逆ヘキサゴナル型の集合構造をもつポリイオンコンプレックス

フィルム中のイオン性ポリマーの分子配向性

(1991 年 2 月 14 日 受 理)

田 口 和 宏・矢野彰一郎・平 谷 和 久・箕 浦 憲 彦・相 羽 誠 一

ニトロキシドラジカルでスピララベルしたポリスチレンスルホン酸ナトリウムと二分子膜形成能をもつ両親媒性物質、臭化ジメチルジオクタデシルアンモニウムからポリイオンコンプレックスを調製した。これをコレステロールとともに溶媒キャスト法により製膜して、ミクロな棒状構造からなる非二分子膜型のフィルムを得た。フィルムの ESR スペクトルは磁場の方向によって異なるパターンを示した。フィルムの一軸延伸によるスペクトルの変化よりポリマーの長軸は、フィルム中のミクロな棒状構造と同様に、フィルム面に対して垂直に配向していることが明らかとなった。これらの結果から非二分子膜フィルムのミクロな棒状の分子集合体は逆ヘキサゴナル型に近い構造であり、ポリマーは棒状構造の中心の親水性部に沿って直線的に広がっていることが推察された。

1 緒 言

二分子膜形成能をもつ両親媒性化合物とイオン性ポリマーとのポリイオンコンプレックス (Polyion complex, 以後 PIC と略称する) をキャスト製膜すると、通常、図 1 (c) のような配向した多層の二分子膜構造が形成される^{1)~7)}。ところがこの PIC をコレステロールなどの添加物とともに製膜すると、PIC の集合構造は二分子膜型からミクロな棒状構造からなる非二分子膜型に変化することが見いだされた^{8)~9)} (図 1 a)。しかも、その棒状構造はフィルム面に垂直な方向にいちじるしく配向している。このような高い異方性をもつフィルムが特別な操作も必要とせずキャスト製膜の過程で自発的に生じる現象は、通常の高分子には見られないものであり、きわめて興味深い。このような配向フィルム中の使用したイオン性ポリマーの存在状態、とくにその分子配向性に興味もたれる。低分子である両親媒性物質の配向性は X 線回折により比較的容易に決めることができる。しかし、イオン性ポリ

マーの配向性は X 線回折などでは直接推定することは困難である。そこで、本研究ではスピララベルしたイオン性ポリマーから得られる PIC の ESR スペクトルの異方性からポリマーの配向性を推定することとした。さらに、イオン性ポリマーの分子配向性から非二分子膜の集合構造について考察した。

2 実験 方 法

2.1 フィルムの調製

p-スチレンスルホン酸ナトリウムとメタクリル酸の共重合物 (メタクリル酸含量 5 mol% 以下) のメタクリル酸残基にスピララプローブ、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ

Fig. 1 Schematic illustrations of non-bilayer film and multi-bilayer film.

- (a) a non-bilayer film consisted of micro-rods,
- (b) a uniaxially-stretched non-bilayer film,
- (c) a multi-bilayer film.

工業技術院製品科学研究所, 305 つくば市東

- 1) T. Kunitake, A. Tsuge, N. Nakashima, *Chem. Lett.*, **1984**, 1783.
- 2) Y. Okahata, K. Taguchi, T. Seki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1122.
- 3) K. Taguchi, K. Hiratani, Y. Okahata, *ibid.*, **1986**, 364.
- 4) K. Taguchi, S. Yano, K. Hiratani, N. Minoura, Y. Okahata, *Macromolecules*, **21**, 3336(1988).
- 5) 田口和宏, 矢野彰一郎, 平谷和久, 箕浦憲彦, 日化, **1990**, 1373.
- 6) K. Taguchi, S. Yano, K. Hiratani, N. Minoura, H. Umehara, *Macromolecules*, **22**, 4140(1989).
- 7) K. Taguchi, S. Yano, K. Hiratani, N. Minoura, *ibid.*, 印刷中.
- 8) 田口和宏, 矢野彰一郎, 平谷和久, 箕浦憲彦, 日化, **1991**, 247.

ド（以下 4-アミノ-TEMPO と略記する）を水溶性のカルボジイミドを用いて結合させ、スピラベルしたポリスチレンスルホン酸を得た⁹⁾。第四級アンモニウム塩型の両親媒性化合物、臭化ジメチルジオクタデシルアンモニウムとスピラベルしたポリスチレンスルホン酸ナトリウムから常法により PIC を得た^{11~6)}。この PIC とコレステロール（重量比 80:20）のクロロホルム溶液からキャスト製膜した。真空乾燥後、60℃の温水中で 10 分間熟成を行った。この PIC フィルムから 300% の一軸延伸フィルムを調製した。延伸は 50℃ の水中で約 100%/min の速さで行った。

2.2 ESR スペクトルの測定

電子スピン共鳴スペクトルの測定には Varian E-line 電子スピン共鳴装置 (9 GHz) を用いて 20℃ で行った。非二分子膜フィルムを石英製の ESR 用管に挿入し、測定に支障のない量の水で湿らせた状態で、フィルム面が磁場の方向に対して平行または垂直になるようにしてスペクトルを得た。

3 結果と考察

3.1 ポリマーの分子配向

スピンプローブでラベルした非二分子膜フィルムのスペクトルの方向性とその延伸フィルムのスペクトルを比較することにより、非二分子膜中のイオン性ポリマーの配向を推定した。もし図 1 (a) のミクロな棒状構造が存在し、ポリマーの配向性がその棒状構造の配向性の影響を受けているとすれば、ESR スペクトルに異方性が現れることが予想される。一方、二分子膜フィルム (図 c) ではポリマー主鎖は二分子膜フィルムの面にそって任意の方向を取りうるためスペクトルの方向性は小さいか、または存在しないであろうと考えられる。また、非二分子膜中のポリマーが配向性をもっていればフィルムの延伸処理によりスペクトルのパターンが変化すると予想される。

磁場の方向に対して非二分子膜フィルムの面が平行または垂直になるように置いてスペクトルを得た (図 2 a, //, ⊥)。わずかにあるが両スペクトルには差異が見られた。さらにこの非二分子膜フィルムを温水中で 300% の一軸延伸処理を施し、ESR スペクトルの方向性の変化を観察した (図 2 b, 便宜的に延伸方向を Y 軸とした)。延伸によりスペクトルのパターンは変化した。磁場の方向と一軸延伸の方向を一致させて得られたスペクトル (b//Y) は、磁場の方向とフィルムの面を一致させて得られた非二分子膜

Fig. 2 ESR spectra of the polyion complex films labeled with a spin probe

(a) a non-bilayer film, (b) a uniaxially-stretched non-bilayer film. (c) a multi-bilayer film.

フィルムのパターン (a⊥) に似ており、また磁場方向と一軸延伸の方向を垂直にして得られたスペクトル (b⊥ と b//X) は磁場の方向とフィルム面を平行にして得られた元のフィルムのスペクトル (a//) と類似している。

延伸フィルム中のポリマーの長軸は一軸延伸の方向と同方向であること、非二分子膜フィルムのスペクトル (a⊥) が、延伸フィルムのスペクトル (b//Y) に対応していることを考え合わせると、元の非二分子膜フィルム中のポリマーの長軸はフィルム面に垂直な方向に配向していることが結論される。

ESR スペクトルから見た非二分子膜フィルムの異方性は大きくはない。しかし、ESR スペクトルの結果は非二分子膜フィルム中のポリマーの配向性が小さいこと必ずしも意味するものではない。もしスピラベルとして用いたニトロキシドラジカルがフィルム内で一定の方向に完全に固定されているのならスペクトルは磁場の方向に大きく依存するはずである。しかし、ポリマーはその長軸方向を軸とする回転の自由度をもち、またスピンプローブ (TEMPO) はいくつかの単結合を介してポリマー主鎖に結合されているために、比較的高い回転と方向の自由度をもっている。またポリマーの主鎖も種々の配座をもつであろう。その結果、非二分子膜中のポリマー主鎖の長軸は全体として高い方向性をもっていたとしても、スペクトルの磁場の方向に対する依存性は小さいものとなろう。実際、非二分子膜フィルムの磁場の方向によるスペクトルの違いは、300% の一軸延伸フィルムのスペクトルの場合と同程度であることから、ポリマーはフィルム面に垂直な方向にかなりよく配向しているものと考えられる。

なお二分子膜フィルムのスペクトルの磁場の方向に対する依存性はほとんどなく、非二分子膜フィルムの二つのスペクトルの平均に近かった (図 2 c)。

9) 田口和宏, 矢野彰一郎, 平谷和久, 箕浦憲彦, 日化, 1991 990.

3.2 非二分子膜フィルムの棒状構造と逆ヘキサゴナル構造

著者らはすでに、両親媒性化合物の PIC が非二分子膜型の集合構造を形成するための分子構造上の必要条件を検討した。その結果、このような非二分子膜型の集合構造の形成はかなり一般的な現象であり、一定の分子構造上の条件を満足すればよいことが明らかになった⁸⁾。すなわち、二分子膜型フィルムを形成する両親媒性化合物の PIC が非二分子膜型の集合構造に変化するためには、コレステロールのような疎水性部が親水性部に比べて分子容積が大きい、いわゆるコーン型の分子を添加すればよいことが明らかとなった。PIC の非二分子膜型集合構造が形成されるための条件は、天然のリン脂質、ジアシルグリセロールホスファチジルエタノールアミン (PE) がつくる非二分子膜型の逆ヘキサゴナル相の形成のための添加物や PE の化学構造上の条件と類似している¹⁰⁻¹⁶⁾。

非二分子膜型の集合構造をもつ PIC の X 線回折はきわめて単純なパターンであるため、直接そのミクロな棒状構造を決定することはできなかった。しかし、本研究で明らかになった PIC 中のポリマーの配向性、および上で述べた非二分子膜集合構造の形成条件を総合することにより、PIC の非二分子膜型の集合構造について次のように推察することができた。

コレステロールの添加によって生じた特異な集合構造は、二分子膜のような層状の長周期構造をもつものであって、その層状構造が通常の二分子膜フィルムとは配向が 90 度異なるように発達したものとすると、イオン性ポリマーがフィルム面に垂直に配向するとは考えにくい。一軸延伸による X 線回折の結果から推定したように、フィルム面に垂直に配向性したミクロな棒状構造を想定すれば、ポリマーの垂直方向への配向を理解しうる。両親媒性化合物のイオン性基はポリマーのイオン性基の近傍に存在しなければならないこと、X 線回折と DSC の結果からは両親媒性化合物の長鎖アルキル基の二分子膜型の配列は完全に失われていないこと、ミクロな棒の直径に相当すると考えられる小角領域の X 線回折像はかなり鋭いことなどから棒の内部構造もかなり高い規則性をもつことが想像される。これらのことを考慮すると、図 3c に示すように棒状構造の中心部に直線状に伸びたポリマー分子が存在し、このポリマーとイオン対を形成した両親媒性物質がポリマーを取り囲むようにして形成された棒状構造がモデルとして考えられる。このモデルは、以後に述べるようにコーン型の添加物による疎水性部の分子容積の増大を受け入れることができるモデルでもある。棒状の中心以外にポリマーが存在するモデルではポリマーの高い配向性を説明できないであろう。

このモデルは PE の逆ヘキサゴナル構造と基本的に同一である。しかし非二分子膜型の PIC フィルムでは、PE の逆ヘキサゴ

Fig. 3 Effect of a cone shape additive (cholesterol) on the multi-bilayer(dimethyldioctadecylammonium-poly(styrenesulfonate)) and inverted hexagonal type rod-like assembly^{6) 7)}

(a) a multi-bilayer, (b) a multi-bilayer containing a small amount of additive (5% cholesterol), (c) a inverted hexagonal type rod (20% cholesterol).

ナル相で観察される、棒状構造の六方最密充填に由来する高次の回折が見られない。また非二分子膜フィルムは、非二分子膜型の集合構造をつくるコレステロール含量においても二分子膜のゲル-液晶相転移に相当する温度で小さいながらも DSC の吸熱ピークが観察される。このことは PIC の非二分子膜構造では、一部分に二分子膜型の構造が残っていることを示唆している。おそらく PIC 中の棒状構造の集まり方は、PE の逆ヘキサゴナル相ほど完全ではないために、高次の回折が現れなくなったものと考えられる。

添加物によって PIC の集合構造が二分子膜型から非二分子膜型に変わる原因は、PE の逆ヘキサゴナル相の形成に対する添加物の効果と同じように考えることができる。二分子膜では両親媒性物質の長鎖アルキル基は、二分子膜の法線方向に対してかなりの傾きをもっている (図 3a)。疎水性部が親水性部に対して相対的に大きなコーン型の分子が添加されたとき、添加物が少量であれば二分子膜が厚くなることによって相対的に疎水性部分が増大し、添加物の影響は吸収され、二分子膜構造は維持される¹⁸⁾ (図 3b)。さらに多量のコーン型分子が添加された場合には、逆ヘキサゴナル型の構造に変化し、より大きな疎水性部が実現されることによって添加物が受け入れられるものと考えられる (図 3c)。

逆ヘキサゴナル構造は、塩化ジメチルジオクタデシルアンモニウム-水系ですでに確認されている¹⁹⁾²⁰⁾。疎水性の高い 1-オクタノールをこの系に添加すると、系が疎水的になり水相に対して凹な集合構造をつくりやすくするために、二分子膜型の集合構造が逆ヘキサゴナル構造に変化するとされている。コレステロールの添加による PIC の非二分子膜構造の形成も系の疎水化の効果に

- 18) T. Kajiyama, A. Kumano, M. Takayanagi, Y. Okahata, T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 1979, 645.
- 19) 国枝博信, 日化, 1977, 151.
- 20) 中垣正幸, “膜学入門”, 喜多見書房 (1978).

- 10) 野島庄七, 砂本順三, 井上圭三編, “リボソーム”, 南江堂 (1988).
- 11) P. R. Cullis, B. De Kruijff, *Biochim. Biophys. Acta*, 559, 399(1979).
- 12) J. M. Boggs, D. Stamp, D. W. Hughes, C. M. Deber, *Biochemistry*, 20, 5728(1981).
- 13) P. R. Cullis, B. De Kruijff, *Biochim. Biophys. Acta*, 513, 31(1978).
- 14) C. P. S. Tilcock, P. R. Cullis, *ibid.*, 684, 212(1982).
- 15) T. M. Madden, P. R. Cullis, *ibid.*, 684, 149(1982).
- 16) P. R. Cullis, B. De Kruijff, *ibid.*, 507, 207(1978).
- 17) P. R. Cullis, B. De Kruijff, *ibid.*, 559, 399(1979).

よっても考えることができる。

4 結 論

ポリマーをスピラベルして調製した非二分子膜型のフィルム
の ESR スペクトルの異方性から、フィルム中のポリマーの分子
配向を推定することができた。ポリマーの長軸は、非二分子膜フ
ィルムのミクロな棒状構造と同様に、フィルム面に対して垂直に

配向していることが明らかになった。この結果は PIC の非二分
子膜フィルムがフィルム面に対して垂直に配向した棒状の分子集
合構造を支持するものであり、また天然のリン脂質でみられる逆
ヘキサゴナル相に類似した棒状構造によって理解できた。これら
の結果は、非二分子膜フィルムの特異な分子集合構造と巨視的な
配向性を利用した機能材料を構築するに際して有用な情報となる
ものと期待される。

Molecular Orientation of Ionic Polymer in a Polyion Complex Type Nonbilayer Film with an Inverted Hexagonal Phase

Kazuhiro TAGUCHI*, Shoichiro YANO, Kazuhisa HIRATANI, Norihiko MINOURA
and Sei-ichi AIBA

Industrial Products Research Institute ; Higashi, Tsukuba-shi 305 Japan

A polyion complex was prepared from a bilayer forming amphiphile, dimethyldioctadecylam-
monium bromide, and poly(sodium styrenesulfonate)labeled with nitroxide radical on a small
amount of methacrylate residue in the polymer. A nonbilayer film comprised of micro-rods
was prepared by usual solvent cast of the polyion complex and cholesterol (80 : 20(w/w)).
The ESR spectra of the film depended on the direction of applied magnetic field during meas-
urement. Each spectra was changed by uni-axially stretch of the film due to the alternation
of the molecular axis of the ionic polymer. The change in the spectra suggested that the
longitudinal axis of the ionic polymer was perpendicular to the film surface in a similar
manner as the micro-rod. The orientation of the polymer molecule supports an inverted-
hexagonal type model in which the molecule of ionic polymer would extend linearly along
the hydrophilic core of the rod.

~~~~~