

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24310092

研究課題名(和文)メゾらせんハイブリッド構造の創成とその機能

研究課題名(英文)Development of meso-scale chiral nano-composite based on self-assembly of an ABC block copolymer

研究代表者

陣内 浩司(Jinnai, Hiroshi)

九州大学・先端物質化学研究所・特任教授

研究者番号：20303935

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,700,000円

研究成果の概要(和文)：自己組織化を利用した構造形成はボトムアッププロセスの基盤であり精緻な機能発現に欠かれない。ABC型ブロック共重合体の自己秩序化において、ミドルブロック(B高分子)の形成する相がA高分子よりなるコアシリンダー相の周りに「2重らせん構造」を形成した。本研究では、らせん相の巻き方向の制御とその金属化により、高分子中に金属成分がらせん状に配列したハイブリッド材料の創製を目指した。得られた成果を列記する。らせん相の金属化のため金属ナノ粒子の精密合成し、らせん相への選択的な導入に成功した。また、らせん構造を薄膜中で基板に垂直配向させると、らせん相の巻き方向を揃えることができることを分子論的に明らかにした。

研究成果の概要(英文)：An ABC triblock terpolymer was found to self-assemble an interesting "double helical structure": The middle block (B) formed helical microdomains around hexagonally-packed A core-cylinders. Using this intriguing nano-structure, we aimed to develop a new class of hybrid material in which the helical microdomains were transformed to metal phases by selectively introducing metal nano-particles into helical phases. Control of helical handedness of the B helical microdomains in the double helical structure was also essential for generating a hybrid material with prominent functionality. We found a way to selectively introduce metal nano-particles into helical microdomains, if their diameter is about 1/4 of those of the helical microdomains. Helical handedness was found to be uniform (left-handed) when the double helical structures were perpendicularly aligned with respect to the substrate in the terpolymer thin film.

研究分野：高分子物性 電子顕微鏡

キーワード：ブロック共重合体 電子線トモグラフィ 自己組織化 メゾスケール らせん構造

1. 研究開始当初の背景

自己組織化を利用した構造形成はボトムアッププロセスの基盤であり、この技術の発展は精緻な機能発現に欠かせない。異種高分子鎖が共有結合で連結されたブロック共重合体は、規則性の高い3次元ナノ構造を形成することが知られている。

研究代表者は、ある3成分直鎖状ブロック共重合体(以後、ABC型ブロック共重合体とする)の自己秩序化において、ミドルブロック鎖であるB高分子の形成する領域(相またはドメイン)が、A高分子よりなるコアシリンダー相の周りに“2重らせん構造”を形成することを見いだした。この構造がメソスコピックスケール(～数十nm)のらせんピッチを持つことから、この複雑な3次元構造を「メゾらせん構造」と命名した。研究代表者は、これまで精力的に開発してきた“電子線トモグラフィ(Transmission Electron Microtomography, TEMT)”を駆使することで、メゾらせん構造の配向・らせんピッチ・らせんの本数(2重だけでなく3重や4重)・らせん直径などの精密制御をすでに実現しており、メゾらせん構造体を実現するために必要な普遍的原理を分子論的に解明してきた。

メゾらせん構造はフレキシビリティに富む“ソフトマテリアル”により実現されたナノ構造の一例であるが、このような興味深いナノ構造の特異な3次元形態を積極的に利用した材料創成は未だ行われていない。一方、金属に代表される“ハードマテリアル”は、研究の歴史も古く種々の興味深い機能を提供することが知られている。これらの2種類の材料の特徴を十分に取り込んだ“ハイブリッド材料”の創成が盛んに試みられている。ハイブリッド材料では、しばしば、両者の足し合わせでなく全く新規の物性が得られる点も魅力的である。

そこで、ブロック共重合体の持つ柔軟かつリッチな3次元ナノ構造をベースに機能性金属(無機物)成分を整然と制御して並べること、これまでに無い新規機能性材料の創成が可能になるという発想に至った。

2. 研究の目的

研究開始当時、金属粒子の導入率やらせん相内で粒子分布、らせん構造におけるらせんの巻き方向(左巻き・右巻き)の制御、などについて十分な制御がなされておらずさらなる検討が必要であった。そこで、研究期間を通して次の項目を検討することとした。つまり、前者については、「金ナノ粒子の粒径と表面被覆およびブロック共重合体の高分子種・分子量(=らせん相の径)の制御」を行うこととし、後者については「金属ナノ粒子含有メゾらせん構造に対する外部磁場印加やキラル分子の混合などの手法を用いた

分子論的な観点から制御」を試みることを目的とした。

さらに、上記で得られる構造が非常に規制された3次元構造を基礎としてらせん相を金属化し、らせんピッチ・らせん巻き方向・らせん配向が精密に制御され、高分子マトリクス中に金属成分が規則配列した「メゾらせんハイブリッド構造」を創成することを目的とした。さらに、メタマテリアルに代表される光学特性への応用の可能性も探ることも視野に入れて研究を実施することとした。

3. 研究の方法

2の研究の目的に従って、次の項目について検討を進めた。

(1) 金属(無機)ナノ粒子の合成とらせん相への導入

らせん相への金属ナノ粒子の選択導入のためには、ナノ粒子の表面をこの相と同種の高分子で被覆する、あるいは、らせん相と特殊な相互作用(例えば水素結合)する官能基を導入する必要がある。このような金属ナノ粒子の合成法として、(i)両親媒性ブロック共重合体ミセル中で金属塩を還元する方法、(ii)金属配位官能基化高分子を金属ナノ粒子表面にグラフトする方法、の2つがある。(i)については、金属配位セグメントを持つポリ2ビニルピリジンとメゾらせん構造を構成する高分子から構成されるブロック共重合体(例えば、Poly(butadiene-*block*-(2-vinyl pyridine))(PB-*b*-P2VP)など)を用い、PB-*b*-P2VPの疎水溶媒中で形成する逆ミセル中で金属塩を還元することにより実現できる(金属塩還元法)。また、(ii)については、末端にチオールやアミンなどで官能基化された高分子を金属ナノ粒子に“接合”導入することで、金属ナノ粒子の表面を水素結合性官能基を持つ高分子で被覆できる(高分子接合法)。なお、上記の金などの貴金属の他、粒径によって発光波長が変調するCdSe等(量子ドット)さらには磁性体を用いることも可能である。

次に種々の金属ナノ粒子をPoly(styrene-*block*-butadiene-*block*-(methyl methacrylate))(SBM)に混合することで、金属ナノ粒子のらせん相への選択的導入を検討する。「研究目的」に示したように、金ナノ粒子の選択的導入を強く示唆する予備実験結果を得た(この場合、金ナノ粒子は特に高分子被覆を行っていない)。しかし、一部の金ナノ粒子はらせん相の外部に存在し、また、らせん相中で凝集していた。この後に述べる外部磁場印加によるらせん巻き方向制御において、らせん相に微弱電流を流すことを計画していることもあり、金ナノ粒子のらせん相中での均一配置が望まれる。そこで、(1)項で作製する粒径と表面を制御した金属ナノ粒子をSBMと混合すること、また

SBM の最適分子設計を行いメゾらせん相の径を制御すること、などにより金属ナノ粒子のメゾらせん相への完全選択導入 & 均一分散を実現する。

(2) 外部磁場印可による金属含有らせん相の巻き方向制御

前項で金属ナノ粒子のらせん相への選択導入後、らせん相の配向制御を行う。厚み1 μmほどの膜においてらせん相を膜面に対して垂直配向させることが可能であることは、それまでの実験で確認している。この配向済み試料に微弱電流を流した状態で(試料のガラス転移温度以上の)120~140 に加熱しながら、または、共通良溶媒の蒸気にさらしながら(つまり分子が動ける状態にしながら)外部磁場を印加する。この操作により、金属含有メゾらせん相自体が誘起する磁場と外部印加磁場の向き的一致・不一致に応じてメゾらせん相の再配置が起こり、らせん相の巻き方向が左あるいは右に揃うと予想している。なお、らせん相に金属ナノ粒子を含む状態で電流が流れにくい場合には、ミドルブロック鎖を導電性のセグメントからなる高分子(例えばポリアセチレンなど)に変更することも考える。

(3) キラル分子によるらせん相巻き方向制御

SBM は光学活性を持たない構成高分子で構成される。それにも関わらず、自己秩序化においてメゾらせん構造を形成する。らせん相の内部に存在するコアシリンダー相中のポリスチレンブロック鎖(S ブロック鎖)はらせん相を形成する B ブロック鎖と化学結合で連結されているから、コアシリンダー相内の S ブロック鎖同士はらせんを描きながら充てんしていることは間違いない。従って、この S ブロック鎖のコアシリンダー相内部での巻き方向を制御することが、らせん相の巻き方向の制御に直結するはずである。

そこで、キラル化合物(例えばらせんを形成するコレステリック液晶分子)をコアシリンダー相に選択的に導入し、そのらせん形態を利用して S ブロック鎖と(らせん相)の巻き方向を制御することを考えた。

キラル化合物だけで効果が不十分な場合は、ポリスチレンにキラル化合物を連結した高分子をコアシリンダー相に混合し、この高分子を介してキラリティをらせん相に伝搬させることも考慮する。

4. 研究成果

上記3の研究の方法に従って研究を進めた。年次毎の成果を下に列記する。

平成 24 年度

(1) 粒径と表面エネルギー(表面被覆)を様々に変化させた金属ナノ粒子の合成:

トリブロック共重合体が形成するメゾらせん構造の金属化に必要な金属ナノ粒子を

合成した。金属種として化学的に安定でかつ粒径と表面エネルギーを制御可能である金ナノ粒子を、塩化金酸溶液に表面被覆剤であるチオール末端ポリスチレンの存在下で金イオンを水素化ホウ素ナトリウム等の還元剤を用いて還元することにより、粒径3~5 nmで粒径を制御して合成することに成功した。(2) SBM の分子量設計と重合によるメゾらせん相の直径の制御法の確立:

上記の金粒子をブタジエン(B)相に選択的に含有させた状態でメゾらせん構造を取るSBMの分子設計を行い、重合を行った。得られたSBMを電子顕微鏡により観察したところ、B相がらせん形状をしていることを確認した。また、液晶分子などのらせん相の巻き方向の制御に有用と考えられる分子をSBMに導入できるようにS部分の末端にアミノ基を持つSBMも重合した。

(3) 外部磁場印可装置の設計・製作:

SBM やそのメゾらせん相を金属化した試料の強磁場化での配向挙動を解明することを目的に、超電導磁石装置内で使用可能な加熱装置を作製した。ポア(直径70mm、深さ177mm)を有する光学観察用超電導磁石 MicrostatBT (Oxford Instruments plc (Tubney Woods, Abingdon, Oxon OX13 5QX, UK) 製)に設置可能で、かつ窒素雰囲気下で200 °Cまで試料を加熱可能な加熱装置を開発した。この装置により、5Tの強磁場化において試料を熱処理することが可能となり、磁場によるメゾらせん構造の配向及び掌性制御を検証することができる。

平成 25 年度

(1) H24 年度に作製した金ナノ粒子のらせん相への導入:

トリブロック共重合体の形成するらせん相への金ナノ粒子の導入を試みた。金ナノ粒子のらせん相の選択的な導入の再現性に難があった。そこで、金ナノ粒子を(らせん相ではなく)Gyroid構造の一つのネットワークに選択的に導入する実験を行い、この知見をらせん相への導入に役立てることとした。その結果、ネットワークの直径に対する粒子の直径が予想以上に大きな影響を与えていることが分かった。この知見を次年度の実験に応用した。

(2) 外部磁場印可装置によるメゾらせんハイブリッド構造の創製:

H24 年度は、超電導磁石装置内で使用可能な加熱装置を作製した。H25 年度はこの施策装置の性能試験を行った。加熱部のマイクロセラミックヒーターの断線などの問題が発生したため改良を実施した。この改良のために実際の完成が遅れ、また、本テーマを担当した特任助教(連携研究者)が平成25年11月に他大学へ異動したため、進捗が多少遅れた。

(3) メゾらせん構造のキラリティ制御:

H24 年度に合成した SBM に対して液晶分子

をブレンドし、その効果を調べた。その結果、2重らせん構造から1重らせん構造への転移が見られた。これはコアシリンダー相内のSブロック鎖の数が(液晶の侵入により)減少したものと思われる。らせん相のキラリティに関しては制御ができなかった。

キラリティを持つ両親媒性低分子をトリブロック共重合体の自己組織化の過程に存在させ、その効果を調べた。残念ながら、キラリな両親媒性低分子はメゾらせん構造の構造形成に影響を与えないことが分かった。

上記の実験結果は一見ネガティブに見えるが、らせん相の構造形成を類推する上で重要な成果と考えている。

平成 26 年度

(1) 金ナノ粒子のらせん相への導入：

金ナノ粒子のサイズを制御しながららせん相への選択的導入による金属化を進めた。その際、H25年度の(メゾらせん構造とは異なる) Gyroid 構造への金粒子の導入実験で得られた指針に従った。その結果、金ナノ粒子の粒径がらせん相の直径の $1/4 \sim 1/3$ 程度以下であればらせん相への選択的導入が可能であることが分かった。

(2) 金属含有メゾらせん構造への外部磁場印可：

上記(1)のようにして作製した金属含有メゾらせん構造に外部磁場印可装置を作用させ、らせん相の巻き方向の制御を目指したが、残念ながら磁場の印可の有無により顕著な違いは見られなかった。

(3) メゾらせん構造のキラリティ制御：

H25年度までの結果では、らせん相のキラリティ制御については成功を見なかった。しかし、メゾらせん構造を薄膜内で垂直配向させた試料について、らせん相の巻き方向を電子線トモグラフィにより精密に測定したところ、一部の試料でらせんの巻き方向が完全に揃うという結果が得られた。この場合、メゾらせん構造が基板に対して少し傾いており(約8度)、そのために隣接するらせん相の「位相」がずれており、そのため高分子鎖間の立体干渉が減少したことが原因と考えられる。また、垂直配向が起こる際には基板側から構造形成が起こることも判明した。基板にメゾらせん構造を少し傾いてアセンブルするような凹凸を付けることで、らせん相のキラリティの制御の可能性を見いだした。この成果については今後の発展が見込める。

まとめ

本基盤研究BによりABC型トリブロック共重合体の形成するメゾらせん構造について次の点が明らかとなった。

(1) 金ナノ粒子の合成とそのらせん相への導入：

金属種として化学的に安定でかつ粒径と表面エネルギーを制御可能である粒径 $3 \sim 5$ nm の金ナノ粒子の合成に成功し、これをらせ

ん相に導入することができた。その際、粒径がらせん相の直径の $1/4 \sim 1/3$ 程度であることが必要条件であることがわかった。メゾらせんハイブリッド構造の創製には成功した。(2) 外部磁場による金属含有らせん相の巻き方向制御：

外部磁場印可装置を自作し、メゾらせん構造に金粒子を含有させた試料に対して電圧と磁場を印可することによりらせん相の巻き方向の制御を目指したが、顕著な効果は見られなかった。理由として、らせん相に含有させた金微粒子の量が足らなかった可能性がある。

(3) メゾらせん構造のキラリティ制御：

当初計画した液晶分子やキラリティを持つ両親媒性低分子によるSBMのらせん相の巻き方向制御は難しいことが判明した。しかし、SBM薄膜中でコアシリンダーを基板と垂直に配向させたとき、らせんの巻き方向が完全に揃う現象を発見することができた。この予想外の結果について分子論的に考察したところ、隣接するらせん相の「位相」のずれが高分子鎖間の立体干渉を減少させたことが理由と言う結論に至った。この結果は、今後のメゾらせん構造のキラリティ制御のヒントとなる重要な成果と考えられる。

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21件)

(1) R. Ishige, T. Higuchi, X. Jiang, K. Mita, H. Ogawa, H. Yokoyama, A. Takahara, H. Jinnai, *Macromolecules*, 48, 2697-2705 (2015).

(2) K. P. Mineart, X. Jiang, H. Jinnai, A. Takahara, R. J. Spontak*, *Macromol. Rapid Comm.*, 36(5), 432-438 (2015).

(3) Z. Li, K. Hur, H. Sai, T. Higuchi, A. Takahara, H. Jinnai, S. Gruner, U. Wiesner, *Nature Communications*, 5, 3247 (2014).

(4) M. Wong, R. Ishige, K. White, P. Li, D. Kim, R. Krishnamoorti, R. Gunther, T. Higuchi, H. Jinnai, A. Takahara, R. Nishimura, H.-J. Sue, *Nature Communications*, 5, 3589 (2014).

(5) T. Higuchi, H. Sugimori, X. Jiang, S. Hong, K. Matsunaga, T. Kaneko, V. Abetz, A. Takahara, H. Jinnai, *Macromolecules*, 46(13), 6991-6997 (2013). 他16件

注) 21件の論文は全て査読あり

[学会発表](計17件)

(1) "Control and fabrication of polymer nano-structures studied by electron

microscopy”, by Hiroshi Jinnai, 18th **International Microscopy Congress (IMC2014)** (September 7 - 12, 2014, Prague, Czech Republic)

(2)(**基調講演**) “Control and Fabrication of Polymer Nanostructures”, by Hiroshi Jinnai, **The IUMRS-ICA 2014 (International Union of Materials Research Societies, International Conference in Asia)** (August 24 - 30, 2014, Fukuoka University, Fukuoka, Japan)

(3) “Morphologies and Fabrication of a Conjugated Polymer on Surfaces Studied by Electron Microscopy”, by Hiroshi Jinnai, **The 13th Pacific Polymer Conference** (November 17-22, 2013, Grand Hi-Lai Hotel Arena Branch, Kaohsiung, Taiwan)

(4) “Exploring nano-structured materials with transmission electron tomography”, by Hiroshi Jinnai, **The 2012 Polymer Physics Gordon Research Conference** (July 22-27, 2012, Mount Holyoke College, Massachusetts, USA)

(5) “Block copolymer self-assemblies and their orientation control studied by electron microtomography”, by Hiroshi Jinnai, **The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) World Polymer Congress** (June 24-29, 2012, Virginia Tech in Blacksburg, Virginia, USA)

(6) (**日本顕微鏡学会 学会賞受賞講演**) 「定量的電子線トモグラフィー技法の確立とその応用研究」, 陣内浩司, 日本顕微鏡学会第68回学術講演会(JSM2012)(2012年5月14-16日, つくば国際会議場) 他11件

注) 招待講演のみ記載

〔図書〕(計0件)

〔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://poly.tagen.tohoku.ac.jp/Top.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

陣内 浩司 (JINNAI, Hiroshi)

九州大学・先導物質化学研究所・特任教授
研究者番号: 20303935

(2) 連携研究者

樋口 剛志 (HIGUCHI, Takeshi)

九州大学・先導物質化学研究所・学術研究

員

研究者番号: 50547304

(3) 連携研究者

石毛 亮平 (IHISGE, Ryohei)

九州大学・先導物質化学研究所・助教

研究者番号: 20625264