

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2010 ~ 2012

課題番号：22245038

研究課題名（和文）

ABC3成分共重合体のジャイロイド構造とナノポーラス/ハイブリッド物質の設計

研究課題名（英文）

Gyroid network structures from ABC block terpolymers and the related nanoporous/hybrid materials

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

研究成果の概要（和文）：

ポリ（イソプレン-スチレン-2-ビニルピリジン）（ISP）とポリ（4-ヒドロキシスチレン）（H）から、水素結合を介して3相からなる二重ジャイロイド構造を構築し、酢酸処理により水素結合を解離させてH成分を除去する手法でナノポーラスネットワーク構造を得た。また、ポリ（スチレン-4-ビニルピリジン）（S4P）の4Pブロックに塩化鉄を配位結合させたハイブリッドから周期構造を作ったのち、試料の超薄切片を水に浸漬する方法でシリンダー状のナノポーラス構造とした。同じポリマー種からなる共重合体に対して、表面を有機物で被覆した半導体ナノ粒子を作用させ、マイクロドメイン中に半導体ナノ粒子を規則配列させた。更に、表面処理した金ナノ粒子に2種類の高分子鎖をグラフトし、このハイブリッド物質から相分離界面に金ナノ粒子が規則配列した周期構造を構築した。

研究成果の概要（英文）：

Three-phase gyroid structures were formed by a poly(isoprene-b-styrene-b-2-vinylpyridine)(ISP) and a poly(4-hydroxy styrene)(H), and nanoporous network structures were created by treating the sample film in acetic acid. Iron chloride(III) was incorporated into the phase-separated structures of poly(styrene-b-4-vinylpyridine)(S4P) diblock copolymers followed by forming a nanoporous cylindrical structure by simply immersing the ultrathin sections of the sample in water. Surface-modified semiconductor nanoparticles were introduced in periodic structures of the other S4VPs. Furthermore, gold nanoparticles were periodically placed at the interface of a poly(styrene-b-isoprene) diblock copolymer by grafting two polymer species on gold nanoparticle surface using chemical bonds.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	22,400,000	6,720,000	29,120,000
2011年度	11,800,000	3,540,000	15,340,000
2012年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
総計	38,000,000	11,400,000	49,400,000

研究分野：高分子材料科学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：ブロック共重合体、ジャイロイド構造、マイクロ相分離構造、超分子性相互作用、ナノポーラス構造、ナノハイブリッド、金ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

溶け合わない高分子成分から構成されるブロック共重合体は、凝集状態で自己組織化現象を起こし、規則正しいマイクロ相分離構造を形成する。その周期の大きさは、分子の長さに応じて約十 nm から数百 nm にまで及ぶため、ブロック共重合体とその関連複合高分子系は多種多様なソフト高機能材料への応用が期待されている。特に近年では、ブロック鎖を形成する高分子成分の化学結合性を利用し、超分子的な結合形成によって有機/有機複合材料や、有機/無機ハイブリッド材料への指向がなされている。

2. 研究の目的

特にブロック共重合体を構成する成分高分子間に強い反発力が働く場合、自発的にメソスケールの周期構造が形成される。この自己組織化構造形成能力を基盤とし、そこに水素結合、配位結合などの超分子性相互作用を導入する手法で、新しい複合材料の構築を試みる。

3. 研究の方法

ブロック共重合体をもつ異種成分の結合性の特徴を活かし、化学的環境を自在に操る手法で、次の3つのテーマに関して、複合体形成/メソ周期構造構築を実現させる。

- 1) ABC 3成分共重合体と D ホモポリマー混合系からのナノポーラス構造構築
- 2) AB 2成分共重合体と金属塩・半導体ナノ粒子との複合体形成
- 3) 高分子 A、高分子 B と金ナノ粒子複合体からの規則構造構築

4. 研究成果

1) ABC 3成分共重合体と D ホモポリマー混合系からのナノポーラス構造構築

ポリイソプレン(I) – ポリスチレン(S) – ポリ2-ビニルピリジン(P) 3成分3元共重合体では、両端成分の I, P 鎖の長さが等しいとき、非常に広い組成の範囲で3相連続ジャイロイドネットワーク構造が形成されることが知られる。また、この共重合体に用いている P 成分内の、電子を供与する役目を果たす窒素原子は、ポリフェノールのような電子受容部位を持つ物質と水素結合を作りやすいことも知られる。ここではこの二つの特徴を利用して、4成分複合系から規則ネットワーク構造をまず構築し、続いて化学処理を施して水素結合を開裂させ、ナノポーラス物質へと導く。

試料はアニオン重合によって合成した。分子量 124,000 (このうち P 鎖は 7,000) の ISP 3成分ブロック共重合体を調製した。これに別に用意した分子量 14,000 のポリ(4-ヒドロキシスチレン) (H) を溶液中でブレン

ドし、溶媒キャストフィルムを作成した。この系では、P – H 間に水素結合が働くため、予想通り ISP 単独の場合と同じように幅広い組成の範囲で I, S, P+H の3相からなるジャイロイド構造が構築された (図 1 a)。この試料フィルムを酢酸洗浄したところ、水素結合が解離し図 1 b に示すような規則的なナノポーラスネットワーク構造を示すことが判明した。

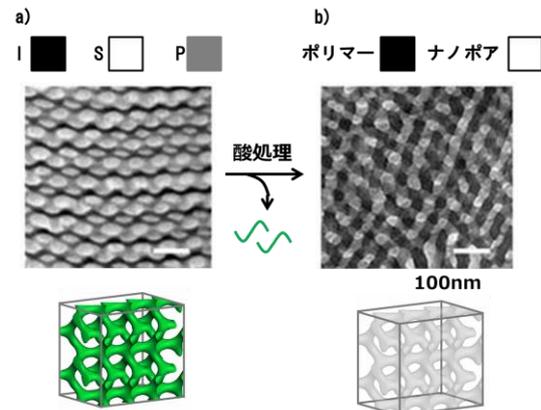


図 1. (a) 酢酸処理前の ISP 試料の TEM 写真とその模式図. (b) 酢酸処理後の ISP 試料の TEM 写真とその模式図.

2) AB 2成分共重合体と金属塩・半導体ナノ粒子との複合体形成

ここでは、1) で用いた 3 成分共重合体より構造が単純な AB 二元共重合体を主剤とする。非共有結合性相互作用を生むブロック成分としては、ポリ 4-ビニルピリジンを選んだ。RAFT 重合で得たポリスチレン(S) – ポリ 4-ビニルピリジン(4P) 2 元共重合体 (分子量 37,000 P 鎖の体積分率 21%) をピリジン溶媒中で混合し、キャストフィルムを得た。4P ブロックと塩化鉄の間には配位結合が働くため、ブロック共重合体の組成に応

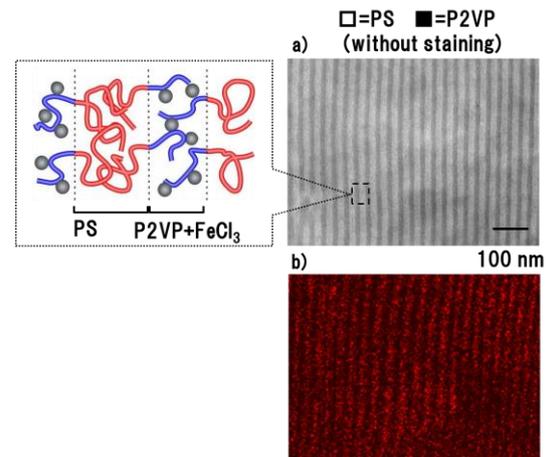


図 2. (a) 金属塩を導入したナノハイブリッドの TEM 写真と分子の模式図. (b) EDX 像.

じて均一かつ周期的な2相からのマイクロ相分離構造が観察された(図2)。TEM観察時にEDXを適用して重原子の存在を調べたところ、4VPを含む相には鉄が周期的に観察された。この周期構造は塩化鉄の混合比に応じてそのモルフォロジーを変化させてゆくことが明らかになった。また、分子量73,000(このうちP鎖は8,500)の共重合体とFeCl₃(重量比50/50)の混合物から試料フィルムを調製し、マイクロトームによって超薄切片を切り出して水に短時間浸けたところ、塩化鉄が溶けだして、ロッドが抜けたナノポーラス構造が得られた(図3)。さらにこのポーラス構造に硝酸サマリウムを作用させたところ、ポーラス構造表面に析出した4P成分と硝酸サマリウムが再び水素結合で結ば

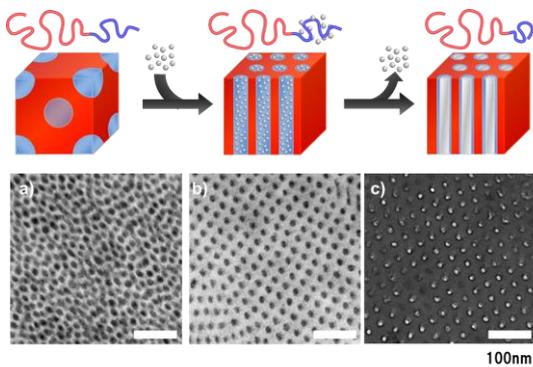


図3. (a) PS-P4VPのTEM写真 (b) 塩化鉄を導入したナノハイブリッドのTEM写真. (c) 水に浸漬した後のナノポーラス構造.

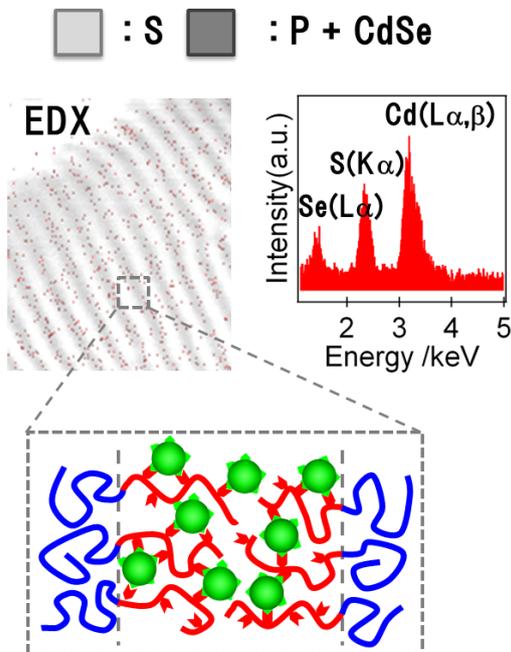


図4. PS-P4VP/CdSe ナノハイブリッドのEDXスペクトルとTEM写真、分子模式図.

れ、ポーラス部を金属塩で再充填することが出来た。

また、やはりRAFT重合で別に用意したS-4VP 2元共重合体(分子量39,000-41,000)と、表面を2-メルカプトエタノールで被覆した直径約7nmのカドミウムセレンド(CdSe)ナノ粒子とをジメチルホルムアミド中で混合した。FT-IRでは、ピリジン環のN原子とナノ粒子を被覆しているメルカプトエタノールのOH基の間に水素結合が働いていることが確かめられた。TEM観察及びEDSによる元素分析の結果、この半導体ナノ粒子も4VPの相に選択的かつ均一に混合することが明らかになった(図4)。この混合系でもナノ粒子の混合比率に応じてモルフォロジー転移が引き起こされることも判明した。

3) 高分子A、高分子Bと金ナノ粒子複合体からの規則構造構築

2種類の高分子鎖を金ナノ粒子表面にグラフトさせ、この複合体からの自己組織化構造を調べた。分子量60,000のポリスチレン末端にアルキン(3重結合)を導入し、分子量52,000のポリイソブレン末端にチオール(SH)基を導入した。一方、金ナノ粒子の表面をチオール-アジド(S-N₃)などで化学修飾し、リガンド交換反応によりポリイソブレン鎖を、またクリック反応によりポリスチレン鎖をグラフトした。複合体の組成分析の結果、直径約3nmの金粒子1個あたりに、ポリスチレン、ポリイソブレンとも約15本がグラフトされた複合体が形成された。この複合体のテトラヒドロフラン溶液からキャストして得たフィルムの構造を観察したところ、図5のような界面に金ナノ粒子が規則配列した交互ラメラ構造が観察された。X線小角散乱測定からも、著しい異方性を持ったパターンが得られ、金粒子の相分離界面への偏析が裏づけられている。

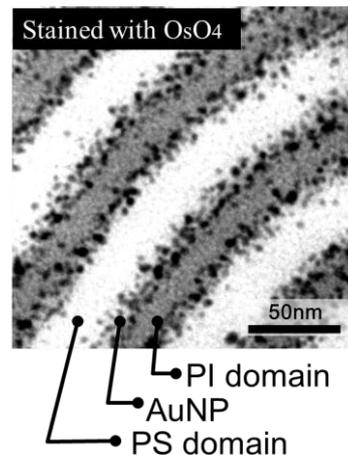


図5 ポリスチレン/ポリイソブレン/金ナノ粒子複合体の周期構造

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 1 2 件)

1. Sageshima, Yoshio; Arai, Shigeo; 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 DEC 18 2012. (査読有)
2. 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 OCT 9 2012. (査読有)
3. Noro, Atsushi; Hayashi, Mikihiro; Matsushita, Yushu
"Design and Properties of Supramolecular Polymer Gels"
SOFT MATTER 8 (24) 6416-6429 2012. (査読有)
4. Matsushita, Yushu; Noro, Atsushi; Takano, Atsushi
"Creation and Control of New Morphologies via Supramacromolecular Self-Assembly"
POLYMER JOURNAL 44 (1) 72-82 JAN 2012. (査読有)
5. Noro, Atsushi; Ishihara, Koji; Matsushita, Yushu
"Nanophase-Separated Supramolecular Assemblies of Two Functionalized Polymers via Acid-Base Complexation"
MACROMOLECULES 44 (16) 6241-6244 AUG 23 2011. (査読有)
6. Matsushita, Yushu; Hayashida, Kenichi; Dotera, Tomonari; Takano, Atsushi
"Kaleidoscopic morphologies from ABC star-shaped terpolymers"
JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER 23 (28) 284111 JUL 20 2011. (査読有)
7. Abdul Rahman, Siti Sarah; Kawaguchi, Daisuke; Matsushita, Yushu
"Poly(4-tert-butylstyrene-block-4-tert-butoxystyrene) upon Gradual Changes in Segregation Strength through Hydrolysis Reaction"
MACROMOLECULES 44 (8) 2799-2807 APR 26 2011. (査読有)

8. Noro, Atsushi; Hayashi, Mikihiro; Ohshika, Akihisa; Matsushita, Yushu
"Simple Preparation of Supramolecular Polymer Gels via Hydrogen Bonding by Blending Two Liquid Polymers"
SOFT MATTER 7 (5) 1667-1670 2011. (査読有)
9. Abdul Rahman, Siti Sarah; Kawaguchi, Daisuke; Matsushita, Yushu
"Monomer Sequence of Partially Hydrolyzed Poly(4-tert-butoxystyrene) and Morphology of Diblock Copolymers Composing This Polymer Sequence as One Block"
POLYMER 52 (1) 164-171 JAN 7 2011. (査読有)
10. Matsushita, Yushu; Suzuki, Jiro; Izumi, Yuuki; Matsuoka, Kohei; Takahashi, Shuji; Aoyama, Yoshitaka; Mihira, Tomohiro; Takano, Atsushi
"Formation of Undulated Lamellar Structure from ABC Block Terpolymer Blends with Different Chain Lengths"
JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 133 194901 NOV 21 2010. (査読有)
11. Matsushita, Yushu; Hayashida, Kenichi; Takano, Atsushi
"Jewelry Box of Morphologies with Mesoscopic Length Scales - ABC Star-shaped Terpolymers"
MACROMOLECULAR RAPID COMMUNICATIONS 31 (18) 1579-1587 SEP 15 2010. (査読有)
12. Noro, Atsushi; Sageshima, Yoshio; Arai, Shigeo; Matsushita, Yushu
"Preparation and Morphology Control of Block Copolymer/Metal Salt Hybrids via Solvent-Casting by Using a Solvent with Coordination Ability"
MACROMOLECULES 43 (12) 5358-5364 JUN 22 2010. (査読有)

[学会発表] (計 1 2 1 件)

1. Atsushi Noro, Kota Higuchi, Yoshio Sageshima, Yushu Matsushita
"Morphological Studies on Supramolecular Hybrids Comprising a Block Copolymer and Semiconductor Nanoparticles"
APS March Meeting 2013, Mar 20, 2013, Baltimore, MD, USA
2. Yoshio Sageshima, Atsushi Noro, Yushu Matsushita
"Nanoporous thin films from nanophase-separated hybrids of block copolymer/metal salt"

- APS March Meeting 2013, Mar 20, 2013, Baltimore, MD, USA
3. Kota Higuchi, Yoshio Sageshima, Atsushi Noro, Yushu Matsushita
“Effects of Molecular Weight on Morphology of Block Copolymer/Semiconductor Nanoparticle Hybrids via Hydrogen Bonding”
The 9th SPSJ International Polymer Conference, Dec 14, 2012, Kobe, Japan
 4. Nakano, Tatsuhiro; Kawaguchi, Daisuke; Matsushita, Yushu
Microphase-Separated Structures of Gold Nanoparticle Complex Grafted with Immiscible Polymers
The 9th SPSJ International Polymer Conference, Dec 14, 2012, Kobe, Japan
 5. A. R., Siti Sarah; Kawaguchi, Daisuke; Matsushita, Yushu
“Preparation and Microphase-separated Structures of Block Copolymers Having Photo-cleavable Junction Points”
The 9th SPSJ International Polymer Conference, Dec 14, 2012, Kobe, Japan
 6. Yoshio Sageshima, Atsushi Noro, Yushu Matsushita
“Preparation of Functional Nanoporous Thin Films from Block Copolymer/ Metal Salt Hybrids by Immersing in Water”
The 9th SPSJ International Polymer Conference, Dec 12, 2012, Kobe, Japan
 7. 中野辰大、川口大輔、松下裕秀
「互いに非相溶な高分子で修飾された金ナノ粒子ハイブリッドのマイクロ相分離構造」
第 43 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2012 年 11 月 10 日、名古屋工業大学 (名古屋)
 8. 竹内嘉奈子、川口大輔、松下裕秀
「末端にクリック反応可能な官能基を有する高密度ブラシの調製」
第 43 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2012 年 11 月 10 日、名古屋工業大学 (名古屋)
 9. 松岡恒平、高野敦志、松下裕秀
「水素結合性ブロック共重合体/ホモポリマーブレンドを用いたナノポーラス構造の構築」
第 61 回高分子討論会、2012 年 09 月 19 日、名古屋工業大学 (名古屋)
 10. 樋口康太、提嶋佳生、野呂篤史、松下裕秀
「水素結合を利用したブロック共重合体/半導体ナノ粒子ハイブリッドの調製とナノ構造制御」第 61 回高分子学会年次大会、2012 年 05 月 31 日、パシフィコ横浜 (横浜)
 11. Yoshio Sageshima, Atsushi Noro, Yushu Matsushita
“Preparation of Nanoporous Materials by Using a Template of Nanophase-Separated Structures in Block Copolymer/ Metal Salt Hybrids”
第 61 回高分子学会年次大会、2012 年 05 月 31 日、パシフィコ横浜 (横浜)
 12. 松岡恒平、高野敦志、松下裕秀
「ABC トリブロック共重合体ブレンド系を用いた新規マイクロ相分離構造の構築」
第 61 回高分子学会年次大会、2012 年 05 月 31 日、パシフィコ横浜 (横浜)
 13. 中野辰大、川口大輔、松下裕秀
「2 成分の高分子を修飾した金ナノ粒子複合体の調製とその構造観察」
第 61 回高分子学会年次大会、2012 年 05 月 31 日、パシフィコ横浜 (横浜)
 14. 野呂篤史、樋口康太、提嶋佳生、松下裕秀
「ブロック共重合体のナノ相分離構造を鋳型としたハイブリッドの作製とそのモルフォロジー」
第 60 回高分子討論会、2011 年 9 月 28 日-30 日、岡山大学 (岡山県)
 15. 高野敦志
「新しい分子設計を利用したブロック共重合体のマイクロ相分離構造制御」
第 56 回高分子夏季大学、2011 年 7 月 13 日-15 日、ホテルフジタ
 16. 提嶋佳生、野呂篤史、松下裕秀
「ブロック共重合体/金属塩ハイブリッドの調製とそのナノ相分離構造解析」
第 28 回 PF シンポジウム、2011 年 7 月 11 日-13 日、つくば国際会議場 (茨城県)
 17. Siti Sarah, D. Kawaguchi, Y. Matsushita
“Domain Spacing Variation of Diblock Copolymers in a Wide Range of Segregation Strength”
The 6th International Symposium on Integrated Molecular/Materials Engineering, June. 6-9, 2011, Chunhuiyuan Hotel, Beijing, China
 18. Yushu Matsushita
“New Self-Assembly Manners in Three-Component Block Copolymer Systems— Linear vs Star Molecules”
ISIMME2011, June 5-8, 2011, Beijing, China
 19. 松岡恒平、泉佑樹、山田睦彦、山田光太郎、高野敦志、松下裕秀
「ABC トリブロック共重合体のマイクロ相分離構造に及ぼす鎖長分布の影響」
第 60 回高分子学会年次大会、2011 年 5

- 月 25 日-27 日、大阪国際会議場 (大阪府)
20. Siti Sarah・川口大輔・松下裕秀
「広範囲にわたり偏析力が変化するジブロック共重合体のドメイン間隔と偏析力の関係」
第 60 回高分子学会年次大会、2011 年 5 月 25 日-27 日、大阪国際会議場 (大阪府)
21. 提嶋佳生、野呂篤史、松下裕秀
「ブロック共重合体と金属硝酸塩からなるナノハイブリッドの調製とその凝集構造」
第 60 回高分子学会年次大会、2011 年 5 月 25 日-27 日、大阪国際会議場 (大阪府)
22. 樋口康太、提嶋佳生、野呂篤史、松下裕秀
「ブロック共重合体/半導体ナノハイブリッドの調製とそのナノ相分離構造」
第 60 回高分子学会年次大会、2011 年 5 月 25 日-27 日、大阪国際会議場 (大阪府)
23. Yoshio Sageshima, Atsushi Noro, Yushu Matsushita
“Preparation of Block Copolymer/Metal Salt Hybrids and the Structural Isomer Effect of One Block on Their Morphologies”
The 2nd FAPS Polymer Congress, May. 9, 2011, Beijing, China
24. Yushu Matsushita
“A New Class of Self-Assembly in ABC Star Copolymers”
2nd FAPS Polymer Congress, May 8-11, 2011, China National Convention Center, Beijing, China
25. Yushu Matsushita
“New Morphologies Created by ABC Triblock Terpolymers with Molecular Weight and Composition Distribution”
2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, December 15-20, 2010, Honolulu, HI, USA
26. Yushu Matsushita
“Kaleidoscopic Structures from ABC Star-shaped Terpolymers”
4th International Symposium on Polymer Materials Science, October 28-29, 2010, Gaithersburg, MD, USA
27. Yushu Matsushita
“JEWELRY BOX OF MORPHOLOGIES -ABC STAR-SHAPED TERPOLYMERS”
NU-UM Joint Symposium on Macromolecular and Supramacromolecular Material Science and Engineering in the 21st Century #4, September 27-28, 2010, Ann Arbor, MI, USA
28. Yushu Matsushita

- “Kaleidoscopic Morphologies from ABC Star-Shaped Terpolymers”,
International Symposium on Non-Equilibrium Soft Matter 2010”
Creation of Non-Equilibrium Soft Matter Physics -Structure and Dynamics of Mesoscopic Systems-, August 17-20, 2010, Nara, Japan
29. Yushu Matsushita
“New Complexity in Self-Assembling of Three-Component Polymer Materials”
11th International Conference on Quasicrystals(ICQ11), June 13-18, 2010, Sapporo, Japan

他 9 2 件

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

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: 名古屋大学

種類: 特許願

番号: 特願 2013-101416

出願年月日: 2013 年 5 月 13 日

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/>

6. 研究組織

(1)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

(2)研究分担者

高野 敦志 (TAKANO, ATSUSHI)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 00236241

川口 大輔 (KAWAGUCHI, DAISUKE)

名古屋大学・工学研究科・講師

研究者番号: 70362267

野呂 篤史 (NORO, ATSUSHI)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号: 90377896

(3)連携研究者 なし