

Title	Self-Association Behavior of Amphiphilic Copolymers with Branch Architectures in Aqueous Solution
Author(s)	Sezonenko, Tetiana
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/72677
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

論文内容の要旨

氏 名 (Tetiana Sezonenko)

論文題名

Self-Association Behavior of Amphiphilic Copolymers with Branch Architectures in Aqueous Solution (分岐構造を有する両親媒性共重合体の水溶液中での自己会合挙動)

論文内容の要旨

The development of novel polymer synthesis techniques, like living radical polymerization and click chemistry, makes it possible to synthesize self-associating copolymers of various architectures. The amphiphilic block copolymer is a classical self-associating copolymer. Branched copolymers are self-associating copolymers of higher-order architectures: the star-block copolymer, the micro-arm star copolymer, the graft copolymer, and so on. The first purpose of the present thesis work is to clarify the micellar morphology formed by the two kinds of star block copolymers. Various amphiphilic star block copolymers have been synthesized recent years by many researchers, but the morphology of star block copolymer micelles has not been elucidated yet. Another purpose of the present thesis work is to investigate the self-association behavior of the amphiphilic random copolymer bearing fluorocarbon hydrophobes. While the hydrophobic content dependence of the self-association behavior has already been studied for the dodecyl random copolymers bearing alkyl (e.g., dodecyl) group, the self-association behavior for random copolymers with fluorocarbon side groups has been little studied systematically in aqueous solution. The hydrophobicity may be different between the alkyl and fluorocarbon groups, which can affect the self-association behavior of the short grafted chain version of the graft copolymers.

In Chapter 2, suitably end-functionalized diblock copolymers (2-isopropyl-2-oxazoline)-*b*-(2-ethyl-2-oxazoline) (PIPOZ-*b*-PEOZ) were linked to a tetrafunctional core in order to synthesize two isomeric thermosensitive 4-arm star block polymers which have the PIPOZ block near the core, core-(PIPOZ-*b*-PEOZ)₄, or near the outer surface the star polymer, core-(PEOZ-*b*-PIPOZ)₄. The solution properties of the star copolymers in water were monitored by turbidimetry, microcalorimetry, and small-angle X-ray scattering (SAXS). The dehydration and cloud-point temperature of the water solutions of core-(PEOZ-*b*-PIPOZ)₄ are 47 °C and for core-(PIPOZ-*b*-PEOZ)₄ are 50 °C. Above this temperature, core-(PIPOZ-*b*-PEOZ)₄ forms star-like aggregates, whereas the core-(PEOZ-*b*-PIPOZ)₄ chain remains isolated, with no sign of aggregation. These results demonstrate the importance of chain architecture on the association of thermosensitive tetra-arm star block copolymers in water above the solutions phase transition temperature.

In Chapter 3, the hydrophobicity of both star block copolymers core-(PIPOZ-*b*-PEOZ)₄ and core-(PEOZ-*b*-PIPOZ)₄ was controlled by addition of a small molecular surfactant, 1-dodecylpyridinium chloride (DPC) to the aqueous solutions, and the self-association behavior was investigated by light scattering technique. Before study on the effect of the DPC addition, light scattering technique was applied to monitor the self-association behavior of both star block copolymers in DPC-free aqueous solutions, and confirmed the results obtained by SAXS, explained in Chapter 2. That is, core-(PIPOZ-*b*-PEOZ)₄ forms the star aggregate or star micelle in water at 45 °C (near the cloud point temperature), but core-(PEOZ-*b*-PIPOZ)₄ exists mostly as the isolated chain even near the cloud point temperature. After addition of DPC, the hydrophobicity of the star block copolymer chains reduces and the cloud point temperature of their aqueous solutions increases as high as 20 °C. Due to this reduction of the hydrophobicity, both core-(PIPOZ-*b*-PEOZ)₄ and core-(PEOZ-*b*-PIPOZ)₄ are molecularly dispersed near the cloud point temperatures, without forming aggregates, although DPC molecules are adsorbed on the star block copolymer chains.

It is known that amphiphilic graft copolymers bearing strongly hydrophobic graft chains or long alkyl

side chains form the flower micelle in aqueous solution. However, sodium polyacrylate bearing C_7F_{15} fluorocarbon side chains, dealing with in Chapter 4, did not form the flower micelle, but the random aggregate, of which hydrodynamic radius is proportional to the number of monomer units per aggregate. This may be due to weak hydrophobicity of the C_7F_{15} side chain.

In summary, the present work demonstrates the important roles of the branching architecture and also hydrophobicity of amphiphilic copolymers playing in their self-association in solution. It is important to control the structure of copolymer self-associates in the field of nanotechnology. To control the structure, we have to suitably design the architecture and interaction of amphiphilic copolymers.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (Tetiana Sezonenko)	
	(職) 氏 名
論文審査担当者	主 査 教 授 佐藤 尚弘
	副 査 教 授 橋爪 章仁
	副 査 准教授 寺尾 憲
	副 査 教 授 Françoise M. Winnik

論文審査の結果の要旨

高分子の水溶液中での自己組織化は、自然界において非常に重要な役割を演じている。生体中におけるタンパク質・核酸・多糖の自己組織化現象がその代表例である。合成高分子の水溶液中での自己組織化も、ドラッグデリバリーシステムなどのナノキャリアやナノリアクターとしての利用が注目されてきており、その工業的重要性が近年増してきている。

高分子の合成技術の進歩のおかげで、最近水溶液中で自己組織化を引き起こす様々な分岐構造を有する高分子が合成されてきている。2種類の高分子が末端で結合したジブロック共重合体を腕とする星型ブロック共重合体、2種類以上のホモポリマーが腕鎖として星型鎖に組み込まれたミクトーム高分子、さらには幹鎖と枝鎖が異なる高分子からなるグラフト共重合体が、近年研究され始めてきている。ただし、その分岐構造が自己組織化挙動にどのように影響を及ぼすかについては、これまで十分な研究が行われていなかった。

本学位論文では、イソプロピルオキサゾリンのポリマー (PIPOZ) とエチルオキサゾリンのポリマー (PEOZ) のブロック共重合体を腕とする 4 本腕星形高分子と枝鎖としてフッ化炭素鎖を有する疎水化ポリアクリル酸ナトリウム (グラフト共重合体) の希薄水溶液中での自己集合体構造を小角 X 線散乱 (SAXS) と静的・動的散乱 (SLS、DLS) により調査した。

前者の星型ブロック共重合体については、より疎水的な PIPOZ が星型鎖の内側にある core-(PIPOZ-*b*-PEOZ)₄ と外側に結合した core-(PEOZ-*b*-PIPOZ)₄ の両方について研究した。疎水性ブロック鎖が内側にあると、昇温により脱水和が進むと、自己集合体の主成分は会合数が 10 程度の星型会合体から会合数 2 の星型ミセルに転移することが明らかとなった。他方、疎水性ブロック鎖が外側にある場合には、相分離が起こる前まで主要成分は孤立鎖で、会合は起こらなかった。すなわち、星型ブロック鎖中でのブロック鎖の向きが、その高分子の自己集合挙動に著しい影響を与えることが判明した。また、フッ化炭素鎖を側鎖とする疎水化ポリアクリル酸ナトリウムは水溶液中で、ランダム分岐会合体を形成し、側鎖がドデシル基の疎水化ポリアクリル酸ナトリウムで報告され、また理論的にも予言されている花型ミセルは形成しなかった。この違いは、側鎖フッ化炭素鎖の疎水性が弱く、それらが凝集して安定な疎水性コアを形成できないためと考えられる。

以上のように、分岐構造を有する両親媒性共重合体の水溶液中での自己組織化挙動は、ブロック共重合体の結合向きや疎水性側鎖の疎水性の強さに敏感に依存することが明らかとなった。この論文の内容は新規でかつ学術的に重要で、博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。