

## 学位論文要旨

### Phase Behavior of Aqueous Solution of Poly(ethylene oxide)–Poly(propylene oxide) Alternating Multiblock Copolymer

(ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド交互マルチブロックコポリマー水溶液の相挙動)

堀内 輔

【緒言】機能性タンパク質のような合成高分子を創り出すことは、高分子科学分野の大きな目標の一つであり、そのためには一次構造を制御する方法が必要である。定序列重合はモノマー配列を制御する方法として有望であるが、その一方でマクロ物性の予測を困難にする側面もある<sup>[1]</sup>。そこで、数種類のホモポリマーを連結したマルチブロック化による一次構造制御に注目した。ホモポリマーの物性はブロック化されても大きく変化せず、性質のわかっている様々なホモポリマーを組み合わせることで最終生成物の巨視的物性を予測しやすくなると期待される。しかし、実際にはマルチブロック型コポリマーの溶液物性に関する研究は極めて少ない。そこで本研究では、比較的単純な構造である親水性の poly(ethylene oxide) (PEO) と疎水性の poly(propylene oxide) (PPO) をブロックとする、両親媒性 PEO–PPO 交互マルチブロック (AMB) コポリマーを合成し、その物理化学的性質を調べた。

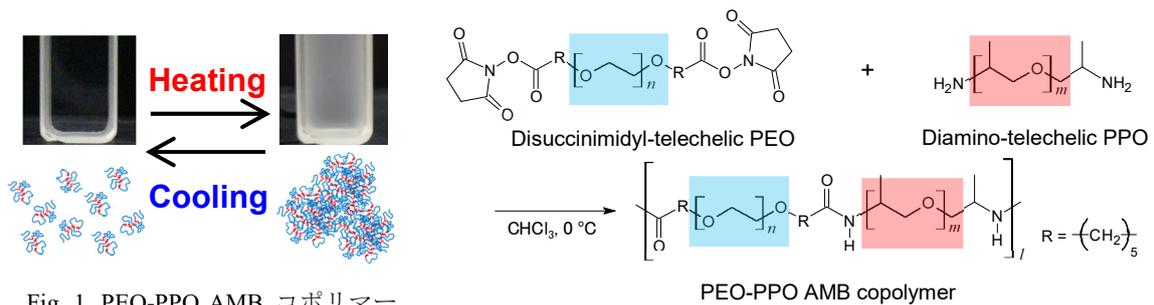


Fig. 1. PEO-PPO AMB コポリマー水溶液の相挙動とその模式図.

Scheme 1. PEO-PPO AMB コポリマーの合成.

【実験】 PEO–PPO AMB コポリマーは両末端にアミノ基を有する PPO と両末端にスクシンイミジル基を有する PEO をアミド縮合させることによって合成した (Scheme 1)。得られた高分子を分別沈殿法によって分画し、分子量の異なる PEO–PPO AMB コポリマーを得た。数平均分子量  $M_n$ 、重量平均分子量  $M_w$ 、分子量分布  $M_w/M_n$  はサイズ排除クロマトグラフィ (SEC) によって求めた。水溶液の曇点  $T_c$  は紫外可視分光器による濁度測定を行い、その透過率曲線から求めた。流体力学半径  $R_h$ 、緩和時間  $\tau_R$  およびその分布  $A(\tau_R)$  は動的光散乱 (DLS) 測定によって求めた。

【結果と考察】 SEC 測定の結果を Table 1 に示す。  $M_w$  で換算すると、得られた高分子は PEO–PPO ユニットが約 8 個連なった AMB コポリマーであった。 Fig. 2 に AMB コポリマー水溶液の濁度測定から求めた  $T_c$  の濃度依存性を示す。合成した AMB コポリマーはどちらも下限臨界共容型の相分離挙動を示した。 PEO–PPO–PEO トリブロックコポリマー (Pluronic) も熱による相分離挙動を示す場合があるが<sup>[2]</sup>、同程度の EO/PO 比をもつ Pluronic 水溶液の  $T_c$

と比較すると、AMB コポリマー水溶液の  $T_c$  は  $40^\circ\text{C}$  以上低い。また、 $(\text{EO}_{68}\text{PO}_{33})_9$  の方が  $(\text{EO}_{220}\text{PO}_{33})_8$  よりも低温で相分離を起こすが、これは  $(\text{EO}_{68}\text{PO}_{33})_9$  の EO/PO 比が低く、より疎水的であるためと考えられる。

Fig. 3 に  $(\text{EO}_{220}\text{PO}_{33})_8$  水溶液の DLS 測定の結果を示す。昇温するに従って 2 つのピークをもつ双峰形の分布が単峰形の分布に変化した。  $25^\circ\text{C}$  における速い緩和のピークは  $R_h = 7\text{ nm}$  に相当し、ユニマー由来であると考えられる。  $50^\circ\text{C}$  におけるピークは  $R_h = 30\text{ nm}$  に相当し凝集体由来であると考えられるが、この温度は  $T_c$  よりも低い。この凝集体は昇温と降温過程の両方において  $T_c$  以下で観測されるため、相分離に伴う過渡的なものではなく、安定に存在する相分離の前駆的な凝集体であることがわかった。

Fig. 4 に分別沈殿法で得られた分子量の異なる PEO-PPO AMB コポリマーの水溶液の  $T_c$  と、モノマーユニットの数  $N$  との関係を示す。Shultz-Flory 法によれば、高分子水溶液の臨界温度  $T_{cp}$  と  $N$  の関係は以下の式で表される<sup>[3]</sup>。

$$\frac{T_\theta}{T_{cp}} = 1 + \frac{1}{\psi} \left( \frac{1}{\sqrt{N}} - \frac{1}{2N} \right)$$

ここで  $T_\theta$  は Flory のシータ温度、 $\psi$  はエントロピーパラメーターである。PEO-PPO AMB コポリマー水溶液の相図において、 $0.3\text{ wt\%}$  以上では  $T_c$  の濃度依存性がほとんど無くなるため、 $1.5\text{ wt\%}$  水溶液における  $T_c$  を  $T_{cp}$  とした。PEO-PPO AMB コポリマーにおいても  $1/T_c$  と  $1/N^{0.5} + 1/2N$  の間に線形関係が成り立ち、上記の式が適応できることがわかった。

以上の結果から、PEO-PPO をマルチブロック化することでトリブロックコポリマーよりも水溶液の  $T_c$  が低下することがわかった。また、PEO-PPO AMB コポリマーの EO/PO 比や分子量から、水溶液の相分離温度を系統的に予測できる可能性が示唆された。

【参考文献】 [1] Maeda, Y.; Yamabe, M. *Polymer* **2009**, *50*, 519–523. [2] Alexandridis, P.; Hatton, T. A. *Colloids Surf., A* **1995**, *96*, 1–46. [3] Shultz, A. R.; Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4760–4767.

Table 1. Molecular weight and  $M_w/M_n$  of PEO-PPO AMB copolymers.

	$M_n$	$M_w/M_n$
$(\text{EO}_{220}\text{PO}_{33})_8$	83,700	2.1
$(\text{EO}_{68}\text{PO}_{33})_9$	28,100	2.0
fraction 100k	100,000	2.4
fraction 94k	94,000	1.7
fraction 61k	61,000	1.8

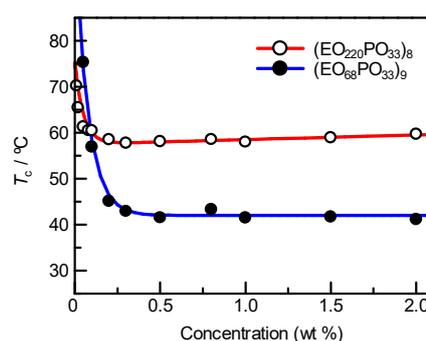


Fig. 2. Concentration dependence of  $T_c$  for the aqueous solutions of  $(\text{EO}_{220}\text{PO}_{33})_8$  and  $(\text{EO}_{68}\text{PO}_{33})_9$  measured by  $650\text{ nm}$  light.

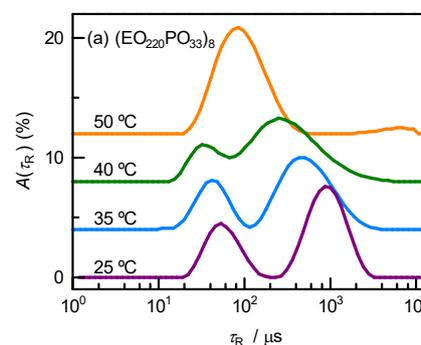


Fig. 3. Temperature dependence of  $A(\tau_R)$  for the aqueous solution of  $(\text{EO}_{220}\text{PO}_{33})_8$  at a concentration of  $0.5\text{ wt\%}$ .

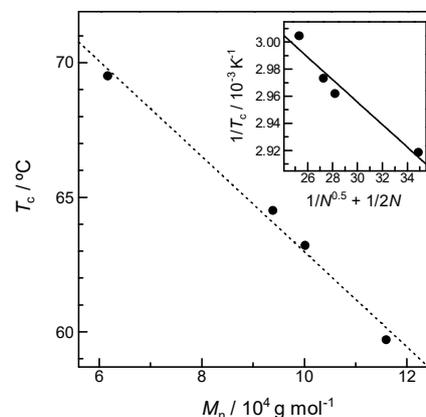


Fig. 4. Molecular weight dependence of  $T_c$  for the aqueous solutions of each fraction of PEO-PPO AMB copolymer.