

# POSS とオリゴ糖からなるハイブリッド材料のバルク中におけるナノ構造解析 Nanostructural Analysis of Hybrid Materials Composed of POSS and Oligosaccharide in the Bulk State

磯野 拓也<sup>1,\*</sup>, 西村 大輝<sup>2</sup><sup>1</sup>北海道大学大学院工学研究院, 〒060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目<sup>2</sup>北海道大学大学院総合化学院, 〒060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目Takuya ISONO<sup>1,\*</sup> and Taiki NISHIMURA<sup>2</sup><sup>1</sup>Faculty of Engineering, Hokkaido University, N13, W8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628, Japan<sup>2</sup>Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, N13, W8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628, Japan

## 1 はじめに

ブロック共重合体 (BCP) や両親媒性分子が自己組織化することによって形成される規則的ナノ構造はボトムアップ的にナノ材料を構築するためのテンプレートとして注目されている。例えば、規則的な内部ナノ構造をもったポーラス材料やナノ濾過膜の作製などが知られている。また、マイクロ相分離構造を半導体基板上に展開して次世代ナノリソグラフィ技術におけるマスク材料として活用する試みも進められている。さらに、こうしたナノ構造は高分子材料の特異な力学特性の発現にも密接に関連している。このような背景から、我々はこれまでオリゴ糖と疎水性高分子の組み合わせからなるブロック共重合体 (以後、糖鎖 BCP) の合成とマイクロ相分離に関する検討を続けてきた[1]。糖鎖 BCP の二つの構成成分は極端に異なる極性を持つため、通常の BCP ではマイクロ相分離できない低分子量領域においても互いに強く偏析し合い、その結果として 10 nm を優に下回る周期間隔でラメラやジャイロイド、ヘキサゴナルシリンドラー、体心立方スフィア構造などのマイクロ相分離構造を得ることに成功している。加えて、最近の検討から *Fddd* や穴あきラメラ構造 (HPL) といったネットワーク構造も見出している。そこで、構築可能なナノパターンのさらなる拡張を目指し、疎水性ブロックとしてかご型シルセスキオキサン (POSS) を導入した糖鎖-POSS ハイブリッド材料を新規に合成した。本研究では、放射光 X 線散乱により糖鎖-POSS ハイブリッド材料のバルク中における自己組織化ナノ構造の解析を試みた。

## 2 実験

糖鎖-POSS ハイブリッド材料 ( $\text{Glc}_n\text{-BPOSS}$ ;  $n = 1-4$ ) は、還元末端アシル化マルトオリゴ糖 ( $n = 1$ , グルコース;  $n = 2$ , マルトース;  $n = 3$ , マルトトリオース;  $n = 4$ , マルトテトラオース) と mercaptopropyl isobutyl POSS のチオール-エン反応により合成した (図 1)。

各ハイブリッド材料は THF 溶液から溶媒キャスト後、真空下で熱アニーリングを施し、測定用サンプルとした。サンプルはステンレスワッシャーをスパーサーとして、カプトンフィルム間に充填した。

小角 X 線散乱 (SAXS) 測定は BL-6A また BL-10C で行い、広角散乱 (WAXS) 用検出器を入れたセットアップにて行った。露光時間は 60 sec とした。SAnGler によって 2 次元散乱プロファイルを円環平均することで 1 次元プロファイルを得た。散乱ベクトル  $q$  はバヘン酸銀の回折ピークをもとに校正した。

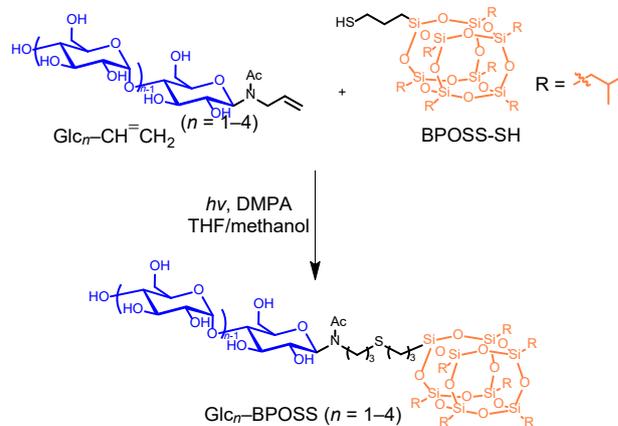


図 1.  $\text{Glc}_n\text{-BPOSS}$  の合成法

## 3 結果および考察

$\text{Glc}_1\text{-BPOSS}$  について SAXS 測定を行ったところ、130 または 200 °C でアニーリングしたサンプルから  $q = 1.7021, 1.7377, 1.7732, 2.9484 \text{ nm}^{-1}$  に特徴的なピークが観測された (図 2a)。これらのピークは格子定数  $a = 3.70, b = 3.62 \text{ nm}, c = 3.54 \text{ nm}, \beta = 86.43^\circ$  の primitive monoclinic ( $S_{PM}$ ) 構造に帰属された。続いて、130 または 200 °C でアニーリングした  $\text{Glc}_1\text{-BPOSS}$  について SAXS 測定を行ったところ、 $q = 1.3468, 1.6006, 2.4778, 2.8978, \text{ and } 3.1910 \text{ nm}^{-1}$  に特徴的なピークが観測された (図 2b)。これらのピークは  $a = 9.4 \text{ nm}, b =$

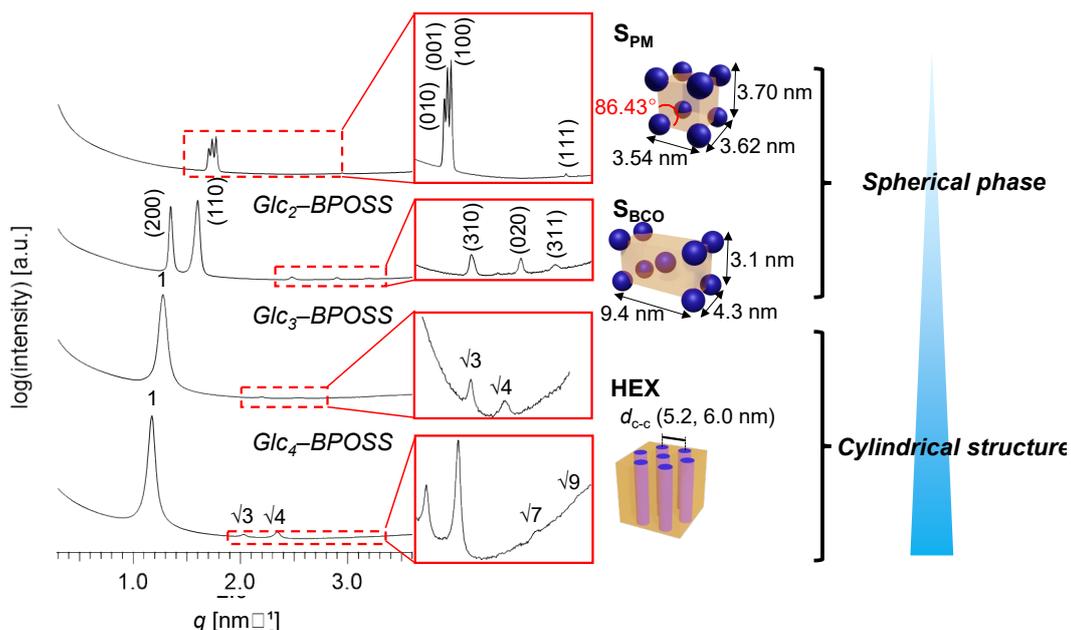


図2.  $\text{Glc}_n\text{-BPOSS}$  の SAXS プロファイル。各サンプルは  $200^\circ\text{C}$  で 4 時間アニーリングした後、室温で SAXS 測定を行った。

4.3 nm, and  $c = 3.1$  nm の body-centered orthorhombic ( $\text{S}_{\text{BCO}}$ ) 構造に帰属された。これらのハイブリッド材料は糖体積分率が小さい非対称な組成を持つことから (体積分率 0.20 および 0.29)、糖鎖部位が会合した球状ドメインが  $\text{S}_{\text{PM}}$  または  $\text{S}_{\text{BCO}}$  格子にパッキングした構造が形成されたと考えられる。非対称な組成を有する多くのブロック共重合体は体心立方格子にパッキングした球状ドメインを形成するが、 $\text{S}_{\text{PM}}$  または  $\text{S}_{\text{BCO}}$  構造を形成した報告例はいくつかの rod-coil 型両親媒性化合物のみである[2,3]。

一方、 $\text{Glc}_3\text{-BPOSS}$  と  $\text{Glc}_4\text{-BPOSS}$  の SAXS プロファイルからは  $q/q^*$  of 1:  $\sqrt{3}$ :  $\sqrt{4}$  の位置にピークが観測され (図 2c,d)、ヘキサゴナルシリンダー構造の形成が確認された。これは糖鎖部位の体積分率の増加に伴い、球状ドメインからより曲率の小さいモルフォロジーへとシフトしたことを意味している。

興味深いことに、WAXS 測定の結果から、糖鎖体積分率の増大に伴い POSS 部位の結晶構造に由来するピーク強度減少する傾向がみられた。特に  $\text{Glc}_4\text{-BPOSS}$  では WAXS 領域に明確なピークは観測されず、アモルファスであることが確認された。同様の傾向は熱分析でも確認している。 $\text{Glc}_1\text{-BPOSS}$  と  $\text{Glc}_2\text{-BPOSS}$  で観測された特異な球状パッキング構造の形成は、POSS の結晶化と糖鎖/POSS の相分離の競合による結果と考えられる。

#### 4 まとめ

オリゴ糖鎖と POSS からなる新規なハイブリッド材料が通常のブロック共重合体では見られない特異な球状パッキング構造を示すことを見出した。今後、温度可変 SAXS/WAXS 測定などを行うことで POSS

の結晶化とナノ構造形成の関係をより詳細に明らかにしたいと考えている。

#### 参考文献

- [1] H. Li *et al.*, *Polym. J.* **54**, 455 (2022).
- [2] W. Zhang *et al.*, *Soft Matter* **14**, 6774 (2018).
- [3] H. Sun *et al.*, *Soft Matter* **8**, 4767 (2012).

\* isono.t@eng.hokudai.ac.jp