

複合高分子の新分子設計が生む新秩序パターン

松下裕秀

名古屋大学工学研究科 〒464-8603 名古屋市千種区不老町

高野敦志

名古屋大学工学研究科 〒464-8603 名古屋市千種区不老町

浅井裕介

名古屋大学工学研究科 〒464-8603 名古屋市千種区不老町

要旨

ブロック共重合体は、高分子濃度が高い溶液やバルク状態において分子内相分離と自己集合により周期構造を呈する。このメソスケールの周期構造の構造解析は、放射光 X 線を用いると高い解像度で実現する。本稿では、序として AB, ABC の単分散系で良く知られた構造について述べた後、ABC 星型 3 分岐共重合体から得られる、1) 12 回対称準結晶構造 について紹介する。引き続き、ABC 線状共重合体と B ホモポリマーのブレンドが示す 2) 新規タイリング構造、と組成が偏った ABC 線状ブロック共重合体の二様ブレンドが示す 3) 正方充填角柱構造、および 4) 異常に大きな周期を持つ新構造 等について解説する。

1. はじめに

石鹸分子やリン脂質などの両親媒性分子が水中で自己組織化により規則構造を自発的に作るように、互いに反発する成分を分子内に有するブロック共重合体では、高分子濃度が高い溶液やバルク状態において分子内相分離と自己集合により周期構造を形成することは、半世紀以上前から知られている¹⁾。そしてその規則構造は、ブロック共重合体各成分の鎖長比によって系統的に変化してゆくことも研究初期から明らかになっている²⁾。後年の詳しい実験的、理論的研究により、単純な形態から複雑なモルフォロジーを持つ構造間の転移は、AB 型、ABA 型など二成分共重合体を中心に、Fig. 1 に示すようによく理解されている。それらの周期長は分子の長さによって 10~100 nm の範囲ならば比較的容易に制御可能であるため、この範囲に限ってもブロック共重合体の周期構造は、機能材料として多彩な用途が提案され研究開発が盛んである。これに加え近年では、周期構造が 10 nm 以下の小さなものが、ナノリソグラフィの担い手として、100 nm を優に超えるものは、可

視光を制御できるフォトニック材料などとして注目され、ブロック共重合体に関する研究成果も勢いを持って増え続けている。

前段で紹介した研究は、すべて周期構造を対象にしたものであった。ところが、ソフトマテリアルにも秩序は待つものの、周期をもたない準結晶構造が存在することが 2007 年に 3 成分星型ブロック共重合体において発見された。その前後に、 dendrimer や他のブロック共重合体系、あるいは界面活性剤系でも準結晶構造がいくつか発見されている。本稿では結晶から準結晶にいたるそれらのいくつかをまず紹介し、翻って分岐がない線状のブロック共重合体でも分子設計に工夫を凝らすことで、単純な周期構造ではなく、周期が分子の範囲を超えて大きくなるような構造の発見を通して、新しい準周期構造の存在を予期・展望したい。

2. メソスケール周期構造の観察

高分子物質のような大きな分子量を持つ物質は、それ自

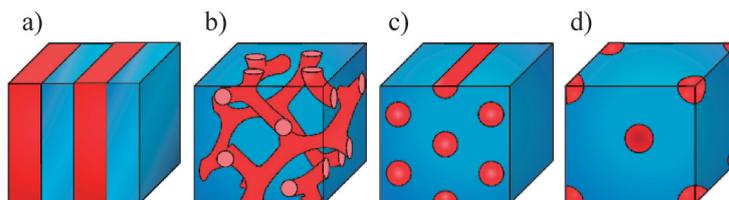


Fig. 1 (Color online) Schematic representation of morphological transition of diblock copolymers. a) Lamellar, b) bicontinuous, c) cylindrical d) spherical structures.

身の大きさを反映したメソスケールの空間構造を示す。ブロック共重合体の周期構造も当然このスケールである。構造観察手法は、電子顕微鏡像などを撮影する実空間観察と、小角X線散乱や小角中性子散乱などの逆格子空間データを得る散乱法があり、現実にはこれらを併用して構造を同定する。多くの読者が経験していると思われるが、論文執筆時の証拠提出に当たっては、実空間像と逆空間の回折パターンを求められることが多い。研究初期の1970-80年代頃には、両者のデータの解像度不足もあって誤った結論が導かれた可能性も否定できないが、電子顕微鏡技術の進歩は目覚しく、近年では3次元トモグラフィも当たり前のように行われるようになってきている。一方、X線回折実験の質は、高輝度放射光の登場により飛躍的にあがった。実験室系のX線小角散乱装置は、20世紀半ばから時代が進むにつれ名機も数々あったが、1980年代以降の高輝度放射光施設の登場によって、ビーム強度・解像度の二つの点で、放射光X線に歯が立たなくなったので、おとし測定の役割へと替わってきている。実際、Fig. 2b)に測定データの一例を取り上げる(本稿掲載目的のためデータ取得)。この通常小角散乱データ(SPring-8, BL40B2)は、0.4 mm × 0.8 mmのビームサイズ、測定時間1秒のものである。典型的な市販X線小角散乱装置の約1万倍の強度があり、なおかつ解像度では明らかに上回っている。この観点からは、約20年前にX線回折も中性子散乱装置のように研究室の外に出たといえる。

放射光の線源の強さと解像度の高さを示す2例を私たちの実験例から示す。AB二元共重合体は、A, Bの体積分率があまり変わらない場合、Fig. 2a)に模式的に示すように結合点を界面に並べ、平板を交互に敷き詰めた形のラメラ構造を自発的に形成する。これは典型的な1次元の周期構造なので、小角散乱では強い異方性のパターンが得られる。Fig. 2b)は二元共重合体 poly(styrene-*d*₈-*b*-2-vinylpyridine) (略称: DP, M = 124 × 10³, φ_D/φ_P = 0.50/0.50, Mは分子量, φ_D/φ_Pは体積分率を指す)の回折パターンの例である。差し込み図のように、ラメラ面と垂直な方向に強い回折ピークが高次まで続いている(装置: BL40B2)。ただし、2成分の組成比が約1:1であるため、偶数次のピークは非常に弱い。これに対し、3次元格子からの回折例を実空間観察とあわせて Fig. 3に示す(装置: Photon Factory, 旧 BL-15A)。この図は、ABC型の3元共重合体(試料: ISP, I: polyisoprene, S: polystyrene, P: poly(2-vinylpyridine), M = 91 × 10³, φ_I/φ_S/φ_P = 0.20/0.66/0.14)が示す Gyroid 構造である³⁾。詳細は省くが、長さが等しい両端の I, P 鎖が中央の S 鎖を作るマトリックスの中で3分岐しながら3次元の周期性を持ったネットワークを別々に作った構造である。この2次元検出器上には高角まで多数の回折ピークが現れている。実験室系のX線装置では得られなかった情報が、測定時間10秒以下という考えられない短時間で得られていることがお分か

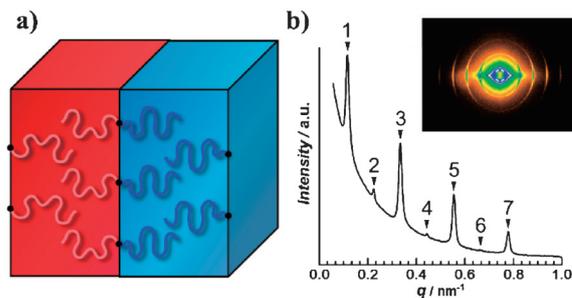


Fig. 2 (Color online) a) Block copolymer chains in a lamellar structure and b) a typical SAXS diffraction pattern.

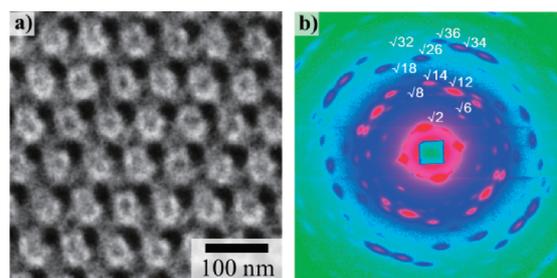


Fig. 3 (Color online) The tricontinuous Gyroid structure from an ISP triblock terpolymer: a) a TEM image and b) two dimensional diffraction pattern³⁾.

りいただけると思う。

3. ソフトマター系の準周期構造

D. Shechtman (2011年ノーベル化学賞受賞)により、金属合金系に結晶の概念を超えた準結晶の状態が安定に存在することが1984年(発見自体は1982年)に報告された⁴⁾。その構造を特徴付ける空間スケールは1 nmより短かった。その後、カルコゲン系でも発見され、特徴的な長さも2 nmまでであった⁵⁾。今世紀に入ると、ソフトマテリアルでも準結晶状態の構造が有機物 dendrimer (同10 nm)で報告された⁶⁾。そしてとうとう、我々の3成分星型共重合体でさらにスケールアップしたものが発見された⁷⁾。Fig. 4は I₁S_{2.7}P_{2.5}の組成を持つ3成分星型共重合体/ホモポリマーブレンドで見られた TEM 写真と線源を絞ったマイクロビーム SAXS 回折パターンを比べている (BL40XU, ビームサイズ 3 μmφ, 露光 1 秒)。低分子系のようにきれいには揃っていないが、12個の回折点が中心から等距離に並んだ12回対称準結晶 (Quasicrystal with dodecagonal symmetry) である。準結晶なので「周期」という呼び方は適切でないが、この構造の基本ユニットとなる長さは約50 nmであり、dendrimerに比べて一桁近く大きい。これまで発見された準結晶の中で格段に大きなものである。この発見を契機にして、ソフトマター研究者にもこの分野への関心が高まり、両親媒性の分子からは

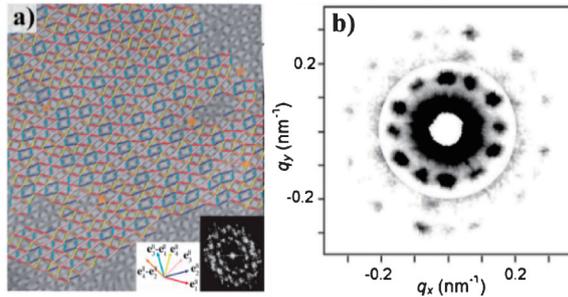


Fig. 4 (Color online) a) A TEM image and b) a μ -beam SAXS pattern from a $I_1S_{2.7}P_{2.5}$ star-shaped triblock terpolymer⁷⁾.

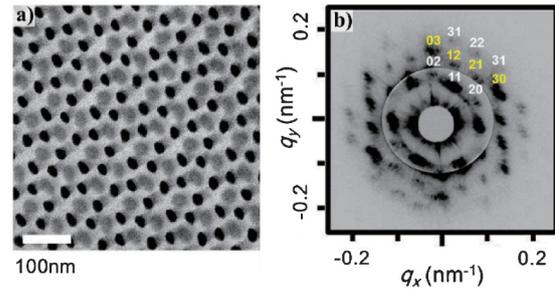


Fig. 5 (Color online) a) A TEM image and b) a μ -beam SAXS pattern of linear ISP triblock terpolymer/S homopolymer blend¹⁰⁾.

18回対称のものが⁸⁾, ABCA テトラブロック共重合体は12回対称の準結晶構造が⁹⁾, 各々発見されている。

4. 線状 ABC 系を含む混合系からの新しいパターン

前項ではブロック分子鎖に鎖長の分布がない場合を考えていたが、鎖長分布がある場合についても近年良く研究されている。AB 型二元, ABA 型三元では、相当に大きな鎖長分布があっても、連続分布と近似できるような場合には、系は均一な構造を示すこと、ドメインの長さは単分散系に比べれば定量的に大きくなることが知られている。またこれらのブロック共重合体とホモポリマーの混合系でも構造が調べられ、添加ホモポリマーの分子量がブロック鎖に比べて十分に低ければ、同種ブロック鎖のドメインに溶け込んでモルフォロジー転移を起こす事が知られる。逆にホモポリマーの分子量が高ければ、ブロック鎖の相には溶け込めない。ABC 三元系では、ドメイン中でブリッジしか持たない B 鎖が存在するために二元系とは異なる新しい構造が生まれる。前項と同じ高分子成分を持つ ISP からなる三元共重合体 ISP ($M=150 \times 10^3$, $\phi_I/\phi_S/\phi_P=0.25/0.53/0.22$) に対して S ホモポリマー ($M=12 \times 10^4$) を溶かした場合の構造を Fig. 5 に掲げる (BL 40XU, ビームサイズ $5 \mu\text{m}\phi$, 露光 1 秒)¹⁰⁾。両端鎖 I, P の長さの比は約 1:0.9 で大きな偏りはないが, I/S, S/P 間の相互作用の大きさの違いを反映して, S ホモポリマーが S/P 界面近くに局在化しやすい。このため, 二つの界面が顕著に非対称になっていて, 灰色の P に対して黒の I が 5 配位になった新規構造である。また, Fig. 6 には 2 種の ISP 3 元分子の二様ブレンドの構造を比べる。親ポリマー ISP-I ($M_n=122 \text{ kg/mol}$, $\phi_I/\phi_S/\phi_P=0.06:0.62:0.32$), ISP-II ($M_n=124 \text{ kg/mol}$, $\phi_I/\phi_S/\phi_P=0.39:0.56:0.05$) をおのおの 60/40, 48/52, 40/60 の比で混ぜたものの構造である (Fig. 6 の説明参照)¹¹⁾。Fig. 6a) は 4 角柱が正方充填した構造であり, 2 種の親ポリマーがミクロドメイン中での存在位置を住み分け, 弱い局在化をおこした結果と思われる。これに対して, Fig. 6b), c) には Fig. 5a) に類似した 5 配位構造が現れ

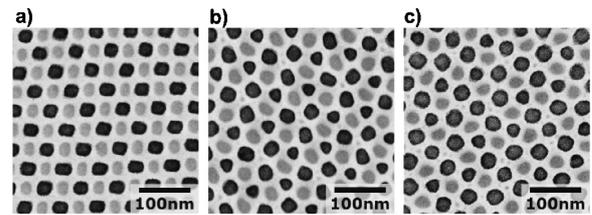


Fig. 6 Morphological transition for ISP triblock terpolymer binary blend. ISP-I/ISP-II ratios are a) 60/40, b) 48/52, c) 40/60¹¹⁾.

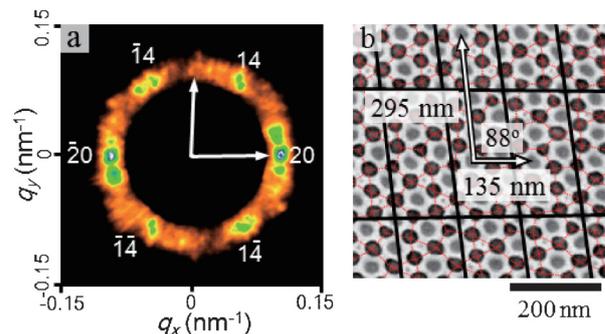


Fig. 7 (Color online) a) A μ -beam SAXS pattern and b) a TEM image of ISP-I/ISP-II = 40/60 blend¹¹⁾.

ているが, よく見ると Fig. 6b) と 6c) ではドメインのパッキング様式と繰り返し単位が異なっている。このうち, Fig. 7a) には, Fig. 6c) の試料から得られた X 線回折パターンを示してある (BL 40XU)。詳しい解析の結果, Fig. 7b) に TEM 像に重ねて書き入れた様に, この構造は分子の長さを越え長辺が 300 nm 近くにもなる大きな長方形の単位格子を持っていることが明らかになった。特に後者は, 合金系に対する理論的研究でも発見されている現象であり, 10 回対称準結晶の近似結晶とみなすことができるため, 今後の展開も大いに注目されている¹²⁾。

5. おわりに

X 線結晶学の歴史は 100 年を越える。その大半は, 結晶

周期を持つ物質を対象とした、結晶からの回折ピークの逆格子空間解析を通して行われ、発展してきた。現在でもそれが主流ではある。一方、本稿の後半で示してきたものは、従来の概念では説明できないもの、さらに周期を持たないが秩序を保った構造からの回折現象である。放射光施設関係者による技術開発が齎した線源輝度の大幅向上と、学問の発展とが両輪で進んできた一つの好例であろう。広い物質系にわたる準結晶構造の実態はまだすべて解明されたわけではなく、現在も研究者の努力が続けられている。放射光の更なる発展が学術推進の原動力になることを期待したい。

参考文献

- 1) A. V. Tobolsky and A. Rembaum: *J. Appl. Polym. Sci.* **8**, 307 (1964).
- 2) M. Matsuo *et al.*: *Polymer* **10**, 79 (1969).
- 3) J. Suzuki *et al.*: *J. Chem. Phys.* **112**, 4862 (2000).
- 4) D. Shechtman: *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951 (1984).
- 5) B. Harbrecht *et al.*: *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 1383 (1998).
- 6) X. Zeng *et al.*: *Nature* **428**, 157 (2004).
- 7) K. Hayashida *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **98**, 198502 (2007).
- 8) S. Fischer *et al.*: *PNAS* **108**, 1810 (2011).
- 9) J. Zhang *et al.*: *JACS* **134**, 7636 (2012).
- 10) Y. Izumi *et al.*: *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.* **53**, 907 (2015).
- 11) Y. Asai *et al.*: *Macromolecules* **49**, 6940 (2016).
- 12) K. Edagawa: *Philos. Mag.* **87**, 2789 (2007).

著者紹介



松下裕秀

名古屋大学理事・副総長，大学院工学研究科 教授

E-mail: yushu@apchem.nagoya-u.ac.jp

専門：高分子材料科学

【略歴】

1982年名古屋大学大学院工学研究科博士課程修了，工学博士
1982年名古屋大学工学部助手，1987年同講師，1994年東京大学物性研究所助教授，1999年-名古屋大学大学院工学研究科教授，2003年名古屋大学総長補佐，2007年同副総長，2013年同工学研究科長，2015年- 同理事・副総長。



浅井裕介

名古屋大学大学院 工学研究科 博士課程 3年

E-mail: asai.yusuke@h.mbox.nagoya-u.ac.jp

専門：高分子構造

【略歴】

2014年3月名古屋大学大学院工学研究科化学・生物工学専攻修士課程修了，2014年4月同博士課程進学，現在に至る。日本学術振興会特別研究員（DC2）。



高野敦志

名古屋大学大学院工学研究科 准教授

E-mail: atakano@apchem.nagoya-u.ac.jp

専門：高分子物性

【略歴】

1991年3月東京工業大学大学院理工学研究科高分子工学専攻博士課程修了，博士（工学），1991-1999年長岡技術科学大学工学部助手，1999-2002年名古屋大学大学院工学研究科 助手，2002-2005年同講師，2005年7月～同助教授/准教授，現在に至る。

New ordered patterns from complex block terpolymers with characteristic molecular design

Yushu MATSUSHITA Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603

Atsushi TAKANO Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603

Yusuke ASAI Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603

Abstract Several ordered patterns with mesoscopic length scales have been newly-found for linear- and star-branched block terpolymers. The component polymer species are polyisoprene (I), polystyrene (S) and poly(2-vinylpyridine) (P), and hence terpolymer samples were named ISP. Triply periodic tricontinuous gyroid structure from linear ISP terpolymer was found on BL-15 at the Photon Factory, while a quasicrystalline tiling structure with dodecagonal symmetry have been proved for an ISP star-shaped terpolymer on BL 40XU at Spring-8 facility. Another new structures with periodic but unusual tiling structures have recently been observed for linear ISP/S homopolymer blend and linear ISP terpolymer binary blend with asymmetric nature in end block chains on BL 40XU.