



トリブロック共重合体の相分離解析

黒川成貴, 堀田篤
慶應義塾大学

キーワード：相分離, トリブロック共重合体, 小角 X 線散乱, 抗血栓性材料

1. 背景と研究目的

異常をきたした血管の代替として用いられるグラフト材には、抗血栓性が求められる。血中の血小板は、体内に異物が混入するとその物質表面に付着する性質を有する。グラフト材が異物として認識された場合、その表面に血小板が付着していくことで血栓が生じ、血流の妨げとなる。そのために、グラフト材には血小板の付着を阻害し、血栓の発生を抑制する特性、いわゆる抗血栓性が必要となる。ポリメトキシエチルアクリレート (PMEA) は優れた抗血栓性を有するが、ガラス転移点が -20°C 程度の液状高分子である¹⁾。そのため、PMEA は固体材料として利用することができない。よって本研究においては、高いガラス転移点 ($\sim 120^{\circ}\text{C}$) を有し、バイオマテリアルとしても利用されているポリメチルメタクリレート (PMMA) をハードセグメントとし、PMEA とのトリブロック共重合体を合成した。PMEA と PMMA はマイクロ相分離を生じ、PMMA 部分が架橋点として作用することで PMEA が固体化することが期待される。今回は、そのマイクロ相分離構造を小角 X 線散乱によって解析した。

2. 実験内容

実験試料となる PMMA-PMEA-PMMA トリブロック共重合体は、原子移動ラジカル重合法 (ATRP) により合成した。初めに、エチレンビス(2-ブロモイソブチラート)を開始剤として用い、Br 両末端を有する PMEA を合成した。続いて、PMEA の両末端から MMA を重合していき、PMMA-PMEA-PMMA トリブロック共重合体を得た。重合したトリブロック共重合体は、PMMA の体積分率 (f_{MMA}) を変化させ、 $f_{\text{MMA}} = 1.0, 0.7, 0.4, 0.12$ の 4 種類の試料を用意した。これら 4 種類のフィルムサンプルを加熱圧縮成型によって用意し、SAXS 解析の試料として用いた。SAXS の測定条件は X 線波長 $\lambda = 0.092 \text{ nm}$, カメラ長を 2.0 m とした。

3. 結果および考察

Fig.1 に、得られた SAXS プロファイルを示す。PMMA ($f_{\text{MMA}} = 1.0$) においては、相分離構造に由来するピークは見られなかった。 $f_{\text{MMA}} = 0.7$ のサンプルにおいても同様に、ピークの存在を確認できなかったため、相分離構造を有さないことが示唆される。一方で、 $f_{\text{MMA}} = 0.4, 0.12$ の試料においては、 $q = 0.17$ 付近にピークが見られた。通常、規則的な相分離構造を有する場合には周期的なピークが見られるが、今回の実験においては単一ピークのみ得られた。これより、合成したトリブロック共重合体は規則的な相分離構造ではなく、不規則な相分離構造を有していると考えられる。これは、PMEA と PMMA の化学構造が似ているために、相分離が生じにくい材料であるためと考えられる。

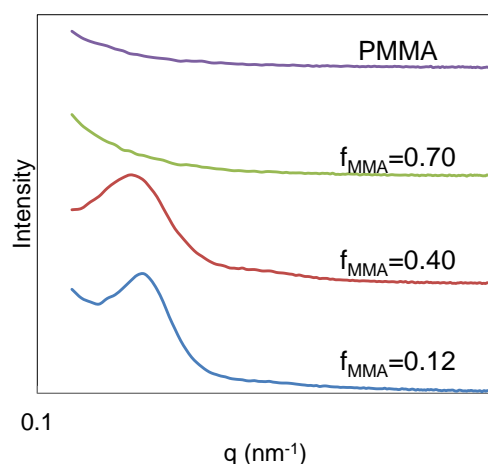


Fig. 1 得られた SAXS プロファイル

4. 参考文献

1. M. Tanaka, T. Hayashi, S. Morita, Polym. J. 2013, 45, 701. 2) A. Watts, N. Kurokawa, M.A. Hillmyer, Biomacromolecules 2017, 18(6), 1845.