小角 X 線散乱法により明らかになる両親媒性相分離ゲルの相分離界面近傍における極性溶媒枯渇領域

森 友香* 伊藤 恵利** 山本 勝宏*

Polar Solvent Poor Region near Interface in Amphiphilic Phase-Separated Gel Revealed by Small Angle X-ray Scattering

by

Yuka Mori*, Eri Ito** and Katsuhiko Yamamoto*

Phase separated structure induced by radical copolymerization of poly(dimethyl siloxane)- α,ω -diacrylate (PDMS-DA) and *N,N*-dimethyl acrylamide (DMAA) was investigated by small angle X-ray scattering (SAXS). The copolymerized gel of PDMS-co-PDMAA had bicontinuous phase separated domains (hydrophilic and hydrophobic) with periodicity in nano meter scale. In present work, the structure of the gels in three different conditions (1: dry state, 2: swollen in water, 3: swollen in water/methanol mixed solvent) was analyzed by SAXS. The hydrophilic region was confirmed to be swollen selectively by water and methanol. The electron density of hydrophilic region varied according to the mixture ratio and adsorption amount of the solvents, although the phase separated structure also changed by swelling. The experimental scattering intensity was compared with theoretical one calculated by multiplying square of the electron density difference and volume fraction of each domain. In dry state and in swollen state with water, the scattering intensity was interpreted by two phases. In contrast, the methanol content dependence of the SAXS intensity of the gels in does not agree with the model composing the two regions but fits quite well with three-region model in water/methanol mixed solvent. The solvent poor region near the interface between the phase separated domains was disclosed when the electron density of hydrophilic domains was close to that of hydrophobic (PDMS) domains.

Key words:

Amphiphilic gel, Poly(dimethyl siloxane), *N,N*-dimethyl acrylamide, Small angle X-ray scattering, Contrast variation

1 結 言

高分子の凝集構造およびそのダイナミクスの解明, さらには新しい解析手法の確立は, 高分子の構造と物性の相関解明を目指す高分子科学における本質的課題であり, 基礎・応用研究のいずれにおいても極めて重要である. 昨今の産業においては種々の材料を用いて多岐にわたる製品創製がなされており, 物質の詳細な構造や物性解明への希求は高まるばかりである. 高分子共重合体は, 2 種類以上のモノマーからなり, 構成各成分の特徴を併せ持った性質となるため工業的に広く利用されている. 本研究では, 両末端にアクリレート基を有するポリジメチルシロキサン (PDMS-DA)^{1,2)} と, 親水性のモノマーであるジメチルアクリルアミド(DMAA) からなるラジカル共重合体を研究対象とした. PDMS はガス透過性がよく, 物質分離隔膜として期待される素材であり, DMAA の重合体であるポリジメチルアクリルアミド (PDMAA) は親水性高分子であり生体親和性がある. 両成分の重合は初期均一系から始まり, モノマーはアクリレートとアクリル

アミドの共重合であるため, ランダム共重合反応で進行するが, DMAA モル組成が大きいため, 共重合体中の DMAA 連鎖は大きくなる. また両末端アクリレート基を有する PDMS-DA は架橋剤としても働く. このように生成した共重合体は, マルチブロック共重合体となり, 架橋によって構造が固定化され, 試料内部にメソスコピックスケールの相分離構造を有する化学ゲルとなる^{3)~5)}. 周期構造の大きさは可視光散乱が生じない程度に小さく, 透明性を有している(Fig.1). また, 相分離ドメインのサイズは各成分の性質を発揮しうる程度の大きいサイズを持っている両親媒相分離ゲルである. 高酸素透過性や生体適合性を示し, コンタクトレンズとして応用されている.

本研究では, この両親媒ゲルの微視的構造を乾燥状態, 溶媒膨潤状態において, 小角 X 線散乱(SAXS)法を用い, 散乱強度の観点から解析を行った.

2 実 験

実験に用いた試料は以下に示す手順で作成した.

† 原稿受理 平成 26 年 6 月 9 日 Received June 9, 2014 ©2015 The Society of Materials Science, Japan

* 名古屋工業大学大学院 〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町

Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Showa-ku, Nagoya 466-8555

** (株)メニコン 総合研究所 〒487-0032 春日井市高森台

Menicon Co. Ltd, Takamori-dai, Kasugai 487-0032

PDMS-DA と DMAA を所定の重量比で混合し、光開始剤 (2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン) を 0.1wt.% 加えた溶液を、ポリプロピレン (PP) 製の容器 (厚み 0.5mm, 直径 20mm) に充填し空気に接触しないように PP 製のふたで密閉し、UV(365nm)を照射することで重合させた (Fig.1). 得られた共重合体中の極微量の残留未反応成分を除去するために、ヘキサンと MeOH (MeOH) で洗浄後、真空乾燥した. 共重合体の組成は仕込み組成にほぼ一致することを確認した. 乾燥試料を混合比の異なる水/MeOH 混合溶媒に浸し、1 日静置して十分に共重合体を膨潤させた. 膨潤前後の共重合体の直径比から線形膨潤率を算出した. 共重合体の膨潤は 3 次元等方的に起こるとし、線形膨潤率の立方を体積膨潤率とした. 以後、単に膨潤率 (Swelling Ratio) と呼ぶ.

共重合体の構造解析には小角 X 線散乱 (SAXS) 法を用いた. 測定は高エネルギー加速器研究機構の放射光研究施設の BL6A, 15A (カメラ長 2.3m, 波長 0.15 nm, 検出器 X-線 CCD カメラ), 高輝度光科学研究センター (SPring-8) の BL19B2 (カメラ長 43 m, 波長 0.69 nm, 検出器 PILATUS 2M), 40B2 (カメラ長 1.5m, 波長 0.15 nm, 検出器イメージングプレート R-AXIS IV) で行った. 2 次元 SAXS パターンの円環平均をとり 1 次元 SAXS プロファイルとし透過率補正を行い、バックグラウンド散乱を差し引いた.

Fig.1 Illustration of sample preparation (left) and photograph of the transparent copolymerized gels.

3 結果と考察

Fig.2a は水に対する膨潤率を試料中の PDMS 体積分率に対してプロットし、Fig.2b は、PDMS-DA と DMAA を 6:4 の重量比 (試料中の PDMS 体積分率 51%) で作成した共重合体の水/MeOH 中での MeOH 割合に対する膨潤率をプロットした. 仕込みの DMAA 分率が大きくなるほど、また、水/MeOH 混合溶媒中の MeOH の割合が大きいほど共重合体がよく膨潤する挙動が確認できた. 一方、疎水性である PDMS-DA 単独で作成したゲルは、MeOH 分率が大きい混合溶媒を用いてもほとんど膨潤しないことが解る. これらの結果より、共重合体中の PDMS ドメインには極性溶媒分子は取り込まれず、PDMAA からなる親水領域に選択的に取り込まれると考えられる.

Fig.3a は、種々の組成比で作成した共重合体の乾燥状態の SAXS プロファイルである. 仕込みの DMAA の割合が増加するに伴い散乱ピークは小角側にシフトし、散乱強度が増大する傾向にある. 試料内部には周期性を有した相分離構造が形成されていることが分かる. PDMA-DA 単独で作成された試料にも散乱ピークが観測されるのは、PDMA-DA の両末端に PDMS とアクリレート末端を化学結合でつなぐ親水性セグメント (末端親水性部, PDMS

Fig.2 Swelling ratios of PDMS-co-PDMAA samples; (a) with different PDMS fractions in water, (b) methanol fraction dependence of the swelling ratio of PDMS-co-PDMAA with fraction of PDMS of 51vol% (solid) and PDMS-DA homo gel (PDMS 82vol%) (open) in water/methanol mixed solvents.

Fig.3 (a) SAXS profiles in dry state of the copolymer samples. Numerals indicate the volume fraction of PDMS. (b) Relative scattering intensity obtained experimentally (symbols) and theoretically (line) using eq 2.

体積分率 82vol%) が存在する^{1),2)}. そのため単独重合の場合でも、末端セグメント部位が重合により必然的に凝集しやすく PDMS とはコントラストの異なるドメインを形成しているためであると考えている.

散乱強度は相分離ドメイン間の電子密度差とドメインの体積比で与えられる⁶⁾. 散乱データ $I(q)$ から得られる実験散乱強度を式(1)により求めた. (Q : インヴァリント, q : 散乱ベクトルの大きさ ($q = 4\pi \sin\theta/\lambda$, 散乱角 2θ , 波長 λ))

$$Q \propto \int_0^\infty I(q) q^2 dq \propto \int_{q_1}^{q_2} I(q) q^2 dq \quad (1)$$

ここでは、 $q_1 = 0.07 \text{ nm}^{-1}$ および $q_2 = 2.5 \text{ nm}^{-1}$ を設定し、実験散乱強度を算出した. より低 q 側はプロファイルを外挿した仮想プロファイルから全散乱強度に与える寄与が小さいことを確認し、また超小角散乱測定からも散乱強度が増加しないことを確認した. 高 q 側の熱散漫散乱の寄与は取り除いている. 一方、式(2)により相分離共重合体が二成分からなるとして理論散乱強度を算出した ($\Delta\rho_e$: 領域間の電子密度差, ϕ_i : 領域 i の体積分率). 得られた値は最大散乱強度を 1 として相対散乱強度を比較する.

$$Q \propto \Delta\rho_e^2 \phi_1 \phi_2 \quad (2)$$

PDMS からなる疎水性領域と、それ以外の親水性領域の二成分から成り立つと考え、これらの領域の電子密度

(mol/cm³) をそれぞれの単独高分子の密度 (実測) から求めたところ, PDMS が 0.515, 末端親水部が 0.600, PDMAA が 0.600 であった. また, 各領域の体積分率は原料の組成から求められる. これらの値を用いて理論散乱強度を算出した. Fig.3b に共重合体中の PDMS 体積分合 (vol.%) に対し実験 (白丸) と理論 (実線) 散乱強度を示した. 実験散乱強度は, PDMS 組成の増加に伴い散乱強度が増加し, 理論通り 50 vol%を境に減少する挙動がみられ, 実験と理論の良い一致が分かる. この結果から, 乾燥状態の PDMS-co-PDMAA は親水領域, 疎水領域からなる二成分で表すことが出来ると言える.

次に, 水による膨潤状態の共重合体ゲルについて同様の解析を行った. Fig.4a は, 各 PDMS 組成の共重合体を水で膨潤させた状態での SAXS プロファイルである. 乾燥状態の SAXS 結果と同様, PDMS の割合が変化するに伴い散乱プロファイルおよび散乱強度が変化した. 理論散乱強度算出に際しては, 水分子が親水性領域にのみ選択的に取り込まれることを仮定し, 水を含有した親水領域と PDMS からなる二成分相分離モデルの内部構造を考えた. ここで, 水による膨潤率を考慮し, 親水性領域の電子密度を計算した. このとき水と親水性成分が混合するとき, 体積膨潤率と重量膨潤率の相関から混合による体積変化は起こらないことを確認している. 水の電子密度は 0.556 mol/cm³ (室温) を用いた. Fig.4b に, 実験散乱強度と理論散乱強度の比較を示す. 理論散乱強度 (実線) は実験値 (丸) をよく再現する結果が得られた. この結果は, 水に膨潤させた状態の共重合体ハイドロゲルの構造は PDMS からなる疎水性ドメインと, 水を含む親水性ドメインの二成分からなると考えられる.

次に, 水/MeOH混合溶媒で共重合体(PDMSの体積分率 51vol%) を溶媒中の MeOH 割合を変化させながら膨潤させた状態で SAXS 測定を行った (Fig.5). MeOH 含率に伴い, ピークの形状などが特徴的な変化を示している. 本系においても散乱強度の観点より考察する. 散乱強度を算出するにあたり系内の電子密度差が重要な要素であることは先に述べたが, 着目すべきは, MeOH の電子密度 (0.445 mol/cm³) と親水領域への選択的取り込みである. 前述したとおり, 水/MeOH は選択的に親水性領域のみに分配されるとし, 計算される親水性領域の電子密度変化

Fig.4 (a) SAXS profiles of the hydrogels swollen in water. (b) Relative scattering intensity obtained experimentally (symbols) and theoretically (line) using eq 2.

を Fig.6 に示した. ここでは, 水/MeOH 混合溶媒による試料の膨潤率 $S_R(x)$ (Fig.2b 実線) から求まる含溶媒分率, 水/MeOH 混合溶媒の実測電子密度 $\rho_s(x)$, 溶媒と親水性領域の混合に伴う体積の加性 (混合による体積変化はないことを確認している) を仮定して電子密度 $\rho(x)$ の MeOH 組成 x 依存性として次式のように計算した.

$$\rho(x) = \frac{\rho_2(1 - \phi_{PDMS}) + \rho_s(x)\{1 - S_R(x)\}}{(1 - \phi_{PDMS}) + \{1 - S_R(x)\}} \quad (3)$$

ϕ_{PDMS} : 膨潤前の PDMS の体積分率 (0.515 mol/cm³)

ρ_2 : 膨潤前の親水性領域の電子密度 (0.600 mol/cm³)

水の割合が多い混合溶媒で共重合体を膨潤させると, 親水領域の電子密度は, PDMS からなる疎水領域より十分に大きく, 系内に電子密度差が存在することがわかる. 一方, 混合溶媒中の MeOH 分率を増加させると, 親水領域の電子密度が減少し, ある濃度で疎水領域の値とほぼ一致するような点が生じることが分かる (コントラストマッチング: MeOH 分率が 80 wt% 付近). この時, 系内に電子密度差は存在しないため, 散乱強度は零になる. 実験結果は, いかなる MeOH 分率においても散乱プロファイルは得られ, 散乱強度が零にならない. Fig.6 のデータを基に二成分系で実験散乱強度 (Fig.7 黒丸) と理論散乱強度 (点線) を比較すると, 変化の傾向は一致するも

Fig.5 SAXS profiles of PDMS-co-PDMAA (PDMS 51 vol%) in water/methanol mixed solvents. Each profiles was vertically shifted to avoid overlapping.

Fig.6 Electron density of each component and the predicted value of hydrophilic region (solid line).

の、最小散乱強度をとるMeOH分率と、最小散乱強度値において不一致がみられる。特に注目すべきは、最小散乱強度の値が零以上の値を示す点である。このことは、いかなるMeOH分率におけるSAXSプロファイルにおいても、系内に電子密度差を与えるような領域の存在を示唆していると考えられる。そこで、極性溶媒膨潤状態のゲルは、PDMSからなる疎水領域（領域1）、親水性高分子/溶媒からなる親水領域（領域2）の二成分に加えて、第三の領域を有すると仮定した。この領域は、PDMS領域と電子密度差を有し、共重合体ゲルに極性溶媒を含有させることによって発現するという条件から、溶媒を含有できない非溶媒和（溶媒枯渇）親水領域（領域3）であると仮定した。このような仮定のもと、式(4)を用いて3成分に対応する理論散乱強度を算出し^{6,7)}、実験散乱強度と比較した（ $\Delta\rho_{\text{eq}}$: 領域*i*, *j*間の電子密度差）。

$$Q = \Delta\rho_{e12}^2\phi_1\phi_2 + \Delta\rho_{e23}^2\phi_2\phi_3 + \Delta\rho_{e31}^2\phi_3\phi_1 \quad (4)$$

ここで、溶媒がすべて親水性領域にのみ存在するとの仮定の下、膨潤率 $S_R(x)$ が決定まると疎水性領域（領域1）の ϕ_1 が決まる。即ち、 $\phi_1 = \phi_{\text{PDMS}}/S_R(x)$ 。この領域には溶媒が浸透しないため電子密度は ρ_1 を保つ。実験散乱強度を再現するためのFittingパラメータは親水性成分の非溶媒和領域（領域3）の体積分率 ϕ_3 とする。ただし、領域1の体積分率に依存する形とした（ $\phi_3 = a\phi_{\text{PDMS}}$ 、後述するがPDMS領域の周りのシェル層として考えた）。この領域の電子密度は親水性成分の電子密度 ρ_3 となる。即ち体積分率 ϕ_3 が決まれば、 ϕ_2 と ρ_2 が決まる。まとめると、

$$\phi_1:\phi_2:\phi_3 = \frac{\phi_{\text{PDMS}}}{S_R(x)}:\left(1 - \frac{\phi_{\text{PDMS}}}{S_R(x)} - \frac{a\phi_{\text{PDMS}}}{S_R(x)}\right):\frac{a\phi_{\text{PDMS}}}{S_R(x)} \quad (5)$$

ϕ_1 : 膨潤後の疎水性ドメイン（PDMS）の体積分率

ϕ_2 : 膨潤後の親水性ドメイン/溶媒の体積分率

ϕ_3 : 膨潤後の親水性領域（非溶媒和）の体積分率

ρ_1 : PDMSの電子密度（0.515 mol/cm³）

ρ_2 : 親水性成分/溶媒の電子密度

ρ_3 : 親水性成分の電子密度（0.600 mol/cm³）

Fig. 7には膨潤した共重合体ゲルの内部構造を三成分で表せると仮定した際の理論散乱強度（実線）は、最小散乱強度になる時のMeOH分率および最小散乱強度の値とともに、実験散乱強度を非常によく再現することが解った。実際には $a = 0.03$ （PDMS組成に対して3%）として計算した。割り当てたこの領域の体積分率は全体の約0.5-1%とわずかな領域であることが分かった。この領域が系内のどこに分布しているかは散乱強度のみの解析では確定できないが、親水性溶媒が疎水性PDMSとの接触を避けるために、親水領域と疎水領域を隔てるような位置に存在すると推察する。このような疎水性ドメインの周りにシェル層として親水性成分の非溶媒和領域の存在は小角中性子散乱法により化学架橋ハイドロゲル

中の疎水性ドメイン（球状ドメインのコア-シェルモデル）の周りにも見出されている⁸⁾。他の類似系として、ポリスチレン（PS）-*b*-ポリイソブレン（PI）のトルエン溶液中での相分離構造におけるトルエンの分布状態についての例を挙げる。トルエンは両成分に対して共通良溶媒であり両成分に分配される。Lodgeらは、相分離界面近傍の分布が最も高くなることを小角中性子散乱実験および自己無到着場理論により明らかにしている⁹⁾。両溶媒のトルエンはPSとPIの好ましくない接触を遮蔽する働きをする。本系で最も好ましくない疎水性ドメインPDMSと極性溶媒との接触を遮へいするために溶媒和の内親水性領域が親水-疎水（溶媒含む）界面に薄皮のように存在しているのではないかと考えた。このような層の存在により界面の接触エネルギーを減少させる働きをしているのではないかと考えられる。実際は、溶媒枯渇領域というより界面近傍で溶媒の存在割合がかなり低くなっているような領域と考えている。水のみで膨潤させた試料においては、二成分モデルで散乱強度を再現できたのだが（Fig.4）、PDMSと水/親水性領域の電子密度コントラストが大きいため、わずかな割合のシェル層の存在の有無が散乱強度に与える影響は実験精度の誤差以下となるため二成分で説明がつく。さらなる詳細な構造については、散乱プロフィールをモデル解析することで明らかになるものと考えている。

Fig.7 Comparison between theoretical and experimental (symbols) scattering intensity of PDMS-*co*-PDMAA (PDMS 51vol%) gel in water/methanol with two (dotted line) and three (solid line) components model. Arrows indicate the methanol fraction at the minimum SAXS intensity for respective models.

4 結 言

本研究では種々の状態の両親媒性ゲルの内部構造を、散乱強度の比較により解析を行った。着目した現象としては、共重合体ゲルに対する溶媒の選択的な膨潤作用と、それに伴う電子密度変化である。本系では混合比の異なる水/MeOH溶媒を用いて、親水領域の電子密度を選択的に変化させた。混合比をコントロールすることで、疎水領域と親水領域の電子密度差を小さくし、隠れていた非溶媒和親水領域の存在を顕在化させることが可能であった。今後はSAXSプロファイルのモデルフィッティング結果と、散乱強度の考察の両観点より、合理的な相分離構造の探索を課題とする。

本稿は、高輝度光科学研究センターSPring8 BL19B2, 40B2 (2012A1741, 2013A1418), 高エネルギー加速器研究機構の放射光研究施設BL6A,15A (2013G144) により実験を遂行した成果の一部をまとめたものである。

参 考 文 献

- 1) E. Ito, M. Higuchi, K. Yamamoto, K. Nagata and T. Kinoshita, "Ionic salt permeability through phase-separated membranes composed of amphoteric polymers" *Journal of Applied Polymer Science* Vol.120, No.1, pp79-85 (2010).
- 2) EU Patent EP584826.
- 3) K. Yamamoto, E. Ito, S. Fukaya and H. Takagi, "Phase-separates conetwork structure induced by radical copolymerization of poly (dimethylsiloxane)- α,ω -diacrylate and *N,N*-dimethylacrylamide" *Macromolecules*, Vol. 42, No.24, pp9561 - 9567(2009).
- 4) B. Iván, K. Almdal, K. Mortensen, I. Johannsen and J. Kops, "Synthesis, characterization, and structural investigations of poly(ethyl acrylate)-*t*-polyisobutylene bicomponent network" *Macromolecules*, Vol.34, No.6, pp1570-1585 (2001).
- 5) M. Hanko, N. Bruns, S. Renhmeister, J. C. Tiller and J. Heinze, "Nanophase-separated amphiphilic conetworks as versatile matrixes for potical chemical and biochemical sensors" *Analytical Chemistry*. Vol.78, No.18, pp6376-6383 (2006).
- 6) D. W. M. Marr, M. Wartenberg, K. B. Schwartz, M. M. Agamalian and G. D. Wignall, "Void morphology in polyethylene/carbon black composite" *Macromolecules*, Vol. 30, No.7, pp2120-2124 (1997).
- 7) R. Hernandez, J. Weksler, A. Padsalgikar and J. Runt, "Microstructural organization of three-phase polydimethylsiloxane-based segmented polyurethanes" *Macromolecules*, Vol. 40, No.15, pp5441-5449 (2007).
- 8) J. Tian, T. A. P. Seery, D. L. Ho and R. A. Weiss, "Physically cross-linked alkylacrylamide hydrogels: A SANS analysis of the microstructure" *Macromolecules*, Vol. 37, No.26, pp10001-10008 (2004).
- 9) T. P. Lodge, W. Hamersky, K. J. Hanley and C-I. Huang, "Solvent distribution in weakly-ordered block copolymer solutions" *Macromolecules*, Vol 30, No.20, pp6139-6149 (1997).