



# 九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1909074F

BL番号：BL11

(様式第5号)

## 非相溶双性イオンブロック共重合体の動的秩序構造 Dynamic Ordered Structure of Incompatible Zwitterionic Block Copolymers

檜垣勇次・高橋将也  
Yuji Higaki, Masaya Takahashi

大分大学 理工学部  
Faculty of Science and Technology, Oita University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

双性イオン高分子で構成されるブロック共重合体の水溶液濃度に応じた秩序構造転移を、小角X線散乱により解析した。10～40 wt% の高分子成分濃度域において秩序構造が観測され、濃度減少とともにシリンダー状ドメインの六方最密充填格子構造からラメラ構造への秩序構造転移が発現した。水と双性イオン高分子の親和性が高分子濃度に応じて変化するため構成分子鎖の体積分率変化が誘導され、秩序構造転移が引き起こされたと考えられる。

#### (English)

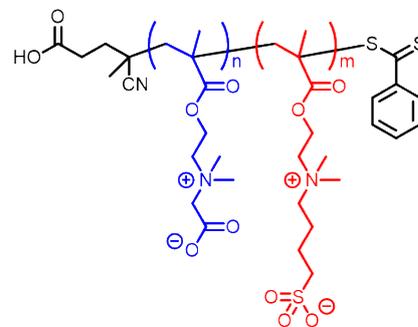
The ordered structure transition of a block copolymer composed of zwitterionic polymers induced by the aqueous solution concentration was investigated by means of small angle X-ray scattering. The ordered morphology was produced in the concentration range of 10 to 40 wt%, where the hexagonally close-packed lattice of cylindrical domains transformed to the lamellar structure with decreasing the polymer concentration. The ordered structure transition would be induced by the volume fraction variation through the modulation of affinity of water to the zwitterionic polymers.

### 2. 背景と目的

化学構造の異なる非相溶性高分子鎖が共有結合で連結されたブロック共重合体は、分子鎖の相互作用パラメータと形態エントロピーに応じて多様な秩序構造を形成する。高分子材料におけるナノメートルスケールの秩序構造を精密制御することで、化合物選択的内包/徐放機能や、異方性物質輸送/遮蔽機能など多様な特性が期待されるため、薬物送達キャリアを始めとする次世代医用分子システム構築のために重要な要素技術となりうる。双性イオン高分子で構成されるブロック共重合体の会合挙動は、疎水性相互作用に加えて静電相互作用や水素結合が介在して協奏的に作用することに加え、水やイオンとの相互作用に応じて多様に変化するため極めて複雑であり、その実態は解明されていない。申請者は、荷電粒子との相互作用により分子鎖形態が劇的に変化する双性イオン高分子で構成されるブロック共重合体において、これまでに研究されている既存のブロック共重合体群とは異質な動的秩序構造転移が発現すると着想し、本研究の提案に至った。本研究は、双性イオン高分子で構成されるブロック共重合体の秩序構造転移と、その発現機構の解明を目的としている。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

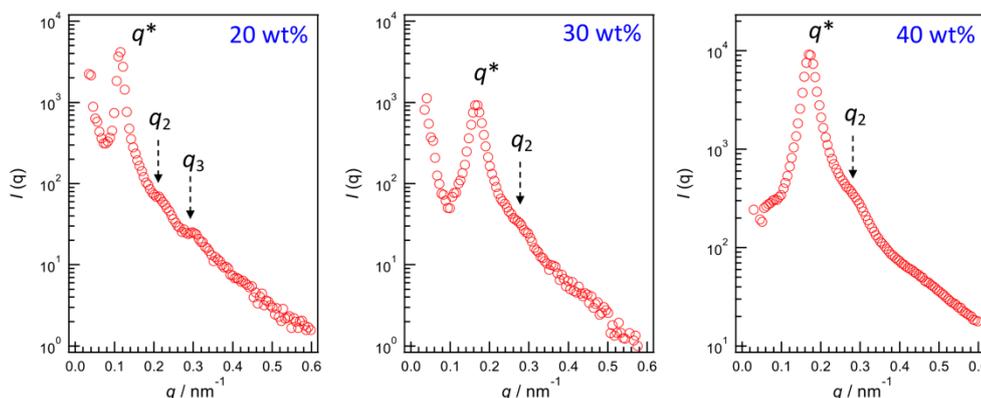
カプトンフィルム (厚み: 10  $\mu\text{m}$ ) に半径3 mm の円型穴をあけたカプトン製両面テープ (厚み: 160  $\mu\text{m}$ ) を貼り、ポリスルホベタイン (PSB) とポリカルボキシベタイン (PCB) からなるブロック共重合体 (PSB<sub>361</sub>-*b*-PCB<sub>77</sub>, **Figure 1**) の水溶液をカプトンフィルムで挟んだ状態で封止して測定試料とした。X線エネルギー 8000 eV (波長1.55 Å) のX線を試料に照射し、検出器としてPILATUS 300K (DECTRIS Co. Ltd., pixel size: 172  $\times$  172  $\mu\text{m}^2$ , total number of pixels: 487  $\times$  619, frame rate: 200 Hz) を用い、散乱X線の2次元強度データを得た。解析ソフトFit2Dを用い、1次元散乱X線強度プロファイルを得た。



**Figure 1.** Chemical structure of the PSB<sub>361</sub>-*b*-PCB<sub>77</sub> diblock copolymer.

### 4. 実験結果と考察

20 wt%、30 wt%、40 wt%の PSB<sub>361</sub>-*b*-PCB<sub>77</sub> 水溶液において、円環平均した SAXS プロファイルにピークが観測され、秩序構造の形成が確認された (**Figure 2**)。一次ピークの散乱ベクトル ( $q^*$ ) に対する二次ピークの散乱ベクトル ( $q_2$ ) が、30 wt%、40 wt%水溶液では  $q_2/q^* = 3^{1/2}$ 、20 wt%水溶液では  $q_2/q^* = 2$  であり、高分子濃度に応じてシリンダー状ドメインの六方最密充填格子構造からラメラ構造へと秩序構造が転移している。水と双性イオン高分子の親和性が高分子濃度に応じて変化するため構成分子鎖の体積分率変化が誘導され、秩序構造転移が引き起こされたと考えられる。ポリスルホベタイン鎖は希薄溶液中ではスルホベタイン基の会合により凝集する。一方、ポリカルボキシベタイン鎖は、室温ではカルボキシベタイン基が会合することなく水和して溶解する。したがって、高分子濃度の低下によりスルホベタイン基と水の親和性が低下し、スルホベタインの会合が誘導された結果、ポリスルホベタイン鎖のドメインが収縮し、ラメラ構造に転移したと考えられる。



**Figure 2.** SAXS patterns of PSB<sub>361</sub>-*b*-PCB<sub>77</sub> aqueous solutions.

### 5. 今後の課題

今回の実験で、双性イオン高分子からなるブロック共重合体が高濃度水溶液状態において相分離により秩序構造を形成し、高分子濃度に応じて水と双性イオン高分子の親和性が変調される結果、秩序構造転移が誘導される現象を発見した。しかしながら、秩序構造転移の発現機構については現状では憶測でしかなく、静電相互作用が遮蔽されるイオン共存環境下での秩序構造、秩序構造転移濃度近傍における構造変化、組成比の異なるブロック共重合体における秩序構造転移などを、系統的に研究することで秩序構造転移発現機構を解明する必要がある。

### 6. 参考文献

1. Blanazs, A.; Warren, N. J.; Lewis, A. L.; Armes, S. P.; Ryan, A. J., Self-assembly of double hydrophilic block copolymers in concentrated aqueous solution. *Soft Matter* **2011**, 7 (14), 6399.
2. Blanazs, A.; Armes, S. P.; Ryan, A. J., Self-Assembled Block Copolymer Aggregates: From Micelles to Vesicles and their Biological Applications. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, 267-277.

### 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

1. Sakamaki, T.; Inutsuka, Y.; Igata, K.; Higaki, K.; Yamada, N. L.; Higaki, Y.; Takahara, A., Ion-Specific Hydration States of Zwitterionic Poly(sulfobetaine methacrylate) Brushes in Aqueous Solutions. *Langmuir* **2018**, 35 (5), 1583-1589.
2. Higaki, Y.; Inutsuka, Y.; Sakamaki, T.; Terayama, Y.; Takenaka, A.; Higaki, K.; Yamada, N. L.; Moriwaki, T.; Ikemoto, Y.; Takahara, A., Effect of Charged Group Spacer Length on Hydration State in Zwitterionic

**8. キーワード** (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

小角 X 線散乱, 双性イオン高分子, ミクロ相分離

**9. 研究成果公開について** (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2018年度実施課題は2020年度末が期限となります)。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期: 2021年 3月)