

氏名	プロイサイ ケウサイハ PLOYSAI KAEWSAIHA
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2819号
学位授与の日付	平成19年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科高分子化学専攻
学位論文題目	Characteristic Properties of Strongly Ionic Amphiphilic Diblock Copolymers and Their Self-Assembly at the Air/Water Interface (強イオン性両親媒性ジブロックコポリマーの特性と気/液界面および水溶液中における自己組織化挙動)
論文調査委員	(主査) 教授 澤本光男 教授 垣内 隆 教授 木村俊作

論文内容の要旨

本論文は、強イオン性両親媒性高分子の気/水界面および水中における特異的な自己組織化挙動および単分子膜・ミセルナノ構造に関する研究結果をまとめたものであって、9章からなっている。

第1章は序章であり、研究の背景、X線反射率測定の実験原理および中性子小角散乱のフィッティングモデルに関して述べている。

第2章ではスルホン酸基を親水基として有する両親媒性ジブロックコポリマー poly(hydrogenated-isoprene)-*b*-poly(styrenesulfonate)(PIp-*h*₂-*b*-PSSNa) の、水中での自己組織化挙動について表面張力測定、X線反射率測定、可溶化実験および動的光散乱によって調査した結果を述べる。低分子界面活性剤と異なり界面にほとんど吸着せず水中にミセルを形成することが明らかになった。この「界面不活性」は従来の界面化学の知識から予測されておらず、興味深い新規な発見である。塩添加および疎水鎖を長くすることによって吸着量が増えることから両親媒性でありながら気水界面に吸着しない「界面不活性性」は疎水鎖の疎水力と親水鎖の静電的相互作用とのバランスによって決まることが明らかになった。

第3章では中性子小角散乱測定を用いて PIp-*h*₂-*b*-PSSNa が水中で形成するミセルの構造解析した結果を述べた。ミセルはコアシェル構造をとり、疎水鎖の比較的短いものは球状、長いもの、あるいは塩を添加すると棒状に変化することを述べた。

第4章では同じ強酸基を有する両親媒性ジブロックコポリマー PSt-*b*-PSSNa の界面不活性性について述べ、界面不活性性は強酸基を有する両親媒性ジブロックコポリマーの普遍的な特異的な性質であることを確認した。

第5章では、PIp-*h*₂-*b*-PSSNa の合成について述べている。疎水鎖の長いこのポリマーは水に不溶であり、気水界面に展開することによって単分子膜を形成する。また、水面単分子膜に対する X線反射率(XR)測定の結果について述べた。単分子膜は空気側に疎水層、疎水層直下に密度の高い親水鎖層(carpet層)を形成する。膜を圧縮すると親水層は carpet層/brush層の二層構造に転移する。外部の塩濃度がブラシ層内のカウンターイオン濃度を越えると塩イオンがブラシ層に浸入し、ブラシ層内の静電的相互作用が遮蔽され、ブラシが縮むことから、ブラシ内のカウンターイオン濃度およびイオン固定度を計算することができた。

第6章では X線反射率を用いてグラフト密度の低い状態での単分子膜構造の塩濃度依存性を調査した結果を述べた。グラフト密度の低い状態では単分子膜は疎水層と carpet層のみを形成し、ブラシ層が形成されない。その状態の単分子膜構造は添加塩濃度に依存しない結果が得られ、carpet層のカウンターイオンはほとんど固定されていることが明らかになった。また、圧縮により水面単分子膜がブラシ層を形成する点、「臨界ブラシ密度」が存在し、親水鎖長に依存せず、ブラシ層形成は可逆であることも確認された。この現象は水面高分子ブラシに関する研究の中ではこれまで発見されておらず、興味深い新規な知見である。

第7章では PIp-*h*₂-*b*-PSS 水面単分子膜の臨界密度の塩濃度依存性を述べる。強イオン性の PIp-*h*₂-*b*-PSSNa 単分子

膜のブラシ層形成は静電的相互作用が支配的であることが明らかになった。また、表面圧縮するとブラシ内に入った外部の塩イオンが外に出る現象を確認した。この結果はドラッグデリバリー等への応用に大きく貢献できるものである。

第8章では、弱酸基を親水鎖として有する両親媒性ジブロックコポリマー poly(diethylsilacyclobutane)-*b*-poly(methacrylic acid)(PEt₂SB-*b*-PMAA)の水面単分子膜の「臨界ブラシ密度」のグラフト密度依存性について述べる。圧縮の手段を用いず疎水部のホモポリマーを混合させることによってグラフト密度を調節した。弱酸性高分子の水面単分子膜は、疎水層の厚さや表面圧に關係なくあるグラフト密度を越えるとブラシが形成されることが明らかになった。

第9章では弱酸性高分子 PEt₂SB-*b*-PMAA 水面単分子膜の臨界ブラシ密度は強酸性と異なり、親水鎖長に依存することを述べた。この結果から強酸性高分子と弱酸性高分子とはブラシ形成のメカニズムが異なることが明らかになった。

論文審査の結果の要旨

本論文は、新規に合成した強イオン性両親媒性高分子の気/水界面および水中における特異的な自己組織化挙動および単分子膜・ミセルナノ構造に関して、X線反射率(XR)測定、動的光散乱(DLS)測定、中性子小角散乱(SANS)測定等の手法により検討した結果をまとめたものである。得られた主な成果は次のとおりである。

界面不活性な両親媒性高分子

1. 親水鎖に強酸基を有し、疎水鎖長が短いものは気/水界面に吸着せず水中にミセルを形成する「界面不活性」を示す。界面不活性は疎水鎖セグメントの疎水力とイオン基の静電的相互作用とのバランスによって変化する。異なるポリマー種からも同様な調査結果が得られ、界面不活性は強酸性両親媒性高分子特有の、普遍的な性質であることを見出した。
2. 界面不活性高分子の臨界ブラシ密度は、疎水鎖長の増加とともに上昇し、特異な塩濃度依存性を示した。これは条件により吸着とミセル形成は競争的に起こるためであり、これまでにない特異な自己組織化挙動である。
3. ミセルのコロナに高濃度なカウンターイオンが存在するため、それ以上高い濃度でないと添加塩効果が現れず、高い安定性を示した。

水面単分子膜と強イオン性高分子ブラシ

1. 疎水鎖の長いイオン性両親媒性高分子は水面に単分子膜を形成する。単分子膜は空気側に疎水層、疎水層直下に親水鎖 carpet 層を形成する。膜を圧縮すると親水層は carpet 層/brush 層の二層構造に転移する。PIp-h₂-*b*-PSSNa は PEt₂SB-*b*-PMAA より高い臨界ブラシ密度を示した。親水鎖長に依存性はなかったが塩濃度依存性を示すことから強イオン性の PIp-h₂-*b*-PSSNa 単分子膜のブラシ層形成は静電的相互作用が支配的である。
2. 外部の塩濃度がブラシ層内のカウンターイオン濃度を越えると塩イオンがブラシ層に浸入し、静電的相互作用が遮蔽された。ブラシ内のカウンターイオン濃度およびイオン固定度の値は同じ密度のミセルコロナと同程度である。
3. 表面を圧縮するとブラシ内に入った外部の塩イオンが外に出る現象を確認した。この結果はドラッグデリバリー等への応用に大きく貢献できるものである。

本論文は強酸基を有する両親媒性ジブロックコポリマーの、様々な特性を発見したばかりでなく応用へと繋がる貴重な基礎情報を得られたものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成19年2月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。