

分子の気持ちで考える自己組織化 ―高分子ナノ材料における高次構造と特性相関―

熊本大学 産業ナノマテリアル研究所 教授 國武 雅司

kunitake@kumamoto-u.ac.jp

機能材料の開発において、その材料の構造をいかに制御して望む機能を発揮させるかが重要であることは言うまでもない。精緻な構造の形成を目指すためのアプローチとして、「自己組織化」というキーワードが注目を集めている。本講演では、高分子ナノ材料における高次構造の自己組織的制御に関する最近の高分子研究のトピックを紹介する。

1) 二次元的規則性を有する高分子

界面を重合や高分子反応の反応場として利用することで、一般的な高分子鎖のイメージから逸脱したユニークな構造を持った高分子材料を構築することが可能になってきた。空間的に高度な規則性を有する結晶性材料は、合成高分子の世界とはかけ離れた無機材料の領域として認識されていたが、グラフェンなどの二次元ナノシートや配位結合性金属-有機構造体(MOF、PCP)および共有結合性有機構造体(COF)など、結晶に近い二・三次元的規則構造を有する材料など、有機・無機の枠組みを超えた材料

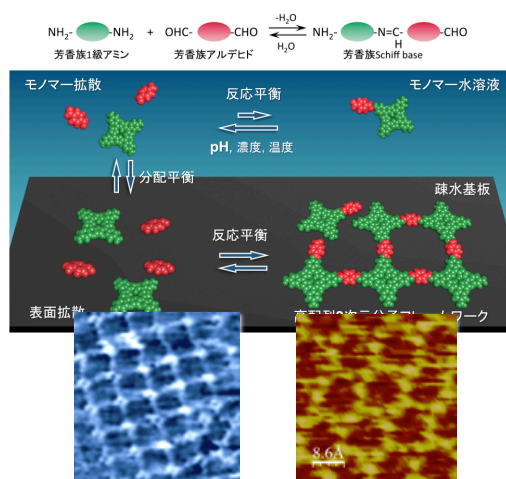


図1 界面選択的二次元分子カップリング反応

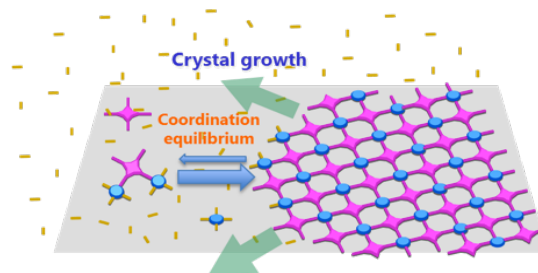


図2 界面再結晶化によるMOFナノシートの構築

が高分子材料分野でも注目され始めている。溶液中から分配されたビルディングブロック分子間のカップリング反応を界面で選択的に誘起することで、二次元的ないしは三次元的ナノ規則構造を持つ元素ブロックポリマーの自己組織的構築(図1)や、固体表面での配位子交換反応の促進による二次元MOFシートの構築(図2)に成功している。

2) 液液界面反応によるヤヌスナノフィルム

反応選択性が極めて高く、目的の部位どうしを効率よくつなげることが出来るクリック反応は、高分子合成においても構造の多様性・制御性を広げるツールとして幅広く利用されている。副生成物を産まず、穏やかな条件で確実に反応を起こさせることのできるクリック反応は、ブロックポリマーやグラフトポリマーの合成だけでなく、理想的な高分子間架橋反応としてハイドロゲル、オルガノゲルなどネットワークポリマーの作製にも利用されている。高分子合成に用いられるクリック反応の多くは均一系反応場で用いられることが多いが、液液(油水)界面を跨いだ高分子間のクリック反応も可能であることを見出した。液液界面でのみ選択的に起こるクリック反応を利用した高分

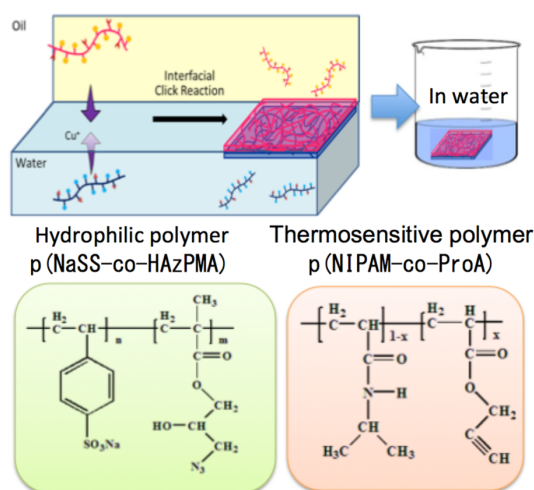


図3 液液界面クリック反応によるヤヌスナノシートの合成

子間架橋反応により、ユニークな高分子ナノフィルムを作成することができる。アジド基とアルキン基間の付加環化によるクリック反応は、銅触媒が存在しないと反応が著しく遅い。アルキン基、アジド基、銅触媒を、水相と油相に振り分けることで3要素が出会う場所を界面に限定して高分子間架橋させることで、液液界面に架橋ナノフィルムを形成することができる。特に、水溶性ポリマーと油溶性ポリマーのように極端に性質の異なるポリマー同士を張り合わせたヤヌス（ヘテロ）型のナノ膜の作成も可能となった。静置した巨視的液液界面だけでなく、液滴状態の液液界面で界面クリック反応を行うことで、バルーンや複合ゲルなど巨視的な形態の制御も可能である。

3) ネックレス型無機ポリマー

かご型シルセスキオキサン(POSS)を有する主鎖型ポリマーとして、2官能性POSSを柔軟なジメチルシロキサン鎖(DMS)でつないだネックレス型POSS-DMS交互ポリマー(無機高分子)を系統的に開発している。階層的構造制御として、封止部位の化学構造、POSS間のシロキサン鎖の平均鎖長、鎖長アレンジメント、平均分子量・分子量分布など、ネックレス型ポリマーの一次構造を系統的に変化させた一群のポリマ

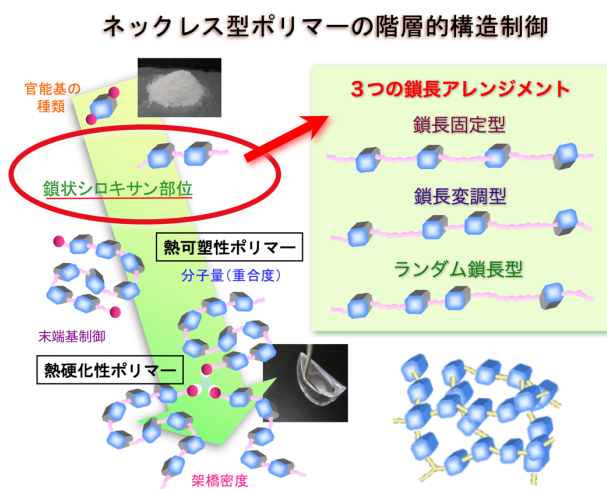


図4 ネックレス型 POSS-DMS ポリマーにおける階層的構造制御

ーを合成し、高分子の一次構造と高分子特性の相関性を明らかにしてきた。さらに末端を選択的に架橋することで、一次構造の特性を保持したまま、熱硬化型ポリマーとしてネットワークポリマー化することで架橋を含めた高次構造の精密制御も可能となる。

基本的に POSS かご間の DMS 鎖の長さを制御することで、ガラス転移温度などの特性を合成的に自由に調整する事が可能であり、ゴムとプラスチックの中間の性質を持った材料を設計できる。ネックレス構造に由来するユニークな特性として、このネックレス型ポリマーがファンデルワールス力に基づく強靱なホットメルト接着性を示すことなどを見出している。

自発的に生まれる構造を生み出す駆動力を熱力学的視点と速度論的視点の両面から自己組織化現象として理解し、構造と物性の相関性を解明することで、新しい高分子の世界が生まれることが期待される。

参考文献

1. M. Kunitake & S. Uemura, **Chem. Lett. Highlight review** 49, 565-573 (2020).
2. 國武雅司, ネックレス型ポリマーにおける高分子構造のデザイン「元素ブロック高分子-有機・無機ハイブリッド材料の新概念」、シーエムシー出版(2015)