

水溶性ブロック共重合体の共貧溶媒効果誘起ミクロ相分離

(1 大分大学理工, 2 大分大院工) ○檜垣勇次¹、舩田拓己²、中村まい¹

【緒言】 親水性高分子鎖のみで構成される両親水性ブロック共重合体が形成する液滴は、優れた物質透過性を備えた新たな分子集合体として注目を集めている。当研究室では、両双性イオン高分子ブロック共重合体濃厚水溶液におけるミクロ相分離構造形成と、高分子濃度に応じた秩序構造転移を発見した^[1]。本研究は、非イオン性高分子のポリ(2-エチル-2-オキサゾリン) (PEtOx) と双性イオン高分子のポリ(カルボキシベタイン) (PCB2) で構成される新規両親水性ブロック共重合体 (PEtOx-*b*-PCB2) の水/エタノール (EtOH) 混合溶液における特異な秩序構造形成機構の解明を目的とした^[2]。

【実験】 カチオン開環重合により末端アジド化 PEtOx (PEtOx-N₃) を合成し、Huisgen 環化付加反応により分子鎖末端にジチオベンゾエート基を導入した。可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合により PEtOx-*b*-PCB2 を合成した。¹H-NMR 測定と GPC 測定により、分子構造を確認した。小角 X 線散乱 (SAXS) 測定により、PEtOx-*b*-PCB2 濃厚水溶液、水/EtOH 混合溶液、EtOH 溶液におけるミクロ相分離構造を測定した。PEtOx, PCB2 の希薄水/EtOH 混合溶液における凝集形態を動的光散乱 (DLS) で計測した。

【結果・考察】 PEtOx-*b*-PCB2 における PEtOx 鎖および PCB2 鎖の重合度は、それぞれ 39 および 45 であり、PCB2 鎖の体積分率は 0.72 であった。SAXS 測定より、PEtOx₃₉-*b*-PCB2₄₅ 濃厚水溶液は散漫な散乱ピークを示し、秩序格子構造を形成しなかった。水溶性である PEtOx, PCB2 は水中で相溶状態にあると推測する。一方、PEtOx₃₉-*b*-PCB2₄₅ 濃厚水/EtOH 混合溶液では、特定のエタノール体積分率 (f_{EtOH}), 高分子濃度で格子状秩序構造由来の散乱ピークが観測された (Fig. 1)。特定の f_{EtOH} でシリンダー状ドメインの六方最密充填格子構造 (HEX) を示し、 f_{EtOH} の増大によりラメラ構造への構造転移が誘導された。また、 f_{EtOH} の等しい PEtOx₃₉-*b*-PCB2₄₅ 水/EtOH 混合溶液の高分子濃度増大は格子構造の乱れを誘導した。すなわち、PEtOx₃₉-*b*-PCB2₄₅ 濃厚溶液は f_{EtOH} と高分子濃度に応じた秩序構造の変調を示した。DLS 測定より、PEtOx は f_{EtOH} に依らず水/EtOH 混合溶液中で孤立鎖として存在し、PCB2 は水と EtOH に溶解するものの、 f_{EtOH} : 0.75-0.80 で凝集する共貧溶媒効果を示した^[3]。したがって、PEtOx₃₉-*b*-PCB2₄₅ におけるミクロ相分離は PCB2 鎖の共貧溶媒効果により誘導されている。共貧溶媒組成に近い f_{EtOH} : 0.50 で PCB2 鎖が凝集してミクロ相分離構造を形成し、共貧溶媒組成である f_{EtOH} : 0.75-0.80 に向かって PCB2 鎖の凝集度が高くなり PCB2 相の体積分率が低下して HEX 構造から LAM 構造へ構造転移したと考えられる。また、共貧溶媒組成である f_{EtOH} : 0.75-0.80 では PCB2 鎖が過度に凝集して格子構造が乱れ、過度に濃厚な溶液においても PCB2 鎖の凝集が促され、流動性が低下したため格子構造が乱雑となったと考えられる。

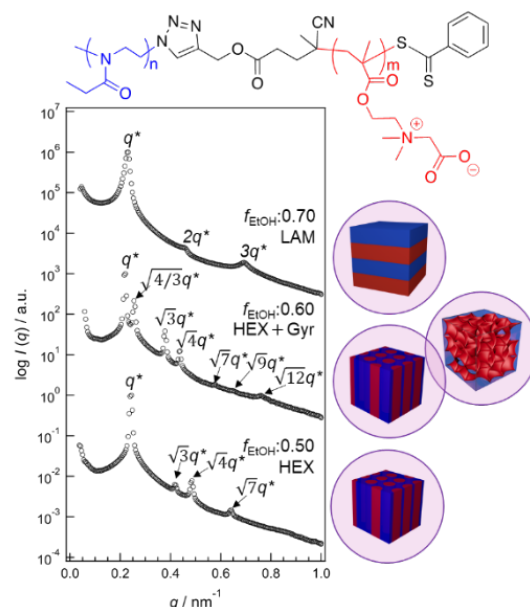


Fig. 1. SAXS profile of PEtOx₃₉-*b*-PCB2₄₅ water/ethanol mixed solutions; f_{EtOH} : 0.50-0.70, polymer conc.: 667 mg/mL.

[1] M. Takahashi, A. Shimizu, S. Yusa, Y. Higaki, *Macromol. Chem. Phys.* **2021**, 222, 2000377. [2] Y. Higaki, T. Masuda, M. Nakamura, M. Takahashi, *Macromolecules*, **2023**, 56, 6208-6216. [3] Y. Higaki, N. Kuraoka, T. Masuda, E. Hifumi, *Polym. J.* **2023**, 55, 869-876.

Microphase Separation of Water-Soluble Block Copolymers Induced by Cononsolvency, Yuji HIGAKI, Takumi MASUDA, and Mai Nakamura, Faculty of Science and Technology, Oita University, 700 Dannoharu, Oita 870-1192, Japan, Tel: +81-97-554-7895, e-mail: y-higaki@oita-u.ac.jp