

(様式第 5 号)

## 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共重合組成比依存性 Block Composition Dependence in the Lyotropic Morphology Transition in 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 鎖組成比の低いブロック共重合体は秩序構造を形成せず、PSB 鎖の凝集ドメインが水和膨潤した PCB マトリックス内に不規則に分散した構造を形成した。また、高分子濃度低下に伴い、PSB 鎖のドメインサイズ、ドメイン間距離が増大した。すなわち、低重合度 PSB 鎖が PCB 鎖と同様に膨潤することで、水の体積分率の増大によりモルフォロジーが拡大した。

### (English)

The ordered morphologies produced by double zwitterionic block copolymers composed of poly(carboxybetaine) (PCB) and poly(sulfobetaine) (PSB) chains in the aqueous solutions were investigated by small angle X-ray scattering. The ordered structure formation mechanism was addressed through the copolymer composition dependence study. The block copolymers with low PSB volume fraction did not produce ordered morphology but produced disordered PSB microdomains randomly dispersed in the PCB matrix. The domain size and inter-particle distance increased with decreasing polymer concentration. The short PSB chains are swollen with water similar to the PCB chains, while the morphology expanded along with the water volume fraction.

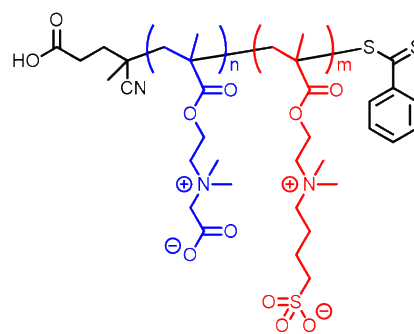
### 2. 背景と目的

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ける、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を見出した (1909074F, 1911111F)。本申請課題では、双性イオン高分子ブロック共重合体の形成する秩序構造転移の共重合体組成依存性を系統的に解析することで、ライオトロピック秩序構造転移発現機構の解明を目指した。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

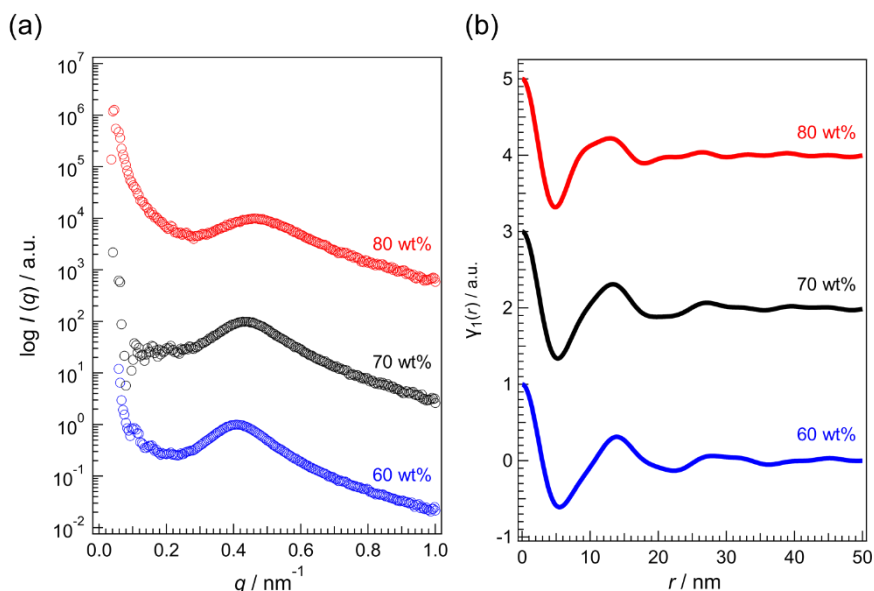
カプトンフィルム (厚み: 10  $\mu\text{m}$ ) に半径3 mm の円型穴をあけたカプトン製両面テープ (厚み: 160  $\mu\text{m}$ ) を貼り、ポリカルボキシベタイン (PCB) とポリスルホベタイン (PSB) からなるブロック共重合体 (PCB<sub>43</sub>-*b*-PSB<sub>24</sub>, PCB<sub>43</sub>-*b*-PSB<sub>40</sub>, **Figure 1**) の 60, 70, 80 wt% 水溶液をカプトンフィルムで挟んだ状態で封止して測定試料とした。X線エネルギー 8000 eV (波長1.55 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。カメラ長は1624.2 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 PCB-*b*-PSB diblock copolymer.

### 4. 実験結果と考察

60 wt%, 70 wt%, 80 wt% の PCB<sub>43</sub>-*b*-PSB<sub>24</sub>, PCB<sub>43</sub>-*b*-PSB<sub>40</sub> 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が観測された (**Figure 2(a)**)。ブロック共重合体成分鎖の体積分率からラメラ構造を形成すると予測されるが、構造因子に起因する高次ピークは観測されていないことから、体積分率が低い PSB 鎖の凝集ドメインが PCB マトリクスに不規則に分散したマイクロドメイン構造を形成していると考えられる。低重合度による  $\chi N$  の低下、PSB 会合体形成力の不足に起因する相互作用パラメータ  $\chi$  の低下によって相分離の駆動力が不足した結果、PSB の不均一形状凝集ドメインが無秩序に分散した構造を形成していると推測される。一次元自己相関関数解析より、高分子濃度低下に伴う PSB 鎖のドメインサイズ、長周期 (ドメイン間距離) の増大が確認された (**Figure 2(b)**)。先行実験 (1911111F) より、PSB 鎖の凝集相は水和膨潤度に閾値が存在し、閾濃度以下では PCB 鎖のみが選択的に膨潤することが明らかになっている。しかしながら、今回実験に用いた低重合度 PSB 鎖からなるブロック共重合体では水溶液濃度低下に応じてモルフォロジーの拡張が観測されていることから、PCB 選択的な水の分配がなされていない。PSB の低重合度による水溶性の増大に起因する結果であると考えられる。



**Figure 2.** (a) SAXS patterns of PCB<sub>43</sub>-*b*-PSB<sub>24</sub> aqueous solutions. (b) Normalized one-dimensional correlation function,  $\gamma_1(r)$ , for SAXS curves of PCB<sub>43</sub>-*b*-PSB<sub>24</sub> aqueous solutions.

### 5. 今後の課題

今回の実験と先行実験 (1911111F) 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

は、スルホベタイン基の会合と PCB 鎖, PSB 鎖の水和による体積分率, 相互作用パラメータ, 形態エントロピーの安定性から, PSB 鎖の長いブロック共重合体のみが秩序構造を形成し、ライオトロピック秩序構造転移を発現することが確認された。この結果より, PSB 鎖の長いブロック共重合体において, イオンとの相互作用や, 温度上昇によって SB 基の会合を阻害することで秩序構造が変調されると考えられるため, 引き続きこれらの仮説を SAXS 測定により検証する。

## 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)