

両スルホベタインジブロック共重合体水溶液の 水性環境下における相分離挙動

(大分大学院工) ○江口康弘、倉岡直輝、舛田拓己、(大分大理工) 檜垣勇次

【緒言】液-液相分離によって形成される非膜型小器官は様々な細胞機能に関与しており、水溶性高分子の水性環境下での相分離現象が注目されている。両双性イオンブロック共重合体濃厚水溶液は、分子間相互作用に応じて格子状秩序構造を形成する新たな生体適合性分子分画場として期待されている¹⁾。本研究は、荷電基間の炭化水素鎖長 (CSL) が異なるポリ (スルホベタインメタクリレート) (PSBX) で構成される両スルホベタインジブロック共重合体 PSB2-*b*-PSB4 の水性環境下における相分離挙動の解明を目的とした (Fig. 1)。

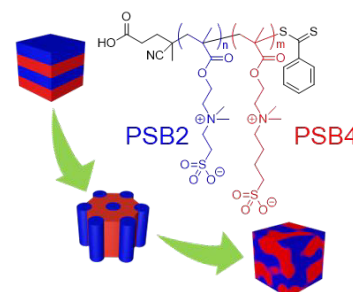


Fig. 1. Morphology transition of PSB2-*b*-PSB4 aqueous solutions.

【実験】CSL が 2, 4 のスルホベタインモノマー (SBM2, SBM4) を合成した²⁾。SBM2 の可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合により, PSB2 高分子連鎖移動剤 (Macro-CTA) を合成した。PSB2 Macro-CTA を用いた SBM4 の RAFT 重合により, PSB4 重合度の異なる PSB2-*b*-PSB4 を合成した。¹H-NMR 測定, GPC 測定により, 分子鎖構造を確認した。PSB2, PSB4 の希薄水溶液における凝集状態を動的光散乱 (DLS) 測定による流体力学的半径 (R_h) 計測で検証し, PSB2-*b*-PSB4 濃厚水溶液中におけるミクロ相分離構造を小角 X 線散乱 (SAXS) 法により解析した。

【結果・考察】PSB2 Macro-CTA の重合度は 104, 分子量分布 (M_w/M_n) は 1.11 であった。分別沈殿精製により, PSB4 重合度 76, 102, 164, 278, 443, 554 ($M_w/M_n = 1.15, 1.17, 1.15, 1.15, 1.14, 1.12$) のブロック共重合体を得た。PSB2₁₀₇ は R_h が 7.9 nm の単鎖で水中に存在し, PSB4₁₀₃ は水に不溶であった。CSL の増加とともに van der Waals 相互作用と疎水性相互作用, 双極子モーメントが増加するため, CSL が長い PSB4 はスルホベタイン同士の強い凝集力によって水中で不溶化することがわかった。ポリマー濃度 60wt% PSB2-*b*-PSB4 水溶液の SAXS プロファイルに散乱ピークが観測され, ミクロ相分離構造の形成が確認された (Fig. 2)。分子鎖中の PSB4 体積分率 (f_{PSB4}) の増加によりラメラ構造からシリンダー構造に転移した。PSB4 相の体積増加が界面曲率の増大を誘導したと推測する。 $f_{\text{PSB4}} = 0.837$ 以降は散漫なピークが観測され, 格子状周期のない乱雑な相分離構造を形成していた。PSB4 重合度が大きいため, 凝集力が強く秩序構造を形成できないと推測する。すなわち, CSL の相違に起因する双性イオン特異的相互作用により, 両スルホベタインジブロック共重合体のミクロ相分離が誘導され f_{PSB4} に依存してモルフォロジー転移することを明らかにした。

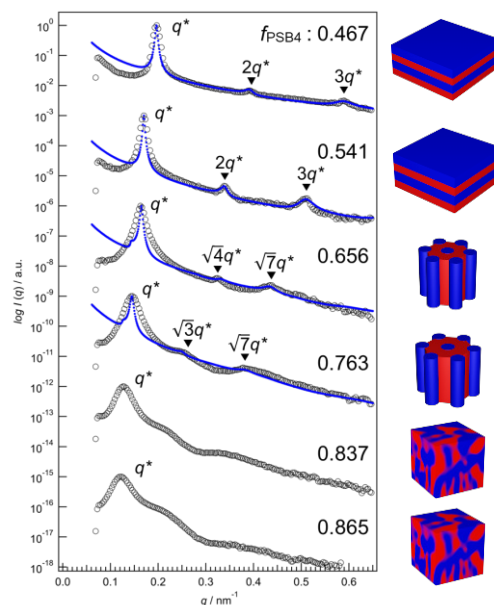


Fig. 2. SAXS intensity profiles of PSB2₁₀₄-*b*-PSB4_m ($m = 76, 102, 164, 278, 443, 554$, $f_{\text{PSB4}} = 0.467, 0.541, 0.656, 0.763, 0.837, 0.865$) at 60wt% polymer concentration.

【参考文献】[1] Takahashi, M.; Shimizu, A.; S. Yusa.; Higaki, Y.; *Macromol. Chem. Phys.* **2021**, 4, 20000377. [2] Kratzer, D.; Barner, L.; Friedmann, C.; Bräse, S.; Lahann, J.; *Chem. Eur.* **2014**, 36, 8064-8071.

Phase Separation of Dual Polysulfobetaine Diblock Copolymers in Aqueous Solutions, Yasuhiro Eguchi¹, Naoki Kuraoka¹, Takumi Masuda¹, Yuji Higaki²: ¹Graduate School of Engineering, ²Faculty of Science and Technology, Oita University, 700 Dannoharu, Oita 870-1192, Japan, Tel: 097-554-7895, E-mail: y-higaki@oita-u.ac.jp