

原子・分子の自在配列と特性・機能
2022 年度採択研究代表者

2022 年度
年次報告書

山内 祥弘

物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点
独立研究者

ボトルブラシポリマーによる革新的相分離構造の創成

研究成果の概要

初年度は、申請提案時に予備的知見として有していた水中希薄条件下(水: 94 wt%)で形成されるマイクロ相分離構造について、その知見と仮説を補強するための研究を遂行した。本研究では、2種類のオルソゴナルなリビング重合(主鎖合成:開環オレフィンメタセシス重合, 側鎖合成:原子移動ラジカル重合)を用いて、構成要素であるイオン性ボトルブラシポリマーを精密合成した。主鎖の長さを約 300 nm に固定し、直径の異なるイオン性ボトルブラシポリマーを系統的に精密合成した。中性子散乱測定に基づく直径の算出、およびそれらが水中でヘキサゴナル構造を形成する条件(水: 90 wt%以上)を調べたところ、直径が 16 nm 以上の場合、十分にヘキサゴナル構造を形成可能であることが明らかになった。ヘキサゴナル構造の格子長は、直径よりも大きく、濃度に応じて動的に拡張・収縮する性質を示した。直径の異なるイオン性ボトルブラシポリマーを水中で混合すると、両者の直径差が 5 nm 以上の場合、それぞれ固有の巨大格子長を持つヘキサゴナル構造を形成し、互いに混じり合わない透明なマイクロ相分離構造を形成した。この構造は、熱力学的に安定であり、高温条件下(90 °C)においても 2種類の巨大格子長は変わらない。固有の巨大格子長は、ボトルブラシポリマー間の静電反発力と van der Waals 引力が形成する位置エネルギーの極小点により規定されるが、格子長の異なるポリマーブラシが混在した場合、位置エネルギーを最安定化できない欠陥点が生成し、系全体が不安定化する。これを避けるべく、本系は相分離構造を自発的に形成したと考えられる。各々のドメインはマイクロメートルサイズでありながらも、この相分離構造は透明であるという特徴を有する。この現象は、イオン性ボトルブラシポリマーの水溶液(6 wt%)が直径に依らず、高い透明性を示し、同じ屈折率($n_D = 1.342$)を有するため、界面での光散乱が抑制されたことに起因することを明らかにした。