

令和 3 年 6 月 4 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05238

研究課題名（和文）巨大周期長を有するブロック共重合体の作製と構造色の光制御

研究課題名（英文）Photo-responsive structural color on self assembly of giant block copolymer

研究代表者

金 善南（Kim, sunnam）

熊本大学・大学院先端科学研究部（工）・助教

研究者番号：00612532

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では可視光を回折するような巨大周期長を有する高分子周期構造体の開発を目的とし、両親媒性のブロック共重合体（BCP）を合成した。極性の違いが大きい高分子ブロックが溶液中で起こる自己組織化を利用することで、短時間で周期構造が形成でき、また荷電反発による分子鎖の拡張が確認できた。構造色は確認できなかったが、疎水性コア間の距離は数百ナノメートルであった。疎水性部の体積は0.01%程度であり、周期長に比べ格子点（凝集した疎水性部位）の体積が非常に小さいため、低濃度のアゾベンゼンフォトリソミック分子を用いた構造色の高い制御性が期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

BCPの自己組織化により形成される周期構造体は、特にナノ構造制御の分野において興味深い現象である。特に、アゾベンゼン高分子の光異性化に伴う複屈折率特性の変化を利用することで、構造色の制御を達成するものであり、光と物質の相互作用を最大限に利用した独創性の高いアプローチと言える。得られた成果として、複雑な作製プロセスを必要としない塗布するだけで利用可能な表示材料が作製できる可能性を見出し、学術および応用の両観点において意義深いものである。

研究成果の概要（英文）：In this study, we synthesized an amphipathic block copolymer (BCP) for the purpose of developing a polymer periodic structure having a huge period length that diffracts visible light. By utilizing the self-assembly that occurs in the solution, a periodic structure can be formed in a short time, and the expansion of the molecular chain was obtained by utilizing the repulsion due to ionization. Since the volume of the hydrophobic part is about 0.01% and the volume of the lattice points (aggregated hydrophobic parts) is very small compared to the period length, high controllability of the structural color can be expected.

研究分野：高分子材料

キーワード：block copolymer photonic crystal self assembly

### 1. 研究開始当初の背景

(1) ブロック共重合体 (BCP) はそれぞれの高分子ブロックの特性に基づく複合機能性を示すだけでなく、高分子間の異なる性質によりマイクロ相分離するため、自発的に周期構造体を形成することが知られている。周期性を有するナノ構造体は、光の Bragg 回折法則に基づき、選択的な波長を反射する特性を示す。この時、BCP の共重合比や分子量の制御により周期構造の周期長や形状が調整できるため、反射波長 (構造色) の制御も可能となる。これまでの研究において BCP の分子量が 20-100 kg/mol で 20-50 nm 程度の周期長を有する周期構造体が得られることが明らかとなったものの、構造色を表示デバイスなどへ応用するには可視領域の光を反射させる必要があり、そのためには 100 kg/mol 以上の高分子量の BCP を合成する必要がある。しかしながら、特に直鎖型高分子の場合、分子鎖が長くなるほど反応性は低下し粘度が高くなるため、高分子量の重合体の合成や相分離構造体の形成は決して容易ではない。従って、高分子量の重合体の合成法および自発的な相分離特性を利用した BCP の周期長の精密な制御法の開発が重要な課題となっている。

(2) アゾベンゼン高分子は光配向特性により複屈折率を示すことから、材料の光学物性の制御に有用な手段の一つである。構造色の反射波長及び強度は材料の周期長及び屈折率に大きく依存する。実際に、申請者のグループのこれまでの研究により、アゾベンゼン基の配向制御を利用することで構造色のオン・オフ制御が可能であることが明らかとなっている。[1] しかし、アゾベンゼンは吸光度が高いため、多層膜での光通過性が低く、構造色制御における光反応性の向上が課題として残されている。

### 2. 研究の目的

周期的な微細構造に由来する構造色を種々の機能材料へ応用する試みが盛んに行われており、周期性を持った微細構造を如何に精密に制御して作製するかが重要な課題となっている。本研究では、ブロック共重合体 (BCP) のマイクロ相分離により形成する自発型周期構造体に注目し、塗布するだけで簡単に作製できる刺激応答性フォトニック結晶フィルムの作製を目的とする。

### 3. 研究の方法

疎水部にスチレンを、親水部に 2-ビニルピリジンを用いた共重合体をリビングラジカル重合である RAFT 重合により、分子量を制御した両親媒性 BCP の合成を行った。また、ポリスチレンをコアとする BCP 粒子を次の 2 方法により作製した。まず、BCP をその両ブロックの良溶媒である DMSO に溶解させ (1 mg/ml)、透析膜を用い 2-プロパノール、メタノール、水の順に連続的に溶媒交換を行った。次に、界面活性剤を用いた乳化法により、BCP 粒子の作製を試みた。作製した BCP 粒子は、メタノール溶媒中にヨウ化メチルを加えピリジン部位を四級化し、高分子ブロック間の極性の差を大きくすることで相分離能を向上させた。また、四級化ピリジン基の静電気反発による分子鎖の拡張を利用して、数百ナノメートル周期長を有する周期構造体を作製し、構造色を調べた。

### 4. 研究成果

#### (1) 両親媒性 BCP の合成

一つ目の高分子ブロックとして重合したポリピリジン (2VP) の分子量は 44000 (Mn/Mw = 1.20)、二つ目のブロックとしてポリスチレン (St) の分子量は 9000 (Mn/Mw = 1.27) であった。GPC 結果 (Fig.1) より、2VP と St のそれぞれ高分子ブロックの単位重合度は 419 と 87 であった。

#### (2) BCP 粒子の作製

BCP の自己組織化能によりポリスチレンをコアとす

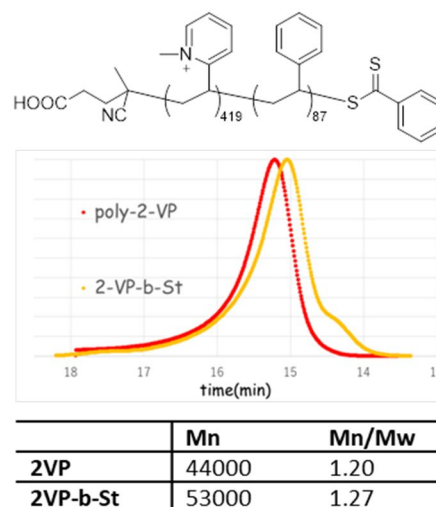


Fig.1 Molecular structure of BCP (up) and its GPC results (down).

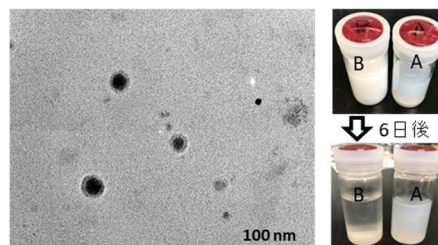


Fig.2 TEM images of quaternary BCP (left) and pictures of water dispersion of BCP before (B) and after (A) quaternization (right).

る BCP 粒子を作製した。均一な粒子系を得るため、溶媒の極性を段階的に変えながら、BCP 粒子を作製した。四級化 BCP 粒子は水に分散した。四級化反応していない BCP の水分散液 (B) は放置すると凝集して沈殿が生じたが、四級化した分散液 (A) は 6 日後でも分散状態を維持した (Fig.2)。四級化 BCP 粒子の表面は親水性であることがわかる。

TEM 観察により、直径 50~200 nm 程度の粒子及びその会合体が確認され、また、コア-シェル層分離構造を持つ粒子となっていることが確認された。しかし、粒子径はフォトニック結晶となるには均一性、粒子サイズ共に十分とは言えない結果となった。その理由の一つとして、BCP 粒子が四級化反応により親水性が向上する際に、極性溶媒中劇的に起こる疎水性部位の凝集が原因となり、四級化反応が不十分に起こったことが考えられる。この問題を解決するために、界面活性剤を用いた乳化法による BCP 粒子の作製を試みた。乳化法により作製した BCP 粒子は DLS 測定により、粒径が 420 nm であり、四級化前の粒子のサイズ 235 nm に比べ、1.8 倍大きくなった。乾燥後の TEM 画像より、疎水部のコア由来の直径が約 20 nm の求点が見られ、その距離は 100~200 nm 程度であることが確認出来た (Fig.3)。コア間の距離が粒径より小さいのは親水性部位が乾燥時に収縮したと考える。

### (3) 構造色の観察

BCP 分散液は薄いオレンジ色を示した。ガラス基板上にドロップし乾燥させたフィルムでは、散乱由来の白色と少し青色が確認出来た。水分散した BCP の粒径を用いた Bragg 式による理論反射波長は 600 nm (オレンジ色) であり、フィルムでの理論値は 400 nm 以下 (青色) である。しかし、周期長制御実験や構造色の評価までは至っていない。

疎水性部の体積は 0.01% 程度であり、周期長に比べ格子点 (凝集した疎水性部位) の体積が非常に小さいため、疎水性部位に刺激応答性分子を導入することで構造色の高い制御性が期待できる。

### (4) ナノネットワーク構造

親水性部の体積をさらに拡張するため、四級化した BCP 粒子溶液 (g/L) に四級化ピリジンホモポリマー (2-VP) の溶液 (g/L) を体積比 1:1 で混合した。構造色の観察はできなかったが、乾燥したフィルムは、Fig.4 に示すように架橋構造が形成され、多孔質なネットワーク構造が観察できた (Fig.4)。

### <引用文献>

M.Moritsugu et al., Macromol. Rapid Commun. Vol. 32, 2011, 1546-1550

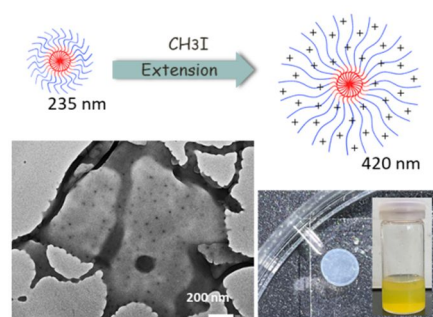


Fig.3 Schematic of BCP particle size change by quaternization (up). TEM images of quaternary BCP (left down) and pictures of cast film of quaternary BCP dispersion and the water dispersion (right down).

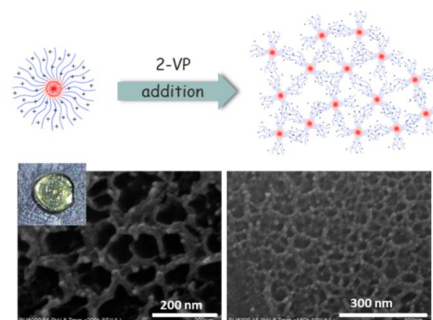


Fig.4 Schematic of network structure by addition of 2-VP to quaternary BCP particles in water (up). SEM images of quaternary BCP and a picture of the water drop. (down)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sanae Ishida, Daichi Kitagawa, Seiya Kobatake, Sunnam Kim, Seiji Kurihara, Tuyoshi Fukaminato	4. 巻 55
2. 論文標題 Efficient “turn-off” fluorescence photoswitching in a highly fluorescent diarylethene single crystal	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 5681-5684
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C9CC02441G	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 Akaishi Y, Pramata A. D, Tominaga S, Kawashima S, Fukaminato T, Kida T	4. 巻 55
2. 論文標題 Reversible ON/OFF switching of photoluminescence from CsPbX3 quantum dots coated with silica using photochromic diarylethene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 8060-8063
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C9CC03797G	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 Sunnam kim, Seiji Kurihara	4. 巻 48
2. 論文標題 液晶/空気界面での光刺激による微小物体の輸送・運動操作	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese journal of optics	6. 最初と最後の頁 66-72
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Sanae Ishida; Sunnam Kim; Seiji Kurihara; Tsuyoshi Fukaminato
2. 発表標題 Multi-color fluorescence photoswitching in fluorescent diarylethene nanoparticles
3. 学会等名 The International Society for Optical Engineering（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Fukaminato T, Kato T, Kim S.-N, Kurihara S
2. 発表標題 Fluorescence modulation and non-destructive fluorescence readout based on the cooperative orientation of a fluorescent dye in an azobenzene liquid crystalline polymer film
3. 学会等名 The International Society for Optical Engineering (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Sunnam Kim and Seiji Kurihara	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Wiley	5. 総ページ数 20
3. 書名 Photoactive Functional Soft Materials - Preparation, Properties and Applications	

〔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

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