

高分子溶液学研究室

<スタッフ> 寺尾 憲 (教授)

<研究のキーワード>

- (1) らせん高分子
- (2) 多重らせん
- (3) 静電相互作用
- (4) 時間分解測定
- (5) 多分岐高分子
- (6) キラル分離

<令和5年度の主な研究活動概要>

当研究室では、溶液中に存在する高分子鎖の分子形態、分子間相互作用、そして高分子ナノ集合体の構造を研究している。本年度は、(1)星型ポリ (*N*-イソプロピルアクリルアミド) の水中での温度誘起ナノ構造形成挙動¹、(2) 線状および非線状アミローストリス(アルキルカルバメート)の溶液中でのコンホメーションとキラル分離能の相関²、(3) 多分岐多糖カルバメート誘導体の溶液特性解析と多分岐構造による特異的相分離挙動について研究を行った。

(1) 星型ポリ (*N*-イソプロピルアクリルアミド) の水中での温度誘起ナノ構造形成挙動¹

腕鎖が温度応答性の高い星型分岐ポリ (*N*-イソプロピルアクリルアミド) (sPNIPAM) の希薄水溶液について加熱に伴う構造形成を、小角 X 線散乱 (SAXS)、電気泳動光散乱法を用いて観測した。急加熱後の sPNIPAM 水溶液について、SAXS より決定した

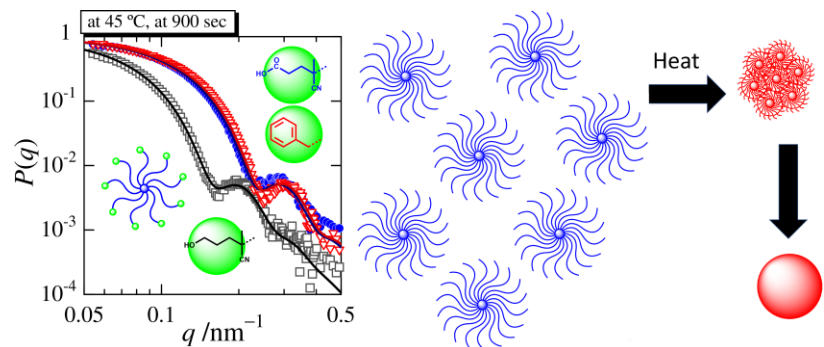


図 1. 水溶液中における sPNIPAM の形状因子 $P(q)$ とナノ構造形成の模式図

形状因子 $P(q)$ と散乱ベクトルの絶対値 q の関係を図 1 に示す。球状粒子に特徴的な散乱パターンを解析し、粒径の均一なナノ微粒子が生成されることを確認した。ゆっくり加熱する場合と比較して、急速に加熱すると粒径分布が狭くなることから、相分離の初期過程がスピノーダル分解であることが示唆された。星型鎖の高いセグメント密度により、凝集後すぐに高濃度のナノ液滴が形成されること、そして、得られたナノ微粒子の表面が帯電するため、安定した球状ナノ粒子が形成されることを明らかにした。

(2) 線状および非線状アミローストリス(アルキルカルバメート)の溶液中でのコンホメーションとキラル分離能の相関²

アミロースカルバメート誘導体の溶液中における剛直性は、置換基が小さい場合には、隣接する糖単位のカルバメート基間の水素結合、置換基が大きくなると水素

結合した溶媒分子による内部回転制限に起因する。本研究では、異なる側鎖長を持つアミロースアルキルカルバメート誘導体をシリカ粒子に担持し、それらのキラル分離能を調査した。その結果、側鎖の長い誘導体はより高いキラル分離能を示すことが明らかになった。同時に、環状アミロース誘導体のキラル分離能は線状鎖に比べて著しく低いことが、多分岐構造を有する分子については線状鎖と環状

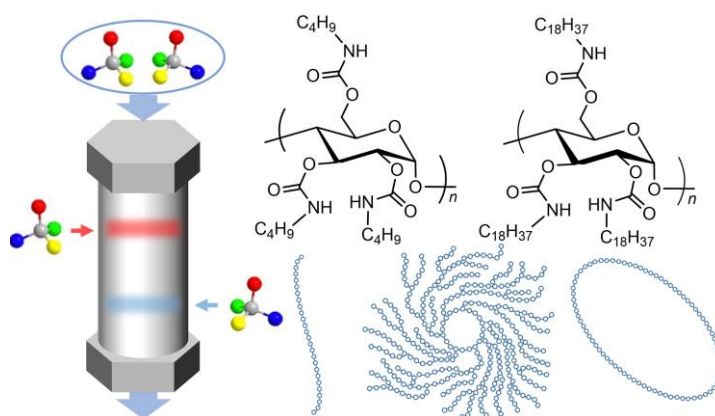


図 2. キラル分離カラムの模式図とキラル分離担体に用いたアミロース誘導体の化学構造と分岐・環状構造

鎖の中間の分離能を持つことが分かり、高分子鎖がシリカ表面に直線的に担持されることがキラル分離において重要な役割を果たすことも示された。

(3) 多分岐多糖カルバメート誘導体の溶液特性解析と多分岐構造による特異的相分離挙動³

剛直ならせん部分鎖からなる多分岐高分子である高度分岐環状デキストリントリリス(フェニルカルバメート)(HTPC)試料を調製した。小角 X 線散乱 (SAXS) 測定と粘度測定を良溶媒と貧溶媒中で行い、溶液中の分子形態を決定し、HTPC 分子が、

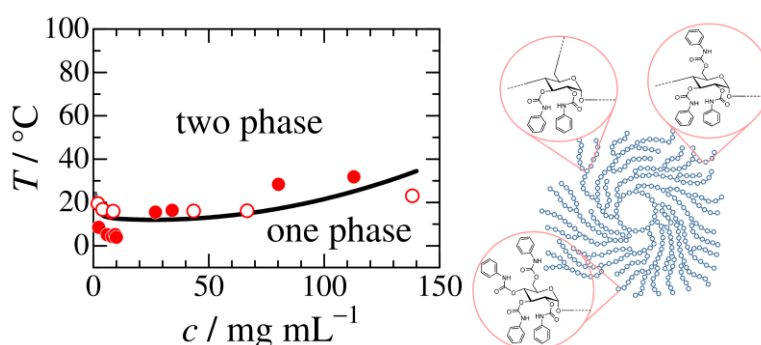


図 3. HTPC-MEA 系の相図と分岐構造

溶液中で同分子量の線状鎖よりもはるかにコンパクトであることを確認した。対応する線状高分子が広い温度範囲で酢酸メチル (MEA) に溶解するのに対し、HTPC は低温でのみ MEA に溶解し、典型的な LCST 型相図が観察された。このことから HTPC の高分子セグメントと MEA 分子間の相互作用が、線状鎖とは大きく異なることが示された。これは、HTPC の分岐点付近で屈曲したらせん鎖が溶媒分子と異なる相互作用を持つためであると考えられる。

<参考文献>

1. Terao, K.; Abe, M.; Nagase, M.; Takeshima, S.; Ida, S.; Kanaoka, S. *Macromolecules*, **2023**, *56*, 5635-5641.
2. Kishimoto, A.; Ryoki, A.; Kitamura, S.; Terao, K. *Polymer*, **2023**, *284*, 126303.
3. Mizuguchi, M.; Umeda, K.; Mizumoto, H.; Terao, K. *Soft Matter*, **2023**, *19*, 7781-7786.