

(様式第5号)

高分子鎖濃度により変調される
非相溶双性イオンブロック共重合体の動的秩序構造転移
Dynamic Ordered Structure Transition of Incompatible Zwitterionic Block
Copolymers Modulated by Polymer Chain Concentration

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）

双性イオン高分子鎖であるポリカルボキシベタイン(PCB)とポリスルホベタイン(PSB)で構成されるブロック共重合体が水溶液状態で形成する秩序構造を小角 X 線散乱測定により解析し、ブロック共重合体組成に応じた秩序構造変化から構造形成機構を研究した。PSB 鎖の組成比が高いブロック共重合体のみにおいて秩序性の高い周期構造が形成され、水溶液濃度低下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の秩序構造転移が発現した。PSB 鎖は純水中で凝集して膨潤度が制限されるため流動性の低い凝集相を形成する。そのため、PSB 組成比の高いブロック共重合体において、秩序構造が安定化されていると考えられる。PCB 相への選択的な水の分配により秩序構造転移が引き起こされたと考えられる。

(English)

The ordered structures produced by zwitterionic block copolymers composed of poly(carboxybetaine) (PCB) and poly(sulfobetaine) (PSB) in the aqueous solutions were investigated by small angle X-ray scattering to address the ordered structure formation mechanism through the copolymer composition dependence study. Highly ordered structures were produced in the block copolymers with high PSB fraction, while the ordered structure transition from hexagonally close-packed lattice of cylindrical domains to the lamellae structure occurred with decreasing the polymer concentration. The PSB chains show limited degree of swelling to produce low fluidity phase; thereby the ordered structure would be stabilized. The ordered structure transition would be induced by the selective distribution of water molecules to the PCB phases.

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 [1, 2]。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 μm) 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 μm) を貼り、ポリカルボキシベタイン (PCB) とポリスルホベタイン (PSB) からなるブロック共重合体 ($\text{PCB}_{126}\text{-}b\text{-PSB}_{31}$, $\text{PCB}_{126}\text{-}b\text{-PSB}_{130}$, $\text{PCB}_{126}\text{-}b\text{-PSB}_{563}$, **Figure 1**) の 30, 40, 50 wt% 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 \AA) 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 μm^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。カメラ長は 2560.2 mm で実験した。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。

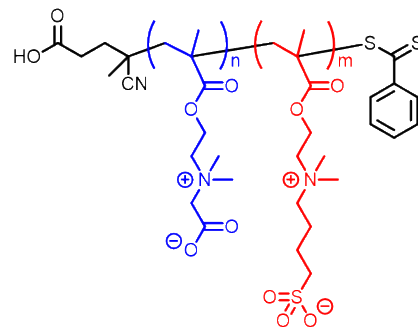


Figure 1. Chemical structure of the $\text{PCB}\text{-}b\text{-PSB}$ diblock copolymer.

4. 実験結果と考察

30 wt%、40 wt%、50 wt% の $\text{PCB}_{126}\text{-}b\text{-PSB}_{563}$ 水溶液のみにおいて、円環平均した SAXS プロファイルに鋭い高次ピークが観測され、秩序構造形成が確認された (**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、50 wt% 水溶液では $q_2/q^* = 3^{1/2}$ 、40 wt% 水溶液では $q_2/q^* = 2$ 、30 wt% 水溶液では消滅則から二次ピークが観測されず、一次ピークの散乱ベクトル (q^*) に対する三次ピークの散乱ベクトル (q_3) が $q_3/q^* = 3$ であり、高分子濃度低下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。純水中では PSB 鎖はスルホベタイン基の会合により凝集する一方、PCB 鎖は会合することなく水和して溶解する。そのため、PSB 鎖は溶解度に臨界値が存在し、ある濃度以下では PSB 相は水和膨潤せず、PCB 相のみが選択的に水和膨潤することで界面曲率が変化し、秩序構造転移が誘導されたと考えられる。

一方で、 $\text{PCB}_{126}\text{-}b\text{-PSB}_{31}$, $\text{PCB}_{126}\text{-}b\text{-PSB}_{130}$ の 30 wt%、40 wt%、50 wt% 水溶液の SAXS プロファイルには散漫な散乱ピークのみ観測された。ブロック共重合体の PSB 体積分率が低いため、凝集した PSB 鎖のドメインが水和膨潤した流動性の高い PCB マトリックス内に不規則に分散した構造を形成していると考えられる。 $\text{PCB}_{126}\text{-}b\text{-PSB}_{31}$, $\text{PCB}_{126}\text{-}b\text{-PSB}_{130}$ 水溶液においては、今回測定した濃度域より高い濃度において、PSB の体積分率が高くなり秩序構造が形成される濃度域が存在すると考えられる。

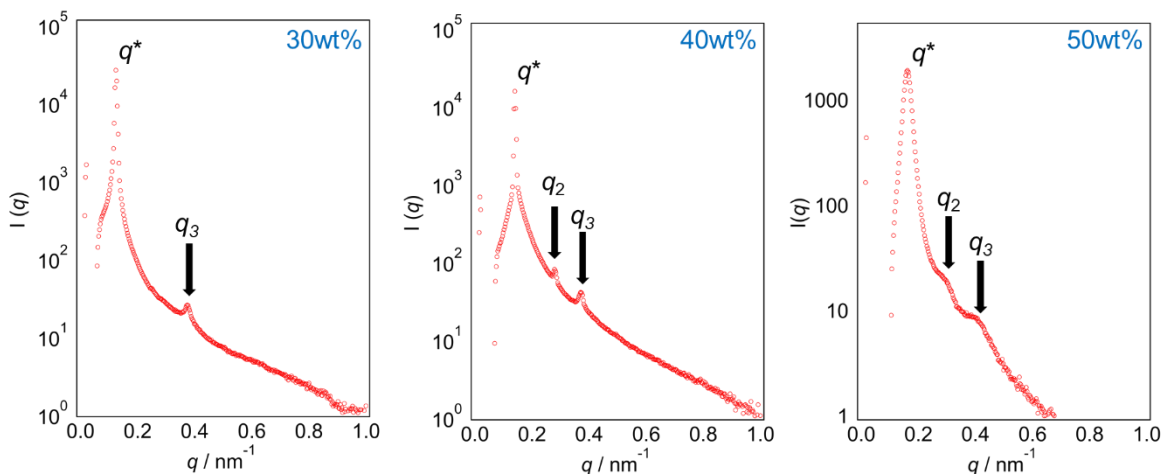


Figure 2. SAXS patterns of $\text{PCB}_{126}\text{-}b\text{-PSB}_{563}$ aqueous solutions.

5. 今後の課題

今回の実験で、PCB と PSB の双性イオン高分子からなるブロック共重合体の 30 wt%、40 wt%、50 wt% 水溶液において、PCB に対して PSB 鎖が長いブロック共重合体でのみ秩序構造が形成され、濃度低下に応じた秩序構造の転移が確認された。この結果より、膨潤度が制限される PSB 相をマトリクス

とすることによってのみ秩序性の高い周期構造が形成され、明瞭な秩序構造転移を発現すると考えた。測定濃度域を拡張するとともに、PSB 相における分子鎖凝集状態をイオンとの相互作用により変調することで仮説を検証する。

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 Poly(sulfobetaine) Brushes. *Langmuir* **2017**, 33 (34), 8404-8412.

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)