



Title	Self-Assembly of Block Copolymers in Solution Controlled by the Intermolecular Interactions
Author(s)	高橋, 倫太郎
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/59516
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (高橋 倫太郎)	
論文題名	Self-Assembly of Block Copolymers in Solution Controlled by the Intermolecular Interactions (分子間相互作用によって制御されるブロック共重合体の溶液中における自己集合挙動)
論文内容の要旨	
ブロック共重合体溶液系において、分子間相互作用の変化を通して会合挙動を制御することは重要である。なぜなら、ナノキャリア等として応用する場合に薬剤の取り込みと放出の挙動と密接に関わるからである。同時に、界面コロイド科学の分野における中心的課題の一つでもある。本研究では、主に小角X線散乱 (SAXS) を用いて会合体の形態が分子間相互作用によってどのように変化するかを調べた。研究対象はカチオン性-電気的中性ブロック共重合体及びアニオン性-電気的中性ブロック共重合体の混合物と感熱応答性ブロック共重合体である。 <u>カチオン性-電気的中性ブロック共重合体及びアニオン性-電気的中性ブロック共重合体</u> カチオン性-電気的中性ブロック共重合体及びアニオン性-電気的中性ブロック共重合体の水溶液を混合すると静電相互作用によりミセルを形成する。本研究では、(i) NaCl濃度を変化させて静電引力（両親媒性に対応する）を制御した。また、(ii) 二つの高分子の混合比を変化させて形成されるミセルコアの静電エネルギーを変化させた。 (i) NaCl濃度の増加に伴って棒状ミセル-ベシクル-相分離-分子分散と転移した。棒状ミセルからベシクルへの転移は、塩濃度の増加によってポリイオンコンプレックスからなるミセルのコアが膨潤したためである。相分離は非常に弱い両親媒性に起因していると考えている。 (ii) 上述のベシクルが形成される塩濃度において、カチオンとアニオンの比を1対1からずらすとベシクルから球状ミセルへ転移することがわかった。さらにこの転移は可逆的に起こり、形成されるベシクルのサイズは溶液の調製手順に依らないことがわかった。この転移は静電的な不安定性によって説明できる。 <u>感熱応答性ブロック共重合体</u> Poly(<i>N</i>-isopropylacrylamide)-<i>b</i>-poly(2-isopropyl-2-oxazoline) (PNIPAM-<i>b</i>-PIPOZ) 水-メタノール溶液において、両親媒性を温度あるいはメタノール濃度によって変化した。PIPOZとPNIPAMはどちらも室温では親水的であるが、温度を上昇させると水に不要となる。また、溶液にメタノールを加えるとPNIPAMは疎溶媒的に、PIPOZは親溶媒的となる。したがって、温度とメタノールの濃度を変化させることによって両親媒性を変化させることができる。 非常に弱い両親媒性かつ貧溶媒の条件とすると、相分離が起こり、両親媒性を強くしてゆくとミセル形成と相分離が同時に起こった。上述のポリイオンコンプレックスミセルの系においても同様の現象が見られており、ブロック共重合体溶液に共通する現象であると考えられる。また、球状濃厚相のコロイド安定性が、両親媒性変化に伴う濃厚相の表面性状の変化に依存することを明らかにした。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (高 橋 倫 太 郎)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査 教 授	佐藤 尚弘
	副 査 教 授	井上 正志
	副 査 教 授	橋爪 章仁
	副 査 准教授	寺尾 憲

論文審査の結果の要旨

ブロック共重合体の溶液において、分子間の相互作用を変化させれば、高分子集合体の形態を様々に変化させることができる。また、分子間相互作用の変化に伴うブロック共重合体の解離-会合挙動は、ナノキャリア等として応用する場合に、薬剤の取り込み・放出挙動と密接に関係する。しかしながら、この重要な分子間相互作用と自己集合体形成や集合体の形態転移との関係について、これまでは系統的な理解が得られていなかった。本学位論文では、以下の2つのタイプのブロック共重合体溶液において分子間相互作用を変化させ、自己集合体の形成挙動及びその形態転移について調べた。

(1) **ポリイオンコンプレックスミセル系** 水溶性で電気的中性のブロック鎖にアニオン性ブロック鎖とカチオン性ブロック鎖をそれぞれ結合させた2種類のブロック共重合体の水溶液をほぼ化学量論比で混合し、添加塩濃度を変化させて、イオン性ブロック鎖間の静電引力の強さをコントロールし、形成される様々な自己集合体のモルフォロジーを小角 X 線散乱と透過型電子顕微鏡により調べた。その結果、添加塩濃度が十分高い時には、ブロック共重合体間の相互作用が弱く分子分散しているが、塩濃度を下げると液-液相分離、二分子膜ベシクル、そして円筒状ミセルにモルフォロジー転移を起こすことを見出した。また、この転移はパッキングパラメータの概念を使って説明された。

次に、添加塩濃度を 0.1 M に固定し、二種類のブロック共重合体の混合比を化学量論比からずらすと、二分子膜ベシクルから球状ミセルへの可逆的な転移が、やはり小角 X 線散乱と透過型電子顕微鏡により見出された。特に、混合比を化学量論比に戻した時に、同じサイズのベシクルが再現性良く再形成されるという事実は、これまでに報告例がなく、重要な発見である。二種類のブロック共重合体を非化学量論比で混合すると、過剰に存在するイオン性ブロック鎖がミセルコアに取り込まれて帯電し、そのミセルの静電エネルギーがモルフォロジー転移を生じさせていることを証明した。

(2) **感熱応答性ブロック共重合体溶液系** ブロック共重合体 poly(2-isopropyl-2-oxazoline)-*b*-poly-(*N*-isopropylacrylamide)の水-メタノール混合物溶液において、温度およびメタノール含量によって両ブロック鎖と溶媒間の相互作用を変え、ブロック共重合体の両親媒性を変化させることができる。すなわち、昇温して貧溶媒の条件にすると、低メタノール含量では両親媒性が弱く相分離が起こり、メタノール含量を増やし両親媒性を強くしていくと球状ミセルと相分離濃厚相が共存することを小角 X 線散乱法により見出した。同様の現象は、上述のポリイオンコンプレックスを形成するブロック共重合体混合物水溶液系においても高塩濃度で見られており、ブロック共重合体溶液に共通する現象である。この共重合体の両親媒性の変化に伴うミセル化と相分離の競合は、Flory-Huggins 理論を拡張することにより、相互作用パラメータを使って説明された。

以上述べたように、本論文では溶液中でのブロック共重合体の分子間相互作用と自己集合体のモルフォロジーの関係を実験的に明らかにし、さらにパッキングパラメータ、静電エネルギー、および相互作用パラメータによって説明できることを示した。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。