

環境調和を指向した高分子系ソフトマターの階層構造と基礎物性の研究

Study on Hierarchical Structure and Physical Properties of Polymeric Soft Matter Directing Sustainability

九州大学先端物質化学研究所 高橋 良彰、高田 晃彦、Amany El-Khouly
Kyushu University Yoshiaki Takahashi, Akihiko Takada, Amany El-Khouly*

*Permanent Address: Tanta University, Egypt

Relationship between hierarchical structures and fundamental physical properties of polymers and analogous soft matter, especially for their rheological properties are studied in our research group. In this article, out lines of a few topics among our recent research subjects, that is, shear banding structure and rheology of thread like micelles, viscoelastic properties of cellulose in ionic liquid: 1-Butyl-3-methylimidazolium chloride, and viscoelastic properties of model diblock and triblock copolymers are introduced.

1. はじめに

高分子は分子構造自体が多様で、さらに凝集状態では様々な高次構造を形成する。その構造は外部刺激により容易に、かつ協同的に変化し、また非平衡状態で凍結可能であり、その構造に特徴的な材料物性を示す。すなわち、高分子はサブナノからマクロな時空間スケールにわたる複雑な階層構造を有する典型的なソフトマターである。これからの高分子系材料にはその機能や性能に加えて環境適合性が求められる。すなわち生産・使用時に低エネルギー消費かつ環境負荷物質の排出が少ないこと、リサイクル性、生分解性といった機能も持つことが要求される。しかし分子構造を複雑化、特殊化させる現在の機能性材料の開発は、環境適合性とは相反した方向性になる場合も多い。従って高分子の環境適合性を改善していくには構造と物性の相関を明らかにし、構造制御の指針を得ることは重要である。

われわれの研究グループでは上記のような考えを念頭に、高分子系ソフトマターの階層構造と物性の基礎研究を行っている。おもな研究手段は各種顕微鏡観察、各種散乱、熱および粘弾性測定である。このような基礎研究は長期的視点からは未来型高分子系材料の開発に寄与できると同時に、既存の材料の環境適合性の改善にも寄与できる。例えば、汎用高分子の大部分は成形加工の工程で内部構造が変化する。階層構造の外場による制御の知見が、成形加工の効率化に結びつけば環境負荷低減になる。このように現在のニーズを意識しつつ研究を進めている。

現在の主な研究テーマは、イオン液体や界面活性剤ミセルの構造とダイナミクスの研究、天然高分子のイオン液体溶液中の性質と特性評価や、複合ゲルの構造と弾性率の研究、機能性セルロース誘導体の開発、そして高度に構造設計された環状高分子やモデルブロック共重合体の粘弾性である。本稿ではそ

の中から界面活性剤ミセルの構造とダイナミクス、セルロースのイオン液体中の粘弾性、そしてブロック共重合体の粘弾性の概要を紹介する。

2. 界面活性剤ミセルの構造とダイナミクス

界面活性剤水溶液に親和性の強い塩を加えると、非共有結合性高分子とも呼べる、長いひも状ミセルが形成され、顕著な粘弾性が観察される。線形粘弾性挙動は、界面活性剤濃度(C_D)と塩濃度(C_S)の比に大きく依存し、高分子溶液と類似の粘弾性を示す場合や、ひも状ミセルが融合・分裂することで通り抜け可能となり、単一緩和のマクスウェルモデルで記述できる場合が知られている¹⁾。さらにひずみ硬化やシアーバンディングなどの特徴的な挙動が見られ、乱流抑制効果を利用してセメントなどの分散安定剤や²⁾、省エネルギー型地域空調に応用されている³⁾。

シアーバンディングのデータの一例として、図1にセチルトリメチルアンモニウムブロミド($C_D = 0.15M$)とサリチル酸ナトリウム($C_S = 0.15M$)水溶液の、ずり応力 σ と第一法線応力差 N_1 のずり速度依存性を示した⁴⁾。低ずり速度側では N_1 が測定できないので、等価な $2G'$ の ω 依存性(G' :貯蔵弾性率、 ω :周波数)も示してある。定常流動挙動はずり速度に応じて、A:線形粘弾領域、B: σ が平坦部を示している領域、C:再び σ が上昇する領域に分割できる。Aはアイソトロピック相、Cはミセルが流動方向に配向したネマチック相であり、BではAC2相が共存するシアーバンディング構造を形成して流動している。

流動の可視化と流動中性子小角散乱の結果から、図1のような単一緩和の系のB領域で2相はA-BとB-Cの臨界点の流動速度を保っており、系に加えられた流動速度が速くなるにつれて、ネマチック相の体積が増加していくことが確認された⁴⁾。B領域の N_1 はおもにネマチック相の値を反映し、相の厚さと

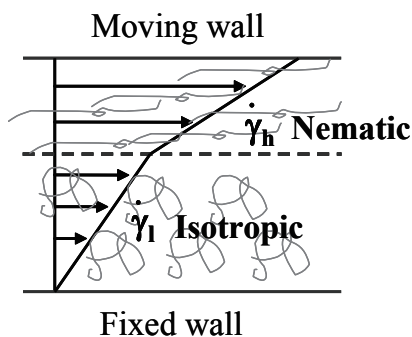
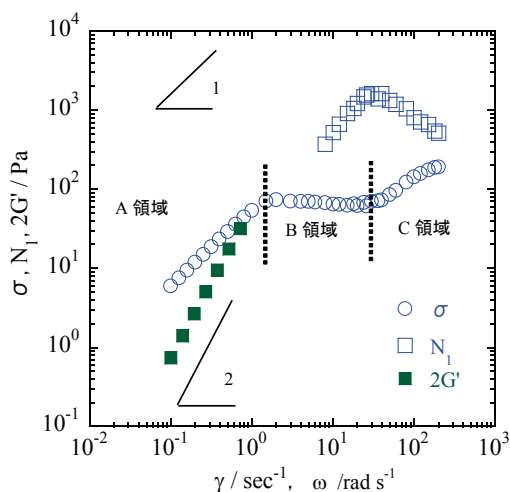


図1 ひも状ミセルの定常流動粘弾性とシアーバンディング構造の模式図。

もにその値が増加すると考えれば図1に示した結果は一応理解できる。C領域に関しては構造の情報が乏しいが、系全体がネマティック相に変化してからずり速度が増加すると、ひも状ミセルの分裂が始まることを示唆していると考えられる。

一方、高分子溶液と類似の粘弾性を示す系の結果では、線形領域とシアーバンディング領域の接続がスムーズではない。またどの系においてもシアーバンディング領域からネマティック領域の一部にかけて応力の振動現象が見られるなど、いまだ不明点が多い。流動中性子散乱装置の改良など⁵⁾の準備がほぼ終了したので、今後イオン液体の動的構造を含めた各種液体の、高流動速度での構造変化の研究を行なっていく予定である。

3. セルロースのイオン液体中の粘弾性⁶⁾

セルロースは、地球上で最も多量に産出される天然高分子で幅広い利用が行なわれている。しかし、分子内・分子間の水素結合が強いため、水や通常の有機溶媒には不溶であり、分子量や分子量分布といった最も基本的な分子特性は不明である。また工業では、品質管理のためにカドミウム等の有毒金属イオンを含む錯体溶液が使用されており、より安全な特性評価法が望まれている。近年、イオン液体：1-Butyl-3-methylimidazolium chloride (bmimCl)がセルロースをはじ

め、難溶性の高分子を溶解することが報告された。イオン液体は熱に安定で蒸気圧が著しく低いので粘弾性測定に適した溶媒である。われわれは適切な溶解法の検討からはじめ、セルロース溶液や、高分子のイオン液体溶液のモデル系として、水溶性高分子の標準試料であるプルラン溶液の粘弾性を検討している。

bmimClは吸水性が強いので、水分量をカールフィッシャー法で定量し、セルロース溶液の調製は、減圧下130℃で1~2時間加熱後室温で静置する、実験操作はすべて窒素気流下で行なうことでかなりデータの信頼性が向上してきた。

図2にコットン溶液の貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' の周波数 ω の依存性を示した。これらは25℃のデータを基準として温度時間換算則により合成曲線を作成したものである。低周波領域において $G' \propto \omega^2$ 、 $G'' \propto \omega^1$ となっていることから、均一溶液であることは明らかである。また高周波数側では、 G' と G'' の差が小さくなり、 G' と G'' の ω 依存性が濃度の増加にともなって2/3乗から1/2乗に変化していくことが明らかになった。これは濃度が高くなるにつれて、動的粘弾性挙動がZimm型からRouse型に変化しているためと考えられる。

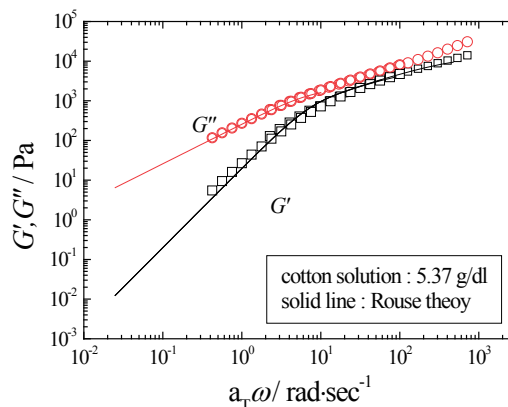


図2 コットン溶液の動的粘弾性。

標準試料であるプルラン溶液の動的粘弾性測定の結果はRouseモデルに補正項を加えて現せることが明らかになってきた。そこでその結果を参考に分子量を未知数としてフィッティングを行なった結果が図2中の実線である。得られた分子量はおよそ20万であった。次に定法によりこれらのデータから比粘度 η_{sp} と定常状態コンプライアンス J_e を求めた。 η_{sp} の濃度依存性は $C[\eta]$ (C :濃度、 $[\eta]$:固有粘度)の展開系で近似でき、 J_e の濃度依存性はRouse型の挙動を示した領域では、 C^{-1} の依存性を示した。さらに得られた分子量と粘度を用いて求めた換算定常状態コンプライアンス J_{er} は0.4程度であり、Rouseモデルの理論値と一致した。これらの結果は、セルロースがポリスチレンなどと同じように屈曲性項分子であり、また粘弾性測定からセルロースの分子量決定が可能であることを示唆している。

試料中に残存する不純物(リグニンやタンパク質などと考えられる)が影響して均一溶液にならない場合をはじめ、まだいくつか問題点が残っており、さらに実験精度を上げるための工夫が必要である。また、最終的には絶対法により分子量測定を行なって、上記結果を確認することが不可欠である。イオン液体を溶媒にする場合、種々の制約から散乱法以外利用できない。さらにイオン液体は蛍光発光し、多糖類との電子密度差も非常に小さいため、光散乱と小角X線散乱では測定不能である。できるだけ早く重水素化イオン液体を用いた中性子小角散乱測定が実行できることを願っている。

4. モデルブロック共重合体の粘弾性

ブロック共重合体は凝集状態では分子内で相分離し、ナノオーダーの相分離構造を形成する。この秩序構造と分子量・組成の関係は、高分子の一次構造をはじめ、組成分布や混合系も含めて検討されてきた。一方、ナノ相分離構造と動的粘弾性の関係では相分離界面での高分子鎖の拘束までを含めた系統的研究はほとんどない。その理由は、成分高分子の性質の違いに起因する様々な問題、特に熱レオロジー的な複雑さにある。そこで粘弾性がほぼ等しいポリ2ビニルピリジンとポリスチレンを主成分とする、2元と3元ブロック共重合体の構造と粘弾性を、ホモポリマーや通常ブロック共重合体の実験結果と比較することで、3元ブロック共重合体の中央鎖の形態の違いも含め検討している⁷⁾。

この2成分のみを用いればホモポリマーと同様に時間と温度の換算が可能になり、また3成分3元ブロックでは擬2成分系として取り扱うことが可能になり、種々の解析が可能になる。さらに、ポリ2ビニルピリジンの中性子散乱長密度が通常のポリスチレンと重水素化ポリスチレンの値の間にあるので、いわゆるコントラストマッチを行えば、パルク中の一本のポリスチレンの形態を明らかにすることも可能である。

なお中央鎖の形態の問題は、架橋高分子系における架橋点間の部分鎖の問題、すなわち両端が同一架橋点に結合しているループ鎖、異なる架橋点に結合しているブリッジ鎖、そして片末端自由鎖の弾性率に対する影響を検討するためのモデル試料でもあることを付記しておく。

試料は重合度がほぼ等しく、分子量分布が狭いスチレン(S)と2ビニルピリジン(P)からなる2元(SP)と3元(PSP)ブロック共重合体および3元の混合系で、すべてラメラ構造を示す試料である。混合した試料では中央S鎖の分子量分布($M_w(S)/M_n(S)$)が、中央鎖のループ/ブリッジ構造の割合の尺度となる⁸⁾。

図3にPSP-55, PSP-37の G' , G'' の ω 依存性を示した。3元ブロック共重合体の 10^1 rad s^{-1} 以上の高 ω 領域のデータはスチレンホモポリマー(hPS)とよく一致している。2元ブロック共重合体でも同様の結果が得られ、低 ω 領域では相分離ラメラのグレイン構造に起因する $G' \propto \omega^{1/2}$, $G'' \propto \omega^{1/2}$ の依存性を示した。3

元ブロックの場合も2元ブロックの結果に近いが、各試料で低 ω 領域挙動が異なっている。この緩和の違いは、ブロック共重合体に特有の界面での鎖の拘束によるものと考えられる。さらに3元ブロック共重合体がマイクロ相分離構造を形成するとき中央鎖の形態にはブリッジ構造とループ構造が存在するが、2元ブロック共重合体(SP-55)ではブリッジもループも存在せず、片末端自由鎖になっていることが反映されていると考えられる。

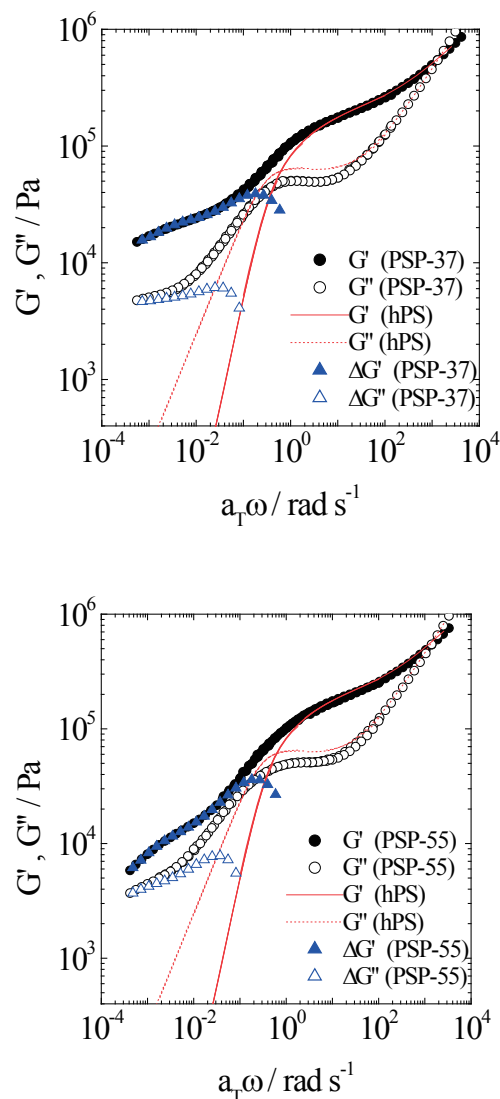


図3 重合度が同じで組成比が異なる2成分3元ブロック共重合体の動的粘弾性。

そこで、 10^1 rad s^{-1} 以下の領域で高分子鎖内の分子運動の違いを明確にするために、ブロック共重合体試料のデータからhPSのデータを差し引いて $\Delta G'$, $\Delta G''$ を求めた。各試料の $\Delta G'$, $\Delta G''$ をPSP-55のデータを基準としてピークが重なるように移動した結果を図4に示した。

ブリッジ/ループ構造のないSP-55に比べ、PSP各試料のデー

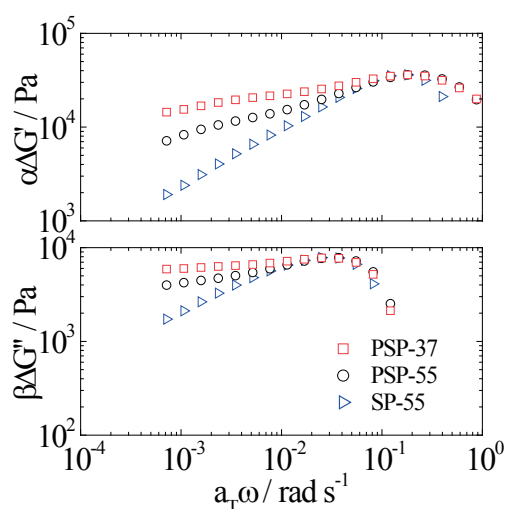


図4 2元および3元ブロック共重合体の ΔG^* 。

タはゆるやかな ω 依存性を示している。PSP-55とPSP-37を比較すると、この領域の ω 依存性はPSP-55よりPSP-37のほうがゆるやかである。松下ら⁹⁾は中性子小角散乱測定による回転半径と小角X線散乱によるd-spacingの測定から、PSP-37のようにPSPの体積比が1:1:1の場合ブリッジ構造が多く、PSP-55のようにPSPの体積比が1:2:1のときにはループ構造が多くなることを報告した。絡み合いが閉じ込められていないループ構造の線形粘弾性は、片末端自由鎖とほぼ同じになることがこれまでの研究⁷⁾で明らかになっているので、PSP-55の粘弾性が2元ブロック共重合体の粘弾性挙動に近いことは妥当であると考えられる。一方、ブリッジ構造が多いPSP-37では平坦域が現われかけている。ブリッジが100%になれば架橋高分子に近い性質を示すはずなので、この結果も妥当だといえる。

混合系試料ではPSP-37とPSP-55の中間的な挙動が観察され、 $(M_w(S)/M_n(S))$ が大きくなるにつれてPSP-37の結果に近づく傾向が見られた。これら一連の試料の構造解析⁸⁾から中央鎖の分子量分布が大きくなるとブリッジ構造が多くなる傾向が指摘

されており、これも妥当な結果である。現在SP2元ブロックで分子量や組成を変えてより系統的な研究を進めており、ブロック共重合体中の分子鎖運動について明らかにしていきたいと考えている。

5. おわりに

われわれの研究グループで行なっている高分子系ソフトマターの階層構造と物性の相関、特に粘弾性との関係について最近の研究トピックを紹介した。21世紀のパラダイムとして「ソフトマター物理」が取り上げられ、この20年ほどの間に著しく進歩したが、手付かずの課題も山積している。冒頭でも述べたように資源や環境問題を意識したとき、高分子科学の発展初期からの長年の疑問である難溶性天然高分子系の分子物性の解明は地味だが大きな課題であろう。また、非線形、非平衡解放系での高次構造制御の研究の中でレオロジーの役割¹⁰⁾もさらに増してくると考えられる。これらは学問的に重要なだけでなく、再生可能な炭素資源のさらなる有効利用法の開発や、プラスチック成形加工の効率化、新材料開発の分野でも重要課題であり、今後も着実に研究を進めていきたい。

参考文献

- 1) T. Shikata, H. Hirata, T. Kotaka, *Langmuir*, **3**, 1081 (1987); **4**, 354 (1988).
- 2) Y. Nabata, K. Maki, K. Koyanagi, H. Yamamuro, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **33**, 249 (2005).
- 3) 薄井洋基, 酒井理恵子, 伊藤貴康, 佐伯隆, *化学工学論文集*, **22**, 221 (1996).
- 4) 村田将一, 高田晃彦, 高橋良彰, *日本レオロジー学会誌*, **35**, 1185 (2007).
- 5) 高橋良彰, *放射線化学*, **91**, 45-50 (2011).
- 6) 高橋良彰, *ケミカルエンジニアリング*, **55**, 55-59 (2010).
- 7) 高橋良彰, *日本レオロジー学会誌*, **37**, 211-217 (2009).
- 8) A. Noro, M. Iinuma, J. Suzuki, A. Takano, Y. Matsushita, *Macromolecules*, **37**, 3804 (2004).
- 9) Y. Matsushita, M. Nomura, J. Watanabe, Y. Mogi, I. Noda, *Macromolecules*, **28**, 6007 (1995).
- 10) 高橋良彰, *高分子*, **59**, 724-728 (2010).