

超分子型複合高分子の階層的秩序構造とマクロ相分離ダイナミクス

名古屋大学工学研究科 松下裕秀・野呂篤史

【はじめに】

本研究では、共有結合以外の結合を複合高分子構築に取り入れ、超分子的な結合を含むその自己組織化構造と温度による結合解裂が生む構造/状態変化について、研究成果をまとめる。成果は次の3つの項目について、分けて記述する。

- 1) 多点水素結合を利用したブロック型超分子の調製と可逆構造制御 (イオン液体中)
- 2) 水素結合性超分子ポリマーゲルの調製と粘弾性 (イオン液体中)
- 3) ブロック共重合体/金属塩ハイブリッドの調製と構造制御

【試料】

プロトンアクセプターとしてのポリ(2-ビニルピリジン) (2-VP) あるいはエレクトロンドナーとしてのポリ(4-ビニルピリジン) を一成分とするブロック共重合体、プロトンドナーとしてのポリ(4-ヒドロキシスチレン) (H) を含むブロック共重合体及びHホモポリマーはRAFT重合法により合成し、十分に分子特性評価した。

【結果と考察】

1) ポリアクリル酸ブチルの片末端に15ユニットの2-VPを持つブロック共重合体とトリメトキシスチレンの片末端に約15ユニットのHを持つブロック共重合体をイオン液体中で混合し(ポリマー濃度40%)、試料の温度を変えながら構造をX線小角散乱で観察した。まず室温では、二つの共重合体の末端が水素結合により会合・自己組織化して作った交互ラメラ周期構造からの回折パターンが得られた。試料の温度をあげるにつれ、90°C程度で構造はほぼ消滅した(マクロ相分離)。また、高温からの冷却で再び70°C近辺から周期構造が出現した。このように温度により超分子集合状態を制御できることを示した。¹

2) ポリアクリル酸エチルの両末端に2VPユニットを40個ずつ持つ共重合体と重合度(DP)の種々異なるHホモポリマー(DP=4, 12, 29, 77)をTHF溶液から溶媒交換する手法でイオン液体溶液とした(ブロックポリマー/ホモポリマー比: 8/2、濃度一律10wt%)。低温ではどの試料も流動しないゲル状態であったが、試料の温度をあげるとHホモポリマーの分子量が低いほど低温域で流動状態に移した。その可逆性も確かめている。

3) ポリスチレンと4VPとの二元ブロック共重合体(28k-9k)とFeCl₃とをピリジン中で混合し、溶媒キャストしてフィルムを得た。親ポリマーは球状のナノ相分離構造を呈したが、FeCl₃の添加とともにモルフォロジーは柱状構造、ラメラ構造へと転移した。ピリジンユニットに対してFeCl₃がモル比0.8まではこの傾向が続くが、比が1に達すると、FeCl₃が規則構造の相外にはじきだされる現象が見られた。²

1. A.Noro, H.Yamagishi, Y. Matsushita *Macromolecules* **2009**, 42, 6335

2. A.Noro, Y.Sageshima, S. Arai, Y. Matsushita *Macromolecules* **2010**, 43, 5358