーク位置は変わらない。 $W_1$ が大きいときも共重合体の会合体に対応するもう一つのピークが現れる。ラメラ液晶相のC<sub>12</sub>EO<sub>5</sub>の疎水基の厚みは、モル体積<sup>23</sup>と面間隔 4.7nmの値を考慮すると 1.5nmと算出できる。また、ヘキサゴナル液晶相のC<sub>12</sub>EO<sub>9</sub>のシリンダーの疎水部の直径は、面間隔 4.8nmを用いて、2.8nmと算出できる。一方、本系のPI鎖の伸びきり鎖長は 24nmであり<sup>24</sup>、PI鎖が長過ぎるために界面活性剤のヘキサゴナル液晶、ラメラ液晶相に溶解しないことがわかった。

### 5.3.4 混合ミセル構造

系に対する両親媒性物質 (PI-PEO+C<sub>12</sub>EO<sub>n</sub>) の濃度を 0.5wt% に固定し、混合比 ( $W_1$ )

を変えて等方性溶液相(I)で形成される会合体の流体力学的半径( $R_H^{\text{app}}$ )を25°Cで測定した。その結果を図5.4に示す。



**Figure 5.4:** Change of the hydrodynamic radii of micelle or aggregate,  $R_H^{\text{app}}$ , as a function of  $W_1$  in the water /  $C_{12}EO_n$  / PI-PEO systems at 25°C. The concentration of the total amphiphile is 0.05wt%. (○) the water/ $C_{12}EO_5$ /PI-PEO system, (□) the water/ $C_{12}EO_6$ /PI-PEO system, (△) the water/ $C_{12}EO_7$ /PI-PEO system, and (◇) the water/ $C_{12}EO_9$ /PI-PEO system.

横軸は $W_1$ で、縦軸は $R_H^{\text{app}}$ を示す。水/界面活性剤2成分系(図中縦軸)で、 $C_{12}EO_5$ は大きなミセル、 $C_{12}EO_9$ は小さいミセルを形成する。その流体力学的半径は、各々 $C_{12}EO_5$ は25.1nm、 $C_{12}EO_9$ は3.5nmである。Tanfordによるとドデシル鎖の伸びきり鎖長は1.67nmで<sup>25</sup>、EO鎖の単位ユニットの長さは0.2nmであることから<sup>26</sup>、 $C_{12}EO_9$ はほぼ球状、 $C_{12}EO_5$ は棒状と考えられる。何故ならば、ミセルの一つの次元は界面活性剤の伸びきり鎖長より長くなり得ないからである。これは、以前の加藤らの解析結果と一致する<sup>27</sup>。同様に考えると、水中でそれぞれ、 $C_{12}EO_6$ は短い棒状、 $C_{12}EO_7$ は球状ミセルを形成する。

水/ $C_{12}EO_5$ /PI-PEO系において、PI-PEOを添加すると $W_1 = 0.2$ まで界面活性剤ミセルは徐々に小さくなる。同様の挙動は棒状ミセル<sup>28,29,30,31,32</sup>またはヘキサゴナル液晶相に飽和炭化水素を可溶化した時に見られる。飽和炭化水素は自己組織体内部でオイルプールを形成し、全体の表面積を最小にするために、界面活性剤層の曲率をより正にするからである。水/ $C_{12}EO_5$ /PI-PEO系において、長く嵩高いPI鎖がミセルのコアを形成し、それによりミセルの形状が棒状から球へと変化する。 $W_1 = 0.2 \sim 0.3$ では、ミセルが最小値に達した後、混合ミセルは大きくなるが、サンプル作製後1日で相分離が始まる。半径100~200nmの大きな会合体は、時間経過と共に徐々に大きくなり、系全体が青みを帯びてくる。ミセルのサイズが最小値に達した時に、ミセル表面を覆うための界面活性剤が足りなくなると考えられる。つまり、この組成域で(マクロ)相分離が起

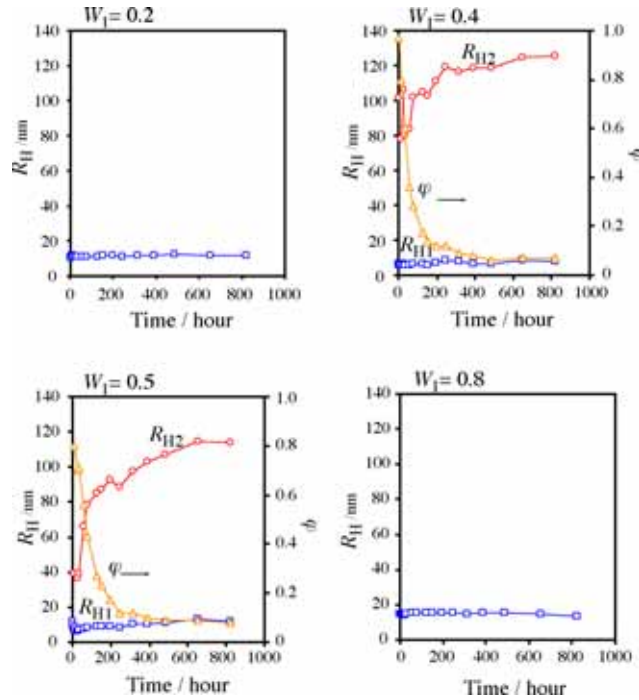
こる。PI-PEOが増すと $W_1 = 0.3$  以上で小さいミセルは徐々に大きくなり始める。大きな会合体は $W_1 = 0.7$  付近で消滅し、混合ミセルのみ観測される。水/ $C_{12}EO_6$ /PI-PEO系では、 $C_{12}EO_6$ 単独のミセルは $C_{12}EO_5$ のミセルより、かなり小さい。しかし、 $R_H^{app}$ の値は界面活性剤のサイズに比べ、大きいことから短い棒状ミセルを形成していると考えられる。しかし、 $R_H^{app}$ の変化は同様で、 $C_{12}EO_5$ 系と同様に中間組成域で相分離が観測された。

一方、水/ $C_{12}EO_7$ /PI-PEO、水/ $C_{12}EO_9$ /PI-PEO系では、PI-PEOを添加しても界面活性剤ミセルの大きさは変わらない。その代わりに、PI-PEOを僅かに添加すると $C_{12}EO_7$ または $C_{12}EO_9$ とPI-PEOが混合したもう一つのミセルを形成する。この大きいミセルの大きさは僅かに減少するが、小さいミセルの大きさは変化せず、 $W_1 = 0.2 \sim 0.3$  で観測されなくなる。しかしながら、 $W_1$ が大きい領域で小さいミセルが完全になくなるかは、明らかではない。小さいミセルの数が少なくなると、自己相関関数を2つの緩和時間を持った減衰関数で解析することが困難になるからである。水/ $C_{12}EO_7$ /PI-PEO系のPI-PEOを含んだ大きいミセルの大きさは水/ $C_{12}EO_9$ /PI-PEO系で観測された大きいミセルより小さいが、変化の傾向は同様である。図 5.2 について説明したように、2つのミセルが存在している時、曇点はほとんど変化しない。つまり、界面活性剤の多い( $W_1$ が小さい)領域では、曇点は小さい界面活性剤ミセルの水和に起因する。

以上の解析結果より、共重合体は、界面活性剤の形成する球状ミセルに溶解しにくい、棒状ミセルには溶解することが分かった。共重合体の多い領域では、異なる界面活性剤を用いても、ほぼ同じ大きさのミセルを形成する。また、その共重合体を多く含んだミセルは界面活性剤単独で形成するミセルより、球状である。

### 5.3.5 水/ $C_{12}EO_5$ /PI-PEO系のII'領域におけるモルフォロジーの経時変化

前述したように、水/ $C_{12}EO_5$ /PI-PEO系の $W_1 = 0.3 \sim 0.6$  の組成範囲では、時間経過と共に青みを帯びるか、白濁する。図 5.5 は、 $25^\circ\text{C}$ で両親媒性物質濃度を一定にして(0.5wt%)、DLSを用いて、会合体のサイズの経時変化を調べたものである。



**Figure 5.5:** Change in the aggregate size with time in the water/ $C_{12}EO_5$  / PI-PEO system at 25°C. The size of micelle,  $R_{H1}$  ( ), the size of large aggregate,  $R_{H2}$  ( ), and the number fraction of micelles in total aggregates  $\phi$  ( ).

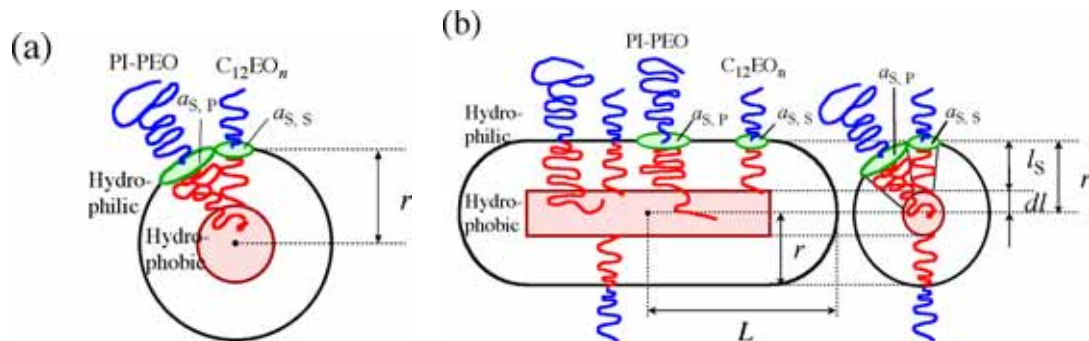
等方性溶液相である $W_1 = 0.2$ と $0.8$ の溶液を混合することで、 $W_1 = 0.4$ と $0.5$ の溶液を作製した。 $R_{H1}$ と $R_{H2}$ はそれぞれミセル及び大きな会合体の流体力学的半径を表す。 $\phi$ は系中に存在するミセルの数密度を表す。経時変化は $90^\circ$ の散乱強度のみ計測したため、 $R_{H2}$ の値は図 5.4 に示した値とは必ずしも一致しない。 $W_1 = 0.4, 0.5$ では、実験開始直後は、PI-PEOと $C_{12}EO_5$ は均一な小さいミセルを形成する。しかし、その組成では、ミセルサイズはPI-PEOを溶解できるほど大きくない。言い換えれば、共重合体の表面を覆うだけの界面活性剤分子の数がない。時間経過と共にミセルサイズは、ほぼ一定値を示し、大きな会合体は初めに大きくなった後、一定値をとる。しかしながら、 $W_1 = 0.2$ と $0.8$ の1相領域ではミセルサイズは変化しない。さらに、大きな会合体が成長するにつれて、 $\phi$ は小さくなる。相図から判断するとPI-PEOは長いEO鎖を持っているために水中で安定に存在するため、分離した相(大きな会合体の相)は共重合体を多く含んだ相であると考えられる。Hadjichritidisらは、A-B型非イオン共重合体(PB-*b*-PEO)とアニオン界面活性剤(SDS)混合系は、水中で小さいミセルと大きな会合体を形成し、大きい会合体はベシクルである可能性に言及しているが<sup>33</sup>、本系においてその確証はない。

### 5.3.6 共重合体を多く含んだ混合ミセル

水/界面活性剤 2 成分系では、 $C_{12}EO_5$ は長い棒状、 $C_{12}EO_6$ は短い棒状、 $C_{12}EO_7$ と $C_{12}EO_9$ は、ほぼ球状の形のミセルを形成する。ミセルを形成している界面活性剤層の曲率は、界面活性剤疎水部の界面の有効断面積 $a_s$ 、疎水部の長さ $l_s$ と疎水部の体積 $v_s$ によって形成される。 $a_s$ は疎水性相互作用と水—炭化水素の界面張力の両者のバランスによって決定される。図 5.4 の $W_1 = 0.7 \sim 0.8$ では、共重合体を多く含んだミセル



の流体力学的半径が4つの系でほぼ同じであった。曇点も同様に、疎水性のPI-PEOと疎水性界面活性剤とを混合したにも関わらず高温で観測された。つまり、共重合体を多く含んだミセルは球状でPI-PEOの長いポリオキシエチレン鎖によって曇点が高温側へシフトすると考えられる。



**Figure 5.6:** Schematic representation of (a) the composite copolymer-rich micelle and (b) the rodlike micelle and its cross section. The inner core represents an oil pool of pure PI.

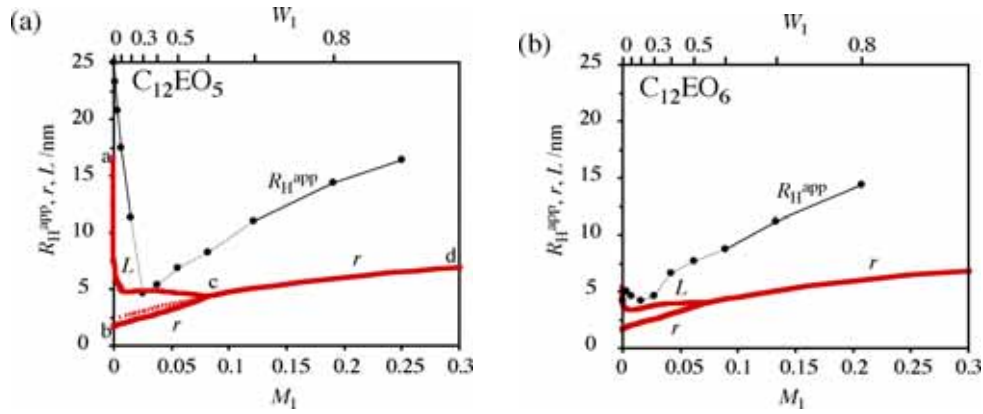
さらに、全ての界面活性剤と共重合体が会合体を形成(単分散溶解度を無視)し、ミセルサイズの多分散を考慮せず、 $C_{12}EO_n$ 系で形成される全てのミセルが $W_1$ の大きい領域においても球状であると仮定する。さらに、界面活性剤と共重合体が理想的に混合されると仮定すると、以下の式が成り立つ。

$$\bar{a}_s = a_{s,s}(1 - M_1) + a_{s,p}M_1 = \frac{4\pi r^2}{N_{agg}} \quad (5.2)$$

$$\bar{v} = v_s(1 - M_1) + v_pM_1 = \frac{4\pi r^3}{3N_{agg}} \quad (5.3)$$

$\bar{a}_s$ と $\bar{v}$ はそれぞれ、両親媒性物質の平均の界面における1分子の有効断面積と疎水部のモル体積である。 $a_{s,s}$ と $a_{s,p}$ はそれぞれ界面における1分子の界面活性剤、共重合体の有効断面積を表し、理想混合していると仮定した。 $v_s$ と $v_p$ は界面活性剤と共重合体の疎水部の1分子当りの体積を各々表す。 $M_1$ は全両親媒性物質中の共重合体のモル分率である。 $N_{agg}$ は、界面活性剤、共重合体を合わせた全会合数を表し、全ての $C_{12}EO_n$ 系で共重合体を多く含んだミセル分子量を $W_1 = 0.8$ においてSLS測定から求め、算出した。 $C_{12}EO_5$ の $a_{s,s}$ の値はSAXSで測定したラメラ液晶相の $d$ 値と幾何学的関係式から求めた。 $C_{12}EO_9$ 系では、疎水部の伸びきり鎖長である1.67nmの半径を持つ球状ミセルを形成すると仮定して $a_{s,s}$ を算出した。以上より、式5.2と式5.3の2式を用いて $a_{s,p}$ は $2.1 \pm 0.3 \text{ nm}^2$ と算出された。 $W_1 = 0.8$ で形成される球状ミセルの疎水部の半径は、全ての界面活性剤系で約5.6nmであり、界面活性剤の炭化水素鎖長に比べ、非常に長い。ミセル中の共重合体のモル分率に換算すると共重合体は界面活性剤に比べ非常に少ない。よって、図5.6に示すように、混合ミセルは、表面はほぼ界面活性剤に覆われ、内部にPI鎖のコアを有した構造になっている。

### 5.3.7 $C_{12}EO_5$ 、 $C_{12}EO_6$ 系のミセルサイズと形状変化



**Figure 5.7:** Change of the apparent micellar hydrodynamic radii,  $R_H^{app}$ , as a function of the copolymer mole fraction,  $M_1$ , in (a) the water/C<sub>12</sub>EO<sub>5</sub>/PI-PEO system and (b) the water/C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>/PI-PEO system at 25°C. The thick line represents the calculated values of  $L$  and  $r$  (see Figure 5.6 for details.).

水/C<sub>12</sub>EO<sub>5</sub>/PI-PEO、水/C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>/PI-PEO系では、 $W_1$ の中間領域でマクロ相分離が起こるが、サンプル調整直後は、全ての組成領域で一つのミセルしか存在しない。共重合体が多い領域でのミセルは球状であると仮定し、 $a_{S,S}$ と $a_{S,P}$ はそれぞれ一定であるとしてミセル疎水部の半径を求めた。その結果を図 5.7(a)に実線c-dで示した。共重合体の少ない領域でのミセルサイズは、かなり大きく、球状ミセルのモデルで説明することは不可能である。極端な場合、 $W_1 = 0$  のときは、C<sub>12</sub>EO<sub>5</sub>とC<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>ミセルはそれぞれ長い棒状、短い棒状であることから、界面活性剤の多い領域では、図 5.6(b)に示した棒状ミセル・モデルを適用した。元の界面活性剤ミセルでは、筒状ミセルの疎水部の半径 $r$ は、炭化水素鎖の伸びきり鎖長で、Tanfordの式から $l_S = 1.67\text{nm}$ であると仮定する。共重合体が可溶化されると、ミセルサイズは増加し $r > l_S$ となり、図 5.6(b)に示したように内部は共重合体だけで満たされることになる。半球部分を有する棒状ミセルの幾何学的関係式より、次式を得る。

$$\frac{r}{L} = 3 - \frac{6\bar{v}}{asr} \quad (5.4)$$

ここで、 $L$ と $r$ は、各々、棒状ミセルの長軸、短軸を表す。図 5.6(b)で、斜線で表された部分は共重合体のみによって満たされ、その半径を $dl$ と表す。つまり、 $r = l_S + dl$ という関係を満たし、 $l_S$ は一定値であると見なす。界面活性剤層部における共重合体の疎水部体積と有効断面積 $a_{S,S}$ と $a_{S,P}$ の間に比例関係が成立すれば、 $dl$ は、

$$dl = r\sqrt{[v_P - v_S(a_{S,P}/a_{S,S})]M_1} \quad (5.5)$$

と算出でき、上記 2 式より、次式を得る。

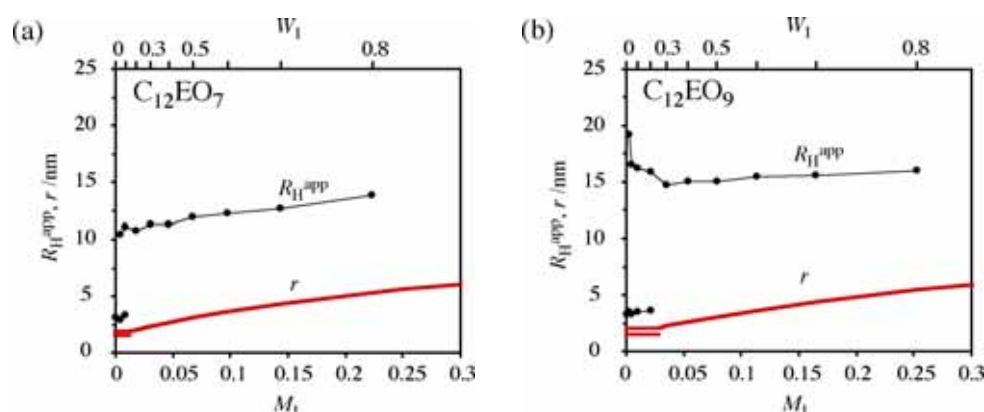
$$\frac{r}{L} = 3 - \frac{6\bar{v}}{asl_S} \left\{ -\sqrt{[v_P - v_S(a_{S,P}/a_{S,S})]M_1} \right\} \quad (5.6)$$

これより、 $L$ と $r$ の共重合体のモル分率による変化を計算できる。式 5.2、式 5.3 と式 5.6 より、図 5.7(a)に示すa-c、b-cの曲線を得た。C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>系でも同様に $r$ と $L$ の変化を図 5.7(b)のように得た。 $M_1$ が僅かに増えることで $L$ が急激に縮み、僅かな共重合体の添加により、ミセルの形状が棒状から球状になることが明らかになった。界面活性剤の多い領域では、 $L$ は流体力学的半径より小さいが、これは、シリンダーの半径は炭化水素鎖

の伸びきり鎖長  $l_s = 1.67\text{nm}$ より短いためである。 $R_H^{\text{app}}$ が最小値の時は、時間経過と共に相分離を起こし、短い棒状ミセルは不安定である。おそらく、嵩高いPI鎖が取り込まれるためには $r$ が短すぎると考えられる。 $W_1$ が増すにつれ、 $L$ と $r$ は同じ値をとり、球状ミセルを形成する。同時に、嵩高いPI鎖が球状ミセルに取り込まれると相分離が阻害される。 $W_1$ が多くなるにつれて、 $r$ と $R_H$ の差が出てくるが、それは、図 5.6 に示すように幾何学的モデルにEO<sub>70</sub>の共重合体の長い親水部を考慮していないからである。

### 5.3.8 C<sub>12</sub>EO<sub>7</sub>, C<sub>12</sub>EO<sub>9</sub>系のミセルサイズと形状変化

図 5.4 に示すように、C<sub>12</sub>EO<sub>7</sub>, C<sub>12</sub>EO<sub>9</sub>系では、C<sub>12</sub>EO<sub>5</sub>, C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>系と異なり、僅かな共重合体の添加でも、共重合体はC<sub>12</sub>EO<sub>7</sub>, C<sub>12</sub>EO<sub>9</sub>の形成する小さい球状ミセルには溶解せず、共重合体と界面活性剤の混合ミセルを形成する。しかし、系全体は等方性の1液相である。小さいミセルは界面活性剤のみで構成され、大きいミセルは界面活性剤と共重合体で構成されていると考えられる。 $W_1$ が増すにつれ、小さい界面活性剤ミセルの数密度が減る。ここで、2つの球状ミセルが存在し、小さいミセルがなくなるまで、ミセル組成は変化しないと仮定した。その仮定のもとで計算された2つのミセルの半径を図 5.8(a),(b)に示した。



**Figure 5.8:** Change of the apparent micellar hydrodynamic radii,  $R_H^{\text{app}}$ , as a function of the copolymer mole fraction,  $M_1$ , in (a) the water/C<sub>12</sub>EO<sub>7</sub>/PI-PEO system and (b) the water/C<sub>12</sub>EO<sub>9</sub>/PI-PEO system at 25°C. The thick line represents the calculated values of  $r$  (see Figure 5.6 for details.).

2つの球状モデルより算出された界面活性剤、共重合体を多く含むミセルの疎水部の半径を太い赤線で示した。この系においても、計算結果はよく実験結果を表しているが、 $r$ と $R_H^{\text{app}}$ で差が見られるのは、幾何学的なモデルにおいてPI-PEOの長いEO鎖を無視したからである。これより、共重合体は小さい球状ミセルには、溶解しないが、大きな混合ミセルには界面活性剤が溶解することがわかった。

## 5.4 結論

水/C<sub>12</sub>EO<sub>5</sub>/PI-PEO、水/C<sub>12</sub>EO<sub>9</sub>/PI-PEO 3成分系の相図を作製した。PI-PEOは界面活性剤が形成するヘキサゴナル液晶、ラメラ液晶に全く溶解しない。また、PI-PEOは、

C<sub>12</sub>EO<sub>7</sub>、C<sub>12</sub>EO<sub>9</sub>水溶液で形成される小さい球状ミセルに溶解せず、界面活性剤と共重合体の混合ミセルを形成し、界面活性剤が形成するミセルと共存する。一方、長い棒状、短い棒状のC<sub>12</sub>EO<sub>5</sub>、C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>のミセルにはPI-PEOは取り込まれて、ミセル形状が棒—球転移する。共重合体を多く含んだ領域では、界面活性剤分子がPI鎖のコアを覆った構造を持つ混合ミセルを形成する。PI-PEOを添加するとC<sub>12</sub>EO<sub>n</sub>水溶液の曇点は上昇する。C<sub>12</sub>EO<sub>5</sub>/PI-PEO、C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>/PI-PEO系において、W<sub>1</sub>の中間組成の希薄溶液中で遅い相分離が観測された。

#### ・参考文献

- <sup>1</sup> Alexandridis, P.; Hatton, T. A. *Colloids and Surfaces A* **1995**, *96*, 1 and references within.
- <sup>2</sup> Hamley, I. W. *The Physics of Block Copolymer*; Oxford University Press: Oxford, 1998.
- <sup>3</sup> Wanka, G.; Hoffmann, H.; Ulbricht, W. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4145.
- <sup>4</sup> Kunieda, H.; Uddin, Md. H.; Horii, M.; Furukawa, H.; Harashima, A. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5419.
- <sup>5</sup> Kuneida, H.; Yamagata, M. *Langmuir* **1993**, *9*, 3345.
- <sup>6</sup> Wormuth, K. R. *Langmuir* **1991**, *7*, 1622.
- <sup>7</sup> Clegg, S. M.; Williams, P. A.; Warren, P.; Robb, I. D. *Langmuir* **1994**, *10*, 3390.
- <sup>8</sup> Piculell, L.; Bergfeldt, K.; Gerdes, S. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3675.
- <sup>9</sup> Bergfeldt, K.; Piculell, L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5935.
- <sup>10</sup> Zheng, Y.; Davis, H. T. *Langmuir* **2000**, *16*, 6453.
- <sup>11</sup> Groger, S.; Geschke, D.; Karger, J.; Stallmach, F.; Konak, C. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1015.
- <sup>12</sup> Honda, C.; Yamamoto, K.; Nose, T. *Polymer* **1996**, *37*, 1975.
- <sup>13</sup> Borovinskii, A. L.; Khokhlov, A. R. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1180.
- <sup>14</sup> Kunieda, H.; Uddin, Md. H.; Furukawa, H.; Harashima, A. *Macromolecules* **2001**, *34*, 9093.
- <sup>15</sup> Imai, M.; Kawaguchi, A.; Saeki, A.; Nakaya, K.; Kato, T.; Ito, K.; Amemiya, Y. *Phys. Rev. E* **2001**, *62*, 6865.
- <sup>16</sup> Floudas, G.; Vazaiou, B.; Schipper, F.; Ulrich, R.; Wiesner, U.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2947.
- <sup>17</sup> Nace, V. M. In *Nonionic Surfactant*; Nace, V. M., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1996; p148.
- <sup>18</sup> López-Quintela, M. A.; Akahane, A.; Rodríguez, C.; Kunieda, H. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *247*, 186.
- <sup>19</sup> Mitchell, D. J.; Tiddy, G. J. T.; Waring, L.; Bostock, T.; McDonald, M. P. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1983**, *79*, 975.
- <sup>20</sup> Strey, R.; Schomacker, R.; Roux, D.; Nallet, F.; Olsson, U.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1990**, *86*, 2253.
- <sup>21</sup> Huang, K.-L.; Shigeta, K.; Kunieda, H. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1998**, *119*, 171.
- <sup>22</sup> Kunieda, H.; Horii, M.; Koyama, M.; Sakamoto, K. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *236*, 78.
- <sup>23</sup> Kunieda, H.; Ozawa, K.; Huang, K.-L. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 831.
- <sup>24</sup> Messe, L.; Corvazier, L.; Young, R. N.; Ryan, A. J. *Langmuir* **2002**, *18*, 2564.
- <sup>25</sup> Tanford, C. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 3020.

- 
- <sup>26</sup> Kalyanasumdaram, K.; Thomas, J. K. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 1462.
- <sup>27</sup> Kato, T.; Seimiya, T. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3159.
- <sup>28</sup> Hoffmann, H.; Ulbricht, W.; *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *129*, 388.
- <sup>29</sup> Nagarajan, R.; Ruckenstein, E. *Langmuir* **1997**, *13*, 22934.
- <sup>30</sup> Menge, U.; Lang, P.; Findenegg, G. H. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5768.
- <sup>31</sup> Menge, U.; Lang, P.; Findenegg, G. H. *Colloids and Surfaces A* **2000**, *163*, 81.
- <sup>32</sup> Menge, U.; Lang, P.; Findenegg, G. H.; Strunz, P. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1316.
- <sup>33</sup> Pispas, S.; Hadjichristidis, N. *Langmuir* **2003**, *19*, 48.