

水素結合性超分子イオンゲルが形成する モルフォロジーとその温度依存性

野呂篤史、松下裕秀（名大院工）、Timothy P. Lodge（ミネソタ大化）

1. はじめに

高分子材料の高機能・高性能化が求められる中で複合高分子の研究が注目を集めている。そのような研究の一つとして、高分子鎖中に非共有結合（例：水素結合）部位を組み込み、それらを会合させることで得られる「超分子」についての研究が挙げられる。このような超分子は、超分子ならではの熱可逆的結合部位を有することに加えて、高分子特有の 1. 分子サイズ、2. 力学的特性、3. 相分離能などの特徴を有するため、分子設計次第で興味深いモルフォロジー、物性、機能を発現することが期待されている。本発表では線状高分子末端に多点水素結合部位を組み込み、イオン液体中で試料作製することで、擬似的三次元網目構造を有する超分子イオンゲルを調製し、その小角X線散乱測定を行った結果について述べる。

2. 実験

超分子の成分ポリマーとして3つのポリマーを可逆付加-脱離連鎖移動重合法で合成した[1]。1つは組成が10 : 80 : 10のABAトリブロック共重合体 ($M_n=50k$ 、ポリ2ビニルピリジン-ポリアクリル酸エチル-ポリ2ビニルピリジン (VEAV))もう1つは組成が23 : 77のABジブロック共重合体 ($M_n=50k$ 、ポリ2ビニルピリジン-ポリアクリル酸エチル (VEA))、最後の1つが $M_n=6.6k$ のポリ4ヒドロキシシスチレン(H)である。VEAVとH、もしくはVEAとHを不揮発で高温でも安定なイオン液体 (IL) 中で重量比がVEAV : H : IL (もしくはVEA : H : IL) = 10 : 4 : 90となるようにブレンドし、溶液試料を得た（以後試料名としてVEAV/HもしくはVEA/Hと呼ぶ）。VのピリジンユニットとHのフェノールユニット間の多点水素結合で擬似架橋が生じうる。ブレンドの結果、常温ではどちらもゲル状であった。このゲルに対して温度を変化させながら小角X線散乱を行い、モルフォロジーとその温度依存性 (30~180°C) について調査した[2]。測定はBL-15Aで行った。ビーム径は0.5mm×0.7mm、波長は0.15nm、カメラ長は2.38mであった。設定温度に至ってから20分ほど待って測定を行った。

3. 結果

VEAV/H、VEA/Hともに30°Cでは 0.2nm^{-1} 付近に大きなピークが見られた。またそのピークのq位置を1とすると $\sqrt{3}$ 、 $\sqrt{4}$ の位置に肩が見られることから、シリンダー状のモルフォロジーを形成していると考えられる。EAの部分がイオン液体に溶解しやすく、VとHは水素結合複合体を形成することから、イオン液体可溶部のEA相と水素結合複合体V/H相からなるナノ相分離構造を形成したと考えられる。温度を上昇させると100°Cあたりから徐々にピーク強度が減少し、ピーク半地幅も増大した。秩序構造から無秩序構造へ向かったと考えられるが、ブロック共重合体などで見られる通常の秩序-無秩序構造のようなシャープな温度依存性は見られず、水素結合の温度依存性に由来する比較的ゆるやかな変化、温度依存性が見られた。

[1] Noro, A.; Matsushita, Y.; Lodge, T. P. *Macromolecules* 2008, 41, 5839-5844.

[2] Noro, A.; Matsushita, Y.; Lodge, T. P. *Macromolecules* 2009, 42, 5802-5810.