

超分子型複合高分子の秩序構造とマクロ相分離ダイナミクス

名古屋大学大学院工学研究科 松下裕秀、高野敦志、川口大輔

[概要] 水素結合能力のあるポリ(2-ビニルピリジン)(P), ポリ(4-ヒドロキシスチレン)(H)を成分として持つ3元/2元ブロック共重合体の溶液ブレンドから超分子型の分子を構築し、バルク状態でのメソスコピックな階層的二重周期構造を実現した。また、末端に相補的ヌクレオチドであるチミジン、デオキシアデノシンを複数個持つ2種類のポリマーを合成し、溶液中で水素結合により結合させた。溶媒キャストフィルムの構造観察から両高分子は1:1で結合し、ナノ相分離構造を形成していることが明らかになった。

物質界には、時間-空間の階層性を持つものが数多く存在し、高分子もその典型例である。特に非相溶系のブロック共重合体等の複合高分子ではナノメートルレベルでの階層的な構造を示すため、様々な機能材料としての期待を集めている。私たちの研究グループでは高分子複合凝集系の構造形成とその制御を目指し、特に異種高分子の結合様式が凝集体としての構造におよぼす効果について研究している。本稿では、1) ブロック共重合体の複合化により生まれる新しい高次構造、2) 末端ヌクレオチド型異種高分子からの複合高分子構築及び3) 星型共重合体の二次元タイリングパターンの3つについての研究成果を紹介する。

試料はアニオン重合を基盤に合成した。複合高分子構築の高分子成分には polystyrene(S), polyisoprene(I), poly(2-vinylpyridine)(P), poly(4-hydroxystyrene)(H) 及び poly(4-trimethylsilylstyrene)(T)の5つを用いる。以下これらは、S,I,P,H,Tと略す。試料フィルムは、希薄溶液からの溶媒キャスト/熱処理により得た。構造観察は、主に透過型電子顕微鏡(TEM)とX線小角散乱(SAXS)を併用して行った。

1. PIP/SH の階層的構造

2種類のブロック共重合体 PIP(I/P=9/1), SH(S/H=9/1)を用意し、ブレンド物の THF 溶液から溶媒キャストしてフィルムを得た。この手法で、溶液中で作られていた P-H 間水素結合をバルク状態まで保持させ、超分子型構造の構築に成功した。Fig.1 に PIP/SH=2/1 ブレンドの構造を示す。[1] 1a)は試料の超薄切片をオスミウム酸(Iを強く染色)で染色したものであり、六角形のドメインが六方充填した構造が観察できる。またb)はヨード(Pを選択的に染色)染色を施したものであり、P/H混合ドメインが六角ドメインの頂点部分に位置している事が明白である。この小さなドメインを結ぶと3角形、4角形、6角形からなる規則パターンが見える。これは(3.4.6.4)型のアルキメデスタイリング構造である。これはP-H相溶部が巨大な結合点として作用したもので、これまで単独の共重合体では見られなかった新しい階層的周期構造である。

2. 末端ヌクレオチド型ポリマーからの複合高分子構築

ナノ構造を発現するブロック共重合体のブロック結合点を水素結合・イオン結合とすれば、その結合力は比較的弱いので外部刺激によってナノ構造のオンオフ切り替えが可能な高機能性材料となると期待できる(Fig.2)。ここではブロック型複合超分子の構成分子としてオリゴヌクレオチド末端ポリマー合成法について検討し定量的手法を確立した。具体的にはヒドロキシル基末端ポリマ

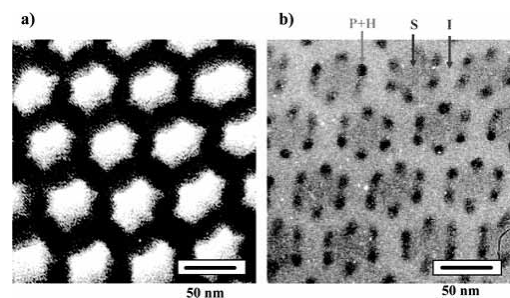


Figure 1 TEM images of PIP-91/SH-91 = 2/1 blend. Sample specimens were stained with (a) OsO₄ and with (b) I₂.

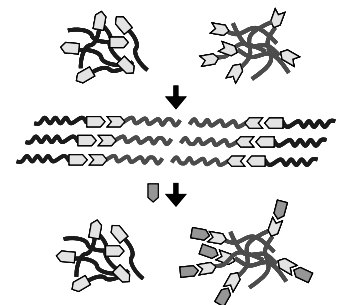


Figure 2. Schematic illustrations for formation of a diblock-type supramacromolecule via hydrogen bonding and its dissociation into components by adding an inhibitory agent.

ーに人工 DNA 合成法である Phosphoramidite 法を適用しポリスチレン(PS), ポリ(4-トリメチルシリルスチレン) (PTMSS) 各ポリマー末端に相補的なヌクレオチドの導入を試みた。PTMSS にはチミジンを 3 つ、PSd₈ にはデオキシアデノシンを 3 つ導入した。ここで PS は、ポリマー末端構造の確認・定量のために主鎖部分を重水素化した。

末端導入率は ¹H-NMR で決定し、ほぼ定量的に導入されていることを確認した。これらのポリマーを 1:1 でブレンドした溶液中での挙動を ¹H-NMR を用いて観察し、チミジンのイミドプロトンピークの低磁場シフトを観測した。さらに TEM によってバルクでのナノ相分離構造が観察でき、SAXS でもナノ構造形成に由来する回折ピークが見られたことから、ブロック型超分子の形成に成功した(Fig.3)。[2] また阻害因子を投与した溶液の ¹H-NMR 測定ではイミドプロトンピークが高磁場シフトしており、水素結合の阻害が確認された。

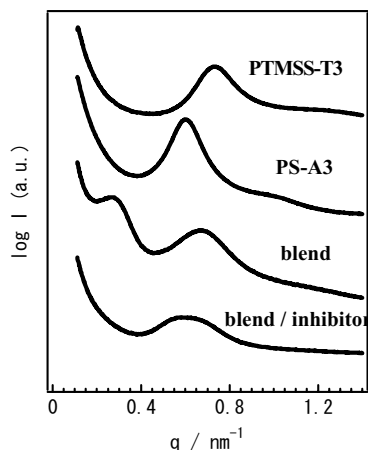


Figure 3. SAXS results for homopolymers and blends. The top curve is for PTMSS-T3, the second one for PS-A3, the third one for the blend of two polymers, and the bottom one for the blend of two polymers and an inhibitor.

3. ABC 星型共重合体の二次元タイリングパターン

一点から 3 種の異なる高分子成分が分岐する共重合体を設計すると、結合点は線の上にしか配列できないため、これまでにない新しい構造構築/材料設計が可能となる。ここでも 3 種の高分子成分として I, S と P を選び、3 分岐ポリマーを調製した。

図 4 には ISP 3 成分星型ポリマーに一種ずつホモポリマーを加えた 2 つのブレンド I_{1.0}S_YP_{2.0}(Y=1.8, 2.3)の TEM 像と X 線回折像を示す。図 4 a) では新しい 6 回対称の構造が見られ、4b) のような回折像を与える。この構造は架空のタイルを敷くことで、一つの頂点の周りに三角-四角-六角-四角が配列した (3.4.6.4) であることがわかる。また図 4c) の構造は架空タイリングの各頂点の周りに三角-三角-四角-三角-四角がならんだもので、図 4d) のような特徴的な回折パターンを与える(3.3.4.3.4)アルキメデスタイリング構造である。[3]この特異な規則構造はこれまでに合金や dendrimer などくり返し周期の小さな他の物質系では見られているが、ポリマーでは初めて観察された。物質間での階層性が表れた顕著な例である。

<参考文献>

- [1] T. Asari, S. Matsuo, A. Takano, Y. Matsushita, *Macromolecules*, **39**, 2232 (2006).
- [2] A. Noro, Y. Nagata, A. Takano, Y. Matsushita, *Biomacromolecules*, **7**, 1696 (2006).
- [3] K. Hayashida, A. Takano, S. Arai, Y. Shinohara, Y. Amemiya, Y. Matsushita, *Macromolecules*, **39**, 9402 (2006).

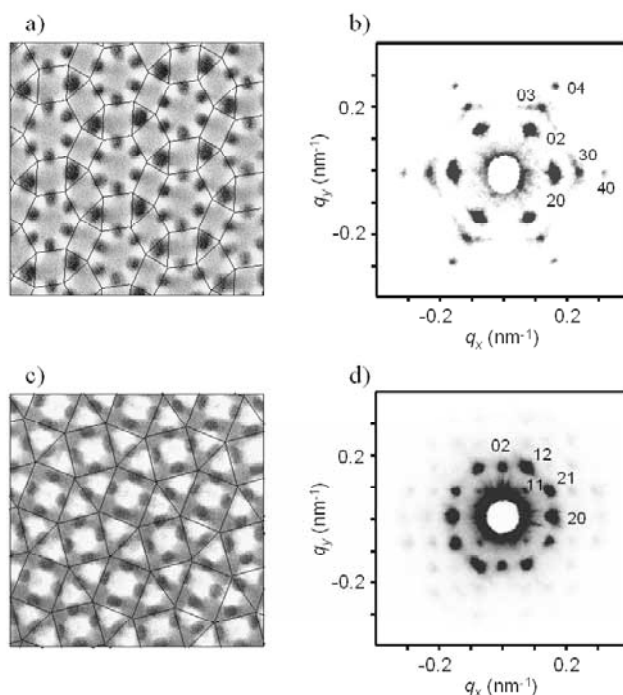


Figure 4. (a) A TEM image and (b) 2D-SAXS pattern for (3.4.6.4) Archimedean tiling structure of I_{1.0}S_{1.8}P_{2.0}. (c) A TEM image and (d) 2D-SAXS pattern for (3.3.4.3.4) tiling structure of I_{1.0}S_{2.3}P_{2.0}.