



東北大学

TOHOKU UNIVERSITY

平成30年10月23日

報道機関各位

東京工業大学  
理化学研究所  
東北大学

## アモルファス高分子の高次構造形成や粘度上昇を もたらず分子ユニット

—わずか数%で高分子物性が劇的に変化—

### 【要点】

- 水分に弱い水素結合とは原理的に異なる新しい会合性分子ユニットを発見
- 高分子量かつ分子量分布の広いアモルファス高分子へ適用可能
- アモルファス高分子材料への熱可塑性の付与やナノパターンニング材料、物質輸送材料などへの応用に期待

### 【概要】

東京工業大学 科学技術創成研究院 化学生命科学研究所の石割文崇助教、福島孝典教授らの研究グループは、同物質理工学院 応用化学系の戸木田雅利准教授、東北大学 多元物質科学研究所 高田昌樹教授（理化学研究所 放射光科学研究センターグループディレクター）と共同で、高分子鎖の末端に導入するだけでアモルファス高分子（用語1）に3次元的な高次構造を誘起し、劇的な粘度の上昇をもたらす分子ユニットを開発した。

高分子に3次元の規則構造を誘起する技術（用語2）は、ナノパターンニング材料や物質輸送材料、フォトニック材料の開発など、様々な分野で重要となっている。研究グループは、特異な置換パターンを持つトリプチセン誘導體（用語3）を、広く産業で用いられているポリジメチルシロキサン（用語4）の末端のみに導入した新たな分子を作製。このテレケリックポリマー（用語5）の構造を調べたところ、トリプチセンが入れ子状に自己集合した2次元シートが、規則的に積層して3次元構造を形成することを発見した。この構造変化によって、室温で液体だったポリジメチルシロキサンの粘度が1万倍以上に上昇したことで固体化し、熱可塑性（用語6）を付与できることも明らかとなった。

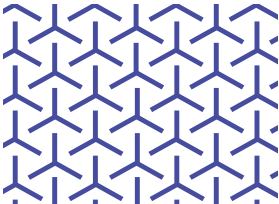
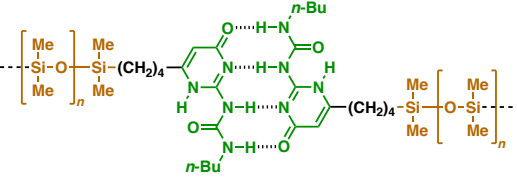
このトリプチセン分子ユニットは、一見大きな会合力を持たないように見えるが、分析してみると非常に高い自己集合能力を持つ新しい会合性分子であることがわかった。このような高分子の末端修飾法は、様々な高分子系にも適用できると期待される。また、置換基の位置のみが異なるトリプチセン誘導體を導入しても上記のような構造化は全く示さないという興味深い結果も得た。

本研究成果は、2018年10月3日（米国時間）に米国化学会誌「*Journal of the American Chemical Society*」に掲載された。

## ● 研究の背景

高分子で 3 次元の規則的な構造を誘起することは、ナノパターンニング材料をはじめ、物質輸送材料やフォトニック材料の開発など様々な分野で重要視されている。その実現のためには、自己集合（マイクロ相分離）を起こすブロックコポリマー（用語 7）を用いるのが一般的である。

一方で、高分子の末端部位のみを修飾したテレケリックポリマーでは、高分子鎖全体に対して末端ユニットは重量比が非常に小さいため、一般に高次構造の誘起は困難であると考えられてきた。実際、テレケリックポリマーで高次構造を誘起した報告例は、非常に強力な会合能を持つ多重の水素結合部位（用語 8）を導入した、分子量数千が Da（ダルトン）程度の低分子量体かつ、分子量分布（用語 9）の非常に狭いものに限られていた（図 1 右）。

末端ユニット	1,8位置換トリプチセン	例(b)	
分子量	18,000 ~ 24,000 Da	900~1,800 Da <sup>(a)</sup>	2,400 <sup>(a)</sup> ~7,500 Da <sup>(b)</sup>
分子量分布	約 2	1 <sup>(a)</sup>	1 <sup>(a)</sup> No Data <sup>(b)</sup>
高次構造	「2D +1D」構造	層状~球状構造 <sup>(a)</sup>	高次構造なし <sup>(a,b)</sup>
粘度 (30 °C, 1 Hz)	~2 x 10 <sup>4</sup> Pa•s (18,000 Da)	~2 x 10 <sup>3</sup> Pa•s (7,500 Da) <sup>(b)</sup>	
粘度上昇率	約10,000倍	約1,000倍 <sup>(b)</sup>	
相互作用	入れ子状パッキング	多重水素結合	
* 明確な相互作用はなく、1,4位置換体ではこの集合様式は取らず、高分子末端に導入しても物性の変化はない。			
		文献 (a) <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>2016</b> , <i>138</i> , 5693. (b) <i>Macromolecules</i> <b>1999</b> , <i>32</i> , 2696.	

(図 1) 今回発見した分子ユニット「1,8 位置換トリプチセン」を導入したテレケリックポリジメチルシロキサン(左)と、既存の4重水素結合性官能基を導入したテレケリックポリ(オリゴ)ジメチルシロキサン(右)の物性差。

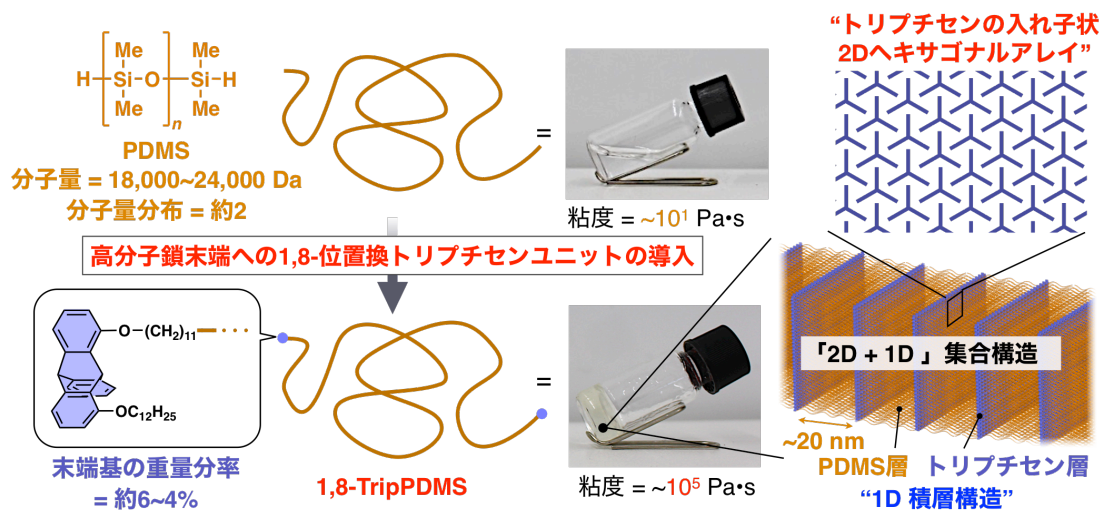
## ● 研究内容と成果

研究グループでは以前から、1,8,13 位に置換基を持つ「三脚型トリプチセン」誘導体が、トリプチセンの 2 次元入れ子状パッキング（図 1 左下）によりシート構造を形成し、そのシートが 1 次元的に積層した規則な構造（2 次元 (D) +

1次元（D）構造）へと自己集合することを見出していた。今回、この三脚型トリプチセンと類似の構造を持つ1,8位に置換基を有するトリプチセン誘導体を、代表的なアモルファス高分子であるポリジメチルシロキサン（数平均分子量約2万Da、分子量分布  $M_w/M_n =$  約2）（用語9）の鎖末端に導入し、合成を行った。その構造を大型放射光施設 SPring-8（BL45XU）の放射光 X線（用語10）で解析したところ、トリプチセンはまず2次元シート構造を形成し、そのシートが約20 nm という1次的に長周期に積層した「2D+1D 構造」という規則的な構造に集合することが明らかとなった（図2）。

また、この高次構造化に伴い、末端修飾前は液体であったポリジメチルシロキサンの粘度が1万倍以上に劇的に上昇することがわかった。この粘度上昇により固体化し、加熱、冷却することにより可逆的に融解/固化を繰り返すような、熱可塑性を示すことも明らかとなった（図1左、2）。

トリプチセン分子ユニットは、一見すると水素結合のような明確な相互作用を持たないにもかかわらず、非常に高い会合能力を有し、幅広い分子量分布を持つポリマーに対してわずか数%程度の導入率で高次構造を誘起することがわかった。（図1左および図2）。



（図2）無置換のポリジメチルシロキサン（上段）および「1,8 位置換トリプチセン」を導入したテレケリックポリジメチルシロキサン（下段）の構造と物性

## ● 今後の展開

1,8 位置換トリプチセン分子ユニットによる高次構造形成能を活かしたナノパターンニング材料、物質輸送材料などの開発や、粘度の大幅上昇を利用した熱可塑性材料などの開発が期待される。さらに、本系では水素結合を利用してい

ないことから、これらの高分子は水素結合を阻害する水分の存在下での使用も可能であると考えられる。現在、さらに高い会合能を持つ分子ユニットの開発を検討しており、今後、この末端修飾法の様々な高分子系への適用が期待される。

※本成果は、科学研究費助成事業の以下研究支援により得られた。

- ・ 研究課題：「新学術領域研究(研究領域提案型)」  $\pi$ 造形科学: 電子と構造のダイナミズム制御による新機能創出（領域略称名「 $\pi$ 造形科学」）  
「大規模分子集積化による巨視的  $\pi$ 造形システム」

研究代表者：福島 孝典（東京工業大学科学技術創成研究院 教授）

研究期間：平成26～30年度

- ・ 研究課題：挑戦的萌芽研究「三脚型トリプチセンを分岐部位として有するスターポリマーの合成と物性解明」

研究代表者：石割 文崇（東京工業大学科学技術創成研究院 助教）

研究期間：平成28～29年度

### 【論文情報】

掲載誌： Journal of the American Chemical Society

論文タイトル：“Terminal Functionalization with a Triptycene Motif That Dramatically Changes the Structural and Physical Properties of an Amorphous Polymer”

著者： Fumitaka Ishiwari, Gen Okabe, Hibiki Ogiwara, Takashi Kajitani, Masatoshi Tokita, Masaki Takata, and Takanori Fukushima

DOI: 10.1021/jacs.8b09242

### 【用語説明】

#### (1) アモルファス高分子

特定の構造を取らない、ランダムな鎖状態の高分子。非晶性高分子とも呼ばれ、液体状態～ガラス状態を取る。

#### (2) 高分子への3次元的規則構造の誘起

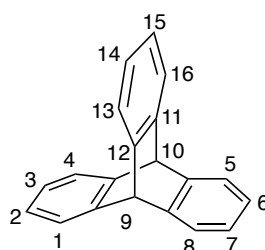
高分子材料に、ナノメートル(1ナノメートルは10億分の1メートル)の球状構造や層状構造、シリンダー構造など高次構造を形成させること。通常は、互いに混ざりにくいポリマー鎖を連結したブロックコポリマー（用語7参照）の自己集合（ミクロ相分離）によりこれら高次構造が形成される。この3次元構造を利用した、フォトニック結晶などの光学材料や、イオン・分子・ガス透過材料などの開発が盛んに行われており、特に自発的にナノパターンを形成するレジスト材料としての応用が期待

されている。

### (3) トリプチセン誘導体

3枚のベンゼン環が  $120^\circ$  の角度で連結された下記の構造を持つ剛直なプロペラ状分子。置換基の位置を示すために番号付けがされている。分子の周辺には、ベンゼン環に挟まれた大きな空間（自由体積）がある。研究グループはこれまでに、1,8,13 位に置換基を導入したトリプチセン分子が、3枚羽プロペラ構造を蜂の巣状の最密充填構造を形成することを見出した。

参考文献：Rational synthesis of organic thin films with exceptional long-range structural integrity N. Seiki, Y. Shoji, T. Kajitani, F. Ishiwari, A. Kosaka, T. Hikima, M. Takata, T. Someya, T. Fukushima, *Science* **2015**, 348, 1122–1126.



### (4) ポリジメチルシロキサン

シリコンオイルのオイルとして利用される液体状の高分子。PDMS とも呼ばれる。化学的な架橋により3次元的なネットワークを取らせることにより固体化し、シリコンゴムとして用いられるが、液体状と固体状態の相転移を熱で誘起すること、すなわち、熱可塑性（用語6参照）を持たせるは困難であるとされている。

### (5) テレケリックポリマー

高分子の両末端に置換基を導入したポリマーのこと。

### (6) 熱可塑性

低温状態では固体であるが、高温になると融解し液状になる性質のこと。

### (7) ブロックコポリマー

異なる種類のポリマーが末端で連結され、ブロック状に繋がっているコポリマーのこと。

### (8) 水素結合

水酸基 (-OH) やアミド基 (-CONH<sub>2</sub>、-CONHR) などに存在する酸性度の高い水素 (H) が、近傍の塩基性の窒素 (N)、酸素 (O) などとの間に形成する非共有結合性相互作用。多重に水素結合を形成することにより非常に強い会合性を示す。

### (9) 分子量分布 ( $M_w/M_n$ )

合成された高分子試料には、実際は様々な分子量の高分子が含まれる。分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) とは高分子試料を構成する高分子の分子量のばらつきを表す指標のこと。分子量分布が1に近い場合、その高分子試料にはほとんど単一の分子量の高分子しか含まれておらず、高分子の長さが揃っていることを意味する。しかし、通常の合成高分子で分子量分布を1に近づけることは困難であり、大抵は2程度の分子量分布を持つ。分子量分布が2程度の高分子試料には2倍以上の長さの差のある高分子が多数含まれているという、非常にばらつきの大きい状態を意味する。

#### (10) 放射光 X 線

放射光 X 線とは、電子を光速に近い速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する強力な電磁波のことを指す。兵庫県にある大型放射光施設 SPring-8 では、世界最高輝度の放射光を用いて、基礎研究から産業利用まで幅広い実験が行われている。

#### 【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東京工業大学 科学技術創成研究院 化学生命科学研究所 教授

福島 孝典 (ふくしま たかのり)

E-mail : fukushima@res.titech.ac.jp

Tel : 045-924-5220 Fax : 045-924-5976

(取材に関すること)

東京工業大学 広報・社会連携本部 広報・地域連携部門

E-mail : media@jim.titech.ac.jp

Tel : 03-5734-2975 Fax : 03-5734-3661

理化学研究所 広報室 報道担当

E-mail : ex-press[at]riken.jp

Tel : 048-467-9272 Fax : 048-462-4715

東北大学 多元物質科学研究所 広報情報室

E-mail : press.tagen@grp.tohoku.ac.jp

Tel : 022-217-5198 Fax : 022-217-5211