



Title	溶液中の高分子の分子の形と機能
Author(s)	寺尾, 憲
Citation	生産と技術. 2024, 76(1), p. 57-60
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/93361
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

溶液中の高分子の分子の形と機能



研究室紹介

Molecular conformations and functions of macromolecules in solution

Key Words : Polymers, Conformation, Intermolecular Interactions

寺 尾 憲*

はじめに

「高分子」はプラスチック材料をはじめ、多くの工業製品に用いられているため、固体としてのイメージが強いかもしれない。しかし、納豆の粘り気や料理に用いられる「とろみ」、さらには、塗料、コーティング剤、接着剤など溶液状態で利用されることも少なくない。また生体内で機能する高分子の多くは、少なくともある過程では液中に分散している。これら高分子が分散した溶液の特性や高分子自体の機能を理解するためには、分散状態の高分子の分子形態や分子内・分子間相互作用を知ることが重要である。高分子溶液が示すさまざまな特性を明らかにするために、「高分子溶液学研究室」では溶液中における1本の高分子鎖からその集合体、ナノ粒子などとの複合体形成挙動、そして高分子溶液の相分離現象などを、各種散乱法および分光法をはじめとした最新の分析手法を駆使して研究している。

高分子は多数の共有結合からなるため、立体構造や結合の内部回転角によって、同じ高分子でも無限に近い分子形態を有する。さらに、線状の高分子のほかに、分岐構造や環状構造をもつ高分子もあり、同じ繰り返し単位からなる高分子について、星型鎖・くし型鎖・ランダム分岐鎖・環状鎖をはじめさまざまなアーキテクチャーがある。この多様性を取り扱うことも高分子溶液研究が低分子溶液の研究と

大きく異なる一因になっている。当研究室では、図1に示すように、溶液中における高分子1分子の分子形態から分子間そして高分子-低分子間、そして高分子-ナノ微粒子間の相互作用、さらには高分子溶液の熱力学挙動とそれに関連する相分離挙動について研究している。ここでは、高分子のコンホメーション研究からキラル分離を含む高分子-低分子相互作用の研究に展開した例、そして、放射光施設を用いた時間分解小角X線散乱測定により明らかにされた、多重らせん高分子の解離形成に関する動力学、さらには、温度応答性分岐高分子からのナノ微粒子形成挙動について紹介する。

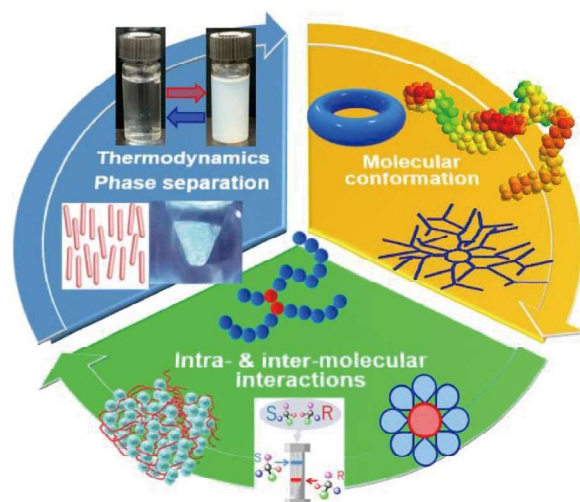


図1. 「高分子溶液学研究室」の研究イメージ



* Ken TERA0

1971年5月生まれ
大阪大学大学院 理学研究科 高分子科学専攻博士後期課程 (1999年)
現在、大阪大学大学院 理学研究科 高分子科学専攻 教授 博士(理学)
専門/高分子溶液学
TEL : 06-6850-5461
E-mail : terao.ken.sci@osaka-u.ac.jp
URL : <https://researchmap.jp/kenterao>

線状及び非線状多糖誘導体のコンホメーションおよび分子間相互作用

ポリスチレンをはじめとする多くの合成高分子は溶液中で「曲がりやすい鎖」すなわち屈曲性高分子としてふるまう。分岐構造や環状構造を含む非線状高分子についても、その局所的な構造は線状鎖が単

純に連なったものとして議論されることが多い¹⁾。しかし、高分子を構成する部分鎖が剛直になると環状鎖の局所構造は線状鎖のそれとは異なってくると推定される(図2)。また、分岐構造により、局所的に高分子を構成する要素(セグメント)の密度が高くなる場合、そのコンホメーションや低分子との相互作用は線状鎖と大きく変わっても不思議ではない。

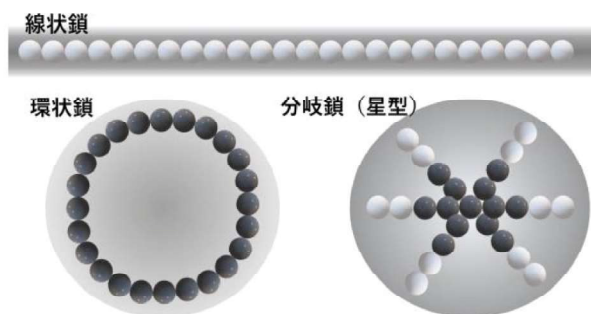


図2. 剛直高分子において線状鎖との違いが顕著に表れることが予想されるセグメントを黒で表した図。

剛直な環状高分子の合成例は非常に少ないが、本研究室では、図3に示すアミロースカルバメート誘導体が溶媒によってはアミロースよりもはるかに剛直な鎖としてふるまうことに着目し、環状アミロースカルバメート誘導体を合成した²⁾。図3(b)に示すように環状の構造が観測されたが、溶液中の散乱実験より、環状鎖の局所らせん構造は線状鎖と有意に異なることが示された³⁾。図3(c)に示すように、曲げにより、らせん構造がひずむことに由来する。環状アミロース誘導体の低分子との相互作用が線状鎖と異なることは小角X線散乱測定により明らかにされた⁴⁾ほか、高分子鎖をシリカ粒子に担持さ

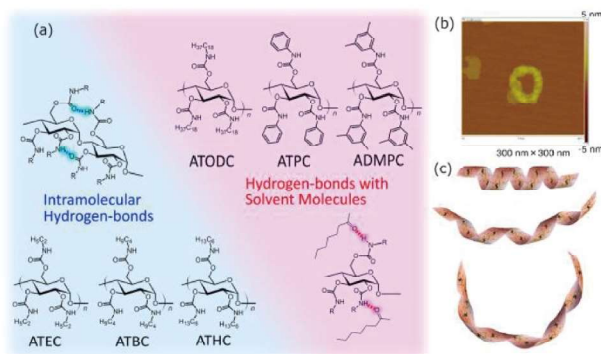


図3. (a) 高分子の剛直性の起源 (b) 環状高分子の AFM 像 (c) 環状鎖の局所らせん構造

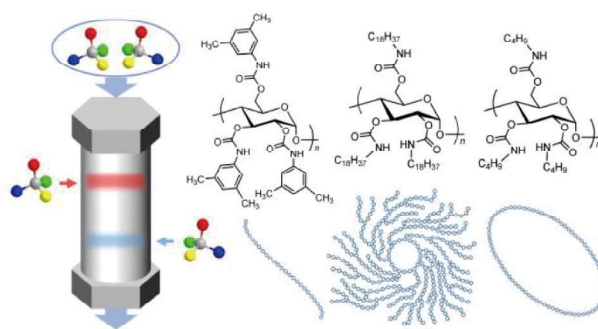


図4. キラル分離の模式図

せて作製したキラル分離カラムの分離能が線状鎖と環状鎖で大きく異なることから確認された^{5,6)}。

このような、高分子-低分子間の相互作用の違いは、多分岐構造をもつアミロース誘導体(高度分岐環状デキストリン誘導体)にも観測されており、環状構造だけでなく、分岐構造も局所らせん構造や低分子との相互作用に重要な影響を及ぼすことがわかってきた^{7,8)}。分岐・環状構造をもつ高分子は工業的に重要なものも多く、そのような構造が低分子との相互作用に影響を与えることは、これらの高分子の機能開拓にも有用な知見であると考えている。

時間変化測定を用いた高分子溶液測定の新展開

冒頭に述べたように SPring-8 や KEC-PF などの放射光施設を用いた小角 X 線散乱 (SAXS) 実験を高分子溶液系に適用することにより、これまでよりも明確に高分子の分子形態や分子間相互作用の時間変化を調べることが可能になってきた。ここでは食品添加物に用いられる二重らせん多糖のザンサン⁹⁾及び医用材料として注目されるポリ(N-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM) の水溶液¹⁰⁾の研究について紹介する。

ザンサンは剛直な二重らせん構造をもつ高分子多糖であり、イオン性基の存在による高い水溶性をもつにもかかわらず、二重らせん構造に伴う高い剛直性のため、水溶液の粘性率は塩添加の影響を受けにくく、可食性の増粘剤として広く用いられている。このように、二重らせん構造は増粘作用の発現に不可欠ではあるが、その構造形成については未知の部分が多かった。本研究では、市販のザンサン試料を低分子量化して二重らせんの形成解離が観測しやすい鎖長とした試料について、時分割 SAXS 実験を

行った。らせん構造の観測手段として従来より用いられてきた円二色性 (CD) のデータと併用することにより、温度変化に伴う、SAXS データの変化は CD データの変化と大きく異なることを発見した。SAXS が棒状構造そのものを検出しているのに対し、CD はらせん構造形成に伴う、高分子側鎖におけるカルボニル基の空間配列に対応したデータであるためである。これらを解析し、図5に示すように、水溶液中におけるゼンサンの温度変化に伴うコンホメーション変化には、主鎖の構造変化と側鎖の構造変化の少なくとも2つの異なる反応が起こっていることを明らかにした。食品や医薬品に用いられているゼンサンには、さまざまな製造工程を経たものが利用されており、それらは、多分子からなる多重らせん構造などより複雑な形状をしていることが推定される。多重らせん構造形成のメカニズムを明らかにすることにより、ゼンサンの製造工程と特性の相関、さらには、熱処理によるゼンサン分子の分子形態制御に伴う機能性付与の機序を明らかにできることが期待される。

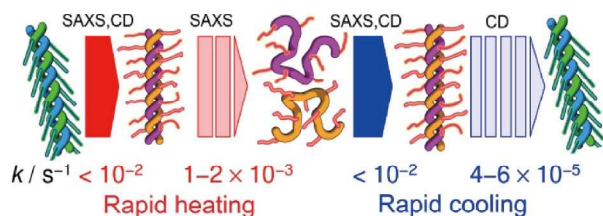


図5. 急加熱、急冷に伴うゼンサン分子のコンホメーション変化の模式図とその時定数。

PNIPAM は水溶液中 30℃付近で温度上昇に伴って著しい分子間相互作用の変化を示す高分子であり、温度応答性高分子の最も代表的な例として非常に多くの研究例がある。この特性を活かしたゲルは再生医療をはじめとした多くの分野で利用されている。

最近我々は、星型分岐をもつ PNIPAM が水溶液中温度上昇とともに、粒径のそろったナノ粒子を形成することを見出した。星型鎖の末端基を疎水性にし、温度上昇速度を上げることで、より粒径のそろったナノ粒子が得られた。また、得られたナノ粒子について PNIPAM にイオン性基がなくても負のゼータ電位が観測された。これらのことから図6に示すように、温度上昇直後に溶液がスピノーダル分解

を起こすが、線状鎖と違って星型鎖は始めから収縮した分子形態をとっているため、速やかに内部濃度の高いナノ粒子を形成し、それがそのまま静電反発により安定化するというメカニズムを提唱した。線状鎖の場合、星型鎖とは異なり、分布の狭いナノ粒子の形成は観測されていないが、おそらく、初期の相分離構造から分子の収縮に時間がかかり、その間にほかの高分子と衝突して、相分離構造が成長するため、狭い分布のナノ粒子は形成しないためである。

高分子に特徴的な温度応答性のメカニズムを明らかにし、利用するためには、その相分離構造を明らかにすることが重要ではあるが、分岐 PNIPAM のように粒径がそろったナノ粒子の形成は、粒子のサイズや粒径内部の高分子濃度、さらには粒子内部の構造形成などの情報を得るのに適しており、広く用いられている線状鎖やゲルの機能開拓にも重要な知見を与えることができると期待して研究を続けている。

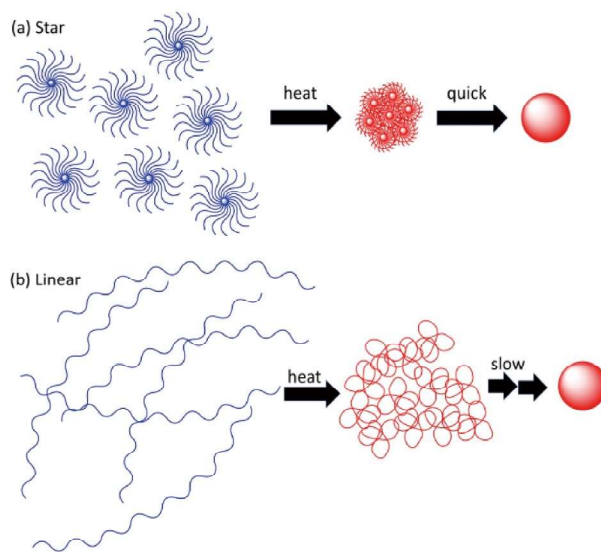


図6. (a) 星型 PNIPAM と (b) 線状 PNIPAM の水中でのナノ液滴形成挙動の模式図。

おわりに

高分子は、分子量、結合様式、分子形態、分子間相互作用やその結果得られる集合体構造に至るまで、同じ繰り返し単位からなる高分子についても多様な現象が起こりうるという特徴がある。このため、すでに理解が進んでいると認識されている汎用プラスチックを構成する高分子でさえ、低分子と比較す

ると分からないことが多く、学問分野としての完成度は必ずしも高くない。当研究室では、日々革新的な発見がなされる高分子合成から生みだされる新規高分子から、まだまだ未知の部分の多い天然高分子に至るまで、新たな測定手法を開発しながら、高分子に特徴的な物性を精密に理解することを通して、高分子の革新的な機能に出会うことを目指している。

参考文献

- 1) 高分子学会, 基礎高分子科学 第2版, 東京化学同人 (2020)
- 2) K. Terao, N. Asano, S. Kitamura, T. Sato, *ACS Macro Lett.*, 1, 1291-1294 (2012).
- 3) A. Ryoki, D. Ida, K. Terao, *Polym. J.*, 49, 633-637 (2017).
- 4) N. Asano, S. Kitamura, K. Terao, *J. Phys. Chem. B*, 117, 9576-9583 (2013).
- 5) A. Ryoki, Y. Kimura, S. Kitamura, K. Maeda, K. Terao, *J. Chromatogr. A*, 1599, 144-151 (2019).
- 6) A. Kishimoto, A. Ryoki, S. Kitamura, K. Terao, *Polymer*, 284, 126303 (2023).
- 7) A. Kishimoto, M. Mizuguchi, A. Ryoki, K. Terao, *Carbohydr. Polym.*, 290, 119491 (2022).
- 8) M. Mizuguchi, K. Umeda, H. Mizumoto, K. Terao, *Soft Matter*, in press (2023).
- 9) Y. Tomofuji, K. Matsuo, K. Terao, *Carbohydr. Polym.*, 275, 118681 (2022).
- 10) K. Terao, M. Abe, M. Nagase, S. Takeshima, S. Ida, S. Kanaoka, *Macromolecules*, 56, 5635-5641 (2023).

