

令和元年6月12日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02292

研究課題名(和文)三成分共重合体型超分子複合体を用いた新規表面の創出と機能材料への応用

研究課題名(英文)Creation of Gyroid Surface from an ABCD Tetrablock Quadropolymer in Bulk

研究代表者

松下 裕秀 (Matsushita, Yushu)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：60157302

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,300,000円

研究成果の概要(和文)：ブロック共重合体を作るマイクロ相分離構造のうち、各成分が3次元周期を持って配列する三次元共連続構造に焦点を当て、新しい構造構築を進めた。高分子成分にはポリスチレン(S)、ポリイソプレン(I)、ポリ2ビニルピリジン(P)、ポリ4-トリメチルシリルスチレン(T)を用い、アニオン重合で試料のバルク構造を透過型電子顕微鏡とX線小角散乱を用いて観察した。SI二元共重合体三様ブレンドから二相共連続二重ダイヤモンド構造を、ISP三元共重合体二様ブレンドから三相共連続二重ダイヤモンド構造を各々作り出した。さらに、STIP四元共重合体からT/I界面をGyroid曲面とする構造を初めて創出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一般にブロック共重合体のマイクロ相分離界面は、その曲率を一定にするか、あるいは変化を最小限にするように形成される。本研究では、熱力学的観点からは不利とされる構造を、長さが異なるブロック鎖を混合させる分子設計上の工夫から生み出したことに高い学術的意義がある。また、ダイヤモンド二重ネットワーク構造はフォトニック結晶などの光学材料に有用な構造であることが指摘される一方、Gyroid曲面はメソスケールの機能表面として利用できる期待が高く、これらの観点から本研究の成果は社会的意義も非常に高い。

研究成果の概要(英文)：Among several microphase-separated structures of block copolymers, co-continuous structures were picked up and focused. Bicontinuous double-diamond structure was formed by SI diblock copolymer binary blends, while triccontinuous double diamond structure was created by ISP triblock terpolymer binary blends. In addition, Gyroid surface has been found in an SITP tetrablock quadropolymer, where S, I, P, T denote polystyrene, polyisoprene, poly(2-vinylpyridine) and poly(4-trimethylsilylstyrene), respectively.

研究分野：高分子材料科学

キーワード：ブロック共重合体 ミクロ相分離構造 ブレンド 共連続構造 二重ダイヤモンド構造 Gyroid 曲面

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ブロック共重合体が自発的に自己集合して作るマイクロ相分離構造は、学術上の魅力的な研究対象であるばかりでなく、数十から数百メートルオーダーの周期を持つため、分離材料や光学用途など様々な機能材料として期待されている。これまでの研究から、ABC 型の 3 成分共重合体では、中央の B 鎖が A, C が作るドメイン間を必ず橋架しなければならないという、モルフォロジー上の制約を反映した正方充填の柱状構造や 3 分岐ネットワークドメインを持つジャイロイド構造を採ることがわかっている。本研究では、この成果を十分に活用し、多くのモルフォロジーのうち共連続構造に焦点を当てて、分子設計から出発した構造構築から材料応用への基盤を作る。

2. 研究の目的

上述したとおり、研究代表者らの長年の研究があり、3 成分共重合体は二成分とは異なる特徴的なモルフォロジーを示すことが分かっている。ここでは、その特徴を活かしながら、2 種あるいは 3 種の分子を混合する手法により 1) 3 成分共重合体からの二重ダイヤモンド構造の構築、2) 3 成分の方法を 2 成分に転用した 2 成分共重合体からの二重ダイヤモンド構造の構築、3) 3 成分系の特徴を活かした 4 成分共重合体からのジャイロイド表面の創出、を目指した。

3. 研究の方法

共重合体はすべて、アニオン重合法を基盤にして逐次重合により合成した。このため、ブロック数に拘わらず、個々の試料の分子量分布は狭い。本研究で用いた試料を構成する高分子成分は、以下の 4 種であり、括弧の中の略号を各々の成分高分子に用いる：ポリスチレン(S)、ポリイソプレン(I)、ポリ(2-ビニルピリジン)(P)、ポリトリメチルシリルスチレン(T)
得られたブロック共重合体を各成分の共通良溶媒である THF に溶かして希薄溶液とし、約 2 週間かけてキャストした後十分に熱処理したフィルムをモルフォロジー観察用の試料とした。構造観察には、透過型電子顕微鏡(TEM)観察、X 線小角散乱(SAXS) (フォトンファクトリー施設、Spring-8 施設)を常に併用したが、必要に応じて 3 次元 TEM 観察(3D-TEM)も行った。

4. 研究成果

1) 3 元共重合体からの二重ダイヤモンド構造構築

ISP 3 元共重合体の両端鎖 I, P の分率が等しい場合、S の比率が約 50%から 65%の広い範囲で二重ジャイロイド構造を示す。柱状構造に関する先行研究により、平均組成が同じでもブロック鎖の長さが異なると分子鎖配置の局在化が起こって、単分散系とは異なり角柱の集合体となることに学び、それを共連続領域に適用した。種々検討の結果、I/S/P=0.09/0.42/0.49 の分子と I/S/P=0.51/0.40/0.49/0.09 の組成を持つ分子を等量混ぜたところ、ジャイロイドに代わり二重ダイヤモンド構造が現れた。図 1 に TEM 像とシミュレーション像を SAXS 回折パターンと併せて比較する。実空間、逆空間の情報が良く合致している。(d) には TEM 像をしめして、4 分岐構造が顕著に見られている。混合比を 3/7, 1/9 と変えても、その 4 分岐構造が維持され、非常に広い範囲で安定に二重ダイヤモンドネットワーク構造が現れることが実証された。

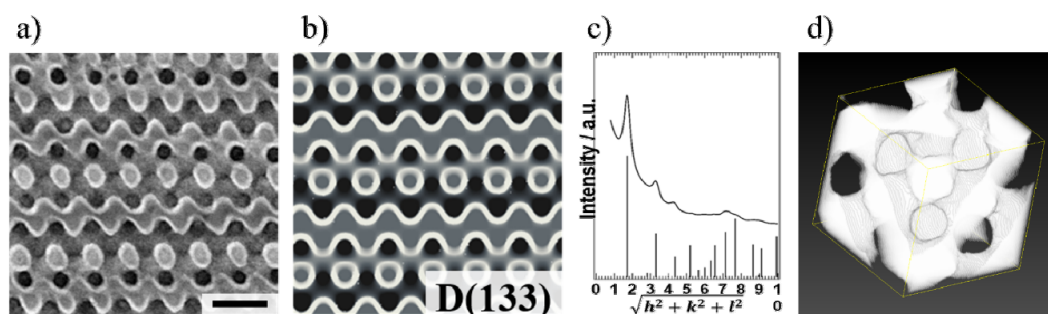


図 1. ISP 三元共重合体 2 様ブレンドからの二重ダイヤモンド構造 : a) ダイヤモンド構造の (133) TEM 像、b) (133)面のシミュレーション像、c) SAXS 回折像、d) 3D-TEM 像

2) 2 元共重合体からの二重ダイヤモンド構造構築

2 元共重合体は 3 元共重合体に比べて、共連続構造は採りにくいため、ジャイロイド構造さえ難しいが、2 元でも 3 元の成果に倣い、ダイヤモンド 4 分岐構造構築に挑んだ。ここでは成分を S, I とし、S ブロックの長さが等しく I の長さが異なる分子のブレンドが示す構造を調べた。ラメラ構造を示す分子 SI-L(S/I=0.46/0.54)、と柱状構造を持つ分子 SI-C(S/I=0.73/0.27)をブレンドして構造を調べたところ、3 分岐二重ジャイロイド構造に加え、二重ダイヤモンド構造も僅かには観られたが、マイノリティーにとどまった。そこで、単独でジャイロイド構造を持つ分子 SI-G(S/I=0.62/0.38) も設計・合成し、この SI-G を主力として 3 分子をブレンドして構造を調べたところ、安定にダイヤモンド構造が現れた。図 2 に SI-L/SI-G/SI-C = 0.14/0.80/0.06 の

比を持つ3様ブレンドの構造を示す。TEM 写真(a)と共に、SAXS の回折像(b)は Pn3m の空間群に対応する回折面を提示しており、さらに(c) の3次元 TEM 像では、I ドメインが4分岐している様子を明確に示している。二成分ブロック共重合体のみから二重ダイヤモンド構造を構築できたのは初めてである

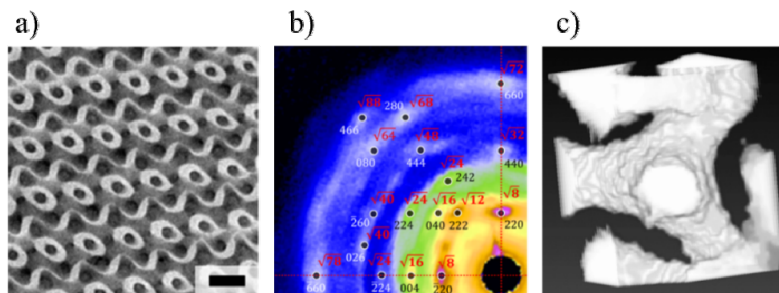


図 2. SI 二元共重合体 3 様ブレンドからの二重ダイヤモンド構造 : a) TEM 像、b) SAXS 回折像、c) 3D-TEM 像

3) 4元共重合体からのジャイロイド表面の創出

上記のように、3元共重合体ではジャイロイド構造が容易に作られるが、それはジャイロイドの骨格を持っているだけで、Gyroid Surface を内蔵しているわけではない。ここでは、分子内部に相溶性を示す 2 成分高分子 T, I を配置して、温度変化に対してこれらが1相-2相間で転移することを利用する分子設計を導入した。

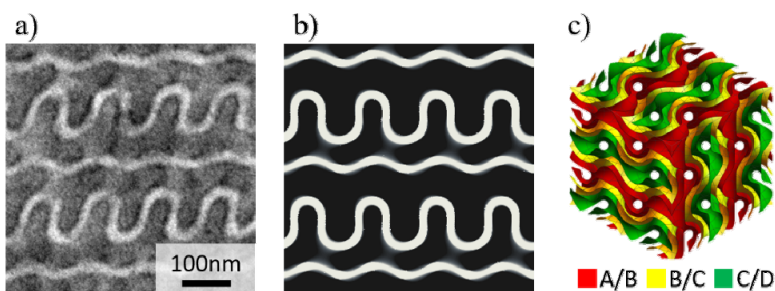


図 3. STIP 四元共重合体からの Gyroid 構造構築 : a) Gyroid 構造の(112) TEM 像、b) (112)面のシミュレーション像、c) Gyroid 構造中の3つの界面

つまり低温域では実質的に2相の相分離構造を示すために二重ジャイロイド構造となり、高温にすると中央の T と I が相分離するために、T/I 界面が Gyroid Surface になる設計である。具体的には4成分からなる STIP 4元共重合体分子を試料として選んだ。図3にT+Iの体積分率が0.59の試料の構造を示す。TEM 像は、Gyroid Surface に対して行ったTEMシミュレーション(b)と非常に良い一致をしている。この構造は図(c)に示したように三つの界面持つが、その中央のB/C(T/I)界面がGyroid surfaceである

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

- Momoka Watanabe, Yusuke Asai, **Atsushi Takano**, **Yushu Matsushita**
Preparation and Morphologies of AB6- Block-Graft Copolymers
Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics in press. (査読有)
- Aynur Guliyeva, Marylène Vayer, Fabienne Warmont, Anne Marie Faugère, Pascal Andreatza, **Atsushi Takano**, **Yushu Matsushita**, Christophe Sinturel
Thin Films with Perpendicular Tetragonally Packed Rectangular Rods Obtained from Blends of Linear ABC Block Terpolymers
ACS Macro Lett.2018, 7, 789-794. (査読有)
<https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.8b00272>
- Yusuke Assai, Jiro Suzuki, Yoshitaka Aoyama, Hideo Nishioka, **Atsushi Takano**, **Yushu Matsushita**
Tricontinuous Double Diamond Network Structure from Binary Blends of ABC Triblock Terpolymers
Macromolecules 2017, 50, 5402-5411. (査読有)
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00403>
- Takato Kajita, **Atsushi Noro**, **Yushu Matsushita**
Design and Properties of Supramolecular Elastomers
Polymer 2017, 128, 297-310. (査読有)
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.03.010>
- Haruko Miyase, Yusuke Asai, **Atsushi Takano**, **Yushu Matsushita**
Kaleidoscopic Tiling Patterns with Large Unit Cells from ABC Star-Shaped Terpolymer/Diblock Copolymer Blends with Hydrogen Bonding Interaction
Macromolecules 2017, 50, 979-986. (査読有)
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02406>

6. **野呂篤史**, 梶田貴都, **松下裕秀**
ブロック共重合体超分子エラストマー
日本ゴム協会誌 2017, 90, 9-13. (査読有)
<https://doi.org/10.2324/gomu.90.9>
7. **Atsushi Noro**, Yusuke Tomita, **Yushu Matsushita**, Edwin L. Thomas
Enthalpy-Driven Swelling of Photonic Block Polymer Films
Macromolecules 2016, 49, 8971-8979. (査読有)
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01867>
8. Yusuke Asai, **Atsushi Takano**, **Yushu Matsushita**
Asymmetric Double Tetragonal Domain Packing from ABC Triblock Terpolymer Blends with Chain Length Difference
Macromolecules 2016, 49, 6940-6946. (査読有)
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01670>
9. Jiro Suzuki, **Atsushi Takano**, **Yushu Matsushita**
Morphology of symmetric ABCD tetrablock quaterpolymers studied by Monte Carlo simulation
Journal of Chemical Physics 2016, 145, 194905. (査読有)
<https://doi.org/10.1063/1.4967970>

[学会発表] (計 40 件)

1. 梶田貴都、石割千尋、**野呂篤史**、**松下裕秀**
「ブロック共重合体／金属塩からなるハイブリッドエラストマーの調製」
第 30 回高分子ゲル研究討論会、東京工業大学 デジタル多目的ホール (東京)、2019 年 1 月 16 日－17 日
2. 高木航、鈴木次郎、**高野敦志**、**松下裕秀**
「鎖長差を有するジブロック共重合体ブレンドより形成される共連続マイクロ相分離構造」
2018 年度高分子基礎物性研究会・高分子計算機科学研究会、大阪大学中之島センター (大阪)、2018 年 12 月 19 日
3. 土肥侑也、**高野敦志**、**松下裕秀**
「剛直鎖と柔軟鎖から成るブロック共重合体の調製とマイクロ相分離構造」
2018 年度高分子基礎物性研究会・高分子計算機科学研究会、大阪大学中之島センター (大阪)、2018 年 12 月 19 日
4. 梶田貴都、**野呂篤史**、**松下裕秀**、磯部浩輔、野澤淳、小田亮二、橋本貞治
「スチレン－ジエン系ブロック共重合体をベースとした超分子エラストマーの調製と応力緩和」
第 29 回エラストマー討論会、名古屋市中心企業振興会館 (名古屋)、2018 年 11 月 29 日
5. **野呂篤史**
「非共有結合利用によるソフト高分子材料の創製」
第 31 回アイオノマーシンポジウム in 東京、キャンパスイノベーションセンター5 階 山形大学東京サテライト (東京)、2018 年 11 月 15 日
6. 高木航、鈴木次郎、**高野敦志**、**松下裕秀**
「鎖長差を有するジブロック共重合体ブレンドから形成される共連続マイクロ相分離構造」
第 49 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、名古屋大学 (名古屋)、2018 年 11 月 3 日
7. 梶田貴都、**野呂篤史**、**松下裕秀**、磯部浩輔、野澤淳、橋本貞治
「ポリスチレン－ポリイソブレンブロック共重合体をベースとした非共有結合性エラストマーの調製と応力緩和」
第 66 回レオロジー討論会、リファレンス駅東ビル (福岡)、2018 年 10 月 17 日
8. 梶田貴都、田中春佳、**野呂篤史**、**松下裕秀**、磯部浩輔、野澤淳、橋本貞治
「スチレン系ブロック共重合体をベースとした非共有結合性エラストマーの調製と応力緩和」
第 67 回高分子討論会、北海道大学 札幌キャンパス (札幌)、2018 年 9 月 12 日－14 日
9. **野呂篤史**、山本敦士、梶田貴都、**松下裕秀**
「酸性液体により膨潤させたブロック共重合体フォトリソ膜の調製と光学特性」
第 67 回高分子討論会、北海道大学 札幌キャンパス (札幌)、2018 年 9 月 12 日－14 日
10. **松下裕秀**
「複合高分子の新しい設計手法から生まれる新規構造」
第 67 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場 (名古屋)、2018 年 5 月 23 日－25 日
11. 高木航、鈴木次郎、**高野敦志**、**松下裕秀**
「鎖長差を有するジブロック共重合体ブレンドから形成される共連続マイクロ相分離構造」
第 67 回高分子学会年次大会、名古屋、2018 年 5 月 23 日－25 日
12. 鈴木次郎、**高野敦志**、**松下裕秀**
「ABAC 型ブロック共重合体のつくる二次元タイリング」

- 第 67 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場（名古屋）、2018 年 5 月 23 日－25 日
13. 浅野将之、**高野敦志**、鈴木次郎、青山佳敬、**松下裕秀**
「ABCD テトラブロック共重合体により形成されるマイクロ相分離構」
第 67 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場（名古屋）、2018 年 5 月 23 日－25 日
14. 山本敦士、**野呂篤史**、**松下裕秀**
「酸性液体により膨潤させたブロック共重合体ソフトフォトリソ膜の調製とその性質」
第 67 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場（名古屋）、2018 年 5 月 23 日－25 日
15. 梶田貴都、田中春佳、**野呂篤史**、**松下裕秀**、磯部浩輔、橋本貞治、野澤淳、亀山涼嗣
「スチレン系ブロック共重合体をベースとした非共有結合性エラストマーの調製と応力緩和」
第 67 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場（名古屋）、2018 年 5 月 23 日－25 日
16. 梶田貴都、田中春佳、**野呂篤史**、**松下裕秀**、磯部浩輔、橋本貞治、野澤淳、亀山涼嗣
「ポリスチレン-ポリイソプレンブロック共重合体をベースとした超分子エラストマーの調製と力学特性」
日本レオロジー学会第 45 年会、日本ペイントホールディングス 東京事業所（東京）、2018 年 5 月 17 日－18 日
17. 梶田貴都、田中春佳、**野呂篤史**、**松下裕秀**、磯部浩輔、橋本貞治、野澤淳、亀山涼嗣
「ポリスチレン-ポリイソプレンブロック共重合体をベースとした非共有結合性エラストマーの調製」
日本ゴム協会 2018 年年次大会、埼玉会館（浦和）、2018 年 5 月 30 日－6 月 1 日
18. 浅野将之、**高野敦志**、鈴木次郎、**松下裕秀**
「多成分ブロック共重合体により形成される周期曲面の可視化とポーラス構造の構築」
第 48 回中部化学関係協会支部連合秋季大会、岐阜大学（岐阜）、2017 年 11 月 11 日
19. 梶田貴都、安田歩生、**野呂篤史**、**松下裕秀**
「ABA トリブロック共重合体と難揮発性のプロトン性溶媒からなる水素結合性ソフトエラストマーの調製」
第 65 回レオロジー討論会、朱鷺メッセ（新潟）、2017 年 10 月 17 日
20. 高木航、**高野敦志**、**松下裕秀**
「鎖長差を有するジブロック共重合体ブレンドから形成される共連続構造の精密構造解析」
第 66 回高分子討論会、愛媛大学（松山）、2017 年 9 月 21 日
21. 浅野将之、**高野敦志**、鈴木次郎、**松下裕秀**
「ブロック共重合体が形成する周期曲面の可視化とポーラス構造の構築」
第 66 回高分子討論会、愛媛大学（松山）、2017 年 9 月 21 日
22. 高桑麻衣、**高野敦志**、**松下裕秀**
「3 成分マルチブロック共重合体がつくる中心非対称マイクロ相分離構造」
第 66 回高分子学会年次大会、幕張メッセ（千葉）、2017 年 5 月 29 日－31 日
23. 高木航、**高野敦志**、**松下裕秀**
「ジブロック共重合体ブレンドからの二重ダイヤモンド型共連続構造の構築」
第 66 回高分子学会年次大会、幕張メッセ（千葉）、2017 年 5 月 29 日－31 日
24. 山田恭太郎、高桑麻衣、**高野敦志**、三輪洋平、大谷肇、高橋良彰、**松下裕秀**
「2 成分マルチブロック共重合体のシークエンス制御とバルクおよび表面の性質」
第 66 回高分子学会年次大会、幕張メッセ（千葉）、2017 年 5 月 29 日－31 日
25. **野呂篤史**、安田歩生、**松下裕秀**
「ブロック共重合体の自己組織化を基盤としたソフトエラストマーの調製」
第 66 回高分子学会年次大会、幕張メッセ（千葉）、2017 年 5 月 29 日－31 日
26. **野呂篤史**、初川敬祐、大野真穂、富田裕介、**松下裕秀**
「ブロック共重合体/プロトン性イオン液体からなるソフトフォトリソ膜の作製」
第 66 回高分子学会年次大会、幕張メッセ（千葉）、2017 年 5 月 29 日－31 日
27. 山田恭太郎、高桑麻衣、**高野敦志**、三輪洋平、大谷 肇、高橋良彰、**松下裕秀**
「2 成分多元ブロック共重合体のシークエンス制御とバルクおよび表面の性質」
日本レオロジー学会第 44 年会、京都大学宇治キャンパス（宇治）、2017 年 5 月 18 日
28. 梶田貴都、**野呂篤史**、**松下裕秀**
「ABA トリブロック共重合体より調製した非共有結合性エラストマーの引張挙動に及ぼす官能基導入量の影響」
日本レオロジー学会第 44 年会、京都大学宇治キャンパス（宇治）、2017 年 5 月 18 日
29. 高桑麻衣 **高野敦志** **松下裕秀**
「3 成分マルチブロック共重合体により形成される新規マイクロ相分離構造」
第 47 回中部化学関係協会支部連合秋季大会、豊橋技術科学大学（豊橋）、2016 年 11 月 6 日
30. 山田恭太郎、**高野敦志**、大谷肇、**松下裕秀**

「2成分マルチブロック共重合体のシーケンス制御とその表面、界面の性質」
第47回中部化学関係協会支部連合秋季大会、豊橋技術科学大学（豊橋）、2016年11月6日

31. 梶田貴都、**野呂篤史**、**松下裕秀**

「ブロック共重合体超分子エラストマーの調製と力学特性」
第65回高分子討論会、神奈川大学（横浜）、2016年9月14日－16日

32. **野呂篤史**、大野真穂、**松下裕秀**

「不揮発なプロトン性溶媒で膨潤させた電場応答性ブロック共重合体フォトニック膜の調製と添加塩の影響」
第65回高分子学会年次大会、神戸国際会議場（神戸）、2016年5月25日－27日

33. Yusuke Asai、**Atsushi Takano**、Jiro Suzuki、**Yushu Matsushita**

「Ordered-Tricontinuous Double Diamond Morphologies Formed from ABC Triblock Terpolymer Blends」
第65回高分子学会年次大会、神戸国際会議場（神戸）、2016年5月25日－27日

34. 近藤弘隆、**高野敦志**、**松下裕秀**

「トリブロック共重合体三様ブレンドが作る周期/非周期構造」
第65回高分子学会年次大会、神戸国際会議場（神戸）、2016年5月25日－27日

35. 渡邊桃加、浅井裕介、鈴木次郎、**高野敦志**、**松下裕秀**

「モデルミクトーム共重合体から形成される新規マイクロ相分離構造」
第65回高分子学会年次大会、神戸国際会議場（神戸）、2016年5月25日－27日

36. 吉田恵、鈴木次郎、**高野敦志**、**松下裕秀**

「水素結合性ブロック共重合体ブレンドによる三次元周期を持つメソポーラス構造の構築」
第65回高分子学会年次大会、神戸国際会議場（神戸）、2016年5月25日－27日

37. 山田恭太郎、高桑麻衣、**高野敦志**、**松下裕秀**

「2成分多元ブロック共重合体のシーケンス制御とその表面・界面の性質」
第65回高分子学会年次大会、神戸国際会議場（神戸）、2016年5月25日－27日

38. 鈴木次郎、**高野敦志**、**松下裕秀**

「分子の形が対称な ABCD 型テトラブロック共重合体がつくる Gyroid 構造」
第65回高分子学会年次大会、神戸国際会議場（神戸）、2016年5月25日－27日

〔図書〕（計2件）

1. **松下裕秀**、**高野敦志**、浅井裕介

「複合高分子の新分子設計が生む新秩序パターン」
放射光 21 巻, 182-186 (2017)

2. **松下裕秀**、**野呂篤史**

「研究室紹介 —メソスケール周期構造の活用—」
フォトポリマー懇話会 ニュースレター 79号, 3-5 (2017)

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等：<http://morpho.apchem.nagoya-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：高野敦志
ローマ字氏名：Atsushi Takano
所属研究機関名：名古屋大学
部局名：大学院工学研究科
職名：准教授
研究者番号（8桁）：00236241

研究分担者氏名：野呂篤史
ローマ字氏名：Atsushi Noro
所属研究機関名：名古屋大学
部局名：大学院工学研究科
職名：講師
研究者番号（8桁）：90377896