

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006 ~ 2010

課題番号：18068008

研究課題名（和文） 超分子型複合高分子の階層的秩序構造とマクロ相分離ダイナミクス

研究課題名（英文） Hierarchical Structures of Complex Supramacromolecules and Their Phase Separation Dynamics in Macroscopic Length Scale

研究代表者

松下 裕秀 (MATSUSHITA YUSHU)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60157302

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、高分子・繊維材料

キーワード：超分子型複合高分子、ブロック共重合体、階層構造、水素結合、自己組織化構造、相分離ダイナミクス

1. 研究計画の概要

ブロック共重合体が凝集状態で作るメソスコピックスケールの自己組織化構造が、分子量、組成などの分子パラメーターで制御可能であることはよく知られる。本研究は、異種高分子鎖の結合として水素結合等の非共有結合を導入し、超分子的結合形成からいわゆるナノ相分離構造を構築する。その後、温度など外場をかけることで結合解裂からマクロスケールの相分離を導く。この結合形成/解裂のダイナミクスを追い、動的な構造制御を実現するのが目的である。

2. 研究の進捗状況

これまでに水素結合、イオン結合を利用したブロック共重合体/ホモポリマーブレンド、ブロック共重合体/ブロック共重合体ブレンドから超分子的集合体を形成し、ブロック共重合体単独ではありえない、種々の自己組織化構造を構築した。

1) ブロック共重合体/ホモポリマーブレンド

ポリスチレン(S)-ポリ 2-ビニルピリジン(P)ブロック共重合体にポリ 4-ヒドロキシスチレン(H)をブレンドする手法で、P-H 間に水素結合を働かせることでモルフォロジーを容易に極めて広い組成範囲にわたって制御できることを見出した。

2) ブロック共重合体/ブロック共重合体ブレンド

末端にポリスチレンスルホン酸基を 1 個及び 1 3 個導入したポリスチレン鎖と、末端にアミノ基を 1 個導入したポリイソブレン鎖から溶液中で超分子的集合体を形成させ

たところ、1 : 1 のペアでは特定のブレンド比のときのみナノスケールの規則構造が生まれるが、ブレンド比が偏るとマクロスケールに相分離することが判明した。これに対し 1 3 : 1 のブレンドでは、幅広いブレンド比でナノスケールの規則構造が表れ、モルフォロジー転移も観察された。前者ではブロック型の、後者ではグラフト型の超分子が形成されたためと考えられる。

3) イオン液体中の 2 種ブレンドの構造形成と解裂

末端に 1 5 個の P ユニットをもつポリアクリル酸ブチルと同じく末端に 1 5 個の H ユニットを持つ 3,4,5-トリメトキシスチレンを調製した。これらをイオン液体中で混合して X 線小角散乱で観察したところ、非常に規則正しいナノ相分離構造を形成していることがわかった。この溶液の温度を上げていくと徐々に構造が消失し、90 度ではほぼ完全に規則構造がなくなることが明らかになった。ところが、その溶液の温度を下げたときと再び規則構造に起因する回折ピークが元通りに現れることも判明した。すなわち構造の可逆的な制御を達成することができた。

3. 現在までの達成度

達成度： おおむね順調に進展している。
理由：前項のように種々の官能基を持つ複合高分子から、多種の規則構造の構築に成功したこと、そしてイオン液体中で作られた超分子が温度の上下だけで可逆的に会合/解離する現象まで捉えているため、研究は計画通りに進んでいると解釈している。

4. 今後の研究の推進方策

次のような方策でさらに構造制御を先鋭化させる予定である。

(1) 結合の可逆制御を一般の溶液中、あるいはバルク中でも可能な方法を確立することが必要である。現在、種々模索中である。
(2) 複合分子構築法に配位結合を導入し、高分子/金属ハイブリッド物質から高機能材料を構築する方法も今後の超分子化学進展の視点では重要であると考えている。この試みにも着手している。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 25 件)

1) Y. Matsushita, A. Takano, K. Hayashida, T. Asari, A. Noro

Hierarchical Nanophase-Separated Structures Created by Precisely- Designed Polymers with Complexity *Polymer* 査読有 50, 2191-2203(2009)

2) K. Dobrosielska, S. Wakao, A. Takano, Y. Matsushita

Nanophase-Separated Structures of AB block Copolymer/C Homopolymer Blends with Complimentary Hydrogen Bonding Interaction *Macromolecules*, 査読有 41, 7695-7698(2008)

3) A. Noro, A. Tamura, A. Takano, Y. Matsushita

Stoichiometric Effects on Nanostructures of Block- and Graft-Type Supramacromolecules via Acid-Base Complexation *Macromolecules*, 査読有 41, 9277-9283(2008).

4) A. Noro, Y. Matsushita, T. Lodge
Thermoreversible Supramacromolecular Ion

Gels via Hydrogen Bonding

Macromolecules, 査読有 41, 5839-5844(2008).

5) K. Hayashida, A. Takano, T. Dotera, Y. Matsushita

Giant Zinc-Blende Structures Formed by ABC Star-Shaped Terpolymers

Macromolecules, 査読有 41, 6269-6271(2008)

〔学会発表〕(計 135 件)

1) 野呂篤史、田村彰規、若尾創、高野敦志、松下裕秀「イオン性相互作用を用いたブロック・グラフト型超分子の調製とそのナノ相分離構造」第 57 回高分子討論会、2008 年 9 月 24 - 26 日、大阪

〔図書〕(計 2 件)

1) 松下裕秀、野呂篤史
「自己組織化ハンドブック」3 - 1 - 3 - 2
ブロックポリマー系 印刷中

2) 松下裕秀 (共著)
最新高分子分析ハンドブック「中性子散乱」
朝倉書店 印刷中

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)
名称: 金属含有ブロック共重合体及びその製造方法
発明者: 野呂篤史, 松下裕秀, 提嶋佳生
権利者: 国立大学法人名古屋大学
種類: 特許願
出願年月日: 平成 21 年 5 月 11 日
国内外の別: 国内
番号: (不明)