

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(II)

～ブロック共重合体の分子デザインによる階層構造の構築～

松下 裕 秀*

先回は比較的単純な構造を持つ線状ブロック共重合体の自己組織化構造について概略を述べた。今回は特色ある結合性を持つ共重合体のいくつかを挙げて、それらの自己組織化構造の特徴を比較の上で述べることにする。

2.1 環状ブロック共重合体

環状をした高分子鎖は、分子の末端がないという構造上の特徴が分子の性質に大きな効果を及ぼすために、ブロック共重合体に限らずモデル高分子として広く研究されてきた。まず作り方に興味を持たれる。合成法の大部分は、分子の両末端に導入した官能基を利用した分子内環化反応によるものであり、代表例はリビングアニオン重合で合成した高分子の両末端活性部位と2官能性結合剤との反応によるものである。当然、分子間反応を避けるために極めて低い濃度条件下での反応が必要とされる。ブロック共重合体では、異なる化学物質を反応途中で加えるために、ホモポリマーの場合より技術的には難度が高い。そしてさらに難しいのが環状構造の証明である。筆者らは、SIS型(I: ポリイソプレン, S: ポリスチレン)の線状分子(図2.1a)から両末端結合反応させて合成したSI環状共重合体(図2.1b))のI成分をオゾン分解する手法で、Sの長さが元の2倍になったことを示し(図2.1c))環状構造を証明した。そしてSとIがほぼ同じ比率を持つSI環状共重合体は、線状分子と同様に凝集状態で交互ラメラ構造を呈するが、その繰り返し周期の長さは、線状よりも短いことを示した(図2.2)。これは分子が構造中では両末端を同じ界面に拘束され、ループ型にしかならないためにその拡がりを抑制された効果が凝集構造に反映されたものである⁽¹⁾。

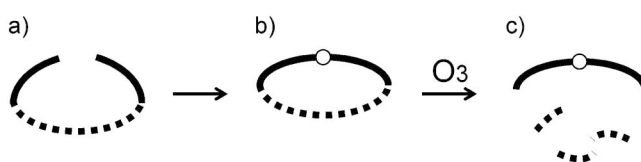


図2.1 a) 末端に官能基をもつSIS 3元共重合体, b) 末端間反応で得られるSI環状共重合体, c) オゾン分解後に残ったポリスチレンブロック。

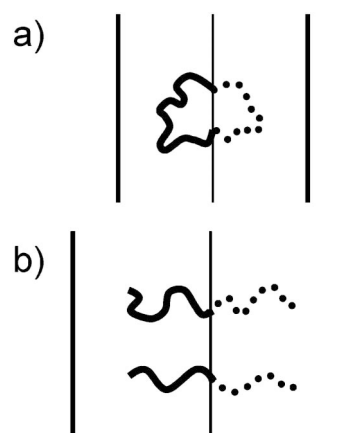


図2.2 a) 環状共重合体, b) 線状共重合体の相分離構造中の形態とナノドメイン周期の比較。

2.2 多元ブロック共重合体

ブロック共重合体のブロック数を多くしてゆくと凝集構造はどのように変化するであろうか。SとIからなる(SI)_n(n=1-4)型の多元ブロック共重合体シリーズについての研究

* 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 (II) ~Creation of Hierarchical Structures by Molecular Design of Block Polymers~; Matsushita Yushu (Nagoya University, Nagoya)
Keywords: self-assembly, block polymer, hierarchical structures, Archimedean tiling, quasicrystal with dodecagonal symmetry
2008年7月26日受理

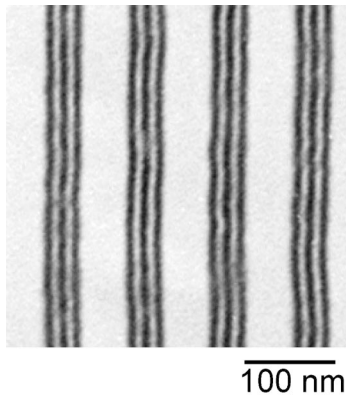


図2・3 3成分11元ブロック共重合体のラメラ構造断面TEM図。オスミウム酸染色のため、黒(I)、白(S)(薄い明るい相)、灰(P)(厚い中間相)のコントラストになっている。

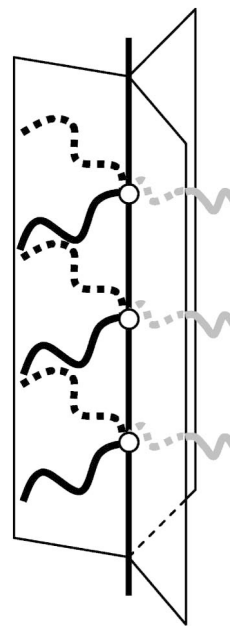


図2・4 3成分星型ブロック共重合体の相分離の様式、この図では結合点が上下の1次元方向に並んでいる。

から、 n が大きくなるにつれ繰り返し周期が小さくなることが見出されている⁽²⁾。三元共重合体の有効分子鎖長(三元では二元の半分、前号の項目「1・4」最終段落参照)が短い効果が、ブロック数が増すにつれてより顕著に現れるためである。

また長さの異なるブロック鎖長を持つ多元分子を用いた研究もある。両端のS鎖が長いS(IS)₄IS型の11元ブロック共重合体では、長いラメラ周期のほかに中央部分の短いブロック鎖による短い周期も見られることが見出された。このとき、短いラメラはI-S-Iの3層のみからなっている。さらに、両端のブロック鎖を第3成分としたP(IS)₄IP型の11元ブロック共重合体(P: poly(2-vinylpyridine))についても研究され、図2・3に示すように大変きれいな2重周期を持つ階層的なラメラ構造が得られている⁽³⁾。この図に見られるように、中央の9ブロックからは5層の薄いラメラが作られていて、他の層数を示すものは見られない。これは、鎖の配置エントロピーの問題として説明され、5層になる場合が一番出現の確率が高いため他の構造が抑制されるからである⁽⁴⁾。

2・3 ABC 星型共重合体

3つの異なる高分子成分が一つの結合点でつながれると、どのような幾何学構造が得られるであろうか。3つの成分のうちどの2つの組み合わせをとっても強い反発相互作用を示して溶け難い場合には、図2・4に模式的に示すように、3つの成分の反発のため、結合点は1次元の線状配置を取らざるを得ない。このため、成分の長さに大きな偏りがなければ棒状構造を採りやすい。その時、異種高分子が作るドメイン境界には結合点が存在しないために界面は平面になりやすい。したがって棒状構造の断面は多角形を敷き詰めた模様、すなわち二次元のタイリングを示し、3つの成分の長さの比が変わるとタイリングの様式も変化することになる。

正多角形のみからなる規則二次元タイリングは、図補1に示してあるような11種のアルキメデスタイリングしかないことが知られる⁽⁵⁾。詳しいモンテカルロシミュレーションによれば、3つの成分の長さに極端な差がない場合に、いく

つかのアルキメデスタイリングの出現が予想される⁽⁶⁾。前項と同様の物質系、I、S、Pの3成分を一つの結合点で結んだ星型共重合体 $I_xS_yP_z$ についての詳しい研究成果がある。まず、IとSを一定に保ち、Pのみ長さを変えた $I_{1.0}S_{1.0}P_z$ シリーズに関する研究成果を図2・5に示してある⁽⁷⁾。Zが増すにつれてタイリングパターンが系統的に変わって行くことがわかる。Z=0.7では、少し大きさは異なるものの、3つのドメインが蜂の巣状に配列したパターンが見られる。この集合状態では、一つの結合点の周辺に6角形が3つ並ぶので、3回対称の(6.6.6)構造という。Z=1.2になると配列のパターンは、白(S)が4角形、黒(I)と灰(P)が8角形で4回対称の(4.8.8)構造となる。図2・5c(Z=1.3)は単純な回転対称性は見出せず複雑だが、規則性を持っているようである。もう少しPの比率が上る(図2・5d)、(Z=1.9)と6回対称の(4.6.12)構造となる。もう一度図2・5cに戻ろう。この構造では黒(I)は一見して6角形、8角形の2つのドメインを持つので、直接タイリングではアルキメデスタイリングの条件を満足することはない。しかし、図2・5c)下段に白の実線で表示するように、大小のIドメインに4角、3角をのせると平面がうまく敷き詰められ、すべての結合点は3つの3角と2つの4角で囲まれる。この様式は、(3.3.4.3.4)アルキメデスタイリングである⁽⁸⁾。周期的タイリングであるが大変ユニークである。

次にスチレンの長さを変数とするシリーズ $I_{1.0}S_yP_{2.0}$ を調べたところ、再び幾つかのアルキメデスタイリングが作られた。そのうち $I_{1.0}S_{2.3}P_{2.0}$ では、図2・6a)の電顕像および仮想タイリングに示すような(3.3.4.3.4)も現れることがわかった⁽⁹⁾。この試料のX線回折実験から図2・6b)のような古典的な描像では説明できない12個の回折スポットをもつ回折パターンが得られた。そこで、この試料に分子量の小さなS、Pホモポリマーを混ぜていったところ、 $I_{1.0}S_{2.7}P_{2.5}$ の組成で図2・7a)に示す電子顕微鏡像が得られた。この像を図2・6a)と比べると、破線で示したタイルから明らかなように3角

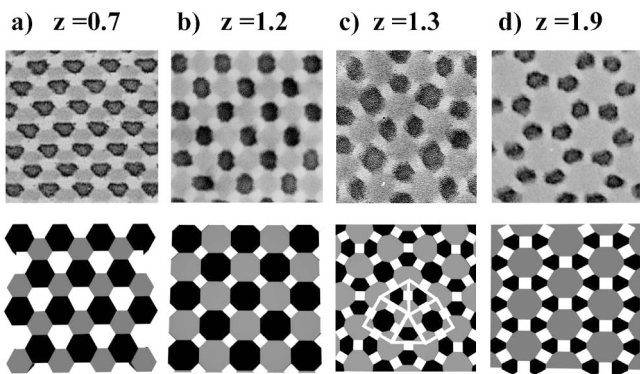


図2・5 3成分星型共重合体 $I_{1.0}S_{1.0}P_z$ シリーズの TEM 写真(上段)と構造模式図(下段).

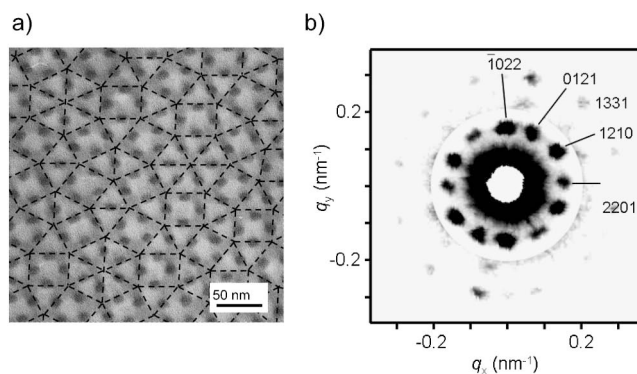


図2・7 3成分星型共重合体 $I_{1.0}S_{2.7}P_{2.5}$ の a) TEM 像と b) 二次元 X 線回折パターン.

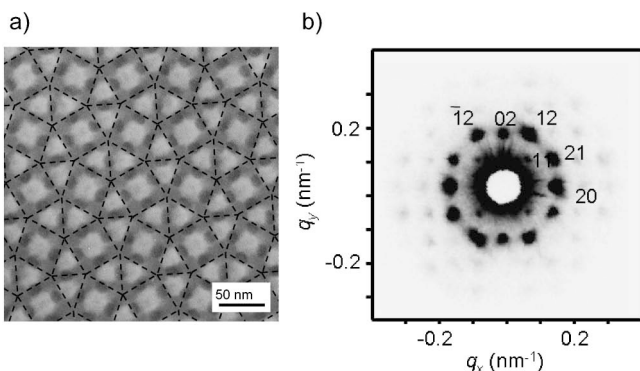


図2・6 3成分星型共重合体 $I_{1.0}S_{2.3}P_{2.0}$ の a) TEM 像と b) 二次元 X 線回折パターン.

形が6個集合した部位がところどころに見られる. この試料の回折パターンは同様に図2・7b)に示してある. 図2・6b)と異なり, 12個の回折スポットがほぼ等間隔で円周上に並んでいることがわかる⁽¹⁰⁾. これは, 結晶構造からのものではなく, 金属アロイ, デンドリマーなどで知られる12回対称準結晶構造に由来するものである. ここには示さないが, 広域 TEM 図から3角形と4角形の数を読み取ったところ, 3角/4角比は約2.3であった. この比は理論的に12回対称準結晶タイリングに対して予想される $4/\sqrt{3} \cong 2.31$ と非常に近く⁽¹¹⁾, 広域でも準周期をもつタイリングが実現していることが実証されている. 合金⁽¹²⁾, カルコゲニド⁽¹³⁾, 液晶分子⁽¹⁴⁾などでは知られていたが, 高分子物質としては初めて発見された構造であり, 物質の階層性と構造の普遍性を表すものとして興味深い. タイルの辺の大きさは約50 nmであるが, 分子量を上げることにより, さらに数倍のスケールアップも望める.

2・4 水素結合を導入したブロック/低分子, ブロック/ブロックブレンド

この節では, 今まで共有結合に限ってきた異種分子間結合を非共有結合に拡張する. イオン結合, 水素結合, 配位結合等を用いた様々な構造構築が試みられているが, 本稿では水素結合のみに絞ることとする. 共重合体の自己組織化構造に水素結合を導入して複合化を実現した先駆的な研究としては

ten Brinke らによるブロック共重合体/低分子化合物複合体に関するものが挙げられる⁽¹⁵⁾. ブロック共重合体の一成分(ポリ4-ビニルピリジン)とイオン結合を介して水素結合する低分子(ペンタデシルフェノール)を共重合体と混合して凝集構造を作ったところ, 共重合体本体のラメラ状ナノ相分離構造に加えて, 水素結合によって複合化した低分子物質の配列によってラメラと直行する方向に小さな構造周期が見られた.

ここでは, 二つのブロック共重合体の成分鎖同志に水素結合が働く組み合わせを利用した研究例を紹介する. 具体的には, 相互作用する成分としてポリ(2-ビニルピリジン)(P)とポリ(4-ヒドロキシスチレン)(H)の組み合わせを用いた. PとHは化学量論比を大きく超えて混合均一相を作るため, IP二元ブロック/SH二元ブロックという4成分ポリマー系からの構造構築では, I, Sおよび(P+H)の3相構造を呈する. まず図2・8にはI:P=9:1のIP91共重合体, S:H=9:1のSH91共重合体を1:1で混合したブレンドから得られた構造のTEM写真を比べる⁽¹⁶⁾. 図2・8a)はオスミウム酸染色したもので, 見かけは単純な2元ブロック共重合体からのラメラ構造に見える. ところが同じ試料に対して, Pを選択的に染色するI₂染色を施した図2・8b)ではラメラの界面位置に周期的かつ断続的にPを含む(P+H)混合相が見え, この構造も複雑な階層構造になっていることが良くわかる. また図2・9では, I:P=5:5のIP55, S:H=5:5のSH55を1:1で混合したブレンドから得られた構造を示している⁽¹⁷⁾. この試料の場合, オスミウム酸染色とヨウ素染色をうまく組み合わせたと, 一列おきのラメラ層が染色されて図2・9のように3相のコントラストがくっきり見られた. I(黒)とS(白)が交互に角ばったシリンダーを作り, これらが混合相と交互ラメラ構造を形成した階層構造になっている. 図2・8, 図2・9の構造は, PとHの間に働く水素結合をうまく利用して作られたものであり, 単純なブロック共重合体ではなし得なかった構造構築法であるといつてよい.

2・5 おわりに

このように, 分子の結合性や結合方法に工夫を凝らすことで, ブロック共重合体とその関連複合高分子から新しい秩序性を持ったナノスケールの階層構造が次々と生み出されてい

