

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24685035

研究課題名(和文) 高分子自己組織化と浸透圧膨潤を利用した超分子フォトニックゲルの創製

研究課題名(英文) Novel preparation of supramolecular photonic gels by using polymer self-assembly and osmotic swelling

研究代表者

野呂 篤史 (Noro, Atsushi)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90377896

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,400,000円

研究成果の概要(和文)：不揮発性の物理ゲルである超分子イオンゲルの調製法を応用して、水素結合を駆動力としてプロトン受容性官能基(具体的にはピリジル基)を有するジブロック共重合体薄膜にプロトン性イオン液体を浸透させ、ブロック共重合体薄膜を膨潤させることで不揮発性の(超分子性)フォトニックゲル膜を作製した。フォトニックゲル膜の内部構造を電子顕微鏡、超小角X線散乱で観察し、フォトニック結晶特性(反射特性)も確認した。また混合イオン液体を用いることで、膨潤度を制御し、反射光波長も制御した。酸添加による反射特性制御、温度や電場による反射特性制御も実現した。

研究成果の概要(英文)：By applying the preparation procedure of supramolecular ion gels as nonvolatile physical gels, protic ionic liquids were infiltrated into diblock copolymer thin films bearing proton acceptor functional groups (pyridyl groups) by a drive force of hydrogen bonding, which provided nonvolatile (supramolecular) photonic swollen gel films. The inner structures of photonic gel films were observed by electron microscopy and ultra-small angle X-ray scattering, and photonic crystal properties (reflectance properties) were also investigated. Furthermore, the wavelength of reflected light and the swelling ratio were controlled by using ionic liquid mixture. Reflectance property control by acid addition, temperature variation, and electric field application was also achieved.

研究分野：高分子科学

キーワード：ブロック共重合体 フォトニック結晶 フォトニックゲル 水素結合 プロトン性イオン液体 膨潤
不揮発性 ナノ相分離構造

1. 研究開始当初の背景

材料用途の多様化、複雑化に応じて、高分子材料に対する高機能・高性能付与が求められるようになってきている。複数の異種成分高分子からなるブロック共重合体はそのような要求にこたえる材料になるとして注目されている。異種成分間で反発し合うものの、それらは強制的に化学結合されているために、マイクロ相分離構造、もしくはナノ相分離構造と呼ばれる数十ナノメートル程度の相分離構造を自発的に形成する。

最近ではブロック共重合体のナノ相分離構造をフォトニック結晶として応用する研究が行われている。たとえばブロック共重合体膜を溶媒によって膨潤させたブロック共重合体フォトニックゲル膜が開発されており、これは特定波長の近紫外光・可視光を反射する。しかしながら溶媒蒸発によって内部構造、すなわちナノ相分離構造の構造サイズが小さくなるために、通常条件下で構造サイズを一定に保つことは難しい。加えてフォトニック特性（反射特性）を保持させることも難しかった。当然ながらフォトニックゲル膜に対して物理的刺激（温度や電場など）を加えた際の応答性を観察する実験はほとんど行われていなかった。

2. 研究の目的

最近研究代表者らは不揮発性のイオン液体を溶媒として使用することで、不揮発性の超分子ポリマーゲルを作製し、その粘弾性評価を行っている。本課題ではこの不揮発性超分子ポリマーゲル調製法をフォトニックゲル膜の作製に応用する。

すなわちブロック共重合体膜を作製し、これに不揮発性溶媒であるイオン液体を添加することでイオン液体をブロック共重合体膜に浸透、膜を膨潤させて、近紫外光・可視光を反射するような不揮発性ブロック共重合体フォトニックゲル膜を作製する。これが本研究課題の目的である。

このようにして得られるブロック共重合体フォトニックゲル膜の光反射特性と内部構造（ナノ構造）の関係を明らかとし、さらに温度や電場などの物理的刺激を加えた際の反射特性の変化、pH のような化学環境を変化させた際の反射特性の変化も観察することとした。

3. 研究の方法

二成分ブロック共重合体膜の一成分のみを膨潤させるためには、一成分のみを溶解し、別成分は溶解しないようなイオン液体を用いればよい。またブロック共重合体一成分イオン液体間の親和度を高めてやればイオン液体の浸透を促進させられると考えられる。

具体的にはポリスチレン-*b*-ポリ(2-ビニルピリジン) (PS-P2VP、リビング重合で合成したもの) ブロック共重合体を用いた。分子量

は5万~20万、組成はおおよそ0.5であり、ラメラ構造を形成するものであった。

一方、イオン液体はプロトン性のもの（プロトン性イオン液体、IL）を用いることとし、たとえば1-エチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンсульフォニル)イミダイドを用いた。ILの窒素原子に結合したプロトンがP2VPピリジン環の窒素原子と水素結合するため、PS-P2VP薄膜に対してILを滴下することでエンタルピー駆動の浸透により、P2VP相のみが膨潤し、フォトニックゲル膜となるはずである。

フォトニックゲル膜を得るために、スピノコート法によりガラス基板やポリイミド基板上にPS-P2VP薄膜作製し、これをテトラヒドロフランとクロロホルムの混合溶媒蒸気でアニール処理を施した。その後薄膜に対してILの液滴をたらし、40~50°Cで数時間~1日間程度加熱することでILを浸透膨潤させた不揮発性ソフトフォトニックゲル膜とした。不揮発性フォトニックゲル膜のナノ構造を明らかとするために、透過型電子顕微鏡(TEM)観察、さらに超小角X線散乱(U-SAXS)測定を行った。また膜の光反射特性を明らかとするために光源・検出器一体型の反射光測定システムにより、紫外光~近赤外光領域の反射率スペクトルを得た。

4. 研究成果

(1) イオン液体膨潤によるブロック共重合体フォトニックゲル膜の作製と構造評価

(関連の雑誌論文2、関連の学会発表4,5,7,14,18,20,22、関連の産業財産権2,3)

PS-P2VPブロック共重合体(図1a、分子量78000、PS組成0.50)薄膜をフォトニックゲル膜とするために、イミダゾールとイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンсульフォニル)イミダイドの混合物(モル比で4:3で、液状であり、不揮発性でもあるので以降ではILと呼ぶ)を添加し40°C程度で数時間加熱したところ、青紫色光を反射するようになった。

IL添加前後の膜の内部構造(ナノ構造)を調査するためにTEM観察を行った。観察像にコントラストを付けるためにヨウ素蒸気で染色を行っており、ピリジル基を含む相が暗く見える(図1b、図1d)。IL添加前では対称組成のラメラ構造(構造周期 $D \sim 33\text{nm}$ 、明るい相 $\sim 16\text{nm}$ 、暗い相 $\sim 17\text{nm}$)が見られ、染色条件から暗い相はP相、明るい相はS相であることが分かる。一方IL添加後では非対称組成のラメラ構造($D \sim 106\text{nm}$ 、明るい相 $\sim 18\text{nm}$ 、暗い相 $\sim 88\text{nm}$)が見られた(図1c、図1e)。暗い相にはピリジル基が含まれているのでP相のみがILで選択膨潤されていることが分かる。このようなナノ構造レベルでの膨潤によりIL添加後では青紫色光を反射し、フォトニックゲル膜になることが分かった。

上記の成果をMacromolecules誌で発表(謝辞に研究費のことを記載)したところ、2014

年6月期のTop 20 most read articles の1つとしてランクインした。また論文発表に先立って特許出願も行っている(国際特許も出願)。2014年6月20日付の化学工業日報紙でもその内容が取り上げられた。

<http://www.kagakukogyonippo.com/headline/2014/06/20-16255.html> その他、日本セラミックス協会の学会誌「セラミックス」の2014年11月号のトピックス記事

<http://www.ceramic.or.jp/i hensyub/topics/topics2014.11.pdf>、高分子学会の学会誌「高分子」の2014年9月号のscientific newsの記事、高エネルギー加速器研究機構物質科学研究所放射光科学研究施設が発行する「PF ニュース」の2014年33巻3号の記事

http://pfwww.kek.jp/publications/pfnews/32_3/saikin1.pdf などにおいても取り上げられた。

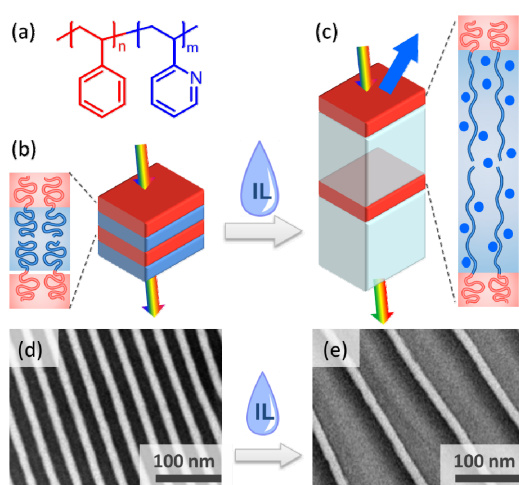


図1. (a) PS-P2VPの化学構造式. (b) IL添加前のナノ構造の模式図. (c) IL添加後のナノ構造の模式図. (d) IL添加前のTEM像. (e) IL添加後のTEM像.

(2) 混合イオン液体で膨潤させたフォトニックゲル膜の反射特性

(関連の学会発表 5,6,10,11,13,15、関連の産業財産権 2,3)

イオン液体膨潤フォトニックゲル膜のナノ構造サイズ、光反射特性はブロック共重合体の一成分イオン液体間の親和性に大きく依存すると考えられる。そこで添加する溶媒として、膨潤ブロック鎖に対して溶解性の異なる2種類のイオン液体の混合物を添加することとした。溶解性の高いイオン液体の液滴を添加したときは大きく膨潤すると期待でき、溶解性の低いイオン液体の液滴を添加したときはあまり膨潤しないと予想される。前者のような溶媒としてP2VPに対して水素結合を生じ大きな溶解能を有するイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンсульホニル)イミダイド(I)、後者のような溶媒としてP2VPに対して水素結合を生じず溶解能の低い1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンсульホニル)イミダイド(E)を用いることにした。

PS-P2VP(分子量が199000、PS組成が0.53)薄膜に対し、IとEの混合物を溶媒として添加することでフォトニックゲル膜を作製した。U-SAXSでこれらの試料を測定したところ、イオン液体添加前、I/E=2/8、6/4、10/0ではすべてラメラ構造に由来する散乱ピークが見られ、 D を見積ると76nm、136nm、179nm、215nmとIの割合が増加するに従い D が大きくなることが明らかとなった(図2a)。

さらに膜の外観を確認したところ、I/E=2/8、4/6、6/4、8/2、10/0ではそれぞれ、紫色、青色、緑色、黄色、赤色を示していた。反射特性についても評価したところ、反射光のピーク値はそれぞれ404、468、520、575、610nmのところに見られ、これは膜の外観と一致しており(図2b)、Iの比率が大きな液滴を添加したときほど高波長側の光を反射することが分かった。U-SAXS測定の結果とも合わせると、Iの比率の大きな液滴を添加したときほど大きなナノ構造膨潤が生じ、高波長側の光を反射するフォトニックゲル膜となることが分かった。

上記成果に関しては学会発表を済ませており、今後は英語論文を執筆し、発表する予定である。

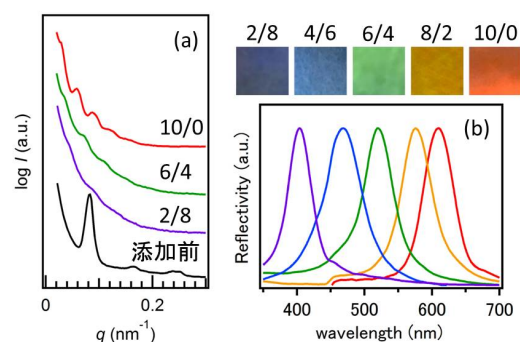


図2. (a) U-SAXS プロファイル(下から添加前、I/E=2/8、6/4、10/0). (b) 反射率スペクトルと膜の外観(左から I/E=2/8、4/6、6/4、8/2、10/0).

その他、ポリマーとイオン液体間の下限臨界相溶温度を利用することで、温度に応じたフォトニック特性の発現・消失を実現している(関連の学会発表 2,9)。またイオン液体以外の不揮発性溶媒で膨潤したフォトニック膜も作製しており、ブロック共重合体一成分と不揮発性溶媒間の親和性を変化させることでフォトニック膜の反射特性制御も行っている(第64回高分子討論会で発表予定、論文を発表予定)。さらにフォトニック膜に対して電場を加えることで反射特性を制御できることも見出している(関連の学会発表 1、第64回高分子討論会でも発表予定、論文を発表予定)。

またブロック共重合体を用いたソフト材料、機能性材料調製に関連する研究として、超分子エラストマー(発表した雑誌論文 1)、

超分子ソフト材料 (発表した雑誌論文 3)、ブロック共重合体/金属塩ハイブリッド (発表した雑誌論文 4)、超分子イオンゲル (発表した雑誌論文 5)、ブロック共重合体ナノポーラス膜 (発表した雑誌論文 6)、ブロック共重合体/半導体ナノ粒子ハイブリッド (発表した雑誌論文 7) に関する結果を得、発表している。Macromolecules 誌、Langmuir 誌に発表した雑誌論文 1,5,6,7 では発表時における月間の Top 20 most read articles にランクインしている。発表した雑誌論文 4 は雑誌表紙に取り上げられた。

今後は本研究実施で得られた知見を活かし、フォトニックゲル膜の作製・基礎・応用に関する研究をさらに発展させていく予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- Hayashi, Mikihiro; Matsushima, Satoru; **Noro, Atsushi***; Matsushita, Yushu*
"Mechanical Property Enhancement of ABA Block Polymer-Based Elastomers by Incorporating Transient Cross-Links into Soft Middle Block"
MACROMOLECULES 48 (2) 421-431
JAN 27 2015. (査読有)
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma502239w>
- Noro, Atsushi***; Tomita, Yusuke; Shinohara, Yuya; Sageshima, Yoshio; Walish, Joseph J.; Matsushita, Yushu; Thomas, Edwin L.*
"Photonic Block Copolymer Films Swollen with an Ionic Liquid"
MACROMOLECULES 47 (12) 4103-4109 JUN 24 2014.
(査読有)
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma500517e>
- Hayashi, Mikihiro; **Noro, Atsushi***; Matsushita, Yushu*
"Viscoelastic Properties of Supramolecular Soft Materials with Transient Polymer Network"
JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART B: POLYMER PHYSICS 52 (11) 755-764 JUN 1 2014. (査読有)
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/polb.23479/abstract>
- Sageshima, Yoshio; **Noro, Atsushi***; Matsushita, Yushu*
"Structural Isomer Effects on the Morphology of Block Copolymer/Metal Salts Hybrids"
JOURNAL OF POLYMER SCIENCE

PART B: POLYMER PHYSICS 52 (5)

377-386 MAR 1 2014. (査読有)

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/polb.23421/abstract>

- Noro, Atsushi***; Matsushima, Satoru; He, Xudong; Hayashi, Mikihiro; Matsushita, Yushu*
"Thermoreversible Supramolecular Polymer Gels via Metal-Ligand Coordination in an Ionic Liquid"
MACROMOLECULES 46 (20) 8304-8310 OCT 22 2013. (査読有)
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma401820x>
 - Sageshima, Yoshio; Shigeo, Arai; **Noro, Atsushi***; Matsushita, Yushu*
"Fabrication and Modification of Ordered Nanoporous Structures from Nanophase-Separated Hybrids of Block Copolymer/Metal Salt"
LANGMUIR 28 (50) 17524-17529 2012.
(査読有)
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la3042023>
 - Noro, Atsushi***; Higuchi, Kota; Sageshima, Yoshio; Matsushita, Yushu*
"Preparation and Morphology of Hybrids Composed of a Block Copolymer and Semiconductor Nanoparticles via Hydrogen Bonding"
MACROMOLECULES 45 (19) 8013-8020 2012. (査読有)
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma301665e>
- [学会発表] (計 61 件)
- 大野真徳、**野呂篤史**、松下裕秀
「ブロック共重合体ソフトフォトニック膜の作製と電場応答性」
第64回高分子学会年次大会、2015年05月28日、札幌コンベンションセンター (札幌)、口頭
 - Kimberley N. Craigen, Maho Ohno, **Atsushi Noro**, Yushu Matsushita
「Fabrication of Thermoresponsive Block Copolymer Photonic Films Swollen with an Ionic Liquid」
第64回高分子学会年次大会、2015年05月28日、札幌コンベンションセンター (札幌)、口頭
 - 初川敬祐、**野呂篤史**、松下裕秀
「ブロック共重合体/イオン液体混合系のナノ相分離構造」
第64回高分子学会年次大会、2015年05月27日、札幌コンベンションセンター (札幌)、口頭
 - Atsushi Noro**, Yusuke Tomita, Yushu Matsushita, Joseph J. Walish, Edwin L. Thomas
「Nonvolatile 1D Photonic Films Composed

- of Lamellar Forming Block Copolymer/Ionic Liquid)
 APS March Meeting 2015、2015年03月05日、San Antonio, Texas, USA、口頭
5. **野呂篤史**
 「電子顕微鏡観察・小角X線散乱測定両手法によるソフトフォトリック結晶薄膜のナノ構造評価」
 第3回物構研サイエンスフェスタ、2015年03月17日、つくば国際会議場（つくば）、招待講演
 6. 大野真穂、**野呂篤史**、松下裕秀、篠原祐也、Joseph J. Walsh、Edwin L. Thomas
 「ブロック共重合体/混合イオン液体から作製したソフトフォトリック膜のナノ構造制御」
 第3回物構研サイエンスフェスタ、2015年03月17日、つくば国際会議場（つくば）、口頭
 7. **野呂篤史**、富田裕介、松下裕秀
 「イオン液体膨潤によるフォトリック膜の作製と特性評価」
 第26回高分子ゲル研究討論会、2015年01月19日、東京大学（東京）、口頭
 8. **Atsushi Noro**, Yusuke Tomita, Yuya Shinohara, Yoshio Sageshima, Joseph J. Walsh, Yushu Matsushita, Edwin L. Thomas
 「Block copolymer photonic films swollen with a nonvolatile ionic liquid」
 IPC 2014、2014年12月03日、つくば国際会議場（つくば）、口頭
 9. Kimberley N. Craigen, 大野真穂、**野呂篤史**、松下裕秀
 「Fabrication of Thermoresponsive Block Copolymer Soft Photonic Films」
 第4回CSJ化学フェスタ、2014年10月14日、タワーホール船堀（東京）、ポスター
 10. 大野真穂、提嶋佳生、**野呂篤史**、松下裕秀、篠原祐也、Thomas, Edwin
 「混合イオン液体で膨潤させたブロック共重合体ソフトフォトリック膜の作製とその性質」
 第4回CSJ化学フェスタ、2014年10月14日、タワーホール船堀（東京）、ポスター
 11. 大野真穂、提嶋佳生、**野呂篤史**、松下裕秀、篠原祐也、Joseph J. Walsh、Edwin L. Thomas
 「混合イオン液体で構造制御したブロック共重合体ソフトフォトリック膜の光学特性」
 第63回高分子討論会、2014年09月25日、長崎大学（長崎）、口頭
 12. **Atsushi Noro**
 「Self-assembled polymer nanomaterials」
 第63回高分子討論会、2014年09月24日、長崎大学（長崎）、招待講演
 13. 大野真穂、**野呂篤史**、松下裕秀、篠原祐也、Thomas, Edwin
 「混合イオン液体を利用したブロック共重合体ソフトフォトリック膜の調製と光学特性」
 第149回東海高分子研究会講演会、2014年09月05日、三重県菰野町（三重）、ポスター
 14. 富田裕介、提嶋佳生、**野呂篤史**、松下裕秀、篠原祐也、Joseph J. Walsh、Edwin L. Thomas
 「ブロック共重合体ブレンドからなるイオン液体膨潤ソフトフォトリック膜の作製とその性質」
 第63回高分子学会年次大会、2014年05月29日、名古屋国際会議場（名古屋）、ポスター
 15. 大野真穂、富田裕介、**野呂篤史**、松下裕秀、Joseph J. Walsh、Edwin L. Thomas
 「混合イオン液体による膨潤を利用したブロック共重合体ソフトフォトリック膜の作製」
 第63回高分子学会年次大会、2014年05月28日、名古屋国際会議場（名古屋）、ポスター
 16. **野呂篤史**
 「外場応答性ソフトマテリアルの設計と展開」
 第63回高分子学会年次大会、2014年05月29日、名古屋国際会議場（名古屋）、招待講演
 17. **Atsushi Noro**
 「Functional soft nanomaterials from block polymers」
 Minnesota block polymers 2014、2014年04月12日、University of Minnesota, Minnesota, USA、招待講演
 18. 富田裕介、提嶋佳生、**野呂篤史**、松下裕秀、篠原祐也、Joseph J. Walsh、Edwin L. Thomas
 「イオン液体膨潤ブロック共重合体フォトリック膜のナノ構造と光学特性」
 物構研サイエンスフェスタ2013、2014年03月18日、つくば国際会議場（つくば）、ポスター
 19. **野呂篤史**
 「高分子自己組織化を利用した複合ナノ材料の構築」
 第17回VBLシンポジウム、2013年11月25日、名古屋大学（名古屋）、招待講演
 20. 富田裕介、提嶋佳生、**野呂篤史**、松下裕秀、Joseph J. Walsh、Edwin L. Thomas
 「イオン液体により膨潤させたブロック共重合体フォトリック膜の作製とその性質」
 第62回高分子討論会、2013年09月12日、金沢大学（金沢）、口頭
 21. **野呂篤史**
 「デザイナーズソフトナノ材料」
 第2回エキゾチック自己組織化材料シンポジウム、2013年09月10日、名古屋大学（名古屋）、招待講演
 22. 富田裕介、提嶋佳生、**野呂篤史**、松下裕秀、Joseph J. Walsh、Edwin L. Thomas

「溶媒膨潤を利用したブロック共重合体
フォトニックフィルムの作製」
第62回高分子学会年次大会、2013年05月
29日、京都国際会議場（京都）、口頭

23. **野呂篤史**

「超分子ポリマーゲルの構築と物性」
新化学推進協会高分子シミュレーション
技術セミナー、2012年11月15日、アイラ
ンドホテル浦島（愛知県知多郡）、招待
講演

24. **野呂篤史**

「非共有結合架橋を有した超分子ポリマ
ーゲルの構築と粘弾性」
第43中部化学関係学協回支部連合秋季大
会、2012年11月10日、名古屋工業大学（名
古屋）、招待講演

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 4 件）

1. 名称：非共有結合性エラストマー
発明者：**野呂篤史**、林幹大、平松竜輔、松下
裕秀

権利者：国立大学法人名古屋大学

種類：特許願

番号：JP#2014-227272

出願年月日：2014/11/7

国内外の別：国内

2. 名称：Non-volatile photonic material, and
production material thereof

発明者：**野呂篤史**、富田裕介、松島智、提嶋
佳生、松下裕秀、Joseph J. Walish、Edwin L.
Thomas

権利者：国立大学法人名古屋大学、マサチュ
ーセッツ工科大学

種類：特許願

番号：PCT/JP2014/062747

出願年月日：2014/5/13

国内外の別：国外

3. 名称：不揮発なフォトニック材料及びそ
の製法

発明者：**野呂篤史**、富田裕介、松島智、提嶋
佳生、松下裕秀、Joseph J. Walish、Edwin L.
Thomas

権利者：国立大学法人名古屋大学、マサチュ
ーセッツ工科大学

種類：特許願

番号：JP#2013-101409

出願年月日：2013/5/13

国内外の別：国内

4. 名称：ブロック共重合体の製法及びその
ブロック共重合体を用いたフォトニック
材料

発明者：**野呂篤史**、平松竜輔、富田裕介、松
島智、古市康太、提嶋佳生、松下裕秀

権利者：国立大学法人名古屋大学

種類：特許願

番号：JP#2013-101416

出願年月日：2013/5/13

国内外の別：国内

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

[http://morpho.apchem.nagoya-u.ac.jp/member-no
ro.html](http://morpho.apchem.nagoya-u.ac.jp/member-no
ro.html)

6. 研究組織

(1)研究代表者

野呂 篤史 (NORO, Atsushi)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：90377896

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし