

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・教授 松下裕秀

1. 初期の研究目標と実際の研究推進

異種高分子が共有結合で連結されたブロック共重合体、グラフト共重合体は自発的にメゾスケールで相分離構造を形成することが知られ、この構造については膨大な研究成果がある。これに対し近年は、非共有結合で異種高分子が連結された複合高分子（超分子型複合高分子と呼ぶ）が注目されている。ごく最近、我々のグループではオリゴヌクレオチド末端高分子のブレンド¹、イオン性末端高分子のブレンド²、水素結合性ブロック共重合体のブレンド³⁻⁵を調製し、そのナノ相分離構造形成について超分子型複合高分子に関するさきがけ的研究を展開してきた。異種高分子間が非共有結合でつながれているため、超分子型複合高分子はナノ相分離構造を示すだけでなく、外場に晒されると異種成分間でマクロスコピックな相分離（マクロ相分離）も起こし、その構造制御は学術的にたいへん興味深い研究対象である。しかし試料調製は容易でないためにこれらの相分離挙動・ダイナミクスを扱った実験研究はほとんど存在せず、未だ手つかずのままとなっていた。そこで本課題では、**非共有結合から構築された超分子型の複合高分子**試料を調製し、超分子型複合高分子が形成するナノメートルオーダーの秩序構造に外場を与えることで、**結合解裂／マクロ相分離現象**を誘起し、その**階層的空間構造間の相転移ダイナミクス**の調査を進めることを初期の目標としていた。本報告書ではこの申請課題の目的に沿った実験研究結果を報告する。非共有結合としては官能基数制御、つまり会合力制御のための分子設計が比較的容易な水素結合を用いることとし、水素結合性官能基が導入された高分子を用いて主に次の4つのテーマを推進した。①水素結合性ブロック共重合体ブレンドの階層構造構築⁶⁻⁸、②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会合・解離制御⁹、③多点水素結合を擬似架橋として用いた超分子イオンゲル調製と会合ダイナミクス^{10,11}、④水素結合によるメルト超分子ポリマーゲルの調製と会合ダイナミクス¹²

2. 研究成果

2-1. 水素結合性ブロック共重合体ブレンドの階層構造構築⁶⁻⁸

前項でも述べたが、過去に超分子型複合高分子を得るための適切な水素結合性官能基数の検討を行っている。これを基に、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、SH:IP=5:5 で混合後、溶媒キャストして得たフィルムと、混合時に THF と同量のトルエンを加え溶媒キャストして得たフィルムを用意した。TEM 観察した結果を Figure 1 に示す。Figure 1a,b は THF キャストフィルムの観察像である。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はなく一部にとど

まり、SH 中に生じた IP のベシクル (Figure 1a)、IP 中に生じた SH のベシクル (Figure 1b) 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では、Figure 1c 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、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 (Figure 1c 挿入図)。⁸



Figure 1. Bright Field TEM images for SH/IP 5:5 blend films from THF ((a) and (b)), and THF/toluene(c). Sample specimens were stained with OsO₄.

2-2. 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調製と会合・解離制御⁹

異種高分子鎖末端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。可逆付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合で合成した成分ポリマーは、末端に約 15 個の 4-ヒドロキシスチレンユニットを有するポリ 3,4,5-トリメトキシスチレン (TH、 $M_n = 53k$) と、末端に約 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 (BP、 $M_n = 54k$) である。TH と BP 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。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 2 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、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が分かる。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離し始めている。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が生じた。一方、水素結合性官能基数の少ない 10 点同士の系では、30~110°C の温度範囲で全くピークを示さずに常にマクロ相分離を示していた。また 30 点同士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

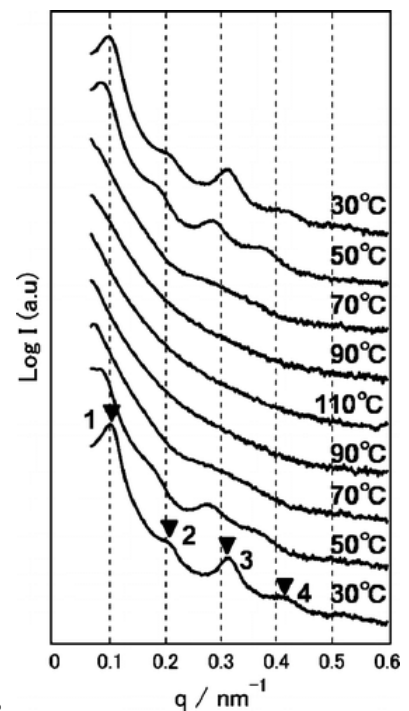


Figure 2. SAXS profiles of the blend of TH/ BP with 15 hydrogen bonding sites in an IL at various temperatures. The temperature was increased from the bottom to the middle, and decreased to the top.

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、この実験条件下に限れば水素結合性官能基数 15 点程度が最も適切であることがわかった。⁹

2-3. 多点水素結合を擬似架橋として用いた超分子イオンゲル調製と会合ダイナミクス^{10,11}

テレケリック型高分子の末端間を多点水素結合でつなげば、これが擬似架橋となって超分子ポリマーネットワーク（架橋性超分子型複合高分子）となるはずである。このようなネットワーク構造をイオン液体中にて調製し、「超分子イオンゲル」形成を試みた。成分ポリマーとして 2 種類のポリマーを合成した。1 つはモノマーユニット比が 50 : 400 : 50 の ABA トリブロック共重合体 ($M_n = 50k$ 、ポリ 2-ビニルピリジン-ポリアクリル酸エチル-ポリ 2-ビニルピリジン (PEP)) であり、もう 1 つは $M_n = 6.6k$ のポリ 4-ヒドロキシシスチレン (H) である。これらを THF 溶液からイオン液体 (IL) へ溶媒交換する手法を用いて PEP : H : IL = 10 : X : 90 (X = 0, 0.5, 1, 2, 4, 8) という重量比となるようにブレンド試料を調製した。X = 1 以上のブレンドは常温では液状ではなくゲル状であった。¹⁰ 得られたゲルの温度依存性を動的粘弾性測定により調べたところ、高温側では液状の挙動 ($G' < G''$) が確認でき、低温（室温付近）側では固体（またはゲル状）の挙動 ($G' > G''$) を示すことが分かった。X の値が大きくなるにつれて $G' = G''$ となる見かけのゲル化温度は 111°C (X = 1) から 160°C (X = 8) へと上昇した。この結果は、架橋剤 H の濃度によって超分子イオンゲルの温度依存性を制御できることを示している。¹¹

さらにモノマーユニット比が 40 : 430 : 40 の PEP ($M_n = 51k$) と重合度が 4, 12, 29, 77 と異なる H ホモポリマー ($M_n = 0.5k, 1.5k, 3.5k, 9.3k$) を合成し、それぞれの H に対し、PEP : H : IL = 8 : 2 : 90 となるようにイオン液体溶液を 4 つ調製した。どの試料でも低温ではゲル状、高温では超分子イオンゲルとなった。 $G' = G''$ となる見かけのゲル化温度（ゲル解離温度）に注目すると 84°C (B-4)、112°C (B-12)、132°C (B-29)、140°C (B-77) と架橋剤が長くなるにつれてゲル解離温度が上昇した (Figure 3)。以上より擬似架橋剤 H 濃度が同一であっても、架橋剤 1 分子中の水素結合性官能基数によって水素結合性超分子イオンゲルの温度応答性の制御が可能となることが分かった。

2-4. 水素結合によるメルト超分子ポリマーゲルの調製と会合ダイナミクス¹²

溶媒を用いずに熔融の架橋性超分子型複合高分子（超分子ポリマーゲル）の構築を試み、その会合ダイナミクスを調査した。成分ポリマーとしては室温で熔融状態となる 2 種類のポリ

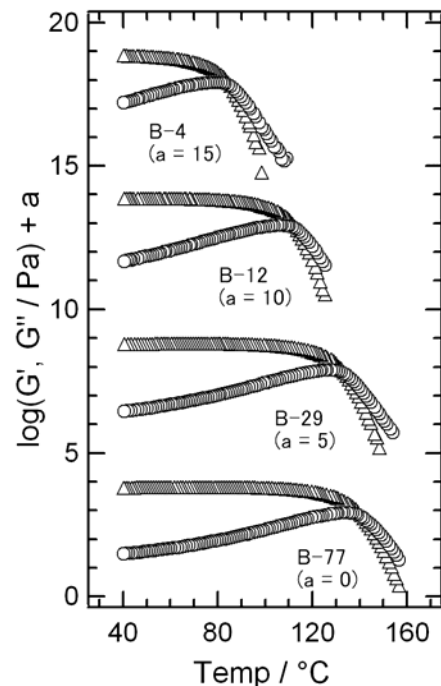


Figure 3. Storage (Δ) and loss (\circ) moduli of four supramolecular ion gels as a function of temperature: the top for B-4; the second for B-12; the third for B-29; the bottom for B-77.

マーを選んだ。1つ目は両末端にカルボン酸基を有するポリアクリル酸エチル (E-(COOH)₂、RAFT 重合で合成、 $M_n=9k$ 、 $T_g: -19^\circ\text{C}$)である。もう1つは分子鎖中に多数のアミノ基を有するポリエチレンイミン (Im、Aldrich から購入、 $M_n=1.2k$ 、 $T_g: -57^\circ\text{C}$)である。各ポリマーの THF 溶液を混合した後に溶媒キャストし、さらに溶媒 THF を完全除去することでブレンド試料を調製した。ブレンド比 (重量比) は E-(COOH)₂ : Im = 10 : X (X = 0、0.5、0.75、1、2、3) とした。また 10 : 0、10 : 1 の試料に対して動的粘弾性測定を行った。10 : 0 では十分に流動する液状であったが、Im の割合が増加するにつれ流動性を失っていき、10 : 1 ではゲル状となった (Figure 4)。10 : 1 のゲルでは、強度の指標となる貯蔵弾性率 G' が約 10^5 Pa であり、前述のイオン液体を含むゲルと比較すると 100 倍程度の強度を有するゲルとなっていた。小角散乱測定によって得られた結果も考慮すると、超分子ゲル化には官能基間の水素結合 (引力相互作用) に加え、異種ポリマー間の斥力も構造構築の重要因子であることが分かった。¹²

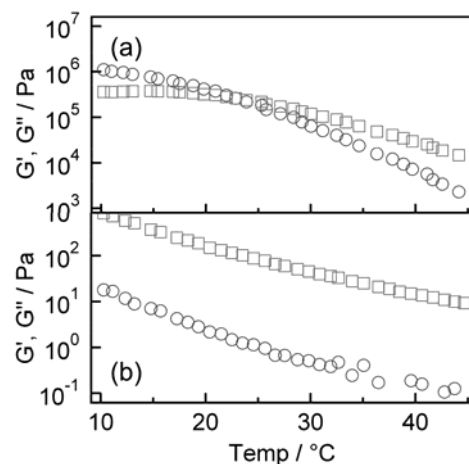


Figure 4. Storage (○) and loss (□) moduli as a function of temperature: (a) the sample with weight ratio of 10:1; (b) the sample with weight ratio of 10:0 (neat PEA).

3 まとめ

以上のように、本研究では水素結合を巧みに利用した各種の新しいナノオーダーの規則構造構築法が提案できたと考えている。水素結合の結合強度の調節には工夫が必要であるものの、外部環境により結合を可逆的に制御可能であり、従来にないタイプの複合材料設計への途を示すことができた。今後さらにイオン結合や配位結合の利用も視野に入れ、超分子化学的手法の枠を広げれば、高分子の自己組織化によるメソスコピック周期構造中に無機化合物、金属化合物が周期的に配列した複合物質が得られ、新規複合材料創成の幅はさらに広がりを見せると期待される。

<参考文献>

- 1) A. Noro, Y. Nagata, A. Takano, Y. Matsushita *Biomacromolecules*, 7, 1696-1699 (2006)
- 2) A. Noro, A. Tamura, S. Wakao, A. Takano, Y. Matsushita *Macromolecules*, 41, 9277-9283 (2008)
- 3) T. Asari, S. Matsuo, A. Takano, Y. Matsushita *Macromolecules*, 38, 8811-8815 (2005)
- 4) T. Asari, S. Arai, A. Takano, Y. Matsushita *Macromolecules*, 39, 2232-2237 (2006)
- 5) Y. Matsushita *Macromolecules*, 40, 771-776 (2007)
- 6) K. Dobrosielska, S. Wakao, A. Takano, Y. Matsushita *Macromolecules*, 41, 7695-7698 (2008)
- 7) K. Dobrosielska, S. Wakao, J. Suzuki, K. Noda, A. Takano, Y. Matsushita *Macromolecules*, 42, 7098-7102 (2009)
- 8) K. Dobrosielska, A. Takano, Y. Matsushita *Macromolecules*, 42, 7695-7698 (2010)
- 9) A. Noro, H. Yamagishi, Y. Matsushita *Macromolecules*, 42, 6335-6338 (2009)
- 10) A. Noro, Y. Matsushita, T. P. Lodge *Macromolecules*, 41, 5839-5844 (2008)
- 11) A. Noro, Y. Matsushita, T. P. Lodge *Macromolecules*, 42, 5802-5810 (2009)
- 12) A. Noro, M. Hayashi, A. Ohshika, Y. Matsushita *Soft Matter*, in press. (DOI: 10.1039/C0SM01334J)