入門講座

複合高分子の自己組織化

ー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*

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10nm-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、ミクロ相分 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

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.

1.2 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



* 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 土, 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、溶融状態(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ってよい.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 ことにすると,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. 略号は図1・2と同様.

格を基本とする二重ネットワーク構造であることが証明され ている⁽¹⁹⁾.(付録参照)図1・5下部の実験に基づいた相図に示 したように,この分子ではこの三次元ネットワーク構造が幅 広い範囲で見られるのが特徴である.Sの長さがさらに伸び ると比較的単純な柱状構造に転移する.ただし,柱状ドメイ ンの充填様式は2元の場合と異なり正方充填である.これ は,2つの異なる柱を互いに優劣が生じないように並べる方 法の一つである.Sがもっと長くなると球状構造となる.こ の構造は2成分のときと同様,BCCであり,CsCl型の充填 様式である.

図1・6には、実験結果をシミュレーションのものと比べた⁽²⁰⁾.図の上部を見るとラメラ構造から4種を予想していて、ネットワーク構造が安定であることも実験とよく合致している.この分子でも高温で弱偏析の状態(図の下部)が実現できれば ODT 現象が起こる.

なお,つい最近の組成分布を持つ ABC 三元共重合体に関 する研究から,いくつかの新しいモルフォロジーが構築でき ることが示されている.

付録

三次元ネットワーク構造を説明するためには、負曲面の紹介、そして微分幾何で知られ負曲面で構成される極小曲面 (minimal surface)の概念の導入が不可欠である.負曲面と 極小曲面の一つ Gyroid 曲面(ジャイロイド曲面)を図A1に



ジャイロイド二重 ネットワーク構造

図 A1 負曲面と極小曲面. a)負曲面の例, b)極小曲面 の一つであるジャイロイド, c)ジャイロイドか ら作られた二重ネットワーク構造. 載せた.負曲面は,界面上の任意の点の最大,最小の主曲率 k_1, k_2 の積であるガウス曲率 $K(=k_1 k_2)$ が負になる曲面であ り,極小曲面ではそれらの平均である平均曲率 $H(=(k_1 + k_2)/2)$ が恒等的に0となる.この曲面は三次元空間を等しく 二等分することが知られ,高分子の実験結果とは明らかに異 なる.そこで,極小曲面から表裏両方向に等距離だけ離れた 位置に2枚の界面を構築し,ABC分子のA・B,B・C二つ の結合点をこれらの面上におく.この構造では,A,Cだけ でなく実はBもネットワークになっているが,これをマト リックスとみなせば二重ジャイロイドネットワーク構造とい うことができる.

文 献

- (1) K. Kato: J. Polym. Sci. Part B: Polym. Lett., 4(1966), 35–38.
- (2) M. Matsuo, S. Sagae and H. Asai: Polymer, **19**(1969), 79–87.
- (3) E. Helfand: Macromolecules, 8(1975), 552–556.
- (4) L. Leibler: Macromolecules, **13**(1980), 1602–1617.
- (5) T. Ohta and K. Kawasaki: Macromolecules, **19**(1986), 2621–2632.
- (6) G. Hadziioannou, C. Picot, A. Skoulios, M. L. Ionescu, A. Mathis, R. Duplessix, Y. Gallot and J. P. Lingelser: Macromolecules, 15(1982), 263–267.
- (7) H. Hasegawa, T. Hashimoto, H. Kawai, T. P. Lodge, E. J. Amis, C. J. Glinka and C. C. Han: Macromolecules, 18(1985), 67–78.
- (8) Y. Matsushita, K. Mori, Y. Mogi, R. Saguchi, I. Noda, M. Nagasawa, T. Chang, C. J. Glinka and C. C. Han: Macromolecules, 23 (1990), 4317–4321.
- (9) D. B. Alward, D. J. Kinning, E. L. Thomas and L. J. Fetters: Macromolecules, 19(1986), 215–224.
- (10) H. Hasegawa, H. Tanaka, K. Yamasaki and T. Hashimoto: Macromolecules, 20 (1987), 1651–1662.
- (11) M. W. Matsen and F. S. Bates: Macromolecules, 29(1996), 1091–1098.
- (12) Y. Matsushita: J. Phys. Sci. Jpn, 65, Suppl. A (1996), 119–123.
- (13) S. H. Anastasiadis, T. P. Russell, S. K. Satija and C. F. Majkrzak: J. Chem. Phys., 92(1990), 5677–5691.
- (14) N. Torikai, I. Noda, A. Karim, S. K. Satija, C. C. Han and Y. Matsushita: Macromolecules, **30**(1997), 2907–2914.
- (15) Y. Matsushita, J. Suzuki, N. Takabayashi, N. Torikai, M. Nomura and I. Noda: Macromolecules, **31**(1998), 2378–2380.
- (16)~ H. Watanabe: Macromolecules, $\mathbf{28}(1995),~5006\text{--}5011.$
- (17) A. Takano, I. Kamiya, Y. Takahashi and Y. Matsushita: Macromolecules, 38 (2005), 9718–9723.
- (18) Y. Mogi, K. Mori, Y. Matsushita and I. Noda: Macromolecules, **25**(1992), 5412–5415.
- (19) J. Suzuki, M. Seki and Y. Matsushita: J. Chem. Phys., 112(2000), 4862–4868.
- (20) M. Matsen: J. Chem. Phys., 108(1998), 785-796.

