

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H02026

研究課題名(和文) ナノ相分離による非晶性ホモポリマーのラメラ構造化機構解明と超階層構造への展開

研究課題名(英文) Nanophase separation induced lamellar structuring in amorphous homopolymer

研究代表者

松井 淳 (Matsui, Jun)

山形大学・理学部・教授

研究者番号：50361184

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：これまでランダムと思われてきた非晶性のくし形高分子が加湿下においてアニールする事で高度に配向したラメラ構造へと自己組織化する事を見いだした。ラメラ構造化におよぼアルキル鎖長、高分子の分子量、湿度、アニール温度依存性からラメラ構造化が水の吸着による主鎖と側鎖の相分離“ナノ相分離”による事を明らかにした。さらに、このナノ相分離とブロックコポリマーで発生するマイクロ相分離を融合する事で、ナノシリンダーが垂直に配向した超階層構造の形成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ポリアルキルアクリレートやポリアルキルアクリルアミドや接着剤などに用いられる汎用の高分子であり、これまでその構造は非晶質と考えられてきた。本研究ではそのような非晶性高分子が湿度がある場合や、親水性の分子と共重合すると1h以上という非常に遅い緩和により構造が変化する事を示した。このことは、上記汎用高分子が使用中にじょじょに構造化し、強度が大きく変化する事を示している。そのため本結果は高分子材料の劣化における新たな機構と考えられる。

研究成果の概要(英文)：We have found that amorphous comb polymers, which were previously thought to be random, self-assemble into highly oriented lamellar structures by annealing under humidified conditions. The dependence of the lamellar structure on alkyl chain length, molecular weight, humidity, and annealing temperature revealed that the lamellar structure is caused by a phase separation between the water adsorbed main chain and side chains called as a "nano-phase separation". Furthermore, by combining this nanophase separation with the microphase separation that occurs in block copolymers, we succeeded in forming a super-hierarchical structure with vertically oriented nanocylinders.

研究分野：高分子材料

キーワード：偏析力 相分離 自己組織化 ホモポリマー ランダムコポリマー

1. 研究開始当初の背景

くし形高分子であるアルキルアクリレートやアルキルアクリルアミド高分子は典型的なアモルファス高分子であり、その柔軟や透明性の特徴を生かし、光学フィルムや接着剤など多様な領域に使われる。このようなアモルファス高分子を、その柔軟性を有したまま階層構造化できれば、高度な機能が発現できる。これは、生体膜やタンパク質が柔軟性を維持したまま、1次から4次にわたる階層構造形成により分子の選択透過や酵素反応などを実現していることから明らかである。しかし、アモルファス性を維持したまま高分子を階層構造化した例は皆無である。これは、ランダムな構造から階層化することで失われるエントロピーを補うために、高分子間での結晶化や π - π スタックなどの強い相互作用が必須と考えられたためである。このような背景のもと申請者は、非晶性のドデシルアクリルアミド(pDDA)高分子薄膜を加湿下、ガラス転移温度(T_g)以上でアニールする“加湿アニール法”により高度に配向したラメラ構造(3次構造)を自発的に形成する事を見いだした。このことは、非晶性と思われてきたくし形高分子が加湿などの刺激により高度に配向した構造へと自己組織化する事を示している。

2. 研究の目的

くし形高分子の“加湿アニール法”による高規則性構造の形成を確立し、非晶性高分子から構築される超階層構造に関する学理を創製する。具体的には、加湿アニールによるラメラ構造化機構を明らかにすると共に、これまでブロックコポリマーで研究がされてきたマイクロ相分離と融合する事で、新たな4次階層構造の構築を行う。

3. 研究の方法

アルキルアクリルアミドを基本骨格としアルキル側鎖長、分子量依存性などからその形成機構を明らかにする。得られた結果を基にアルキルアクリルアミドを一方のブロックとするブロックコポリマーを合成し、アルキルアクリルアミドが形成するナノ相分離とブロックコポリマーの相分離の融合による超階層構造形成を行う。

4. 研究成果

① ラメラ構造化における分子量依存性評価

これまで加湿アニールによりラメラ構造を形成する事がわかっている pDDA を用い、分子量が構造に及ぼす影響を検討した。AIBN を開始剤とするフリーラジカル重合において開始剤とモノマー比や連鎖移動剤を加えることで、数平均分子量 1200 から 52000 までの pDDA を合成した。(Table 1)。スピノコートにより薄膜を作製し、XRD によりその構造を解析した(Fig. 1)。全てのポリマー薄膜において一般的な熱アニールを行うと、アルキル鎖が凝集したドメイン“アルキルナノドメイン”を形成していることを確認した。続いて加湿アニールを行ったところ、分子量が最も小さい $M_w=2900$ については XRD パターンに大きな変化が見られないものの、それ以外の物においては鋭い Bragg ピークが整数倍に観測され均一なラメラが形成されている事がわかった。さらに、1次の Bragg ピークの半値幅およびその回折強度は分子量が大きくなるほどラメラの均一性が向上し $M_w>78,000$ ではその均一性に変化がないことがわかった。また FT-IR 測定よりドデシル側鎖の結晶性、アミド部位の水素結合構造を見積もった。CH₂ の対称、非対称伸縮のピーク位置からドデシル鎖の結晶

Table 1 重合条件および pDDA のポリスチレン換算分子量

AIBN (DDA mol%)	1-dodecanethiol (DDA mol%)	M_n	M_w	M_w/M_n
0.1	0	52000	108000	2.1
1	0	33000	78000	2.4
10	2	5400	6100	1.1
20	20	1200	2900	2.4

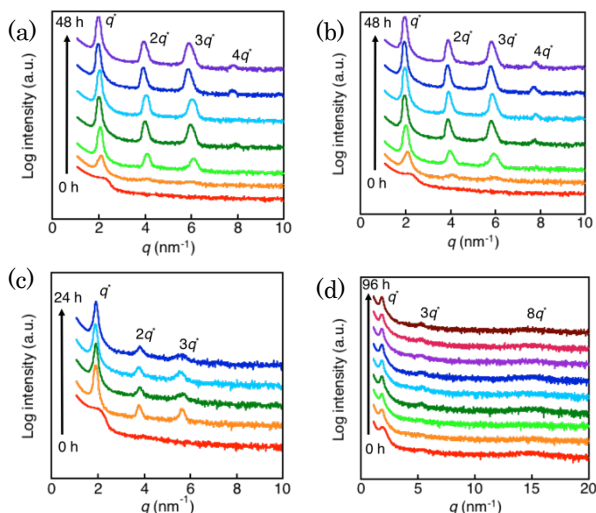
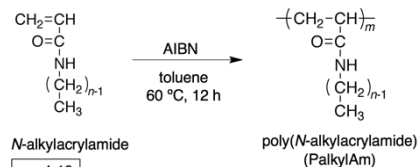


Fig. 1 分子量の異なる pDDA 薄膜の加湿アニール(98%RH, 60°C)に伴う XRD パターン(a) $M_w = 108,000$, (b) $78,000$ (c) $6,100$, (d) $2,900$

性を見積もったところ、 $M_w=2,900$ では *trans*-rich な構造を取っているのに対し、分子量が増加するにつれ *gauche* 構造が増加し、結晶性が低下していることがわかった。まだアミド I のピークより水素結合形態を検討したところ $M_w=2,900$ では β シート類似の配向した水素結合が 80% を占めるのに対し、 $M_w=78,000$ のものでは、その割合は 44% に低下し、水素結合を形成していないものが 21% も存在した。XRD と FT-IR の結果より、分子量が大きく結晶性が低いほどラメラの均一性が増加する事がわかった。これは、ラメラ構造が主鎖と側鎖の相分離により形成される事を強く示唆している。すなわち、側鎖の結晶性や水素結合が均一なほど、高分子鎖間の引力が強く働き、偏析力に打ち勝ってしまうため、ラメラを形成できない。一方で分子量が大きくなるにつれ、高分子主鎖は折れ曲がり構造を取るため、結晶性が低下する結果、主鎖と側鎖間の偏析力によりラメラを形成する事ができる。この機構は次のアルキル側鎖長依存性の結果からも支持される。

② 加湿アニールによるラメラ構造化に及ぼすアルキル側鎖依存性

アルキル側鎖長が 4~19 までのアルキルアクリルアミド高分子 (PalkylAm, Scheme 1) を合成し、加湿アニールによるラメラ構造について検討した。DSC 測定より、 $n \leq 16$ ポリマーは室温において非晶性高分子、 $n \geq 17$ ポリマーは、室温においてアルキル側鎖が結晶化している高分子であることがわかった。また、アルキル側鎖の炭素数が増加するにつれて、その結晶性は増加することがわかった。次に、PalkylAm ($n=4\sim 19$) の全てのポリマー薄膜においてアルキルナノドメインが形成していることを確認した。これらのポリマーについて、基板を水中に浸漬してアニールする水中アニールを行ったところ、大きく分けて 3 つのパターンが得られた。まず、 $n \leq 7$ ポリマーにおいては、加湿アニール法によりラメラ構造を形成しなかった。代表例として $n=4$ の結果を Fig. 2 (a) に示す。 $n=4$ の薄膜の XRD パターンではアルキルナノドメインに由来するブロードな散乱 ($q = 3.9 \text{ nm}^{-1}$) しか観測されおらず、薄膜がアモルファスであることを示している。一方で $n=8$ のものにおいては面外(OP)側に強い Bragg 散乱が 3 次まで観測された一方で面内(IP)では $q = 14 \text{ nm}^{-1}$ 付近にブロードな散乱のみが観察された (Fig. 2 b)。前者はラメラの層間隔に、後者はアルキル鎖のヘキサゴナル状の配列に由来する散乱である。ラメラに由来する散乱が OP 側にしか観測されず、またヘキサゴナル状の散乱がブロードであることからアルキル鎖は垂直に配向しているにもかかわらずアモルファスを維持した一軸配向ラメラを形成していることがわかった。同様な XRD パターンが $8 \leq n \leq 14$ において観測された。一方で $n=18$ のものではラメラに由来する Bragg ピークが OP 側に観測されるもののその強度は小さく、高次の散乱がほとんど観測されない (Fig. 2 c)。一方でヘキサゴナル状の散乱が IP 側にシャープに観測されたことから、側鎖が結晶化した低配向のラメラ構造を形成していることがわかった。このような散乱ピークは $n \geq 15$ ポリマーにおいて観測される。以上の結果より $n \leq 7$ ポリマーでは側鎖が短い為に疎水性が弱く偏析力が小さいため、 $n \geq 15$ では結晶性が高いために凝集力が偏析力より大きいため高配向なラメラが形成出来ない事を示している。すなわち、アルキル側鎖依存性からも加湿アニールによるラメラ構造化が主鎖と側鎖との相分離に基づくことが明らかとなった。



Scheme 1 種々の側鎖からなる PalkylAm の合成

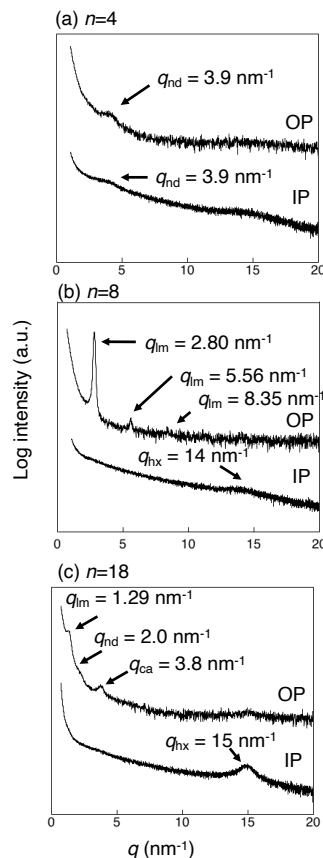
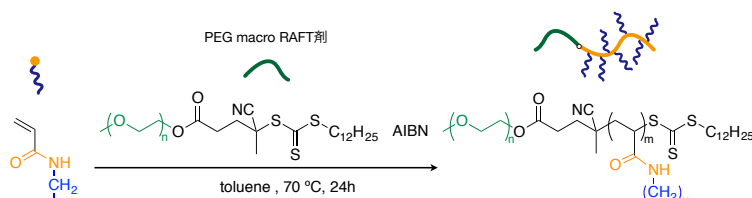


Fig.3 60 °C の水中で 12 時間アニールしたポリマー薄膜の XRD パターン

③ ナノ相分離とマイクロ相分離の融合による超階層構造形成

PalkylAm が加湿により形成する高度なラメラ構造を用いブロックコポリマーのマイクロ相分離構造の配向制御を行った。末端に RAFT 剤を有する PEG を用い RAFT 重合により poly(*N*-dodecylacrylamide-*b*-ethylene glycol) (pDDA_m-*b*-PEG_n) を合成した (Scheme 2)。ブロックコポリマーを加湿アニールするとブラッグの回折ピーク比が 1 : 2 : 3 となる高度に配向したラメラ構造を構築した。AFM 測定で加湿アニール薄膜の表面構造を AFM 位相像により検討した。PEG ブロックが 22 ユニットである pDDA_m-*b*-PEG₂₂ ($m=59, 127, 150$) では、はっきりとしたドメインの形成はみられなかった。これは PEG 体積分率が pDDA の体積分率に対してとても小さく、相分離に必要な χN が臨界値を超えないためである。DSC の結果からも PEG ブロックの融解によるピ

ークが確認されておらず、相溶していると考えられる。一方、PEG ブロックが 45 ユニットである $pDDA_m-b-PEG_{45}$ ($m = 62, 80, 185, 239$) では、すべての薄膜においてははっきりとした相分離を構築した (Fig.4)。特に、 $m = 62, 80$ ではヘキサゴナルシリンダーを形成し、 $m = 80$ ではより高度な配向を示した。そこで $pDDA_{80}-b-PEG_{45}$ について小角 X 線散乱および透過型電子顕微鏡 (TEM) により解析を行った。加湿アニール後の $pDDA_{80}-b-PEG_{45}$ 薄膜の GI-SAXS 測定の結果を Fig.5a に示す。また Fig.5a から抽出した面外方向及び面内方向の一次元プロファイル



Scheme 2 RAFT 重合による $pDDA-b-PEG$ の合成

を Fig.5b から抽出した面外方向及び面内方向の一次元プロファイルを Fig.5b、断面 TEM 像を Fig.5c に示す。Fig.5a より面外方向に二つ、面内方向に二つのピークが確認された。面外、面内方向の高散乱ベクトル側のピーク ($q^* = 1.89 \text{ nm}^{-1}$) は XRD 測定から $pDDA$ ブロックが形成するラメラ構造の一次ピークに帰属される。このピークが面内方向にも出現していることから一軸に配向していないことがわかる。これは形成したシリンダーが面外方向に対して垂直に配向することで主鎖の配向方向が制限されるためである。面内方向の低散乱ベクトル側のプロファイルではブラッグの回折ピーク比が $1 : \sqrt{3}$ で現れていることから六角形に配置されたシリンダー構造を示しており、面外方向に垂直に配向していることが明らかとなった。実際に膜の断面形状を TEM で観察したところシリンダーが膜に対して垂直に配向している事が観察された。シリンダーの中心間距離は 17.0 nm であると計算され、AFM 測定から得られた 16.7 nm と良い一致を示す。以上のこととまとめると $pDDA_{80}-b-PEG_{45}$ 薄膜が加湿アニールによって形成する自己組織化構図は面外方向にナノ相分離による $pDDA$ ブロックのラメラ構造と面内方向に $pDDA$ ブロックと PEG ブロック間のマイクロ相分離によるヘキサゴナルシリンダー構造となる (Fig. 5d)。

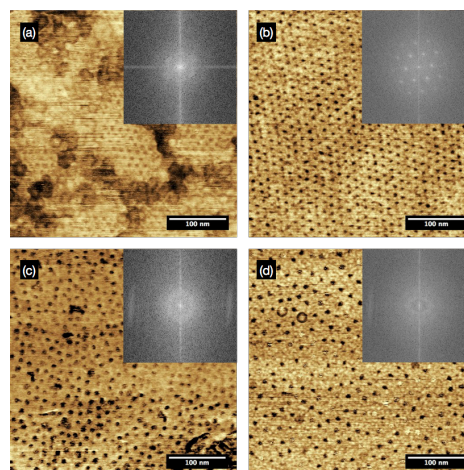


Fig. 4 $pDDA_m-PEG_{45}$ 薄膜における加湿アニール後の AFM 位相像 $m =$ (a) 62, (b) 80, (c) 185, (d) 239。挿入図 2D FFT

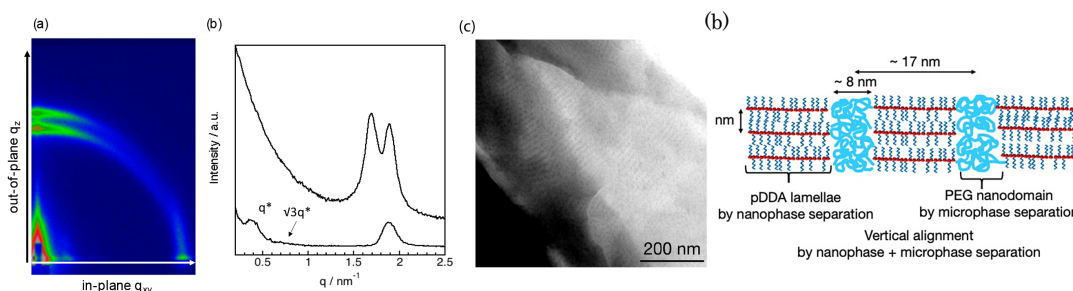


Fig. 5 加湿アニールした $pDDA_{80}-PEG_{45}$ 薄膜の 2DGI-SAXS 像(a)と 1 次元散乱プロファイル(b) および断面 TEM 像、およびここから得られる垂直配向シリンダーの模式図(d)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計16件（うち査読付論文 16件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Yamamoto Shunsuke, Ono Asami, Matsui Jun, Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki, Miyashita Tokuji, Mitsuishi Masaya	4. 巻 36
2. 論文標題 Titania Nanofilms from Titanium Complex-Containing Polymer Langmuir?Blodgett Films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 10371 ~ 10378
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.0c01446	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yabu Hiroshi, Matsuo Yasutaka, Yamada Takahiro, Maeda Hirotaka, Matsui Jun	4. 巻 32
2. 論文標題 Highly Porous Magnesium Silicide Honeycombs Prepared by Magnesium Vapor Annealing of Silica-Coated Polymer Honeycomb Films toward Ultralightweight Thermoelectric Materials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 10176 ~ 10183
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.0c03696	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yabu Hiroshi, Matsui Jun, Matsuo Yasutaka	4. 巻 36
2. 論文標題 Site-Selective Wettability Control of Honeycomb Films by UV?03-Assisted Sol?Gel Coating	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 12023 ~ 12029
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.0c02401	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Togashi Takanari, Tsuchida Koki, Soma Shiori, Nozawa Ryosuke, Matsui Jun, Kanaizuka Katsuhiko, Kurihara Masato	4. 巻 32
2. 論文標題 Size-Tunable Continuous-Seed-Mediated Growth of Silver Nanoparticles in Alkylamine Mixture via the Stepwise Thermal Decomposition of Silver Oxalate	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 9363 ~ 9370
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.0c03303	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sato Daisuke, Itatani Masaki, Matsui Jun, Unoura Kei, Nabika Hideki	4. 巻 22
2. 論文標題 Interplay between two radical species in the formation of periodic patterns during a polymerization reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 21672 ~ 21677
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CP03089A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Matsunaga Kohei, Kukai Wataru, Ishizaki Manabu, Kurihara Masato, Yamamoto Shunsuke, Mitsuishi Masaya, Yabu Hiroshi, Nagano Shusaku, Matsui Jun	4. 巻 53
2. 論文標題 Formation of Perpendicularly Aligned Sub-10 nm Nanocylinders in Poly(N-dodecylacrylamide-b-ethylene glycol) Block Copolymer Films by Hierarchical Phase Separation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 9601 ~ 9610
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c00838	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Maeda Yutaka, Konno Yui, Nishino Akane, Yamada Michio, Okudaira Saki, Miyauchi Yuhei, Matsuda Kazunari, Matsui Jun, Mitsuishi Masaya, Suzuki Mitsuaki	4. 巻 12
2. 論文標題 Sonochemical reaction to control the near-infrared photoluminescence properties of single-walled carbon nanotubes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 6263 ~ 6270
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0NR00271B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kayaba Yuki, Hojo Kenta, Ono Kenta, Ishizaki Manabu, Kanaizuka Katsuhiko, Kondo Shin-ichi, Kurihara Masato, Mitsuishi Masaya, Matsui Jun	4. 巻 59
2. 論文標題 Visible multi-color electrochromism by tailor-made color mixing at one electrode	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 091006 ~ 091006
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/abb034	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takeda Masaki、Umemoto Kazuki、Nohara Tomohiro、Tozawa Keitaro、Matsui Jun、Masuhara Akito	4. 巻 166
2. 論文標題 Micro/Nano Crystal Composed of Tetrathiafulvalene/Tetracyanoquinodimethane Prepared Using a Charge Transfer-Induced Reprecipitation Method	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 B3131 ~ B3135
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2.0221909jes	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ebata Kazuki、Togashi Takanari、Yamamoto Shunsuke、Mitsuishi Masaya、Matsui Jun	4. 巻 166
2. 論文標題 Self Formed Anisotropic Proton Conductive Polymer Film by Nanophase Separation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 B3218 ~ B3222
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2.0331909jes	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kayaba Yuki、Hojoyo Kenta、Ono Kenta、Ishizaki Manabu、Kanaizuka Katsuhiko、Kondo Shin-ichi、Kurihara Masato、Mitsuishi Masaya、Matsui Jun	4. 巻 31
2. 論文標題 Electrochemical Charge Storage Using Layer-by-Layer Deposited Film Composed of Redox Polymer and Inorganic Nanoparticle	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 349 ~ 352
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.31.349	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Matsunaga Kohei、Tanaka Keiko、Matsui Jun	4. 巻 47
2. 論文標題 Highly Ordered Lamellar Formation in Dodecylacrylate Copolymer by Humid Annealing	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 500 ~ 502
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.171188	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamamoto Shunsuke, Nishina Nanae, Matsui Jun, Miyashita Tokuji, Mitsuishi Masaya	4. 巻 34
2. 論文標題 High-Density and Monolayer-Level Integration of π -Conjugated Units: Amphiphilic Carbazole Homopolymer Langmuir-Blodgett Films	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 10491 ~ 10497
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.8b01694	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ebata Kazuki, Hashimoto Yuki, Ebara Kohei, Tsukamoto Mayu, Yamamoto Shunsuke, Mitsuishi Masaya, Nagano Shusaku, Matsui Jun	4. 巻 10
2. 論文標題 Molecular-weight dependence of the formation of highly ordered lamellar structures of poly(N-dodecyl acrylamide) by humid annealing	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 835 ~ 842
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8PY01660G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Takeda Masaki, Hojo Kenta, Umemoto Kazuki, Scharber Markus Clark, Stadler Philipp, Yumusak Cigdem, Sariciftci Niyazi Serdar, White Matthew Shuette, Furis Madalina, Okada Shuji, Yoshida Tsukasa, Matsui Jun, Masuhara Akito	4. 巻 19
2. 論文標題 Photoconductive Properties of Dibenzotetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane (DBTTF-TCNQ) Nanorods Prepared by the Reprecipitation Method	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Nanoscience and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 4599 ~ 4602
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1166/jnn.2019.16346	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tsukamoto Mayu, Ebata Kazuki, Sakiyama Hiroshi, Yamamoto Shunsuke, Mitsuishi Masaya, Miyashita Tokuji, Matsui Jun	4. 巻 35
2. 論文標題 Biomimetic Polyelectrolytes Based on Polymer Nanosheet Films and Their Proton Conduction Mechanism	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 3302 ~ 3307
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.8b04079	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計21件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 8件）

1. 発表者名 井上南・塚本真由・宮下徳治・三ツ石方也・松井淳
2. 発表標題 アクリル酸を導入した高分子ナノシート積層体層間におけるプロトン移動度の算出
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 九海航, 鳴海敦, 三ツ石方也, 松井淳
2. 発表標題 ナノ相分離とマイクロ相分離の融合により形成される垂直配向ナノシリンドラーの架橋による安定化
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井上 南・源明 誠・宮下 徳 治・三ツ石 方也・松井 淳
2. 発表標題 アクリル酸を導入した高分子ナノシート積層体層間 における高速プロトン輸送
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 九海航, 鳴海敦, 三ツ石方也, 松井淳
2. 発表標題 シロキサシ架橋によるpoly(N-dodecylacrylamide-b-ethyleneglycol)垂直配向ナノシリンドラーの安定化
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 天田晃平, 九海航, 松井淳
2. 発表標題 加湿アニールによる有機無機ハイブリッドラメラの構築
3. 学会等名 2020 高分子学会東北支部研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 九海航, 鳴海敦, 三ツ石方也, 松井淳
2. 発表標題 垂直ナノシリンダーを有するpoly(N-dodecyl acrylamide-b-ethyleneglycol) 薄膜の架橋による安定化
3. 学会等名 第29回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井上 南・Liu Miaomiao・長尾祐樹・源明 誠・宮下 徳 治・三ツ石 方也・松井 淳
2. 発表標題 高分子ナノシート積層体層間が形成する高速プロトン輸送チャンネルの構造解析
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 九海航, 鳴海敦, 藪浩, 三ツ石方也, 松井淳
2. 発表標題 相分離と架橋反応の競合による特異な自己組織化構造形成
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuki Kayaba, Kenta Hojo, Kenta Ono, Manabu Ishizaki, Katsuhiko Kanaizuka, Shin-ichi Kondo, Masato Kurihara, Masaya Mitsuishi, Jun Matsui
2. 発表標題 Multicolor electrochromism in a single electrode using Layer-by-Layer hybrid film prepared from redox polymer and inorganic nanoparticles
3. 学会等名 18th International Symposium on Advanced Organic Photonics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Mayu Tsukamoto, Shusaku Nagao, Shunsuke Yamamoto, Masaya Mitsuishi, Tokuji Miyashita, and Jun Matsui
2. 発表標題 Biomimetic proton conductive film using the interlayer of polymer nanosheet assembly
3. 学会等名 16th International Symposium on Polymer Electrolytes (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuki Kayaba, Kenta Hojo, Kenta Ono, Manabu Ishizaki, Katsuhiko Kanaizuka, Shin-ichi Kondo, Masato Kurihara, Masaya Mitsuishi, Jun Matsui
2. 発表標題 Color mixing of electrochromism in a single electrode using Layer-by-Layer hybrid film prepared from redox polymer and inorganic nanoparticles
3. 学会等名 KJF-ICOMEF 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 塚本 真由、松井 淳、山本 俊介、三ツ石 方也、宮下 徳治
2. 発表標題 生体模を倣膜した高分子電解質の2次元プロトン伝導機構
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Mayu Tsukamoto, Shunsuke Yamamoto, Masaya Mitsuishi, Tokuji Miyashita and Jun Matsui
2. 発表標題 Two-Dimensional Proton Conduction in Biomimetic Polymer Electrolytes Prepared the Polymer Nanosheet Multilayer Film
3. 学会等名 First International Conference on 4D Materials and Systems (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Mayu Tsukamoto, Jun Matsui, Shunsuke Yamamoto, Tokuji Miyashita, and Masaya Mitsuishi
2. 発表標題 Biomimetic proton conductive film prepared by ultra thin polymer self assembly
3. 学会等名 18th International Symposium on Advanced Organic Photonics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Sachiho Ito, Kohei Matsunaga, Jun Matsui, Shunsuke Yamamoto, Masaya Mitsuishi, Shusaku Nagano
2. 発表標題 Construction of nanophase separation structure in block copolymer thin film using humidifying annealing method
3. 学会等名 KJF-ICOMEF 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 伊藤 祥穂, 松永 康平, 松井 淳, 山本 俊介, 三ツ石 方也, 永野 修作, 藪 浩
2. 発表標題 ナノおよびマイクロ相分離を用いたブロックコポリマーの構造作製
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Sachiho Ito, Kohei Matsunaga, Jun Matsui, Shunsuke Yamamoto, Masaya Mitsuishi, Shusaku Nagano, Hiroshi Yabu
2. 発表標題 Construction of hierarchical structure in block copolymer using nano and micro phase separation
3. 学会等名 18th International Symposium on Advanced Organic Photonics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 萱場裕貴・北條健太・小野健太・石崎学・金井塚勝彦・近藤慎一・栗原正人・三ツ石方也・松井淳
2. 発表標題 レドックス高分子と無機ナノ粒子との交互積層膜を利用した単一電極多色エレクトロクロミズム
3. 学会等名 第65回応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 萱場裕貴・北條健太・小野健太・石崎学・金井塚勝彦・近藤慎一・栗原正人・三ツ石方也・松井淳
2. 発表標題 ファジーな階層構造による単一電極多色エレクトロクロミズム
3. 学会等名 The 35th International Conference of Photopolymer Science and Technology
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 萱場裕貴・北條健太・小野健太・石崎学・金井塚勝彦・近藤慎一・栗原正人・三ツ石方也・松井淳
2. 発表標題 レドックス高分子と無機ナノ粒子の階層構造化による単一電極多色エレクトロクロミズム
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuki Kayaba, Kenta Hojo, Kenta Ono, Manabu Ishizaki, Katsuhiko Kanaizuka, Shin-ichi Kondo, Masato Kurihara, Masaya Mitsuishi, Jun Matsui
2. 発表標題 Multicolor electrochromism in a single electrode using Layer-by-Layer hybrid film prepared from redox polymer and inorganic nanoparticles
3. 学会等名 18th International Symposium on Advanced Organic Photonics (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 松井淳	4. 発行年 2019年
2. 出版社 公益社団法人 電気化学会	5. 総ページ数 5
3. 書名 高分子薄膜の階層構造制御に基づくエレクトロクロミズムの多色化手法の開発.電気化学87 巻 , Summer号	

1. 著者名 松井淳	4. 発行年 2019年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 10
3. 書名 "有機・無機ハイブリッド薄膜" エレクトロクロミックデバイスの開発最前線 (ed 樋口昌芳)	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	永野 修作 (Nagano Shusaku) (40362264)	立教大学・理学部・教授 (32686)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	源明 誠 (Gemmei Makoto) (70334711)	富山大学・学術研究部工学系・准教授 (13201)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関