

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.

入門講座

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 ず作り方に興味が持たれる. 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).



松

Þ

裕

秀*

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.

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現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 率が高いために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



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.

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 $I_X S_Y P_Z$ 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 $I_{10}S_{10}P_Z$ シ リーズに関する研究成果を図2・5に示してある(7).2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 $2 \cdot 5d$)), (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



 $\boxtimes 2 \cdot 5$ 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2·6 3成分星型共重合体 I1.0S2.3P2.0 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/√3 ≒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にする. 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



図2·7 3成分星型共重合体 I1.0S2.7P2.5 のa) TEM 像と b) 二次元 X 線回折パターン.

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ころ、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ってよい.

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



図2·8 IP-91/SH91, 1:1ブレンドの構造. a) オスミウム酸染色, b) ヨウ素染色.



図2·9 IP-55/SH55, 1:1ブレンドの構造. オスミウ

ム酸とヨウ素の二重染色.

る. これらの自己組織化構造は,他の物質系では実現出来ない大きなスケールの周期構造を自発的に作ること,柔軟性に 富み薄膜などへの加工が容易であることなどの優位性を持っ ており,高機能ソフトマテリアルとしての用途も限りなく広いと考えられる.

補足1 アルキメデスタイリング

正多角形を二次元平面に並べるとき、多角形の頂点の周り の環境がすべて等しくなるタイリング様式のことを言う.古 代ギリシャの数学者アルキメデスが研究されたと伝えられる ためにこの名がある. 図補1に示すように、同じ正多角形の みから作られる3種(3^6)、(4^4)、(6^3)と、複数の正多角形か らなる8種の合計11種類のみが知られている.ただし、 ($3^4.6$)には右手型、左手型があるためこれらを併せて示して ある. 図中の記号(l, m, n, ...)は、正l角形、正m角形、正 n角形、...がl, m, n, ...の順に頂点の周りに配置される意味 である. 正n角形がp回連続する場合は n^p のように略記す ることもある.

文 献

- (1) Y. Matsushita, H. Iwata, T. Asari, T. Uchida, G. ten Brinke and A. Takano: J. Chem. Phys., **121** (2004), 1129–1132.
- (2) Y. Matsushita, J. Watanabe, Y. Mogi, H. Mukai and I. Noda: Polymer, **35**(1994), 246–249.
- $(\ 3\)\ \ J.$ Masuda, Y. Nagata, A. Noro, A. Takano and Y. Matsushita:



図補1 11種のアルキメデスタイリング.(6³), (3².4.3.4),(4.6.12),(4.8²)の4種は星型共重合 体から観察されたもの.

Phys. Rev. Lett., 97 (2006), 098301.

- (4) A. Subbotin, T. Klymko and G. ten Brinke: Macromolecules, **40**(2007), 2915–2918.
- (5) "Tilings and Patterns" Grunbaum and Shephard Freeman.
- (6) T. Genma, A. Hatano and T. Dotera: Macromolecules, **35**(2002), 3225–3237.
- (7) A. Takano, S. Wada, S. Sato, T. Araki, T. Kazama, S. Kawahara, Y. Isono, A. Ohno, N. Tanaka and Y. Matsushita: Macromolecules, 37 (2004), 9941–9946.
- (8) A. Takano, W. Kawashima, A. Noro, Y. Isono, N. Tanaka, T. Dotera and Y. Matsushita: J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 43(2005), 2427–2432.
- (9) K. Hayashida, A. Takano, S. Arai, Y. Shinohara, Y. Amemiya and Y. Matsushita: Macromolecules, 39 (2006), 9402–9408.
- (10) P. Stampfli: Helv. Phts. Acta, **59**(1986), 1260–1263.
- (11) K. Hayashida, A. Takano, T. Dotera and Y. Matsushita: Phys. Rev. Lett., 98 (2007), 195502.
- (12) H. Chen, D. X. Li and K. H. Kuo: Phys. Rev. Lett., 60(1988), 1645–1648.
- (13) M. Conrad, F. Krumeich and B. Harbrecht: Angew. Chem., Int. Ed., 37 (1998), 1384–1386.
- (14) X. Zeng, G. Ungar, Y. Liu, V. Percec, A. E. Dulcey and J. K. Hobbs: Nature, 428 (2004), 157–159.
- (15) J. Ruokolainen, R. Makinen, M. Torkkeli, T. Makela, R. Serimaa, G. ten Brinke and O. Ikkala: Science, 280(1998), 557–560.
- (16) T. Asari, S. Matsuo, A. Takano and Y. Matsushita: Polymer J., 38 (2006), 258–263.
- (17) T. Asari, S. Matsuo, A. Takano and Y. Matsushita: Macromolecules, 38 (2006), 8811–8815.

