

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 20 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620184

研究課題名(和文) 光散乱法を複雑な高分子系に適用するための新規データ解析法の開発

研究課題名(英文) Development of new method for analyzing light scattering data taken from complex polymer systems

研究代表者

佐藤 尚弘 (Sato, Takahiro)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10196248

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：医療やロボットなどをはじめ様々な分野で目には見えない小さいナノ材料が実用化された場合、その品質・安全性管理に光散乱法はなくてはならない基盤計測技術となる。近年高分子ナノ材料の構造は複雑化しており、それに対応した光散乱法の解析法の改良および他の手法との組み合わせによる新しい解析技術の開発を行った。具体的には、(1) 速い緩和成分と遅い緩和成分が共存する溶液における速い緩和成分の解析、(2) 相分離溶液における球状共存濃厚相の特性化、(3) ナノサイズの水相を有する逆ミセルの特性化、および(4) 両親媒性交互共重合体が水溶液中で形成する花形ミセルとフラワーネックレスの構造解析を行った。

研究成果の概要(英文)：When we utilize nano-materials in various fields, we have to characterize the nano-materials by the light scattering technique to control the quality and safety of the materials. Because the nano-materials recently produced have complex nano-structures, the light scattering technique must be refined to apply to such complex nano-structured materials. The present study was undertaken to establish the refined method of the light scattering technique, and to apply the method to the following self-assembled polymer and low-molar mass surfactant nano-materials: (1) solutions containing fast and slow relaxation components revealed by dynamic light scattering; (2) phase-separating solutions containing colloidal particles of the coexisting concentrated phase; (3) solutions of reverse micelle with nano-sized water pool; (4) solutions of the flower micelle and flower necklace formed by an amphiphilic alternating copolymer.

研究分野：高分子溶液学

キーワード：光散乱法 ミセル 両親媒性高分子 ナノキャリア ナノリアクター 疎水性物質内包ミセル

1. 研究開始当初の背景

現在活発に研究されているナノテクノロジーに基づいて、医療やロボットなどをはじめ様々な分野で目には見えない小さい製品が実用化された場合、その品質・安全性管理に光散乱法はなくてはならない基盤計測技術となると考えられる。しかしながら、近年ナノテクノロジーへの応用を目指した高分子ナノ材料の構造は複雑化しており、従来の光散乱法の解析技術では取り扱えなくなってきている。このような状況で、光散乱法の解析法の改良および他の手法との組み合わせによる新しい解析技術の開発が必要となってきている。

2. 研究の目的

従来の光散乱法は、溶液中に分子分散した高分子鎖やコロイド粒子に適用されてきた。同方法を、ナノテクノロジーで重要な役割を演じると予想される複雑なナノ構造を有する自己組織化分子集合体に適用するためには、新しい光散乱データ解析技術の開発が必要である。本研究では、(1) 疎水性物質を内包する球状ミセル水溶液、(2) 共存する濃厚相がコロイド粒子として存在するアイオノマーや感熱応答性ブロック共重合体の相分離溶液、(3) 両親媒性ブロック共重合体により安定化されたナノサイズの水相を有する逆ミセル溶液、(4) 花形ミセルとフラワーネックレスを形成する両親媒性交互共重合体水溶液に対して静的・動的な光散乱測定を行い、(2)と(4)に対しては小角X線散乱(SAXS)測定も同時に行い、自己組織化分子集合体の特性化の方法論の確立を目的とした。

3. 研究の方法

前項の測定系(1)と(2)については、系中に速い緩和成分と遅い緩和成分が共存している。静的光散乱(SLS)と動的な光散乱法(DLS)を同時に測定し、各成分の散乱関数の分離評価を行った。測定系(2)については、さらにSAXS測定も同時に行い、光散乱では検出されないサイズの小さい散乱成分の存在量の評価した。測定系(3)については、ナノサイズの水相を有する逆ミセルに対する散乱関数を定式化し、SLSとDLSの実験結果との比較により同逆ミセルの特性化を行った。測定系(4)については、SLS、DLS、SAXSを同時測定し、花形ミセル・フラワーネックレスのより詳細な構造解析を行った。

4. 研究成果

(1) 速い緩和成分と遅い緩和成分が共存する溶液における速い緩和成分の解析。塩化ドデシルピリジニウム(DPC)のミセル水溶液に疎水性物質であるドデカノールを添加すると、ドデカノールはDPCミセルの疎水性コア内に内包されて可溶化している。このミセル溶液の濃度を臨界ミセル濃度(cmc)に近づけると、ミセルが崩壊し、放出されたドデ

カノールが遅い緩和成分を形成する。図1にはそのような水溶液に対して行った動的な光散乱(DLS)測定結果を示す。ドデカノールとDPCの質量濃度比 c_H/c_R を0.1に固定して全質量濃度 $c = c_R + c_H$ を減少させていくと、次第に緩和時間の長い領域にドデカノールの遅い緩和成分に対応するピークが現れ、ミセル(速い緩和成分)に対応するピークは消失する。

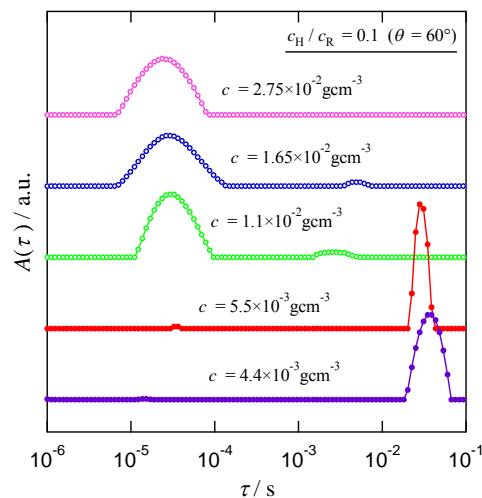


図1. ドデカノールを内包したDPCミセル水溶液の緩和時間スペクトル(散乱角 = 60°)

静的光散乱(SLS)測定から得られる過剰レイリー比 R は両緩和成分からの散乱光を含むが、図1に示した緩和時間スペクトル $A(\tau)$ のピーク強度比を使って、 R を速い緩和成分 R_{fast} と遅い緩和成分 R_{slow} に分離する。各成分は次の式で表される。

$$\frac{Kc}{R_{0,fast}} = \frac{1}{w_{fast}M_{w,fast}} + 2A_{2,fast}c + \dots \quad (1)$$

$$\frac{Kc}{R_{0,slow}} = \frac{1}{w_{slow}M_{w,slow}P_z(k)} \quad (2)$$

ここで、 w_k 、 M_w 、 A_2 、 $P_z(k)$ はそれぞれ(各成分の)重量分率、重量平均分子量、第2ビリアル係数、およびz平均粒子散乱関数である(K は光学定数)。

遅い緩和成分からの散乱を含む R から速い緩和成分であるドデカノールを内包するDPCミセルの解離-会合平衡を議論することは困難であるが、上述のように分離評価した R_{fast} を使えば議論が可能となる。図2には、異なる c_H/c_R における R_{fast} の濃度依存性を示す。図中のデータ点にフィットしている曲線は式(1)を用いて計算した結果で、これより c_H/c_R の増加とともにDPCの会合数は増加し、ミセル化のモルギブズエネルギーは僅かに減少していると結論づけられる(また、DPC1分子当たりのミセル界面積 a_m は、cmcに近づくに従って増加している)。

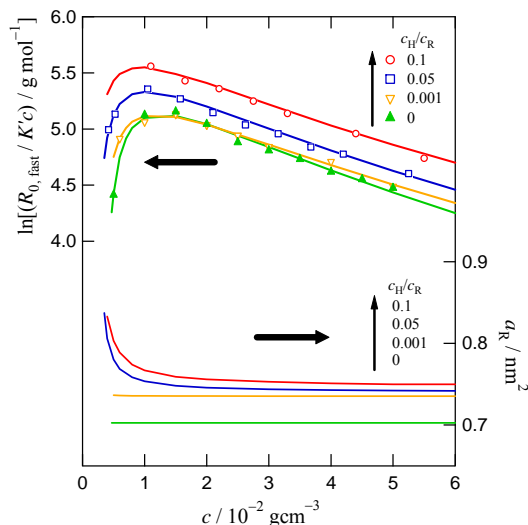


図2 . デカノールを内包する DPC ミセルの解離 - 会合平衡挙動

(2) 相分離溶液における球状共存濃厚相の特性化 アイオノマーの一種である親水化ポリ(ジメチルシロキサン) (HPM-PDMS; 図3左) を水の重量分率 w_{H_2O} が 0.5 以上の水 - メタノール混合物と混ぜると濃厚相が球状コロイドとなる相分離溶液を形成する。また、ポリ(2-イソプロピル-2-オキサゾリン)とポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)のブロック共重合体 (PIPOZ-*b*-PNIPAM; 図3右) は水 - メタノール混合物に溶解後に加熱すると、やはり濃厚相が球状コロイドとなる相分離溶液を形成する。

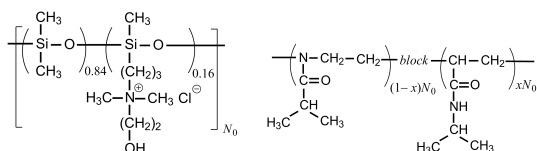


図3 . 水 - メタノール混合物中で相分離するランダム共重合体 (HPM-PDMS) およびブロック共重合体 (PIPOZ-*b*-PNIPAM)

このような相分離溶液に対して光散乱測定を行うと、希薄相中のミセルあるいは高分子鎖を速い緩和成分、球状濃厚相をおそい緩和成分とする散乱関数が得られる。前項で述べた方法により二つの成分に分離し、遅い緩和成分に対して式(2)を利用すると、コロイドサイズの球状濃厚相が特性化できる。ただし、一般に速い緩和成分の光散乱能は遅い緩和成分のそれよりずっと弱いのので、図1に示したように、速い緩和成分のピークが消失しても、式(2)中の遅い緩和成分の重量分率 $w_{S,slow}$ は必ずしも 1 と見なせない。そこで、 $w_{S,slow}$ を見積もるために小角 X 線散乱 (SAXS) を利用する。図4には、HPM-PDMS の水 - メタノール混合物溶液に対する SAXS 散乱関数を示す。水の重量分率 w_{H_2O} が 0.5 のときには、散乱波数 k の大きい領域に希薄相中に存在する高分

子成分に対応する散乱成分が認められるが、 w_{H_2O} が 0.7 と 0.9 では、そのような散乱成分は観測されず、 $w_{S,slow} = 1$ としてよい。この結果を式(2)に代入すると、球状濃厚相のモル質量 $M_{w,S,slow}$ と粒子散乱関数 $P_{z,S,slow}(k)$ が見積もれる。PIPOZ-*b*-PNIPAM の水 - メタノール混合物溶液については、高温での球状濃厚相と希薄相中のミセルの特性化を行った。

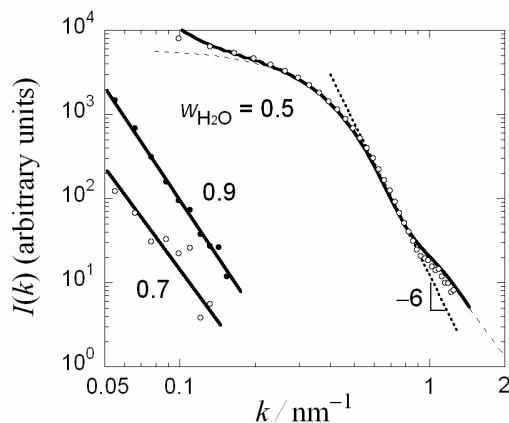


図4 . HPM-PDMS の水 - メタノール混合物溶液に対する SAXS 散乱関数

(3) ナノサイズの水相を有する逆ミセルの特性化 ナノサイズの制限された空間内では巨視的サイズの空間中とは異なる化学反応が進む可能性がある。このようなナノリアクターとしての応用を目指して、ポリスチレンとポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)のブロック共重合体 (PS(*x*)-PN(*y*); 図4) をジクロロエタンに溶解させ、そこに水を添加することにより逆ミセルを形成させ、その逆ミセルの特性化を光散乱法を用いて行った。

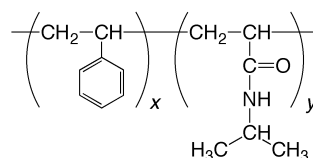


図4 . ナノリアクターへの応用を目指したブロック共重合体 PS(*x*)-PN(*y*)の化学構造

図5 aには、その逆ミセル溶液に対する SLS の結果を示す。散乱関数は両ブロック鎖の重合度 x と y に強く依存し、 $y/x < 1$ では散乱関数にほとんど散乱角度依存性がないが、 $y/x > 1$ では強い依存性を呈している。このナノサイズの水相を有する逆ミセルに対して、図5 bに示すようなモデルを用いて、散乱関数の定式化を行った。図5 aの実線は、そのモデル散乱関数を示している。このフィッティングから、逆ミセルを構成しているナノ水相のモル質量や PS(*x*)-PN(*y*)鎖の会合数を見積もった。

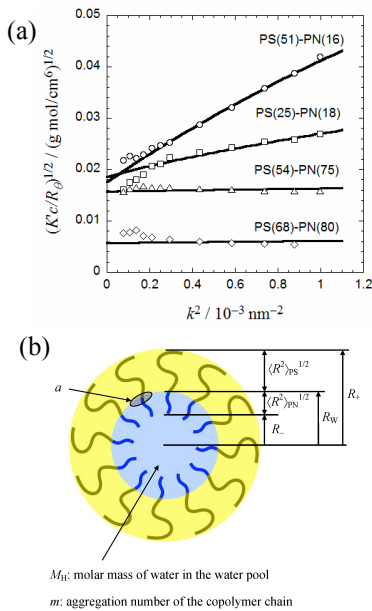


図5 . PS(x)-PN(y)が水の添加により形成するナノ水相を有する逆ミセルの散乱関数 (a) と逆ミセルモデル (b)

(4) 両親媒性交互共重合体が水溶液中で形成する花形ミセルとフラワーネックレスの構造解析 図6 a に示すマレイン酸 (親水性モノマー) とドデシルビニルエーテル (疎水性モノマー) の交互共重合体 P(MAL/C12) は、水溶液中で図6 b に示すような最小サイズのループ鎖を持つ花形ミセルあるいはその花形ミセルを単位とするフラワーネックレスを形成すること、そして重合度 N_{01} が 300 以下では花形ミセル、それ以上ではフラワーネックレスを形成すること知られている。

本研究では、この花形ミセルあるいはフラワーネックレスの構造をより詳細に特性化するために、光散乱と小角 X 線散乱を組み合わせた新しい特性化手法を開発した。

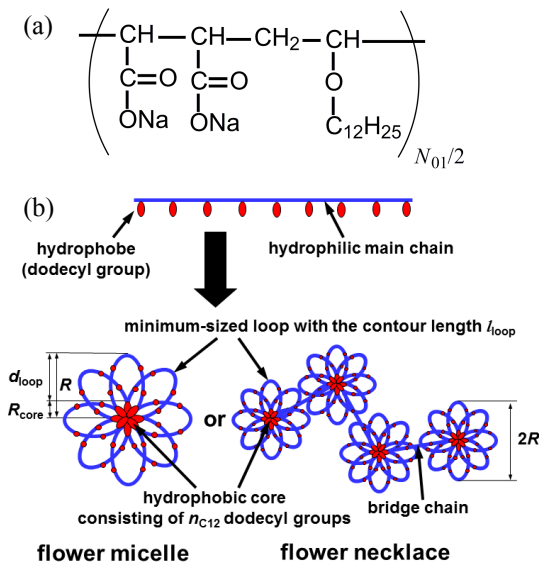
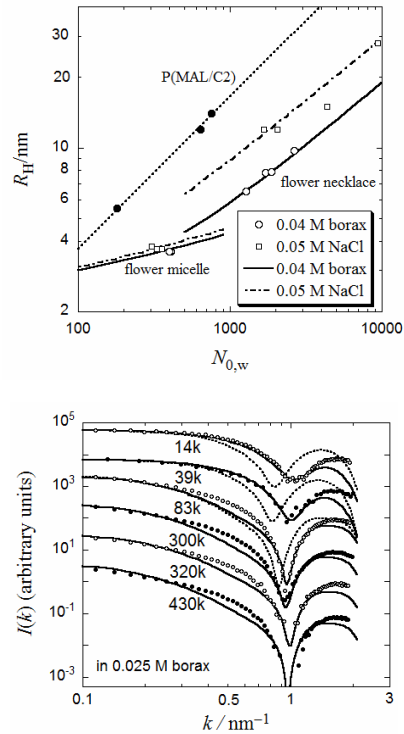


図6 .両親媒性交互共重合体 P(MAL/C12)の化学構造(a)とミセル構造(b)

図7 a には、分子量の異なる P(MAL/C12)試

料が水溶液中で形成するミセルに対する流体力学的半径 R_H のミセルを構成するモノマー単位数 N_w 依存性を示す。流体力学的半径はミセルの全体サイズを表す。これに対して図7 b には、やはり分子量の異なる P(MAL/C12) 試料が水溶液中で形成するミセルに対する SAXS 散乱関数を示す。いずれの散乱関数も中間の散乱波数 k 領域で極小を呈している。この極小は電子密度の低いドデシル基が形成する疎水性コアに由来し、極小値をとる k から疎水性コアのサイズが見積もれる。



5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計10件)

- Uramoto, K., Takahashi, R., Terao, K., Sato, T., Local and Global Conformations of Flower Micelles and Flower Necklaces Formed by an Amphiphilic Alternating Copolymer in Aqueous Solution, *Polymer Journal*, 査読有、印刷中、DOI:10.1038/pj.2016.49
- Okuhara, T., Sato, T., Colloidal Droplets of the Concentrated Phase in Aqueous Methanol Solutions of a Hydrophilically Modified Poly(dimethylsiloxane), *Polymer Journal*, 査読有、Vol. 48、2016、pp.247-251、DOI:10.1038/pj2015.111
- Takahashi, R., Sato, T., Terao, K., Yusa, S., Intermolecular Interaction and Self-Assembly in Aqueous Solution of a Mixture of Anionic-Neutral and Cationic-Neutral Block Copolymers、

Macromolecules、査読有、Vol. 48、2015、pp.7222-7229、
DOI:10.1021/acs.macromol.5b01368
Arai, T., Hashidzume, A., Sato, T.、
Water-Induced Formation of Reverse
Micelles from Diblock Copolymer of
Styrene and N-Isopropylacrylamide in
1,2-Dichloroethane、Macromolecules、
査読有、Vol. 48、2015、pp.4055-4062、
DOI:10.1021/acs.macromol.5b00480
Yoshida, K., Sato, T., Osumia, T.,
Ulsetc, A.-S. T., Christensen, B. E.,
Conformation of Carboxylated
Schizophyllan in Aqueous Solution、
Carbohydrate Polymer、査読有、Vol. 134、
2015、pp.1-5、
DOI:dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.07.049
石井直子、松元亜紀子、橋爪章仁、佐藤尚弘、
フマルアミド/N-イソプロピルアクリルアミド共重合体の水溶液の相挙動、
高分子論文集、71 巻、2014、361-366 頁、
<https://www.jstage.jst.go.jp/browse/koron/-char/ja/>
Okuhara, T., Hashidzume, A., Terao, K.,
Sato, T.、Aggregation and Phase
Separation of Hydrophilically
Modified Poly(dimethylsiloxane) in
Methanol-Water Mixture、Polymer
Journal、査読有、Vol. 46、2014、
pp.264-271、
DOI:10.1038/pj2013.3
Arai, T., Masaoka, M., Michitaka,
Watanabe, Y., Hashidzume, A., Sato, T.、
Aggregation Behavior of
Polystyrene-Based Amphiphilic Diblock
Copolymers in Organic Media、Polymer
Journal、査読有、Vol. 46、2014、
pp.189-194、
DOI:10.1038/pj2013.80
Takahashi, R., Qiu, X.-P., Xue, N.,
Sato, T., Terao, K., Winnik, F. M.,
Self-Association of the
Thermosensitive Block Copolymer
Poly(2-isopropyl-2-oxazoline)-b-Poly
(N-isopropylacrylamide) in
Water-Methanol Mixtures、
Macromolecules、査読有、Vol. 47、2014、
pp.6900-6910、
DOI:dx.doi.org/10.1021/ma501538t
Morishima, K., Sato, T.、Light
Scattering from Hydrophobe-Uptake
Spherical Micelles near the Critical
Micelle Concentration、Langmuir、査読
有、Vol. 30、2014、pp.11513-11519、
DOI:dx.doi.org/10.1021/la502487x

[学会発表](計15件)

浅井直希、佐藤尚弘、東 信行、疎水性
ポリペプチドとポリアクリル酸からなる

両親媒性ブロック共重合体が水溶液中で
形成する自己集合体、第64回高分子討論
会、2015年09月15日~2015年09月17
日、東北大学(宮城県仙台市)
高橋倫太郎・佐藤尚弘・寺尾憲・遊佐真
一、ポリイオンコンプレックスミセル形
態の混合比依存性、第64回高分子討論会、
2015年09月15日~2015年09月17日、
東北大学(宮城県仙台市)
佐藤尚弘、両親媒性交互共重合体が水溶
液中で形成するミセル構造:低分子化合
物の添加効果、第64回高分子討論会、
2015年09月15日~2015年09月17日、
東北大学(宮城県仙台市)
佐藤尚弘、高橋倫太郎、寺尾 憲、遊佐
真一、ブロック共重合体が水溶液中で形
成するミセルの構造解析第31回日本DDS
学会(招待講演)、2015年07月02日~
2015年07月03日、京王プラザホテル東
京(東京都)
Sato, T., Overview of self-assemblies
formed by amphiphilic block, random,
and alternating copolymers、2015
International Chemical Congress of
Pacific Basin Societies、2015年12月
15日~2015年12月20日、Honolulu (USA)
Morishima, K.; Sato, T.、
Hydrophobe-uptake micellization of
low molar mass and polymer surfactants
in aqueous media、2015 International
Chemical Congress of Pacific Basin
Societies、2015年12月15日~2015年
12月20日、Honolulu (USA)
Sato, T., Characterization of Polymer
Micelles by Small-Angle X-Ray
Scattering、Postgraduate Summer School
of Polymer Characterization、2015年
07月27日~2015年07月27日、Shanghai
(China)
Sato, T., Characterization of Polymer
Assemblies by Light Scattering、Forth
Polymer Characterization Summit Forum、
2015年07月26日~2015年07月26日、
Shanghai (China)
守島 健、佐藤尚弘、低分子界面活性剤と
疎水性物質との混合物が水溶液中で形成
するミセル、第60回高分子研究発表会、
2014年07月24日~2014年07月25日、
兵庫県民会館(兵庫県神戸市)
奥原 隆史、橋爪 章仁、寺尾 憲、佐藤 尚
弘、メタノール-水混合物中における親水
化修飾されたポリジメチルシロキサン
の会合および相分離、第23回ポリマー材
料フォーラム、2014年11月06日~2014年
11月07日、奈良新公会堂(奈良県奈良
市)
佐藤尚弘、高橋倫太郎、Francoise M.
Winnik、両親媒性高分子溶液中での階層
的自己集合、第63回高分子討論会、2014
年09月24日~2014年09月26日、長崎

大学(長崎県長崎市)

高橋倫太郎, Xing-PingQiu, Na Xue, 佐藤尚弘、寺尾 憲、Francoise M. Winnik、新規感熱応答性ブロック共重合 poly(2-2isopropyl-2-oxazoline)-b-poly(N-isopropylacrylamide) の水 - メタノール混合溶媒中での脱水和および自己会合挙動、第 63 回高分子討論会、2014 年 09 月 24 日 ~ 2014 年 09 月 26 日、長崎大学(長崎県長崎市)

守島 健, 佐藤尚弘、臨界ミセル濃度近傍での疎水性物質内包ミセルからの光散乱、第 63 回高分子討論会、2014 年 09 月 24 日 ~ 2014 年 09 月 26 日、長崎大学(長崎県長崎市)

Sato, T.、Micellization and Phase Separation in Aqueous Solutions of Thermoresponsive Block Copolymers、6th International Symposium on Polymer Materials Science、2014 年 07 月 28 日 ~ 2014 年 07 月 29 日、Akron (USA)

Sato, T.、Micellization and Phase Separation in Thermoresponsive Block Copolymer Solutions、International Symposium on Polymer Physics (PP' 2014)、2014 年 07 月 08 日 ~ 2014 年 07 月 12 日、Nanjing (China)

〔図書〕(計 1 件)

柴山充弘、佐藤尚弘、岩井俊昭、木村康之、講談社サイエンティフィック、光散乱法の基礎と応用、2014、336

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 尚弘 (Sato, Takahiro)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：10196248

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし