

第6章 総括

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における自己組織体形成について、相図、小角 X 線散乱、光散乱、パルス磁場勾配 NMR を用いて、多角的かつ総括的に検討し、以下の結論を得た。

第3章では、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 ($\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_n$) の鎖長が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について調べた。 EG_x の鎖長が $x \sim 7$ までの増加では、溶媒の選択性が増す。それにより、ミセルの形状変化を伴い $\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{33.1}$ のミセルは小さくなる。一方、 $\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{51.6}$ の形成するミセルは、球状に近い構造から大きな構造変化は伴わないものの、取り込まれる溶媒分子数が増え、大きくなる。ところが、 EG_9 や EG_{14} になると、ミセルのコロナに取り込まれにくくなりコロナの厚みが減る。さらに溶媒の分子量が大きくなると、 $\text{EG}_{14}/\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{33.1}$ 、 $\text{EG}_{20.5}/\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{33.1}$ 系と $\text{EG}_{20.5}/\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{51.6}$ 系で観察されたように、ミセル形状が球状から偏長楕円、偏円などへ転移する。例外的に $\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{33.1}$ は、エチレングリコール (EG_1) 中で、溶媒分子が小さく球状ミセルが形成されやすいと予想されるが、実際は、伸長したミセルを形成する。これは、エチレングリコールとシリコンコアとの間の界面張力が他の EG_x に比べ、大きく、それにより、分子占有面積を小さくする効果が働くからである。すなわち、極性溶媒中における共重合体の形成するミセル構造の変化が溶媒の表面張力、溶媒の選択性と分子量に依ることを明らかにした。

第4章では、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、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構造が変化することが分かった。用いた共重合体の親水鎖が短いとき、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、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、混合界面膜の曲率が正の(大きい)方向へ変化する。それにより、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、曇点の上昇や、より曲率の大きいキュービック液晶、ヘキサゴナル液晶相が観測されること分かった。

第5章では、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、界面活性剤が形成する自己組織体への共重合体の溶解挙動についてまとめた。共重合体は、界面活性剤が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全く溶解しない。しかし、例外的に界面活性剤の棒状のミセルに共重合体は溶解し、棒状→球状転移が起こることが分かった。それに対して、共重合体の形成する自己組織体には界面活性剤は比較的多く溶解することが分かった。

以上より、本研究の意義である「A-B 型両親媒性共重合体が溶媒中で形成する自己組織体構造の制御」という観点において言及する。溶媒の性質を変化させることで、液晶構造と同様、ミセル構造も変化することが確認された。疎水鎖としてポリジメチルシロキサン鎖を持つ共重合体の場合は、界面活性剤を添加することで、多種の中間相が

観測され、界面活性剤の添加により自己組織体構造の制御が可能になることが示唆された。しかし、疎水鎖がポリイソプレンの共重合体の場合は、界面活性剤を添加しても、多様な中間相は現れず、共重合体の疎水鎖の性質が、界面活性剤添加による自己組織体構造の制御の可否に影響していると考えられる。

最後に今後の展望について述べる。本研究では、極性溶媒として単一成分のポリエチレングリコールを用い、共重合体の形成するミセルの形状変化を考察したが、極性溶媒に水を混合することによって、劇的に溶媒の性質が変化し、多様な自己組織体の形状変化が誘発されると予想される。例えば、近年、ひも状ミセルが複雑に絡まり合っ、その溶液が特異な粘弾性挙動を示すことが報告されているが、ひも状ミセルも溶媒の性質を変化させることで形成可能であると考え。また、A-B 型両親媒性共重合体と界面活性剤との水中での挙動は、同じ両親媒性の性質を有し高分子であるタンパク質と界面活性剤混合系のモデル系として取られることができる。近年、タンパク質の構造解析を目的として界面活性剤を用いて純粋なタンパク質を得るフォールディング制御が注目されている。現状において、タンパク質の失活や凝集などの問題で界面活性剤の選択法は確立されていない。本研究は、タンパク質のフォールディング制御に関して、基礎的な知見を与え、一石を投じるものであると考える。

謝辞

本研究の遂行に、長年に渡るご指導、ご鞭撻を賜りました横浜国立大学大学院環境情報研究院環境システム学専攻、故國枝博信教授、並びに荒牧賢治助教授に厚く御礼申し上げます。また、多大なご指導を頂いた Santiago de Compostela 大学 López-Quintela M. Arutro 教授、Carlos Rodríguez 博士、Chittagong 大学 Uddin Md. Hemayet 助教授、早稲田大学 佐藤高彰講師、Köln 大学 Reinhard Strey 教授、Thomas Sottmann 助教授、California 大学 Santa Barbara 校 Bradley Chmelka 教授に感謝致します。

さらに、学位審査の際に有益な議論を重ねて頂きました横浜国立大学大学院環境情報学府、原孝夫教授、鈴木淳史教授、多々見純一助教授、車田研一助教授に感謝申し上げます。

最後に、協力し支えてくれた家族、そして、多くの友人、國枝・荒牧研究室の皆様にご感謝します。

・國枝博信教授を偲んで

研究以外の事についても多くの印象深い言葉、そして、何よりも国内外問わず、多くの信頼できる研究者を残して下さい、研究者としてだけでなく、人間としての成長を促して頂けたと思います。国際学会参加や海外留学という貴重な体験も多くさせて頂きました。

「研究者としての発展は、人間としての発展と同じである。」

という言葉に反映されるように、常に個々の研究者としての発展を考えておられました。また、使命感が強く、常に社会的貢献を念頭に置きながら、研究の指導をして頂きました。このご指導を今後、最大限に生かし、全力で研究に従事することを誓うと共に、これを感謝の言葉と替えさせて頂きます。