

# 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2つのテーマについて、超分子型複合高分子の調製と構造形成に関する研究を推進した。①イオン液体中での多点水素結合によるブロック型超分子の調製とその会合・解離制御 ②水素結合性ブロック共重合体ブレンドからの階層構造構築

## 1. イオン液体中での多点水素結合によるブロック型超分子の調製とその会合・解離制御<sup>1)</sup>

高分子末端に導入した官能基間での多点水素結合を利用して、会合・解離制御が可能なブロック共重合体型超分子（ブロック型超分子）の構築を試みた。合成した成分ポリマーは末端に約15個の4-ヒドロキシシチレンユニットを有するポリ3,4,5-トリメトキシシチレン（PTS-PHS、 $M_n=53k$ ）と、末端に15個の2-ビニルピリジンユニットを有するポリアクリル酸ブチル（PBA-P2VP、 $M_n=54k$ ）である。可逆付加脱離連鎖移動（RAFT）重合で合成し、フェノールとピリジンを水素結合性官能基として用いた。上記のPTS-PHSとPBA-P2VPを重量分率1:1でTHFに溶解し、イオン液体を加え、さらに真空引きによって

THFを除くことで、最終的にポリマー濃度が40wt%のブレンド試料を調製した。高温でも不揮発性のイオン液体は成分ポリマーを可塑化させて高分子鎖の運動性を高めるために用いた。この試料に対して30~110°Cの温度範囲で小角X線散乱（SAXS）測定を行った。測定結果をFigure 1に示す。30°Cのプロファイルではラメラ構造由来の整数次ピークを確認できた。成分ポリマー間の水素結合（ピリジン-フェノール間）によりブロック型超分子が形成され、ラメラ状ナノ相分離構造を形成していることは明らかである。昇温させていくと50~70°Cではピークがブロードになり、さらに高温（90~110°C）では散乱ピークは見えなくなった。昇温過程では水素結合の解離が始まるため（50~70°C）ブロック型超分子も解裂し始め、そ

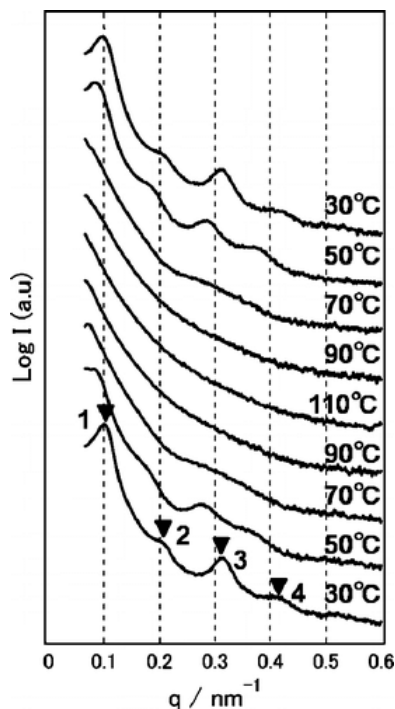


Figure 1. SAXS profiles of the blend of PTS-PHS/ PBA-P2VP with 15 hydrogen bonding sites in an IL at various temperatures. The temperature was increased from the bottom to the middle, and decreased to the top. (See ref #1)

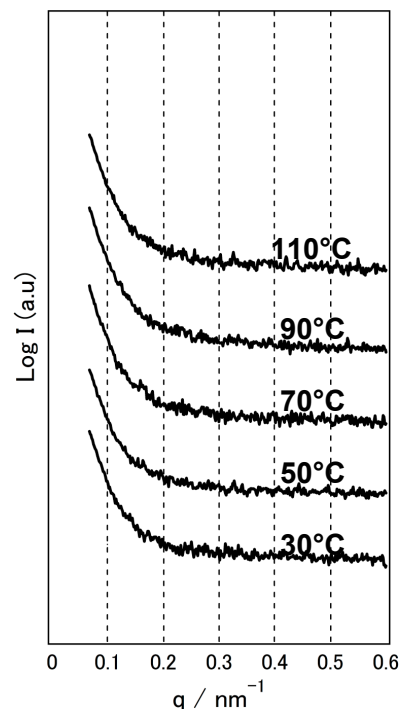


Figure 2. SAXS profiles of the blend of PTS-PHS/ PBA-P2VP with 10 hydrogen bonding sites in an IL at various temperatures.

れにともなってナノ相分離構造も乱れ始めていると考えられる。さらに加熱すると水素結合がほぼ完全に解離するために、異種成分ポリマー間でのマクロ相分離を生じたと考えられる。一方、水素結合性官能基数の少ない 10 点同士の系では、Figure 2 に示すように 30~110°C の温度範囲で常にマクロ相分離を示しており、30 点の系や共有結合でつながれたブロック共重合体では 110°C まで昇温させてもナノ相分離構造に由来する散乱ピークが見られており、結局相分離状態を切り替えることはできなかった。以上のように多点水素結合の会合・解離を利用した相分離構造制御には水素結合性官能基数 15 点程度のときが適切であることがわかった。

## 2. 水素結合性ブロック共重合体ブレンドからの階層構造構築<sup>2)</sup>

前項では、超分子型複合高分子を得るための末端官能基数について検討した。この知見を基に、水素結合性ブロック共重合体ブレンドから階層構造構築を目指した。重合度 660 のポリスチレン(S)の末端に重合度 23 のポリ 4-ヒドロキシスチレン(H)を持つブロック共重合体 SH と、重合度 810 のポリイソプレン(I)の末端に重合度 22 のポリ 2-ビニルピリジン(P)を持つブロック共重合体 IP を、アニオン重合を基盤にして合成した。各々の試料を THF に溶解させ、5:5 で混合、キャストしたフィルム A と、混合時に THF と同量のトルエンを混合してキャストしたフィルム B を用意した。TEM 観察した結果を Figure 3 に示す。この図中、a), b) は THF キャストフィルム A のものである。THF 溶液中で水素結合を形成するものの、超分子形成が系全体に及ぶことなく一部にとどまり、SH 中に生じた IP のベシクル(a)、IP 中に生じた SH のベシクル(b) が観察されている。一方、THF:トルエン=1:1 の混合溶媒を用いた溶液からのフィルム B では、Figure 3c のように見かけ上は単純なラメラ構造が形成された。この試料をヨウ素で選択的に染色したところ、c)の挿入図にみられるように水素結合部位である H/P 混合相は、ラメラ界面にシリンダー状に規則正しく配列していることがわかった。また、SH:IP=6:4 ブレンドでは、シリンダーの柱状表面に P/H 混合相が並んだ階層構造が見られた。構造の熱安定性を、試料を 150°C という成分鎖の T<sub>g</sub> 以上の高温に長時間さらす手法で確かめたところ、前項 1 の溶液中のものよりはるかに熱に対して安定であり、化学量論比が保たれたものほど顕著であることが明らかとなった。

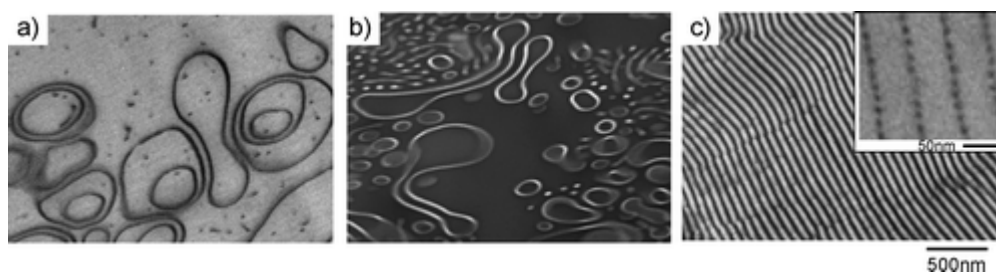


Figure 3. Bright Field TEM images for SH/IP 5:5 blend cast from THF ((a) and (b)), and THF/toluene(c). Sample specimens were stained with OsO<sub>4</sub>. (See ref #2)

### <参考文献>

- 1) A. Noro, H. Yamagishi, Y. Matsushita *Macromolecules*, 42, 6335-6338 (2009)
- 2) K. Dobrosielska, A. Takano, Y. Matsushita *Macromolecules*, 42, 7695-7698 (2010)