

(様式第5号)

塩濃度により変調される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
Lyotropic Ordered Structure Transition of Zwitterionic Block Copolymers
Modulated by Salt Concentration

檜垣勇次・高橋将也・中村まい
Yuji Higaki, Masaya Takahashi, Mai Nakamura

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は水溶液状態で秩序構造を形成し、高分子濃度に応じて秩序構造転移を示す。ブロック共重合体の分子量と溶液の塩濃度に応じた秩序構造の変化を小角X線散乱によって解析することで秩序構造形成機構を研究した。水溶液への塩化ナトリウムの添加により、PSB鎖の凝集が解離することでPSB相の体積分率が增大して秩序構造が転移した。また、ブロック共重合体の分子量が増大することでPSB鎖の凝集力の増大により相分離が誘導され、秩序構造が形成された。すなわち、イオンとの相互作用や分子鎖の分子量に応じて変調されるPSB鎖の凝集状態に応じて、秩序構造形成とその転移が誘導されることが示された。

(English)

Double zwitterionic block copolymers composed of poly(carboxybetaine) (PCB) and poly(sulfobetaine) (PSB) chains produce ordered structure in the aqueous solutions, and the morphology transition is induced depending on the polymer concentration. Impacts of salt concentration and molecular weight on the ordered structure were investigated through small angle X-ray scattering. The ordered structure transition was induced by addition of salts due to the increase of PSB phase volume fraction through the dissociation of the PSB couples. High molecular weight diblock copolymers produced ordered structures because the interaction parameter increased with increasing frequency of the interaction of sulfobetaine units, while the phase separation was promoted with increasing the degree of polymerization. Thus, the ordered structure formation and the morphology transition were induced depending on the sulfobetaine aggregation state that is modulated by the interaction with ions and molecular weight of the PSB chains.

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なる動的秩序構造転移を見出した (1909074F, 1911111F, 2003020F)。本課題では、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塩濃度依存性、分子量依存性を解析することで、ライオトロピック秩序構造形成と秩序構造転移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)

ステンレス製のワッシャー (外径 12 mm, 内径 5 mm, 厚み 1 mm) の両面に半径 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、片面にカプトンフィルム (厚み : 10 μm) を貼った。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 (PCB₁₁₂-*b*-PSB₇₀, PCB₁₁₂-*b*-PSB₁₀₆, **Figure 1**) の 50, 60, 70 wt% 水溶液, PCB₄₃-*b*-PSB₁₆₆ 10 mM NaCl 40 wt% 水溶液を穴に塗布し、カプトンフィルム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 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 1626 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。

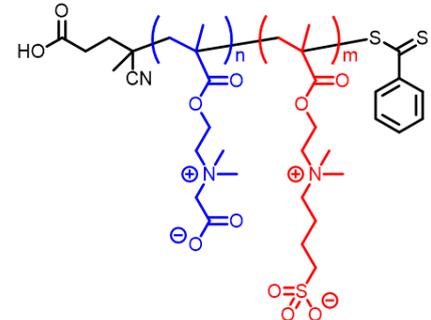


Figure 1. Chemical structure of the PCB-*b*-PSB diblock copolymers.

4. 実験結果と考察

PCB₄₃-*b*-PSB₁₆₆ の 10 mM NaCl 40 wt% 水溶液において、円環平均した SAXS プロファイルに構造因子に起因する複数の高次ピークが観測された (**Figure 2(a)**)。一次ピークのピーク位置に対する高次ピークのピーク位置より、球状ドメインの体心立方格子構造の形成が確認された。以前の実験 (1911111F) で純水溶液中では六方最密充填のシリンダー構造を形成することが明らかになっているため (**Figure 2(b)**), 塩の添加による秩序構造の転移が確認された。PSB 鎖は水中で SB 基同士が会合し、分子鎖が凝集することで水和膨潤度が制限されるが、塩の添加により PSB 鎖の凝集は解離し、水和膨潤度の制限が緩和される。その結果、PSB 相に水が分配され PSB 相の体積分率の増大、PCB 鎖と PSB 鎖の相互作用パラメータの低下によって秩序構造が転移したと考えられる。

また、PCB₁₁₂-*b*-PSB₇₀, PCB₁₁₂-*b*-PSB₁₀₆ の 50, 60, 70 wt% 水溶液についても同様に、円環平均した SAXS プロファイルに構造因子に起因する複数の高次ピークが観測された (**Figure 3**)。一次ピークの散乱ベクトルに対する高次ピークの散乱ベクトルより、すべての高分子濃度においてラメラ構造の形成が確認された。以前の実験結果 (2003020F) より、低分子量の PCB₄₃-*b*-PSB₂₄, PCB₄₃-*b*-PSB₄₀ は秩序構造を形成しない。ブロック共重合体の分子量が増大することで、PSB 側鎖スルホベタイン基の会

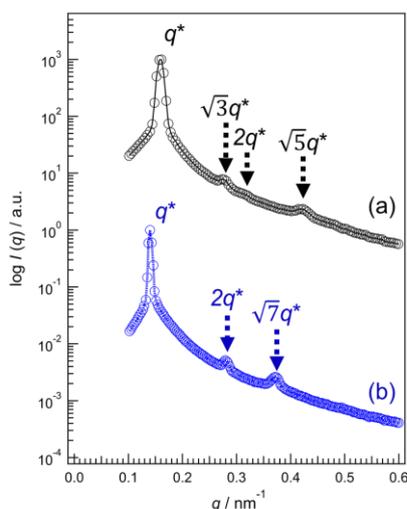


Figure 2. Circular-averaged SAXS intensity profiles of the PCB₄₃-*b*-PSB₁₆₆ (a) 10 mM NaCl 40 wt% aqueous solution, (b) 40 wt% aqueous solution.

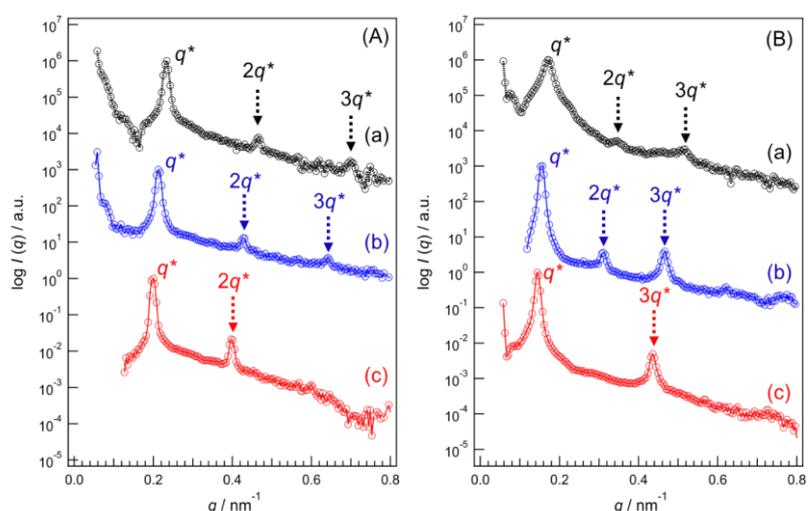


Figure 3. Circular-averaged SAXS intensity profiles of the (A) PCB₁₁₂-*b*-PSB₇₀ and (B) PCB₁₁₂-*b*-PSB₁₀₆ aqueous solutions; (a) 70 wt%, (b) 60 wt% and (c) 50 wt% polymer concentrations.

合頻度が高くなることで PSB 鎖の凝集力が増大し、重合度と相互作用パラメータの増大によって相分離が促進されたため秩序構造を形成したと考えられる。また、高分子濃度低下により一次ピークの散乱ベクトルが小角側にシフトし、長周期の増大が確認された。水の増加により PCB 相に優先的に水が分配されているものの、PCB 相と PSB 相の体積分率差が小さいためラメラ構造を維持していると考えられる。

5. 今後の課題

イオンとの相互作用や分子鎖の分子量に応じて変調される PSB 鎖の凝集状態に応じて、秩序構造形成とその転移が誘導されることが示された。ブロック共重合体の組成、分子量、高分子濃度の異なるサンプルについて系統的に実験を行い、相関図を作成することで、双性イオンブロック共重合体の秩序構造形成における普遍的原理の解明につながると考えている。

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. Takahashi, M.; Shimizu, A.; Yusa, S.; Higaki, Y., Lyotropic Morphology Transition of Double Zwitterionic Diblock Copolymers in Concentrated Aqueous Solutions. *Macromol. Chem. Phys.*, in press.
2. Higaki, Y.; Kobayashi, M.; Takahara, A., Hydration State Variation of Polyzwitterion Brushes through Interplay with Ions. *Langmuir* **2020**, 36, 9015-9024.
3. 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.
4. 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。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)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 3 月)