

令和 6 年 6 月 27 日現在

機関番号：73903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05176

研究課題名(和文)4成分5元ブロック共重合体による新規タイリング構造の構築

研究課題名(英文)Creation of New Tiling Structures from Four Component Pentablock Polymers

研究代表者

松下 裕秀 (Matsushita, Yushu)

公益財団法人豊田理化学研究所・フェロー事業部門・フェロー

研究者番号：60157302

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：両端ブロックA,Pの体積分率が等しくS1,S2の比(=S1/S2)が異なる3種の4成分5元ブロック共重合体AS1IS2P(A:ポリ4ビニルベンジルジメチルアミン,S:ポリスチレン,I:ポリイソプレン,P:ポリ2ビニルピリジン)ブレンド物のバルク構造を調べた。透過型電子顕微鏡観察と小角X線散乱により、 $0.80 < \text{triangle/square ratio} < 1.00$ の広い範囲で12回対称準結晶タイリングの基本条件  $4/3 = 2.31$ を満たすことを確認した。画像処理から、3分子ブレンド物において理論が予想するランダムタイリングと酷似しフェイゾン歪が極めて小さな領域を発見した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

非相容成分から構成されるブロック共重合体は濃厚系及びバルク系では自己組織化構造を示し、通常は構成成分の組成比により系統的に変わる周期構造を作る。特定のブロックにストレスがかかる分子設計を施すと、従来の構造構築とは異なる原理が働き、分子サイズを越えた大周期や準周期をもつ構造が生成する。本研究で扱った4成分5元ブロック共重合体もその代表例であり周期構造を越えた12回対称準周期構造を作りやすいことが判明した。この成果は凝集系の構造論構築の最先端に位置するもので、大きな学術的な意義を持つ。また、準周期構造はメタマテリアルとして機能することが予想され、新しいソフト材料設計の指針としても貴重である。

研究成果の概要(英文)：Bulk structures of blends from three pentablock polymers of the AS1IS2P type (A:poly(4-vinylbenzylidimethylamine), S:polystyrene, I:polyisoprene, P:poly(2-vinylpyridine)), whose A and P are the same but having different asymmetric factor ( $= S1/S2$ ), were investigated by use of transmission electron microscopy(TEM) and small angle X-ray scattering(SAXS) combined with computed image analysis. It has been clarified that binary and also ternary blends predominantly reveal dodecagonal quasicrystalline(DDQC) tiling structures, whose triangle/square ratio are close enough to the theoretical value,  $4/3 = 2.31$  covering fairly wide range;  $0.80 < \text{triangle/square ratio} < 1.00$ . Among them, a tiling from a ternary blend, was checked to include the smallest phason strain. Furthermore the pattern was confirmed to show random tiling predicted by the self-consistent field theory rather than the theoretical quasicrystalline tiling with dodecagonal symmetry, where inflation operation can be applied.

研究分野：高分子有機材料および関連分野 高分子材料関連

キーワード：ブロック共重合体 モルフォロジー ブレンド 周期タイリング 12回対称準結晶 ランダムタイリング フェイゾン歪

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C-19、F-19-1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ブロック・グラフト共重合体が凝集系で示す多彩なモルフォロジーのうち、分子構造上非対称な線状共重合体が示す柱状構造・棒状構造に焦点を当て、新しい二次元周期構造構築を目指した。研究開始当初までに主として線状および星型の3成分ブロック共重合体のモルフォロジーから、正多角形のみからなる周期的アルキメデスタイリング(以降ATと表記)12種類のうち9種類が発見されていた。当該研究では、構成成分の組成比を最重要分子パラメーターとして $AB_1CB_2D$ 型4成分5元共重合体分子を設計・合成した上で、それらのバルク構造観察により3種類の未発見メソスケールAT創出を目指した。

### 2. 研究の目的 課題番号 21K05176

本研究の目的は、ブロック共重合体の分子設計上の工夫により、1) 二次元の周期的アルキメデスタイリング(AT) マップを完成させること、2) 周期タイリングの周辺で安定な12回対称準結晶構造を構築すること、にある。タイリング構造は、柱状構造/棒状構造の断面として観察されるもので、研究着手までに3成分共重合体などに関する研究から、9種類のAT構造が発見される一方で3種は未発見であった。また、 $AB_1CB_2$ 型の4元共重合体からはATに加えて12回対称準結晶構造も見出されていた。ここでは第4の高分子成分を取り入れた $AB_1CB_2D$ 型の4成分5元共重合体を研究対象とし、B成分をマトリックスとしてD, C, Aの孤立柱状/棒状ドメインの優劣の関係を作り出す手法により上記目的1) 2)の達成を目指した。

### 3. 研究の方法

本研究で挑む周期構造は $(3.12^2)$  AT、 $(3^4.6)$  AT(鏡像体2種)であり、これらは6回対称あるいはその近似周期構造である。申請代表者は、先行して行った第4成分を含む $AS_1IS_2P$ 型の5元ブロック共重合体(A:poly(4-vinylbenzyl dimethylamine), S:polystyrene; I: polyisoprene, P:poly(2-vinylpyridine))を用いた研究から $(3^4.6)$  ATの近似構造(鏡像体2種)を発見した。ここでは $S_1/S_2$ 比の異なる $AS_1IS_2P$ 分子を3種用意した。また六方充填、正方充填を示す試料のブレンド物からは、5配位を中心とする12回対称準結晶構造構築も目指した。試料の溶媒キャスト・熱処理フィルムの構造観察は透過型電子顕微鏡(TEM)とX線回折(SAXS)実験を併用した。

### 4. 研究成果

先行研究では、両端鎖A, Pに大きな偏りを持たせる分子設計をし、Pドメインを二重にIドメインが取り巻き、鏡像関係にある2種の $(3^4.6)$  AT近似構造を構築した。この成果を踏まえ、当該研究では両端鎖A, Pの分率を下げ、マトリックス成分の比率を上げた試料を調製して構造観察を行った。二つのSブロックの比、 $S_1/S_2$ 比 $\gamma$ が0.56及び1.94の試料では、Pに対してI, Aが各々6配位、4配位する周期構造を得た。また、比がこれらの中間の $\gamma=0.93$ の時には、配位数が5で3角/4角の比が2である $3.3.4.3.4$ AT構造に加え、配位数5と6が混在した結果、3角/4角比が約2.3となる非周期構造が得られた。X線回折実験からも12回対称性を持つ準結晶構造であることが証明された。基本タイルの辺長が約60nmと非常に大きく、他の物質を含めても最大である。この試料単独中にはI)  $3.3.4.3.4$ AT構造、II) 12回対称準結晶構造の両者が得られたことから、この試料が結晶/準結晶境界の組成であることが明らかたため、 $S_1/S_2$ 比が0.93(#4)の試料に比が0.56(#5)及び1.94(#6)のどちらか片方を少量ブレンドした二様ブレンド(試料名45あるいは46)及び両方を少量ブレンドした三様ブレンド(試料名456)を多数調製して構造観察したところ、二様、三様ブレンド両者から続々と12回対称準結晶が誕生した。図1は二様ブレンド45\_90/10の構造である。図1a)のTEM像を見てわかるように、P(灰)に対するIの配位数は5及び6で、3個或いは4個のIの中心にAドメインが存在する。ブレンドによる効果は明確で、赤丸で示した12角形の中心である6個の集合体、黄色の楕円で示した $3^3.4^2$ 構造の最小単位が不規則に散らばっている。図1b)は像全体にこれらの要素を色分けしたものである。互いに30度回転した2種の12角形(赤とオレンジ)や $3^3.4^2$ の要素が周期性を持たずに組み合わせられて散らばっている。この比を $\eta$ とすると $\eta=2.284$ であり、12回対称準結晶の理論値 $4/\sqrt{3} \approx 2.31$ に近い。図1c)には多角形の辺を30°おきに色分けして示して、図1d)はそのヒストグラムである。d)から明らかたように辺の数の関係は $n_0 \div n_{90}$ ,  $n_{30} \div n_{120}$ ,  $n_{60} \div n_{150}$ で、90度おきにほぼ等しい。つまり、4回対称の性質を備えている。別の二様ブレンド46では6回対称性タイリングも観察されている。

これに対して図2は三様ブレンド456\_9/5/5の構造を示している。図1に比べ、2種の

12 角形と(3<sup>3</sup>.4<sup>2</sup>)要素の分散の規則性が下がっている。図 2 a)から  $\eta=2.307$  で二様ブレンドよりもさらに理想値に近い。図 2b) の回折パターンを見ると、12 個の回折点がほぼ等距離に並んでいる。辺の角度分布からは弱い 6 回対称性が見える。図 1、図 2 のタイルの性質を調べるために、フェイゾン歪を見積もった。特に図 2 で示した像では、フェイゾン歪を特徴づける 3 つのパラメーターがいずれも著しく小さく、SCFT 理論で予測されているランダムタイル(Duan et al. *Macromolecules* **2018**, 51, 7713)と酷似している。また、ここまで扱っている物理空間に対して垂直空間におけるタイル頂点の性質も調べたところ、図 2 のタイリングが理想性に一番近いことも示された。

さらに、十分に熱処理を施した 456\_90/5/5 では、周期タイルである(3.12<sup>2</sup>)様式を広い範囲で持つパターンが存在することも同時に見出されている。すなわち先に記した 2 種の(3<sup>4</sup>.6) AT 近似構造も併せると、アルキメデススタイルマップはほぼ埋め尽くされた。

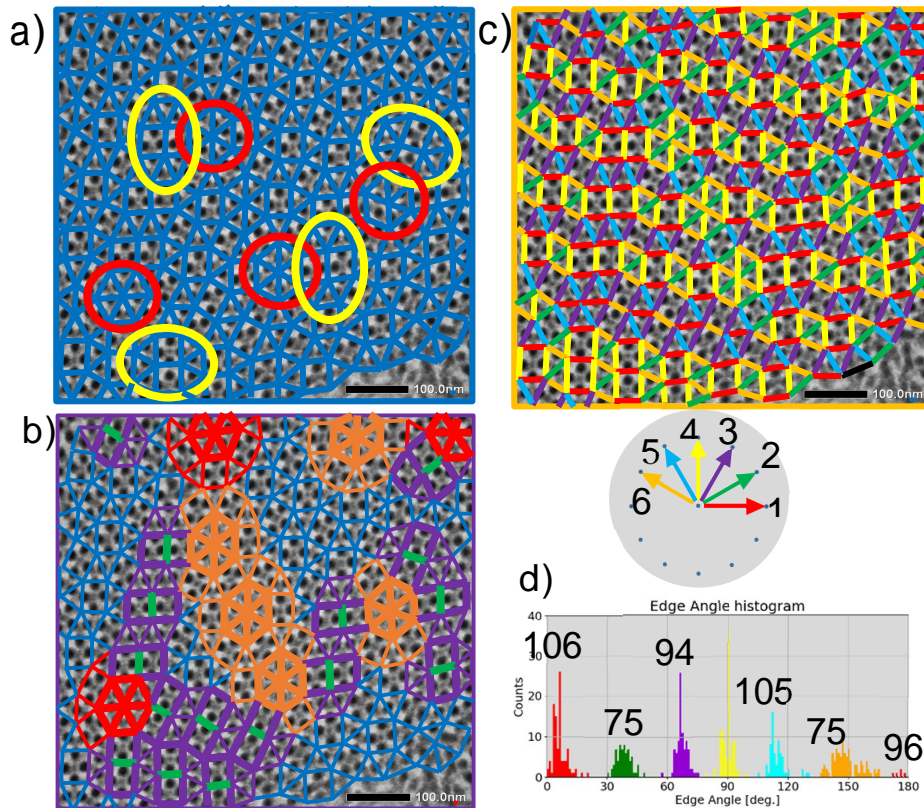


図 1 5 元共重合体二様ブレンドからの 12 回対称準結晶 試料：45\_90/10. a) TEM 上に / タイルを重ねたもの / 比は、 $\eta (=N_3/N_4) = 233/102 = 2.284$ . b) 30 度回転した二種の 12 角形（赤とオレンジ）及び(3.3.3.3.4.4)AT（紫と緑）を示す。残りの青は(3.3.4.3.4)AT 部。c) 辺の 6 方向の色分けと d) その出現頻度。

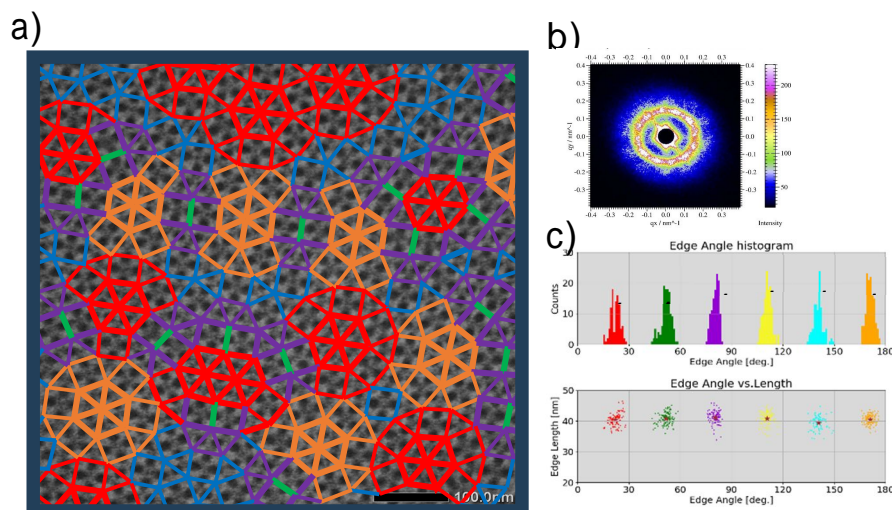


図 2 a) 5 元共重合体三様ブレンドの準結晶ランダムタイリング。赤、オレンジ、紫、緑、青の意味は図 1 と同様。試料：456\_90/5/5.  $N_3/N_4$  比  $\eta$  は 2.307. b) X 線小角散乱(SAXS) の回折パターン。c) 30° おきの辺の分布（上段）と辺長の分布（下段）。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Jiro. Suzuki, Atsushi.Takano, Yushu Matsushita	4. 巻 31
2. 論文標題 Helical Microdomains with Homochirality Trapped in a Gyroid Network from Symmetric AB1CB2D Pentablock Quaterpolymer Melt Studied by Monte Carlo Simulation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Macromol. Theory. Simul.	6. 最初と最後の頁 2200015
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/mats.202270009	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 Jiro Suzuki, Makoto Suzuki, Atsushi Takano, Yushu Matsushita	4. 巻 30
2. 論文標題 Cylindrical Super-Lattice Structures with Three-Contrasts from Pentablock Binary Blends Studied by Monte Carlo Simulation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromol. Theory. Simul.	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/mats.202100015	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 M. Suzuki, T. Orido, A. Takano, Y. Matsushita	4. 巻 16
2. 論文標題 The Largest Quasi-Crystalline Tiling with Dodecagonal Symmetry from a Single Pentablock Quardropolymer of the AB1CB2D Type	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Nano.	6. 最初と最後の頁 6111-6117
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsnano1c11599	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 J. Suzuki, Y. Matsushita	4. 巻 32
2. 論文標題 Kelvin's Tetrakaidecahedron as a Wigner-Seitz Cell Found in Spherically Microphase-separated BCC Lattice from AB Diblock Copolymer by Monte Carlo Simulation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Macromol. Theory. Simul.	6. 最初と最後の頁 202300016
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/mats.202300016	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 Y. Matsushita, M. Ohta, N. Suzuki, M. Suzuki, A. Kitahara, A. Takano	4. 巻 18
2. 論文標題 Nearly Ideal Random Tiling with Dodecagonal Symmetry from Pentablock Quarterpolymers of the AB1CB2D Type	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.4c03782	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 T. Matsubara, A. Koga, A. Takano, Y. Matsushita, T. Dotera	4. 巻 15
2. 論文標題 Aperiodic Approximants Bridging Quasicrystals and Modulated Structures	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Nat. Commun.,	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-024-49843-4	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 -

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 鈴木次郎、高野敦志、松下裕秀
2. 発表標題 ペンタブロック共重合体ブレンドによる二次元超格子構造の構築
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松下裕秀
2. 発表標題 摂動を与えたブロック共重合体の構造構築 - 周期構造と準周期構造
3. 学会等名 日本ゴム協会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木 次郎、鈴木 真琴、高野 敦志、松下 裕秀
2. 発表標題 ペンタブロック共重合体のバイナリブレンドによる二次元超格子構造
3. 学会等名 分子基礎物性研究会・高分子計算機科学研究会・高分子ナノテクノロジー研究会合同討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yushu Matsushita
2. 発表標題 Periodic and Quasiperiodic Tilings with Complexity in Microphase-Separated Pentablock Polymers
3. 学会等名 The 15th International Conference on Quasicrystals(ICQ-15) 6/18-6/23, 2023, Tel Aviv, Israel (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yushu Matsushita
2. 発表標題 Quasicrystalline and Crystalline Tilings with Complexity in Microphase-Separated Pentablock Polymers of the AB1CB2D Type
3. 学会等名 Nanostructured Polymers: from precision synthesis to physical properties, 9/4-9/8, 2023, Orleans, France (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松下裕秀、鈴木真琴、北原綾音、太田充彦、鈴木教友、高野敦志
2. 発表標題 AB1CB2D型4成分5元ブロック共重合体を示す12回対称準周期タイリングの対称性
3. 学会等名 第72回高分子討論会 9月26日 - 9月28日 香川大学幸町キャンパス
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yushu Matsushita
2. 発表標題 Nearly Ideal Random Tiling with Dodecagonal Symmetry in Four Component Pentablock Polymers of the AB1CB2D Type
3. 学会等名 Block Copolymers yposium, 11/8-11/10, 2023Pohang, Korea (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松下裕秀
2. 発表標題 4成分ブロック共重合体が織る12回対称準結晶タイリング構造とその性質
3. 学会等名 第28回準結晶研究会 北海道大学工学部 (招待講演)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔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	鈴木 次郎  (Suzuki Jiro)  (40415047)	大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・計算科学センター・准教授    (82118)	

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
---------	---------