自己組織化を利用した新しい高分子への展開 —熱測定と小角散乱の同時測定から見る世界—

山田 武¹, 吉田 博久²

(首都大学東京 工学研究科¹, 首都大学東京 都市環境学部²)

Nano-Scale Ordered Polymers Using Self-Assembled Phase Separation

Takeshi Yamada, Hirohisa Yoshida

Department of Applied Chemistry, Tokyo Metropolitan University

ABSTRACT

Phase transitions of nano-scale ordered amphiphilic molecules and di-block copolymers were investigated by the simultaneous differential scanning calorimetry and X-ray diffraction method (DSC-SAXS). Alkyl ammonium type monomer formed bilayer structure on solid surfaces, and bilayer structure was fixed in its polymer by the irradiation of electron beam or X-ray at the melting of monomer. The polymerization occurred at the bilayer interface, where monomers established the closest alignment at the melting. The phase transitions of liquid crystalline type amphiphilic di-block copolymers were assigned by DSC-SAXS method. The interface between hydrophilic and hydrophobic domains of amphiphilic di-block copolymers was characterized by thermodynamic and profile fitting methods.

Keywords: nano-scale structure, amphiphilic molecules, di-block copolymer, interface, phase transition, smectic phase, DSC-SAXS

1. はじめに

界面活性剤やブロック共重合体が自己組織的に形成する相分離構造は、ナノメートルオーダーの構造を持つことから、ナノテンプレートや、ナノデバイスへの応用が期待され、多くの研究が行われている。特にナノ構造の空間サイズが小角散乱領域に相当することと、相分離界面が規則構造形成に重要な役割を果たすことから、X線や中性子による散乱測定や反射率測定が多く利用されてきた。これらのナノ構造は、分子内の各セグメントが階層的に積み重なって形成されている。各セグメントの構造が自己組織化構造に与える影響を検討することは大変興味深い。我々の研究室では示差走査熱量計 (DSC) を用いた熱力学的解析、小角X線散乱 (SAXS) による構造解析、DSCとSAXSを組み合わせた DSC-SAXS 同時測定による自己組織化構造ならびにその形成過程に関心を持って研究を行っている。

2. DSC-SAXS 同時測定を用いた「自己組織化重合」における構造と相転移の検討

高分子の構造制御には、延伸・電場・磁場などの外場を利用した配向制御について多くの研究が行われてきた。しかし、高分子鎖の大きなエントロピーのため、高度な配向制御は困難である。この問題を解決するために、我々は、両親媒性モノマーが形成する自己組織化構造を、X線や低エネルギー電子線を照射することによって、高分子に固定化する「自己組織化重合」を提案してきた[1]。

「自己組織化重合」は、4級アンモニウム塩型スチレン誘導体 (Fig.1) のような両親媒性モノマーを疎水性基板表面上に自己組織化を利用して高度に配列させ、X線や低エネルギー電子線を照射して重合させることで、モノマーが形成する二分子膜構造を高分子内へ固定化する方法である。「自己組織化重合」によって作成した高分子膜は、イオンセンサーとなる親水部位が高度に配列することによって、高いイオン選択性を持つ高感度イオンセンサーへの応用が期待される。実際に「自

Fig.1 Molecular structure of the ammonium salt type amphiphilic monomer.

Fig.2 Length (d) and fluctuation (σ) of polymerization part (EB) and hydrophobic part (AL) calculated by the profile fitting and DSC heating curves obtained by the simultaneous DSC-SAXS measurement.

己組織化重合」で得られた高分子薄膜を塩化物イオン選択電極として用いると、ネルンスト応答に基づく起電力が得られ、理論感度の98%の応答を得ることができた[2].

「自己組織化重合」のメカニズムと両親媒性モノマーの相転移の関係を明らかにする目的で、我々は放射光を用いた DSC-SAXS 同時測定[3]を用いて、相転移と「自己組織化重合」の関係について解析した[4]. DSC-SAXS 同時測定により得られた、SAXS プロファイルに Lemmich らによって提案された多層積層モデル[5]を用いて、プロファイルフィッティングから得られた重合部位 (EB) と疎水部位 (AL) の長さ (d) と構造揺らぎ (σ) と、DSC 曲線を重ねたものを Fig.2 に示す. DSC の融解ピークはブロードで高温側に肩を持ち、二つの相転移が連続して起こっていることがわかる. 同時測定の結果から二分子膜構造が 40°C まで保たれていて、融解後にスメクチック相が形成され、引き続き等方相への転移が生じていることが明らかになった. 30°C 付近で二分子膜の融解が起こると同時に、二分子膜の界面の構造揺らぎ (σ_{EB}) が小さくなり、界面に存在する互いに向い合った上下のモノマーの重合部位 (スチレンのビニル基) 間の距離が短くなることが明らかになった. また、この時アルキル鎖のゴースコンホメーションが増加することが、DSC-FTIR 同時測定より判った. これらのことから、Fig.3 に示すように融解が起こるとアルキル鎖のコンホメーションが乱れ、向い合った上下の二分子膜の重合部位が 1.2 nm から 0.8 nm まで近づき、界面の構造揺らぎが小さくなって、重合部位が重合可能な距離に近づくために「自己組織化重合」は起こると考えられる.

両親媒性モノマーの他にも、メソゲンを導入したモノマーではスメクチック相で適度な運動性を持つ狭い温度範囲で「自己組織化重合」が起こることが分かってきた. 「自己組織化重合」では、分子配列のみならず重合反応が起こるためには分子運動の自由度が必要であることが明らかになりつつある.

Fig.3 Schematic image of the relationship between phase transition and the “Self-Assemble Polymerization”.

3. 液晶型両親媒性ジブロック共重合体の DSC-SAXS 同時測定による相転移の解析

ブロック共重合体は各セグメント間の相互作用の大きさと重合度に応じて、様々な相分離構造を形成することが知られており相分離界面の重要性が指摘されている[6, 7]. ミクロ相分離構造をテン

プレートとして利用する場合、広い組成ならびに温度範囲で同一の安定なミクロ相分離構造を形成することが望まれる. 我々は、親水性のポリエチレンオキサイド (PEO) と、液晶のメソゲンとなるアゾベンゼンを有するポリメタクリレート誘導体 (PMA(Az)) から構成された液晶型両親媒性ジブロック共重合体 ($PEO_m-b-PMA(Az)_n$; Fig.4) の相転移とミクロ相分離構造について検討を行ってきた[8, 9]. DSC 測定より、このブロック共重合体は、PEO の結晶の融解以外に 3 種類の PMA(Az)_n ドメインに由来する相転移を持つことが確認され、これらの転移の帰属を DSC-SAXS 同時測定で行った.

Fig.4 Molecular structure of $PEO_m-b-PMA(Az)_n$ di-block copolymer.

Fig.5 Stacked SAXS profiles of $PEO_{114}-b-PMA(Az)_{47}$ obtained by the simultaneous DSC-SAXS measurement.

Fig.5 には、DSC-SAXS 同時測定により得られた $PEO_{114}-b-PMA(Az)_{47}$ の SAXS プロファイルの 3D グラフを示した. $q = 2 \text{ nm}^{-1}$ 付近に観察されたピークが、PMA(Az) ドメインの側鎖のスメクチック相 (Sm) に由来するピーク、低 q 側の複数のピークは相分離で形成されたヘキサゴナルシリンダー構造由来のピークである. $q = 2 \text{ nm}^{-1}$ 付近のピークから Sm 層間距離を求め、同時測定で得られた DSC 曲線と対応させることで、PMA(Az)_n ドメインに由来する相転移が、低温側からアゾベンゼン結晶の融解 (68°C)、SmC 相→SmA 相転移 (99°C)、SmA 相→等方性液体転移 (120°C) であることが明らかになった[10].

Fig.6 は、DSC-SAXS 同時測定により得られた DSC 曲線と、 $q = 2 \text{ nm}^{-1}$ 付近のピークをガウス関数でフィッティングして得られたピーク高さ (Int_{LC}) と Sm 層の面間隔 (d_{LC}) をプロットしたものである. 面間隔の温度変化から各 Sm 相における Sm 層の熱膨張係数が求まる. 40°C の吸熱ピークが親水性ドメインの PEO 結晶の融解で、PEO ドメインが固体から液体に変化しても Sm 層の面間隔はわずかに大きくなるが熱膨張係数は変化しない. Sm 層の面間隔が増加し始めるのは、アゾベンゼンの融解ピークの開始と同時にである.

Fig.6 Distance and intensity change of LC phase overlapped to DSC heating curve of PEO₁₁₄-*b*-PMA(Az)₄₇ obtained by the simultaneous DSC-SAXS measurement

PEO₁₁₄-*b*-PMA(Az)₄₇のSmA相の熱膨張係数は、通常のSmA相よりも1桁近く小さくなり、結晶の熱膨張係数と同程度になる。これはSmA相でメソゲンを含むPMA(Az)の側鎖がほぼ伸びきり鎖に近いコンホメーションをとり、さらにアゾベンゼンユニットが入れ子状に配列して共有結合方向の熱膨張係数が観察されたためと示唆された[10]。

Fig.5に示した低 q 側のヘキサゴナルシリンダー構造由来のピークは、PEOドメインが結晶化している場合には明確に観察されるが、PEOが融解しPMA(Az)ドメインが液晶相にあると、散乱強度は小さくなる。しかし、両者が液体状態になる等方性転移温度以上では再び明確になる。これは親水性ドメインと疎水性ドメインの電子密度差の変化によるもので、ヘキサゴナルシリンダー構造の変化によるものではない。PEOの分子量が小さいPEO₄₀-*b*-PMA(Az)₄₇では、電子顕微鏡(TEM)や分子間力顕微鏡(AFM)による直接観察ではヘキサゴナルシリンダー構造が観察されるが、SAXSではまったくピークが測定されない。しかし、PEOドメインにLiイオンをドーピングして電子密度を変化させるとSAXSでもヘキサゴナルシリンダー構造に由来する回折が観察されるようになる。しかし、このようなコントラストマッチングによるナノ構造の解析には限界がある。イオンドーピングによってブロック成分間の相互作用が変化するため、相分離構造が変化する場合がある。

PEO-*b*-PMA(Az)のマイクロ相分離構造は、一般には体心立方球状ミセル構造(BCC)を示す組成においても、ヘキサゴナルシリンダー構造を形成する。これは、PMA(Az)ドメインが液晶相を形成することによるエントロピー増加を、界面の曲率を変化させることで補償しているためと考えられる[11]。液-液相分離での等方性液体からの平衡構造形成の1分子あたりの自由エネルギー変化は、

$$\Delta g = \Delta h - T\Delta s_{\text{inf}} - T\Delta s_{\text{conf}} \quad (1)$$

となる。右辺第1項は秩序構造形成によるエントロピー変化、第2項は界面形成によるエントロピー変化、第3項はコンホメーション形成によるエ

ントロピー変化である。これから、平衡構造の面間隔(d)と重合度(N)の間には、 $2/3$ 乗の相関が導かれる[12]。PEO _{n} -*b*-PMA(Az) _{m} では、 $d(100)_H$ と N の相関は、等方相では $2/3$ 乗の相関が観察されるが、Sm相では $2/3$ 乗よりも大きな相関となる。これは、液晶相形成によって(1)式のコンホメーション形成によるエントロピー寄与が大きくなるためと考えられる。そのエントロピー増加を補償するために、1分子あたりの界面での面積を増加させる(界面での自由度を増加させて、エントロピー変化を減少させる)必要がある。そのため、界面の面積を増加させるヘキサゴナル相形成が優勢となると考えられる[11]。

Fig.7 Stacked SAXS profiles of PEO₁₁₄-*b*-PMA(Az)₄₇. Circle: 30°C, triangle: 140°C, square: 110°C

Fig.7は、PEO₁₁₄-*b*-PMA(Az)₄₇ ($\phi_{\text{PEO}}=0.17$)の各相でのSAXSプロファイルである。室温ではヘキサゴナルシリンダー構造だったものが、液晶性が失われる等方相では、BCC構造に変化することが分かる。このヘキサゴナル-BCC間の秩序-秩序転移は等方相転移に引き続き起こることがDSC-SAXS同時測定で観察される。

PEO-*b*-PMA(Az)のマイクロ相分離構造は、側鎖の液晶性とそれによって影響を受ける界面形成に大きく影響されることが明らかになった[13]。相分離界面の特性化は我々の研究でも重要な課題である。これまでに、次のようなことが明らかになっている。50種類の異なる組成のPEO-*b*-PMA(Az)を用いて、等方性転移エントロピーとPMA(Az)ドメインの重合度の関係から相分離界面の厚さを見積もった。界面の厚さはPMA(Az)の繰り返し単位が2~3ユニット程度となり、PEO-*b*-PMA(Az)が強偏析系であることが示唆されている[14]。等方性転移の圧力依存性の解析では、PMA(Az)ホモポリマーとPEO-*b*-PMA(Az)ではクラペイロン式の定数(dT/dP)が異なること、転移エントロピー(ΔS)と転移体積(ΔT)がPEO-*b*-PMA(Az)はホモポリマーの80%程度になり、界面の相転移に対する寄与を定量的に見積もることができる[15]。さらにPEO-*b*-PMA(Az)では準安定構造になるラングミュラー-プロジェクト(LB)膜のX線反射率測定や斜入射測定から、LB膜の表面ならびに界面の構造を検討している[16]。

4. 中性子との関連性

中性子散乱の利点は、選択的重水素化とコントラストマッチング法を利用した構造の特定部位の解析が可能である点にある。これまでに SAXS 測定や熱測定から明らかになってきた PEO-*b*-PMA(Az)のシャープな濃度勾配プロファイルを持つ強偏析系ブロック共重合体の相分離界面の特徴を確認する為に、中性子小角散乱(SANS)測定を行いたいと考えている。すなわち、SAXS では困難な相分離界面の直接測定である。PEO-*b*-PMA(Az)は原子移動ラジカル重合により、分子量分布が狭くかつ任意の分子量の試料が得られる方法で合成している[9]。界面を形成する PEO と PMA(Az)のジャンクション部分を任意にデザインすることもこの合成法の特徴である。従って、PEO-*b*-PMA(Az)のジャンクション部分を重水素化した試料を用いることで、シリンドラーの形状因子を直接評価することが可能になるであろう。また、親水性ドメインである PEO シリンドラーに重水を選択吸着させることで、界面の特性化を考えている。SANS に加えてエネルギー分解能の高い非弾性散乱の測定である中性子スピンエコーも、相分離界面の曲率変化を伴う秩序-秩序転移を界面の運動の観点から考える意味で関心のある測定法である。

5. 中性子に期待すること

中性子散乱は平成 7 年から 3 年間、東大物性研の小角散乱 (SANS-U) と高エネルギー研ブースター研究施設の WINK を一般ユーザーとして利用してきた。この経験から測定に時間がかかることと予備測定的な課題申請が難しいという印象を持っている。

我々は放射光を用いた DSC-SAXS 同時測定により、自己組織化構造の相転移に伴う構造変化を主に検討してきた。放射光の持つ高い時間分解能により、これらの研究は可能となっている。現在の中性子散乱の時間分解能では、DSC との同時測定は不可能であるが、現在建設中の J-PARC では、強力な中性子源が建設されている。さらに、中性子集光系や種々の二次元検出器の開発が同時に進んでいる[17]。光源、光学系、検出器と揃うことで、中性子散乱測定の時間分解能が向上し、コントラストマッチングや選択的重水素化を組み合わせた試料を用いることで、DSC-SANS 同時測定を通じて界面のダイナミクスを直接観察出来るようになることを期待している。

また、課題申請のための予備測定が気軽にできる機会を是非御願いたい。X 線散乱では実験室レベルの装置で予備測定を行い、放射光施設で本格的な測定を行うことが可能である。中性子散乱でも予備測定が可能な機会があれば、より身近な測定手法となるだろう。

参考文献

- [1] H. Yoshida, T. Kato, S. Komura, M. Fujii, Y. Kawabata, T. Takei, K. Sato, *Memoirs of Graduate School of Eng., Tokyo Metropolitan University*, No 54, 1-5 (2004).
- [2] 特願 2001-399793, EPC 02258892.5.
- [3] H. Yoshida, R. Kinoshita, Y. Teramoto, *Thermochim. acta*, 264, 173, (1995).
- [4] T. Yamada, T. Yoshii, N. Ozawa, Y. Kawabata, T. Kato, H. Yoshida, *Trans. Mater. Res. Soc.* 30, 675 (2005).
- [5] J. Lemmich, K. Mortensen, J. H. Ipsen, T. Honger, R. Bauer, O. G. Mouritsen, *Phys. Rev. E*, 53, 5169 (1996).
- [6] D. A. Hajduk, *Macromolecules*, 28, 25 (1996).
- [7] 橋本竹治, *固体物理* 29, 314, (1994).
- [8] Y. Tian, K. Watanabe, X. Kong, J. Abe, T. Iyoda, *Macromolecules*, 35, 3739, (2002).
- [9] K. Watanabe, Y. Tian, H. Yoshida, S. Asaoka, T. Iyoda, *Trans. Mater. Res. Soc.*, 28, 553-556 (2003).
- [10] R. Watanabe, T. Yamada, T. Iyoda, H. Yoshida, J. *Therm. Anal. Cal.*, in press (2005).
- [11] H. Yoshida, K. Watanabe, R. Watanabe, T. Iyoda, *Trans. Mater. Res. Soc.* 29, 861, (2004).
- [12] G. Strobl, "The Physics of Polymer", Springer (Berlin), p.131-133 (1997).
- [13] 吉田博久, *熱測定*, 31, 234 (2004).
- [14] 山田武, 東京都立大学修士論文, (2005).
- [15] S. Boyer, J. P. Grolier, T. Iyoda, H. Yoshida, J. *Therm. Anal. Cal.*, in press (2005).
- [16] S. Jung, H. Yoshida, *Colloid & Surface A*, in press (2005).
- [17] 「特集：中性子科学を支える基盤技術」, 波紋, 15(No.1) (2005).