



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：2104050F

BL番号：BL11

(様式第5号)

両双性イオンブロック共重合体の ライオトロピック秩序構造転移における分子量依存性 Impact of Molecular Weight in the Lyotropic Ordered Structure Transition of Double Zwitterionic Block Copolymers

檜垣勇次・高橋将也・倉岡直輝・舛田拓己
Yuji Higaki, Masaya Takahashi, Naoki Kuraoka, Takumi Masuda

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、ブロック共重合体の分子量に応じた秩序構造変化から構造形成機構を研究した。PSB鎖が短いブロック共重合体はPCB鎖長に依らず秩序構造を形成しなかった。一方、PSB鎖が長いブロック共重合体はPCB鎖長に依らず秩序構造形成した。つまり、PSB鎖の分子量に応じて変調する高分子鎖の凝集特性や流動性が秩序構造形成の要因であることを明らかにした。

(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 molecular weight dependence study. While the block copolymers with short PSB chain hardly produce ordered structures, those with long PSB chain produced ordered structures. Therefore, we unraveled that the fate of phase separation followed by ordered structure formation associate with the aggregation state and fluidity of the PSB chains modulated by the molecular weight.

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、ポリカルボキシバタイン（PCB）とポリスルホバタイン（PSB）からなるブロック共重合体（PCB₁₂₇-*b*-PSB₂₈, PCB₁₂₇-*b*-PSB₁₆₃, PCB₁₂₇-*b*-PSB₃₂₃, **Figure 1**）の10～70 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。サンプルIDの下付数字はそれぞれの分子鎖の重合度である。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: 172×172 μm^2 , total number of pixels: 487×619, 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1632 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。

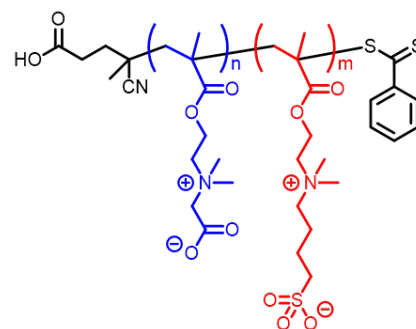


Figure 1. Chemical structure of the PCB-*b*-PSB diblock copolymer.

4. 実験結果と考察

PSB鎖が短いPCB₁₂₇-*b*-PSB₂₈水溶液において、円環平均したSAXSプロファイルに散漫な散乱ピークのみが観測され、無秩序状態であった（**Figure 2(a)**）。PCB₄₃-*b*-PSB₂₂, PCB₄₃-*b*-PSB₄₀水溶液も無秩序状態であり、PSB鎖の重合度70以上の共重合体はいずれも秩序構造を形成したことから、PSB鎖が短いブロック共重合体水溶液ではPSBの会合頻度が低く相分離の駆動力が小さいため、PCB鎖の鎖長に依らず無秩序状態であり、相分離が誘導される閾重合度はおよそ70であると考えられる。

一方、PCB₁₂₇-*b*-PSB₁₆₃, PCB₁₂₇-*b*-PSB₃₂₃水溶液においては、特定の高分子濃度におけるSAXSプロファイルに複数の高次ピークが観測され、秩序構造形成が確認された（**Figure 2 (b), (c)**）。また、高分子濃度低下に伴い秩序構造が転移した。PSB鎖の凝集によりPCB相へ選択的に水が分配し、PCB相の体積分率増大に伴う界面曲率の歪みを緩和する駆動力に起因した構造転移が先行実験と同様に確認された。また、強度が低く緩やかなピークを示すSAXSプロファイルが存在した。この傾向は最も分子量の高いPCB₁₂₇-*b*-PSB₃₂₃で顕著に観測された。高分子量ブロック共重合体は重合制御が十分でないために分子量分布が広く、ドメインの粒形や格子間隔の乱れによって構造因子に起因するピーク強度が低下したと考えられる。また、高分子濃度共重合体は濃度低下によりPCB相がマトリクスとなるヘキサゴナルシリンダー構造を形成する相反転を示した。

以上の結果から、PCB-*b*-PSBが水中で秩序性の高い周期構造を形成するためには、PSB分子鎖長が閾重合度以上であり相分離が誘導されるとともに、構造不均一性を回避するために共重合体の分子量分布が狭く、マトリクス相の弾性が高い必要があることが示された。

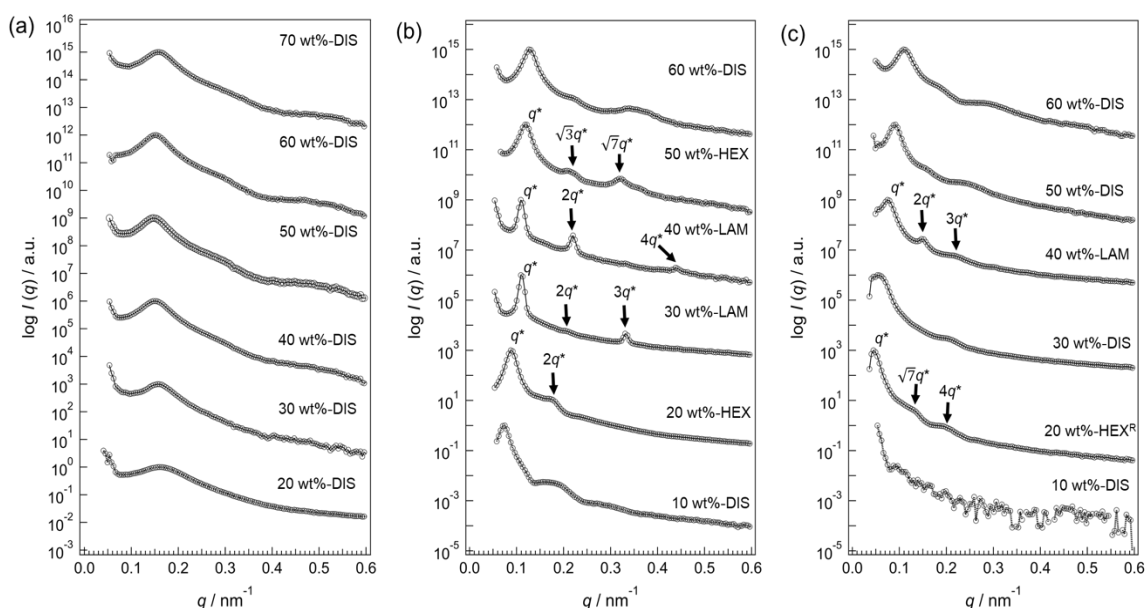


Figure 2. SAXS patterns of (a) PCB₁₂₇-*b*-PSB₂₈, (b) PCB₁₂₇-*b*-PSB₁₆₃, (c) PCB₁₂₇-*b*-PSB₃₂₃ aqueous solutions.

5. 今後の課題

今回の実験と先行実験 (1911111F, 2003020F, 2007074F) 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水溶液における分子量と高分子濃度に応じた秩序構造転移の相関を見出し、結果を図示した相図を作成した (Figure 3)。横軸はバルク状態のブロック共重合体における PSB 相の体積分率 (f_{PSB})、縦軸は水溶液の濃度である。この相図の完成を目的として PCB の重合度 127 に対して PSB の重合度が 50 程度のブロック共重合体の SAXS 測定を実施し、空欄 (Figure 3 (b); $f_{\text{PSB}}=35\%$) を埋める予定である。

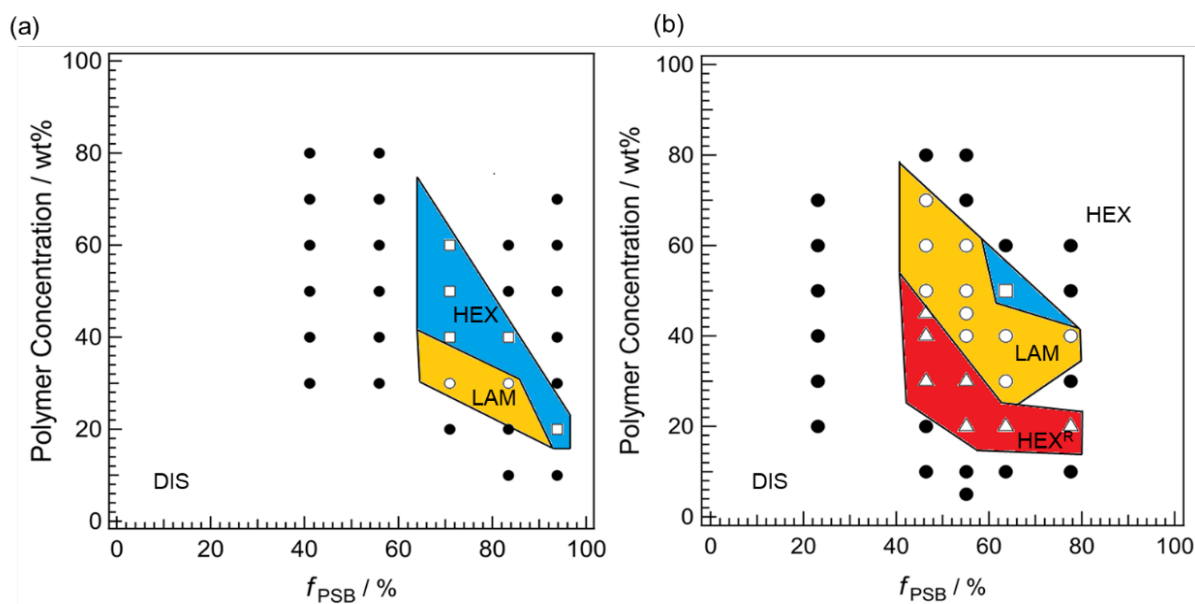


Figure 3. Polymer concentration versus f_{PSB} phase diagrams for PCB-*b*-PSB aqueous solutions and these degrees of polymerization of the PCB are (a) 43, 44 and (b) 112, 127. The morphologies are denoted by: DIS, disorder; HEX, hexagonally-packed cylinder; LAM, lamellae; HEX^R reverse hexagonally-packed cylinder.

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. Takahashi, M.; Shimizu, A.; Yusa, S.; Higaki, Y.; Lyotropic Morphology Transition of Double Zwitterionic Diblock Copolymer Aqueous Solutions. *Macromol, Chem, Phys.* **2021**, 2000377
2. 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.
3. 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: 2022年8月)