

機関番号：13901

研究種目：特定領域研究（計画研究）

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 Supramacromolecules and Their Phase Separation Dynamics

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

研究成果の概要（和文）：水素結合・イオン結合・配位結合等の非共有結合を用いて異種高分子を結合させ、超分子型の種々の複合高分子を構築した。ブロック共重合体/ホモポリマー、ブロック共重合体/金属塩では、系統的なモルフォロジー転移が見られ、ブロック共重合体/ブロック共重合体ブレンドでは階層的な周期構造を呈した。また、水素結合で繋いだ共重合体は、温度の上げ下げで水素結合のオン・オフが見られ、ドラステックかつ可逆的な構造変化が実現した。さらに、ガラス転移温度が低い二つの高分子を水素結合でつないで疑似網目を作る手法で、超分子型ゲルネットワークを構築した。

研究成果の概要（英文）：By using non-covalent bonding interactions, such as hydrogen-, ionic- and coordination interactions, several supramolecular complex polymers were created. Systematic morphological transition was observed for block copolymer/homopolymer blend and block copolymer/metal salt hybrid, while hierarchical structures were given by block copolymer/block copolymer blends. Among them, reversible microphase separation/macrophase separation transition was realized by heating/cooling process. Furthermore, supramacromolecular gels were found from two polymers with low glass transition temperatures.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	14,300,000	0	14,300,000
2007年度	17,100,000	0	17,100,000
2008年度	14,600,000	0	14,600,000
2009年度	19,800,000	0	19,800,000
2010年度	5,600,000	0	5,600,000
総計	71,400,000	0	71,400,000

研究分野：高分子物理化学、複合系高分子の構造と物性

科研費の分科・細目：非平衡ソフトマター物理学の創成：メソスコピック系の構造とダイナミクス

キーワード：非共有結合、ブロック共重合体、多点水素結合、ブロック型超分子、相分離ダイナミクス

1. 研究開始当初の背景

ブロック共重合体、グラフト共重合体が平衡凝集状態で作るメソスコピックな自己組織化構造については、研究代表者のものを含む広範な研究によりよく調べられ、多くのこ

とが分子レベルで解明されつつある。そこで見られる秩序構造には多くの機能が内蔵されているため、これらの共重合体は高機能材料としての魅力が十分であるが、現在までのところ分子設計/材料設計の考えが応用分

野にまで貫かれるには技術的に克服すべき問題が多いため、実用材料として用いられている例は少ない。しかし早晩これらの複合高分子が材料の主役の一翼を担う日が来るものと確信する。

高分子複合材料の機能を考えるとき、相反する性質を持った成分から相補的な性質を引き出そうとする視点が重要であり、ここでもそれに則り研究を進める。高分子精密合成の手法を駆使して調製する非共有結合系の超分子型複合高分子に対して、一旦ナノ相分離構造を形成させた後、流動場や光などの外場を加えることによりレオロジー的観点から構成成分へのマクロ相分離ダイナミクスを調べる。研究対象の材料特性としては、高機能複合高分子材料であると同時に再生能を併せ持つこととなる。この性質は持続性のある21世紀型材料の持つべき機能としては非常に重要である。

これまで類似の研究としては ten Brinke らによる poly(4-vinylpyridine) と界面活性剤間の水素結合を利用した階層構造構築の研究例、あるいは Hadjichristidis らによる異種高分子鎖末端間イオン結合形成からミクロ相分離構造を発現させた研究が知られる。しかしこれらの研究には外場を用いた結合解離⇒マクロ相分離⇒材料再生の概念はなく、申請者の知る限り、この視点から高分子複合材料の提案を行った例は国内外にほとんどなかった。

2. 研究の目的

本課題では、非共有結合から構築された超分子型の複合高分子試料を調製し、超分子型複合高分子が形成するナノメートルオーダーの秩序構造に外場を与えることで、結合解裂/マクロ相分離現象を誘起し、その階層的空間構造間の相転移ダイナミクスの調査を進めることを初期の目標としていた。

3. 研究の方法

ブロック共重合体試料は、アニオン重合法及び可逆付加開裂連鎖移動(RAFT)重合法で合成した分子量分布の比較的狭いものである。用いた成分高分子及びその略称は後述する。ポリマーブレンドフィルム及びハイブリッドフィルムは試料溶液からの溶媒キャスト法により得た。得られたフィルムの構造は、透過型電子顕微鏡、X線小角散乱法を用いて構造観察し、ゲル物質の性質は動的粘弾性測定より評価した。

4. 研究成果

(1) 水素結合性ブロック共重合体ブレンド

の階層構造構築

重合度 660 のポリスチレン (S) の末端に重合度 23 のポリ 4-ヒドロキシスチレン (H) を持つブロック共重合体 SH と、重合度 810 のポリイソプレン (I) の末端に重合度 22 のポリ 2-ビニルピリジン (P) を持つブロック共重合体 IP を試料として用いた。各々の試料を THF に溶解させ、SH:IP=5:5 で混合後、溶媒キャストして得たフィルムと、混合時に

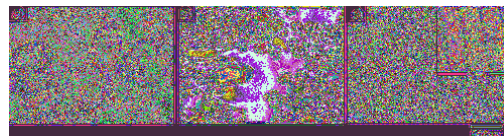


Figure 1. Bright Field TEM images for SH/IP 5:5 blend films obtained from THF ((a) and (b)), and THF/toluene(c) solutions. Sample specimens were stained with OsO₄.

THF と同量のトルエンを加え溶媒キャストして得たフィルムを用意した。TEM 観察した結果を Figure 1 に示す。Figure 1a,b は THF キャストフィルムの観察像である。THF 溶液中で水素結合を形成するものの、超分子形成が系全体に及ぶことはなく一部にとどまり、SH 中に生じた IP のベシクル (Figure 1a)、IP 中に生じた SH のベシクル (Figure 1b) が観察されている。一方、THF:トルエン = 1:1 の混合溶媒を用いた溶液からのフィルムでは、Figure 1c のように見かけ上は単純なラメラ構造が形成された。この試料をヨウ素で選択的に染色したところ、水素結合部位である H/P 混合相は、ラメラ界面にシリンダー状に規則正しく配列していることがわかった (Figure 1c 挿入図)。

(2) イオン液体中での多点水素結合によるブロック型超分子調製と会合・解離制御

異種高分子鎖末端間での多点水素結合を利用して、会合・解離制御が可能なブロック共重合体型超分子 (ブロック型超分子) の構築を試みた。RAFT 重合で合成した成分ポリマーは、末端に約 15 個の 4-ヒドロキシスチレンユニットを有するポリ 3,4,5-トリメトキシスチレン (TH, Mn = 53k) と、末端に約 15 個の 2-ビニルピリジンユニットを有するポリアクリル酸ブチル (BP, Mn = 54k) である。TH と BP を重量分率 1:1 で THF に溶解し、イオン液体を加え、さらに真空引きによって THF を除くことで、最終的にポリマー濃度が 40wt% のブレンド試料を調製した。この試料に対して 30~110°C の温度範囲で小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行った。測定結果を Figure 2 に示す。30°C のプロファイルではラメラ構造由来の整数次ピークを確認でき、成分ポリマー間の水素結合 (ピリジン-フェノール間) によりブロック型超分子が形成され、ラメラ状ナノ相分離構造を形成していることが分かる。昇温させていくと 50~70°C ではピ



Figure 2. SAXS profiles of the blend of TH/ BP with 15 hydrogen bonding sites in an IL at various temperatures. The temperature was increased from the bottom to the middle, and decreased to the top.

ークがブロードになり、さらに高温（90～110℃）では散乱ピークは見えなくなった。昇温過程では水素結合の解離が始まるため（50～70℃）ブロック型超分子も解裂し始めている。さらに加熱すると水素結合がほぼ完全に解離するために、異種成分ポリマー間でのマクロ相分離が生じた。一方、水素結合性官能基数の少ない 10 点同士の系では、30～110℃の温度範囲で全くピークを示さずに常にマクロ相分離を示していた。また 30 点同士の系や共有結合でつながれたブロック共重合体では 110℃まで昇温させてもナノ相分離構造に由来する散乱ピークが見られており、結局相分離状態を切り替えることはできなかった。以上のように多点水素結合の会合・解離を利用した相分離構造制御には、この実験条件下に限れば水素結合性官能基数 15 点程度が最も適切であることがわかった。

(3) 多点水素結合を擬似架橋として用いた超分子イオンゲル調製と会合ダイナミクス

テレケリック型高分子の末端間を多点水素結合でつなげば、これが擬似架橋となって超分子ポリマーネットワーク（架橋性超分子型複合高分子）となるはずである。このようなネットワーク構造をイオン液体中にて調製し、「超分子イオンゲル」形成を試みた。成分ポリマーとして 2 種類のポリマーを合成した。1 つはモノマーユニット比が 50 : 400 : 50 の ABA トリブロック共重合体 (Mn =

50k、ポリ 2-ビニルピリジン-ポリアクリル酸エチルーポリ 2-ビニルピリジン (PEP)) であり、もう 1 つは Mn = 6.6k のポリ 4-ヒドロキシスチレン (H) である。これらを THF 溶液からイオン液体 (IL) へ溶媒交換する手法を用いて PEP : H : IL = 10 : X : 90 (X = 0, 0.5, 1, 2, 4, 8) という重量比となるようにブレンド試料を調製した。X = 1 以上のブレンドは常温では液状ではなくゲル状であった。得られたゲルの温度依存性を動的粘弾性測定により調べたところ、高温側では液状の

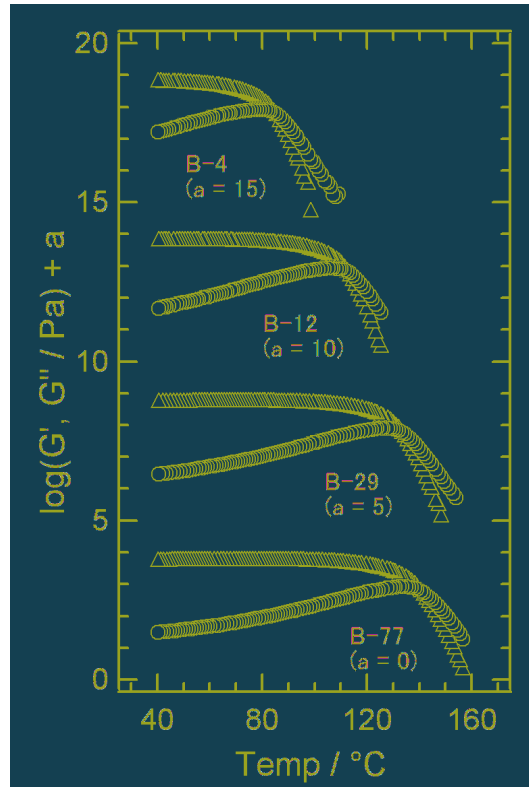


Figure 3. Storage (Δ) and loss (\circ) moduli of four supramolecular ion gels as a function of temperature: the top for B-4; the second for B-12; the third for B-29; the bottom for B-77.

挙動 ($G' < G''$) が確認でき、低温（室温付近）側では固体（またはゲル状）の挙動 ($G' > G''$) を示すことが分かった。X の値が大きくなるにつれて $G' = G''$ となる見かけのゲル化温度は 111℃ (X=1) から 160℃ (X=8) へと上昇した。この結果は、架橋剤 H の濃度によって超分子イオンゲルの温度依存性を制御できることを示している。

さらにモノマーユニット比が 40 : 430 : 40 の PEP (Mn = 51k) と重合度が 4, 12, 29, 77 と異なる H ホモポリマー (Mn = 0.5k, 1.5k, 3.5k, 9.3k) を合成し、それぞれの H に対し、PEP : H : IL = 8 : 2 : 90 となるようにイオン液体溶液を 4 つ調製した。どの試料でも低温ではゲル状、高温では超分子イオンゲルとなった。 $G' = G''$ となる見かけのゲル化温度（ゲル解離温度）に注目すると 84℃ (B-4)、112℃

(B-12)、132°C (B-29)、140°C (B-77) と架橋剤が長くなるにつれてゲル解離温度が上昇した (Figure 3)。以上より擬似架橋剤 H 濃度が同一であっても、架橋剤 1 分子中の水素結合性官能基数によって超分子イオンゲルの構造制御が可能となることが分かった。

(4) 水素結合によるメルト超分子ポリマーゲルの調製と会合ダイナミクス

溶媒を用いずに熔融の架橋性超分子型複合高分子 (超分子ポリマーゲル) の構築を試み、その会合ダイナミクスを調査した。成分ポリマーとしては室温で溶融状態となる 2 種類のポリマーを選んだ。1 つ目は両末端にカルボン酸基を有するポリアクリル酸エチル (E-(COOH)₂、RAFT 重合で合成、Mn = 9k、Tg: -19°C) である。もう 1 つは分子鎖中に多数のアミノ基を有するポリエチレンイミン (PEI、Aldrich から購入、Mn = 1.2k、Tg: -57°C) である。各ポリマーの THF 溶液を混合した後

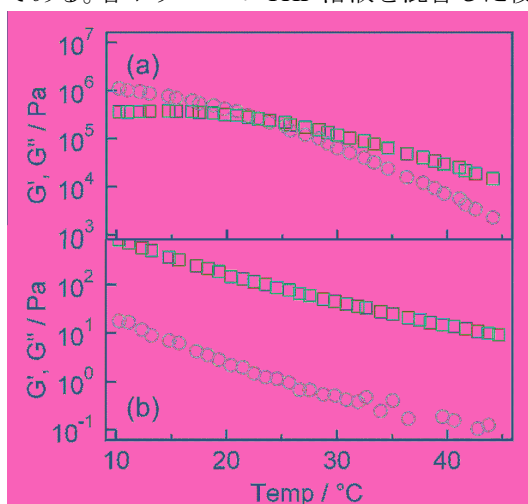


Figure 4. Storage (○) and loss (□) moduli as a function of temperature: (a) the sample with weight ratio of 10:1; (b) the sample with weight ratio of 10:0 (neat PEA).

に溶媒キャストし、さらに溶媒 THF を完全除去することでブレンド試料を調製した。ブレンド比 (重量比) は E-(COOH)₂ : PEI = 10 : X (X = 0、0.5、0.75、1、2、3) とした。また 10 : 0、10 : 1 の試料に対して動的粘弾性測定を行った。10 : 0 では十分に流動する液状であったが、PEI の割合が増加するにつれ流動性を失っていき、10 : 1 ではゲル状となった (Figure 4)。10 : 1 のゲルでは、強度の指標となる貯蔵弾性率 G' が約 10⁵ Pa であり、前述のイオン液体を含むゲルと比較すると 100 倍程度の強度を有するゲルとなっていた。

5. 主な発表論文等

(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 53 件)

- (1) Siti Sarah Abdul Rahman, Daisuke Kawaguchi, and Yushu Matsushita*, "Microphase-Separated Structures of Poly(4-tert-butylstyrene-block-4-tert-butoxy styrene) upon Gradual Changes in Segregation Strength through Hydrolysis Reaction" ,*Macromolecules*, Vol. 44, in press (2011) 、査読有
- (2) Atsushi Noro*, Mikihiro Hayashi, Akihisa Ohshika, and Yushu Matsushita*, "Simple Preparation of Supramolecular Polymer Gels via Hydrogen Bonding by Blending Two Liquid Polymers" ,*Soft Matter*, Vol. 7, 1667-1670 (2011) 、査読有
- (3) Yushu Matsushita*, Jiro Suzuki, Yuuki Izumi, Kohei Matsuoka, Shuji Takahashi, Yoshitaka Aoyama, Tomohiro Mihira, and Atsushi Takano , "Formation of Undulated Lamellar Structure from ABC Block Terpolymer Blends with Different Chain Lengths " ,*J.Chem.Phys.*, Vol. 133, 194901-194901 (2010) 、査読有
- (4) Atsushi Noro, Yoshio Sageshima, Shigeo Arai, and Yushu Matsushita*, "Preparation and Morphology Control of Block Copolymer/Metal Salt Hybrids via Solvent-Casting by Using a Solvent with Coordination Ability" ,*Macromolecules*, Vol. 43, 5358-5364 (2010) 、査読有
- (5) Katarzyna Dobrosielska, Atsushi Takano, and Yushu Matsushita*, "Creation of Hierarchical Nanophase-Separated Structures via Supramacromolecular Self-Assembly from Two Asymmetric Block Copolymers with Short Interacting Sequences Giving Hydrogen Bonding Interaction" ,*Macromolecules*, Vol. 43, 1101-1107 (2010) 、査読有
- (6) Katarzyna Dobrosielska, Sou Wakao, Jiro Suzuki, Kazutaka Noda, Atsushi Takano, and Yushu Matsushita*, "Effect of Homopolymer Molecular Weight on Nanophase-Separated Structures of AB Block Copolymer/ C Homopolymer Blends with Hydrogen Bonding Interactions" ,*Macromolecules*, Vol. 42, 7098-7102 (2009) 、査読有
- (7) Daisuke Kawaguchi, Hiroyuki Nomura, Siti Sarah Abdul Rahman, Minako Nakayama, and Yushu Matsushita*, "Spontaneous Appearance of Microdomains of Two Components at Poly(4-tert-butylstyrene-block-4-tert-butoxy styrene) Film Surfaces" ,*Macromolecules*, Vol. 42, 8992-8997 (2009) 、査読有
- (8) Siti Sarah Abdul Rahman, Daisuke

- Kawaguchi, Daisaku Ito, Atsushi Takano, and Yushu Matsushita*, “Phase Behavior of Poly(4-tert-butylstyrene-stat-4-tert-butoxystyrene)/polyisoprene Blends with Competitive Interactions” ,J. Polym. Sci. Part B, Vol. 47, 2272-2280 (2009) 、査読有
- (9) Atsushi Noro, Hajime Yamagishi, and Yushu Matsushita*, “Thermoreversible Morphology Transition from Block-Type Supramacromolecules via Hydrogen Bonding in an Ionic Liquid” ,Macromolecules, Vol. 42, 6335-6338 (2009) 、査読有
- (10) Atsushi Noro*, Yushu Matsushita, and Timothy P. Lodge*, “Gelation Mechanism of Thermoreversible Supramacromolecular Ion Gels via Hydrogen Bonding” ,Macromolecules, Vol. 42, 5802-5810 (2009) 、査読有
- (11) Katarzyna Dobrosielska, Sou Wakao, Atsushi Takano, and Yushu Matsushita*, “Nanophase-Separated Structures of AB block Copolymer/C Homopolymer Blends with Complimentary Hydrogen Bonding Interaction” ,Macromolecules, Vol. 41, 7695-7698 (2008) 、査読有
- (12) Kenichi Hayashida, Atsushi Takano, Tomonari Dotera, and Yushu Matsushita*, “Giant Zinc-Blende Structures Formed by ABC Star-Shaped Terpolymers” ,Macromolecules, Vol. 41, 6269-6271 (2008) 、査読有
- (13) Atsushi Noro, Yushu Matsushita*, and Tim Lodge, “Thermoreversible Supramacromolecular Ion Gels via Hydrogen Bonding” ,Macromolecules, Vol. 41, 5839-5844 (2008) 、査読有
- (14) Yutaka Ohta, Yuuki Kushida, Daisuke Kawaguchi, Yushu Matsushita, and Atsushi Takano*, “Preparation, Characterization, and Nanophase-Separated Structure of Catenated Polystyrene-Polyisoprene” ,Macromolecules, Vol. 41, 3957-3961 (2008) 、査読有
- (15) Atsushi Noro, Akinori Tamura, Sou Wakao, Atsushi Takano, and Yushu Matsushita*, “Stoichiometric Effects on Nanostructures of Block- and Graft-Type Supramacromolecules via Acid-Base Complexation” ,Macromolecules, Vol. 41, 9277-9283 (2008) 、査読有
- (16) Jun Masuda, Atsushi Takano, Jiro Suzuki, Yutaka Nagata, Atsushi Noro, Kenichi Hayashida, and Yushu Matsushita*, “Composition-Dependent Morphological Transition of Hierarchically-Ordered Structures formed by Multiblock Terpolymers” ,Macromolecules, Vol. 40, 4023-4027 (2007) 、査読有
- (17) Kenichi Hayashida, Noriyuki Saito, Shigeo Arai, Atsushi Takano, Nobuo Tanaka, and Yushu Matsushita*, “Hierarchical Morphologies Formed by ABC Star-Shaped Terpolymers” ,Macromolecules, Vol. 40, 3695-3699 (2007) 、査読有
- (18) Hayashida Kenichi, Tomonori Dotera, Takano Atsushi, and Yushu Matsushita*, “Polymeric Quasicrystal: Mesoscopic Quasicrystalline Tiling in ABC Star Polymers” ,Phys. Rev. Lett., Vol. 98, 195502 (2007) 、査読有
- (19) Yushu Matsushita*, “The Creation of Hierarchically-Ordered Nanophase Structures In Block Polymers Having Various Competing Interaction” ,Macromolecules, Vol. 40, 771-776 (2007) 、査読有
- (20) Yoshiaki Takahashi*, Yuki Ojika, Yoshihiko Akazawa, Atsushi Takano, and Yushu Matsushita, “Fluctuation effects on viscoelastic properties of diblock copolymer solutions in disordered state” ,Polymer Journal, Vol. 39, 509-513 (2007) 、査読有
- (21) Kenichi Hayashida, Atsushi Takano, Shigeo Arai, Yuya Shinohara, Yoshiyuki Amemiya, Yushu Matsushita, “Systematic Transition of the Tiling Patterns Formed by ABC Star-shaped Terpolymers” ,Macromolecules, Vol. 39, 9402-9408 (2006) 、査読有
- (22) Jun Masuda, Yutaka Nagata, Atsushi Noro, Atsushi Takano, and Yushu Matsushita*, “Nanophase-separated Synchronizing Structure with Parallel Double Periodicity from an Undecablock Terpolymer” ,Phys. Rev. Lett., Vol. 97, 098301-098301 (2006) 、査読有
- (23) Kenichi Hayashida, Wataru Kawashima, Atsushi Takano, Yuya Shinohara, Yoshiyuki Amemiya, Yoshinobu Nozue, and Yushu Matsushita*, “Archimedean Tiling Patterns of ABC Star-shaped Terpolymers Studied by Micro-beam Small Angle X-ray Scattering” ,Macromolecules, Vol. 39, 4869-4869 (2006) 、査読有
- (24) Atsushi Noro, Yutaka Nagata, Atsushi Takano, and Yushu Matsushita*, “A Diblock-Type Supramacromolecule via Biocomplementary Hydrogen Bonding” ,Biomacromolecules, Vol. 7, 1696-1699 (2006) 、査読有
- (25) Naoya Torikai, Atsushi Noro, Masatoshi Okuda, Fumitake Odamaki, Daisuke

Kawaguchi, Atsushi Takano, and Yushu Matsushita*, "Neutron reflection studies on lamellar microphase-separated structures of two-component block copolymers with composition distribution", *Physica B-Condensed Matter* Vol. 385, 709-712 (2006)、査読有

[学会発表] (計 77 件)

- ① Yushu Matsushita, "New Morphologies Created by ABC Triblock Terpolymers with Molecular Weight and Composition Distribution", 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Dec. 15-20, 2010), Honolulu, USA
- ② Yushu Matsushita, "New Complexity in Self-Assembling of Three-Component Polymer Materials", 11th International Conference on Quasicrystals(ICQ11) (Jun. 13-18, 2010), Sapporo, Japan
- ③ Atsushi Noro, Hajime Yamagishi, and Yushu Matsushita, "Thermoreversible Morphological Behavior of Block Supramacromolecules via Hydrogen Bonding in an Ionic Liquid", 239th ACS National Spring Meeting (Mar. 21-25, 2010), San Francisco, CA, USA
- ④ Atsushi Takano, "Characteristic Self-Assembled Structures from ABC Star-Shaped Terpolymers", Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures (Dec. 19-21, 2008), Beijing, China
- ⑤ Yushu Matsushita, "Two-Dimensional Patterns from ABC Star-Shaped Terpolymers -Archimedean Tilings and Quasicrystalline Structures", The 101st National Meeting of the Korean Chemical Society, Macromolecular Chemistry (Apr. 17-18, 2008), Seoul, Korea
- ⑥ D. Kawaguchi, L. Zhang, Y.Ouchi, M.Ohya, N. Torikai, A.Takano, and Y.Matsushita, "Unusual Surface Free Energy Depression and Chain Orientation at Surface of Miscible Polymer Blend", The 10th Pacific Polymer Conference (Dec. 4-7, 2007), Kobe, Japan
- ⑦ Kenichi Hayashida, Tmonari Dotera, Atsushi Takano, Yushu Matsushita, "Mesoscopic Quasicrystal in a Polymeric Star" Quasicrystals, The Silver Jubilee(Oct.14-19, 2007), Tel Aviv, Israel

[図書] (計 3 件)

- ① 松下裕秀, 野呂篤史, "自己組織化ハンドブック「ブロックポリマー系」", NTS 出版, 國武豊喜, 2009/11/13,940
- ② 高野敦志, "超分子サイエンス&テクノロジー

- ー3 章 3 節(P774-781)" NTS, 2009/05/15
- ③ 松下裕秀, "中性子散乱" 最新高分子分析ハンドブック, 浅倉書店 2008 年, 1268

[その他]

ホームページ等

<http://morpho.apchem.nagoya-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

高野 敦志 (TAKANO ATSUSHI)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：00236241
川口 大輔 (KAWAGUCHI DAISUKE)
名古屋大学・大学院工学研究科・講師
研究者番号：70362267
野呂 篤史 (NORO ATSUSHI)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：90377896

(3) 連携研究者 なし