

複合高分子の自己組織化

—アモルファス物質が作るメソスコピック結晶(I)—

～構造構築の基本と二元，三元線状ブロック共重合体～

松下 裕 秀*

多相構造の発見から最先端の研究までを、主に学術的な側面に焦点を当てて2回に分けて概説したい。

1.1 はじめに

ソフトマターの典型例の一つである界面活性剤が、溶媒としての水の中で作る自己組織化構造とその機能については衆知のことである。それらは、分子自身の中に親水性部位と親油性部位を併せ持ついわゆる「両親媒性分子」であり、その働きは比較的理解し易い。化学反応を用いた合成手法で得られる両親媒性分子の構造と機能の研究も盛んである。また、同類にりん脂質膜などの生体物質があり、自己集合構造が生体機能発現の源になっている。

これらと類似の自己組織化構造を作るソフトマテリアルに、ブロック・グラフト共重合体がある。これらの共重合体が互いに反発しあう成分から構成されていれば、その凝集状態では分子内相分離/自己集合の結果、自発的に非常に規則正しいメソスコピックオーダーの周期構造を呈することが知られる。その周期長は、分子の長さに応じて10 nm-数百nm程度である。発見当時からしばらくの間は、ポリマーブレンドのスピノーダル分解構造で見られるようなマイクロメーターオーダーのマクロ相分離構造と対比され、マイクロ相分離構造と呼ばれてきたが、近年しばしばナノ相分離構造という術語も使われるようになってきている。その構造中では、異種分子の結合点は、周期性の高い界面を形成する。そして境界面の形は異種分子の結合性に依存して多様に変化する。特に近年は、このような複合ソフトマテリアルのメソスコピックな周期構造を光学材料や分離材料、医用材料に利用しようという試みが頓に盛んになってきている。本稿では、この

1.2 研究の歴史と本稿の守備範囲

ブロック共重合体の凝集構造が均一の「相」から出来ていないことは、粘弾性測定、熱測定などで観測されていたが、初期のブレークスルーは、生体組織観察に用いられていた電子顕微鏡技術が高分子構造観察に適用されたことであった⁽¹⁾。この実空間の直接観察により一定の規則を持った界面を相境界とする周期構造が作られていることが判明し、同時に構成成分の比により界面のかたち、すなわちモルフォロジーも系統的に変化してゆくことが明らかになった。このとき提案された Matsuo らによる基本モデル(図1.1参照)は、現

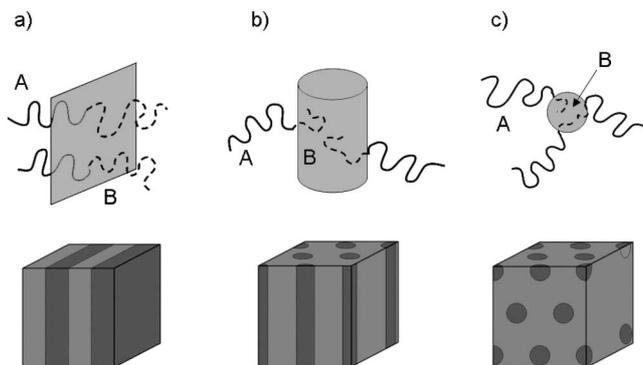


図1.1 AB二元ブロック共重合体を作る自己組織化構造の分子組成に伴う変化。

* 名古屋大学教授；工学研究科化学・生物工学専攻(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)
Self-Assembly of Complex Polymers —Mesoscopic Crystal from Amorphous Materials (I) ~Bases of Self-assembly for Linear Block Copolymers~; Matsushita Yushu (Nagoya University, Nagoya)
Keywords: self-assembly, soft material, block polymer, nanophase-separated structure, gyroid surface
2008年5月17日受理

在もモルフォロジーを議論するときの基本である。1970年代からは、理論的研究⁽³⁾⁻⁽⁵⁾、そして中性子散乱を用いた分子レベルの研究⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾が続き、分子の構造・性質と凝集構造との関連が明確に導かれた。1980年代には、それまでの単純な構造転移では説明できない共連続構造⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾が発見され、モルフォロジー転移図が更新されるに至った。これらと並行して重合技術の進展があり、次々と新しいかたちを持つ分子が作り出されたため、モルフォロジー制御の多様性・可能性は一気に広がった。ここで多様性を生む要素は、成分数、分岐など結合性によるもの、また高分子独特の分子量の分布、組成分布、そして無機物質や金属錯体との複合化など、きわめて多岐にわたる。

尚、高分子物質はそのモノマー単位の構造が生む分子鎖の秩序配列、すなわち結晶化現象も重要であり、材料物性には結晶化度などの評価は不可欠ではあるが、本稿ではフレキシブルな長鎖状アモルファス状態の分子が作る自発構造を対象として述べることにする。

1.3 2成分二元共重合体とその基本凝集構造

最も単純なブロック共重合体分子は、2成分A, B鎖を一箇所でつないだAB二元共重合体である。AとBの長さが等しければ、濃厚溶液やバルクなどの非希釈状態でAとBの結合点が二次元平面状に並び、異なる分子に属するA同士, B同士が背中合わせになった一次元格子としての交互ラメラ構造を呈する。その様子を図1.1に示した⁽²⁾。結晶学的にも最も単純な一次元結晶である(図1.1a)。AとBの長さに偏りが生じ、ある臨界点を超えると界面に一定の曲率が生じる。これは平面を保つためには長い鎖に形態のエントロピー損が起こって系が不安定になるからである。詳細な議論によれば、系はいろいろな形態をとりうるが、ここではまず概略を示すことにするとラメラ構造は、界面を円柱としその柱が六方充填した構造に転移する(図1.1b)。そしてさらに長さの偏りが大きくなると、界面は球状となりそれが体心立方格子を組んだ形態にまで転移する(図1.1c)。AとBの比が逆転するとそれぞれの役割が変わる構造に転じることは容易に理解できよう。これらの転移は、熔融状態(仮に高温とする)のランダムな混合状態から冷却により構造を作る際に、最安定構造は組成によって異なることに対応している。つまり、相図は温度に依存する。そこで、相互作用の強さ(実際には温度)を変えたときの構造変化も含めた描像を図1.2に示す⁽¹¹⁾。この図の縦軸は、相互作用パラメーター χ と分子の重合度 N との積になっている。 χ は温度に依存するパラメーターであり、多くの場合温度が低くなるにつれて大きな値をとる。これは図の上方へのシフトを意味するが、 N が大きくなっても同じ効果が現れ、いわゆる強偏析下の明確で単純な相分離構造を呈することが知られる。

図の下部に注目すると二つの特徴に気づく。一つはラメラ構造と柱状構造の間の非常に狭い領域の存在である。これは、ジャイロイド二重ネットワーク構造(次節参照)が安定と

される領域である。図の上部にはこの領域はなく、相互作用力が適度に弱くなると出現すると予想される。実験でも実際にこの構造は現れにくく、ラメラ構造の両側にこの相が現れたものはほとんど知られていないことから⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾、図1.2は実験結果を良く表しているといつてよい。もう一つはもっと下部の相境界が消える領域である。これは、相互作用力が極端に弱くなると二つの高分子鎖が相分離するよりも無秩序な混合状態を選ぶようになることを表している。この一種の相転移は、秩序-無秩序転移(order-disorder transition, ODT)と呼ばれている。この現象は、高温実験などによりしばしば観測されているものである。

さて、相分離状態での分子の形態や界面の様子は、この自己組織化構造を分子レベルで理解するために不可欠な情報である。これらは中性子散乱法を主な測定手段として、最も単純な幾何学構造であるラメラ構造を形成する分子を対象に実験で明らかにされてきた。図1.3に模式的に示すようにバル

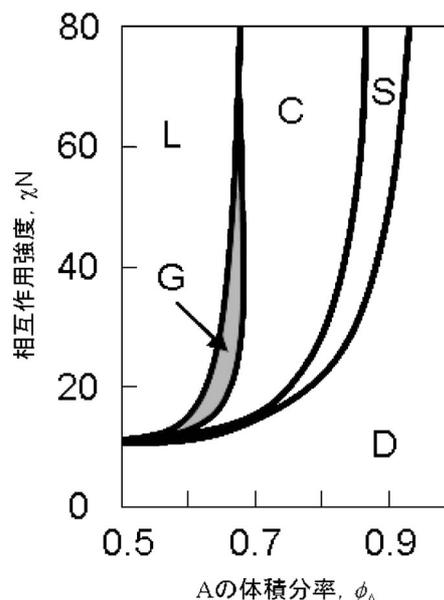


図1.2 AB二元ブロック共重合体の偏析力と組成の関係。文献(11)から模式的に書き直したもの。図中のアルファベットは、L:ラメラ構造, G: Gyroid構造(ジャイロイド構造), C:柱状構造, S:球状構造を表しDは無秩序状態に対応する。

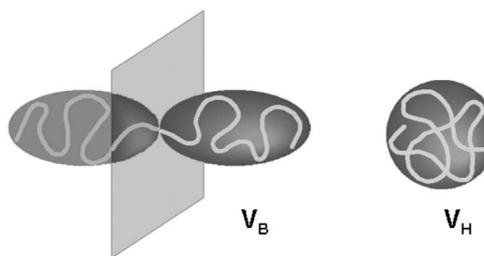


図1.3 ラメラ構造中の分子の形態模式図。 V_B で表したブロック鎖の体積は V_H としたホモポリマーの体積と等しい。

ク・アモルファス状態のホモポリマー鎖(体積: V_H)は、その構成要素が三次元空間にガウス分布したランダムコイルとしての「ガウス鎖」であることが知られる。これに対してブロック鎖の形態については、①分子は界面と垂直な方向に伸びていること、②分子自身が占める体積(V_B)は球状の非摂動鎖のものを維持していること($V_B = V_H$)などが中性子小角散乱実験で定量的に明らかにされている⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。また界面に関しては、超薄膜状態の試料について中性子反射率法で調べられ、強偏析下におかれた分子が作る界面は、その厚さが数ナノメートルと比較的狭いことが知られている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。

1.4 2成分三元共重合体

AB二元共重合体の同類としてBの両側にAブロックを持つABA型2成分三元共重合体の構造も良く研究されている。この共重合体では図1.4に模式的に示すようにBブロック鎖がナノドメイン中でループ型の形態とブリッジ型の二つの形態を採る。特に後者ではB鎖がAドメインを繋ぐ構造を採り、図1.4b)のように熱可塑性弾性体など弾性や機械的強度に優れた材料になるため工業材料として注目される。

しかし、このループ/ブリッジ比を求めるのは容易ではない。中性子散乱実験からB鎖の形態を調べて、間接的に比を推測した実験⁽¹⁵⁾、双極子が分子の中心に対して反転した試料を用いて誘電分散から比を求めたもの⁽¹⁶⁾、リングブロックとの混合物からループの含有率を求めた実験⁽¹⁷⁾など、様々な工夫がなされている。

またABA型では、例えばラメラ構造のドメインの繰り返し周期は、この分子をAB二分子分の長さをもつと考えた時の大きさとはほぼ等しいこと、共連続構造はAB型よりもさらに作り難いことなども調べられている⁽¹²⁾。

1.5 3成分三元共重合体の構造

3つの異なる成分A, B, Cが線状につながれた分子ではど

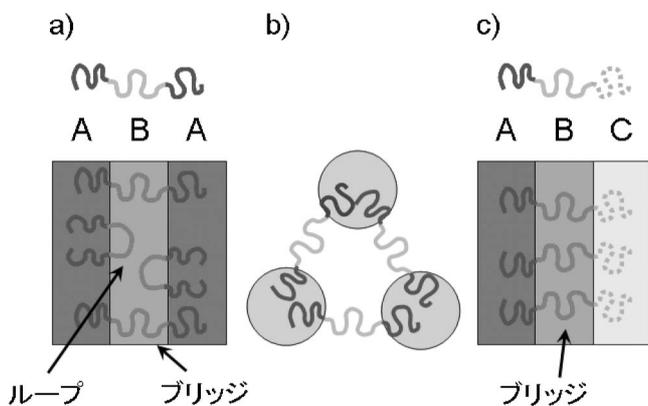


図1.4 ABA型2成分三元共重合体(a)とABC型三元共重合体(c)の形態の比較. 図の(b)は、前者の球状構造中でのブリッジ型形態を現す。

のようなことが起こるだろうか。3成分のうちどの二つの組み合わせをとっても強い反発力が働く場合(強偏析系)に限ることになると、その分子では、図1.4c)のように中央のB鎖は必ずブリッジ型の形態を採ることがわかる。3つの相対的な長さは多様性を持つが、ここでは簡略化のためA, B, Cの両端成分A, Cの長さが常に等しい対称形の分子を考えることにする。実際には、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3成分三元共重合体に関する実験結果を例に挙げる⁽¹⁸⁾。図1.5の上段, 中段に示すように中央のSブロックが適度に短いときは、三相のラメラ構造となる。分子配列から考えると明らかなように、自己組織化した構造の繰返し周期は、高分子2分子分に相当するI-S-P-Sとなる。Sの相対比が1/2に近づくと、構造は劇的に変化する。図1.5b)はI : S : P = 0.26 : 0.48 : 0.26のものである。これはGyroid(ジャイロイド)骨

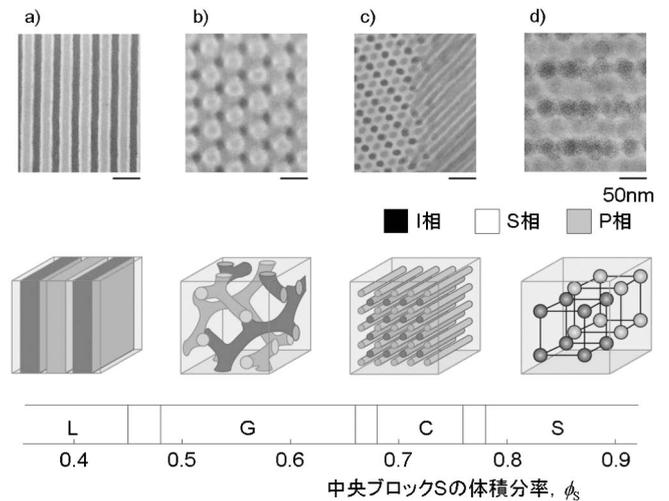


図1.5 ISP三元共重合体の組成に伴うモルフォロジー変化. 上段; 電子顕微鏡像(オスミウム酸染色), 中段: 構造模式図, 下段: 構造転移と組成の関係, アルファベットは図1.6参照。

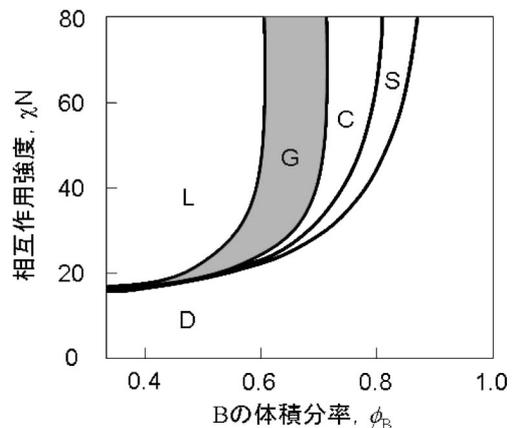


図1.6 ABC三元ブロック共重合体の偏析力と組成の関係. 文献20から模式的に書き直したものの、略号は図1.2と同様。

