

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 大学院工学研究科 化学・生物工学専攻・教授 松下裕秀

次の3つのテーマについて、メソスコピックスケールの構造形成に関する研究を推進した。

- 1) ポリスチレンスルホン酸とアミノ基間のイオン結合を利用したブロック/グラフト型超分子、
- 2) ピリジン/フェノール間の水素結合を利用したブロック共重合体/ホモポリマーブレンド、
- 3) 長さの異なるブロック鎖を持つ多元ブロック共重合体

1. 末端にポリスチレンスルホン酸を持つポリスチレンとアミノ基をもつポリイソプレンからのブロック/グラフト型超分子の調製と構造構築

次の3種のポリマーを二つの方法で合成し、イオン性相互作用を利用して高分子からなる超分子を構築した。(1) 末端にスルホン酸を1ユニットのみ持つポリスチレン ($M=18k$, アニオン重合法)、(2) ポリスチレンとポリスチレンスルホン酸 (重合度 13) のブロック共重合体 ($M=24k$, RAFT 重合法)、(3) 末端にアミノ基を一つ持つポリイソプレン ($M=17k$, アニオン重合法)。

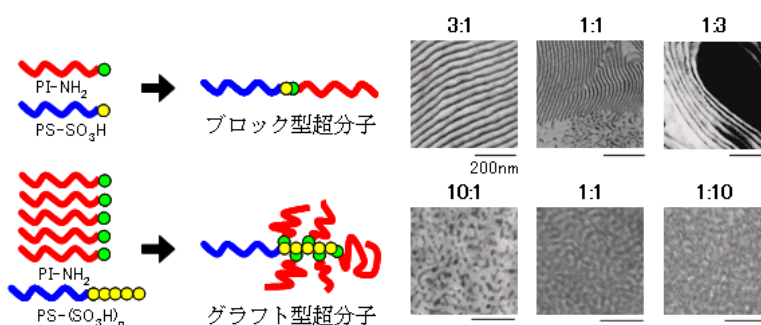


図1. ブロック型超分子 (上段) とグラフト型超分子 (下段) のナノ相分離構造

(1)と(3)を種々の割合でトルエン中で混合し、溶媒キャストによりフィルムを得た。そのバルク構造観察結果を図1上段に示す。ブレンド比が異なっても、いずれも比較的美しいラメラ構造が見られる。特に S:I が 3:1 のときが最も美しい構造である。I が過剰になると明らかにマクロ相分離現象を呈する。これに対して図1下段には同様の方法で調製した(2)と(3)からのブレンドフィルムの構造である。このブレンドは組成が異なるとモルフォロジーの転移が見られること、SあるいはIの双方が過剰な状態でもマクロ相分離現象が見られないなどの特徴を有し、大まかなモルフォロジー制御には後者が適していることがわかる。

2. ポリスチレンーポリ(2-ビニルピリジン)・ポリ4-ヒドロキシスチレンブレンドの構造構築

アニオン重合によりポリスチレンーポリ(2-ビニルピリジン) (SP82, 117k-34k) 及び、ポリ4-ヒドロキシスチレン (H, $M=8k, 14k, 52k$) を合成し、THF溶液から種々の割合で混合したブレンドフィルムを得た。また参照として SP82 と 2-ビニルピリジンホモポリマー (P, $M=7k$) のブレンドも用意した。SP82 ブレンドでは P ホモポリマーの分子量が低くても比較的容易にマクロ相分離現象が見られるのに対し、SP82/H ブレンドでは多量の

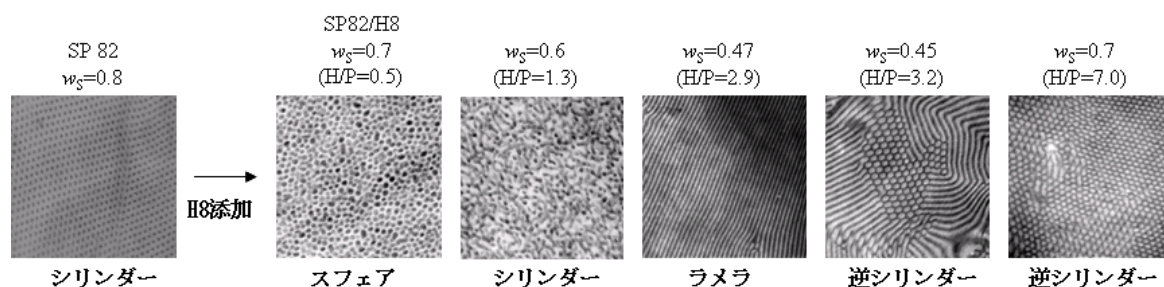


図2. ポリスチレン-b-ポリ(2-ビニルピリジン)/ポリ(4-ヒドロキシスチレン)のモルフォロジー転移

H がブロックポリマーの作る規則構造の中に混ざり、均一なナノ相分離構造を示すことが明らかとなった。しかも親ポリマーの柱状構造からは、ホモポリマーの添加により幅広くモルフォロジー転移することも同時に確かめられた。これはモルフォロジー制御の簡便な方法として大変有用である。また、構造構築に関しては加えるHホモポリマーの分子量にも弱い依存性が認められた。

3. ポリイソプレン (I) , ポリスチレン (S) , ポリ (2-ビニルピリジン) (P) からなる多元ブロック共重合体の階層構造構築^{1), 2)}

I, S からなる ISISISISI 9元ブロック共重合体の両末端に I, S とは異なる長さを持つ P 鎖を結合させた 1 1元ブロック共重合体及び ISISI の片末端に P をつないだ 6元ブロック共重合体のバルク構造を観察した。図3に観察結果をまとめて示す。a), b), c) は1 1元、d), e), f) は6元ブロックのものである。Pの体積分率が低い時にはPを球状(a)、柱状(b)としたドメイン構造が見られる一方、マトリックスはI, Sの交互ラメラになっている。Pがほぼ50%に達すると大きな周期、小さな周期を持った二重周期ラメラ構造となる(c)。またさらにPの分率があがるとラメラ構造を経て、I, Sの交互層が柱状、球状となる構造へと転移する。全体を眺めると、小さな交互ラメラを常に保ちながら球状から逆球状への階層的なモルフォロジー転移が起こっている。特にラメラ構造の長距離秩序性が極めて高いのは際立った特徴である。

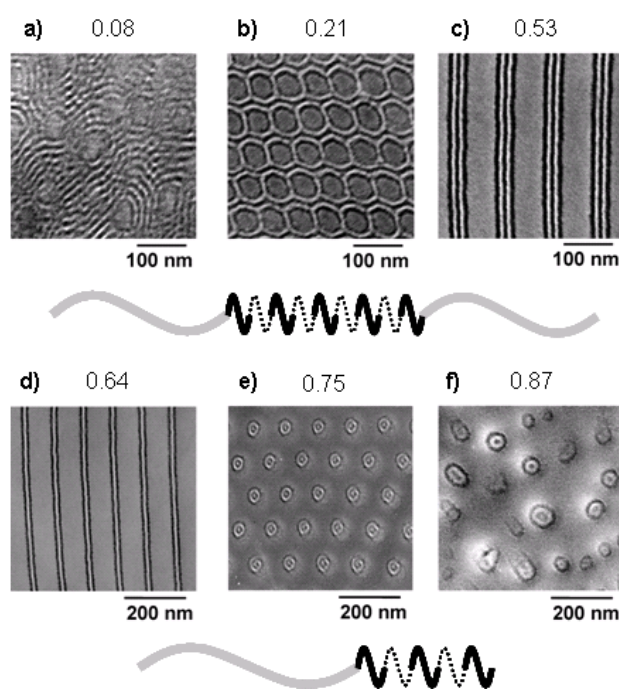


図3. 11元ブロック共重合体、6元ブロック共重合体のナノ相分離構造

<参考文献>

- 1) J. Masuda et al. *Macromolecules*, 40, 4023-4027(2007)
- 2) Y. Matsushita *Polymer J.*, 40, in press