

報告番号	※ 甲 第 10584号
------	--------------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 ブロック共重合体の自己組織化を利用した複合ナノ材料に関する研究

氏 名 提 嶋 佳 生

## 論 文 内 容 の 要 旨

### 第1章: 緒言

互いに非相溶な高分子の末端が共有結合で繋がれたブロック共重合体は、成分間反発力を駆動力として自己組織化することによって、バルク中において規則的な周期構造を形成する(Figure 1)。この構造はマイクロ相分離構造もしくは、その構造スケールを反映してナノ相分離構造と呼ばれ、ブロック共重合体の分子特性に応じて様々なモルフォロジーを形成することが知られている。このナノ相分離構造の特徴としては、高分子自身が非晶質であっても規則構造が得られる点や、優れた力学特性を持つことが挙げられる。さらに、その構造スケールはほかの物質系では実現困難な構造スケールであることから、高機能材料への志向がなされている。その代表例としてはパターンング材料や、ナノポーラス材料、さらには光学材料であるフォトニック結晶やメタマテリアルへの応用も注目を浴びている。

このような実用材料を実現するために、ナノ相分離構造の特定の相に異種化合物、特に無機・金属化合物と複合化させる手法が求められている。ブロック共重合体と金属化合物を複合化させることが出来れば、従来の有機高分子では制御不可能な屈折率や導電性などの物性制御が可能となり新規機能性材料の実現が期待される。しかしながら、一般に高分子と無機・金属化合物はその化学的性質が大きく異なることから互いに非相溶であり、混合することは容易ではない。そこで、金属化合物を特定ブロックに選択的に分散させるための手法として、特定のブロックと金属化合物間に選択的に非共有結合を導入する方法がある。非共有結合の解離・再結合を利用することで温度や刺激に対する応答性などの新たな機能発現も期待される。

以上のような背景より、本論文ではブロック共重合体が自己組織化によって形成するナノ相分離構造を反応場として利用して、様々な機能性ナノ構造体の構築を行った。ブロック共重合体としてはpolystyrene-*b*-poly(4-vinylpyridine(PS-P4VP)を用いてP4VPプロ

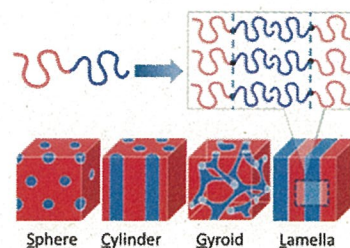


Figure 1. Morphologies of nanophase-separated structures from linear AB diblock copolymer.

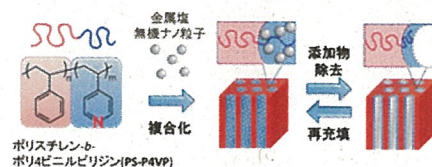


Figure 2 Schematic illustration for the formation of various nanostructures based on nanophase-separated structures with non-covalent bonds.

ックのピリジン基を利用することで非共有結合を選択的に導入した。本論文の構成は以下の通りである。

第1章: 緒言

第2章: 実験 (試料の調製とキャラクターゼーション、構造観察法について記載)

第3章: 配位結合を利用したブロック共重合体/金属塩ハイブリッドの調製とその構造制御

第4章: ブロック共重合体/金属塩ハイブリッドのモルフォロジーにおける構造異性体効果

第5章: ブロック共重合体/金属塩ハイブリッドを鋳型としたナノポーラス構造の構築

第6章: 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その構造制御

第7章: 総括

## 第2章: 実験

実験に用いたブロック共重合体はリビングラジカル重合法であるRAFT 重合によって合成した。合成したポリマーの分子特性はプロトン核磁気共鳴法とゲル浸透クロマトグラフィによって評価した。ブロック共重合体試料とブレンド試料は、溶媒キャスト法と熱アニール法によって調製し、そのキャラクターゼーションは赤外吸収分光法(FT-IR)と示差走査熱量分析(DSC) によって行った。各試料の凝集構造観察には透過型電子顕微鏡(TEM)と小角X線散乱測定(SAXS)を用いて行った。また、エネルギー分散型X線分光法(EDX)を用いた元素マッピングTEM観察と3次元TEMトモグラフィを用いて、より詳細な構造解析を行った。

## 第3章: 配位結合を利用したブロック共重合体/金属塩ハイブリッドの調製とその構造制御

本章では、配位結合を利用してブロック共重合体が形成するナノ相分離構造の特定相に金属塩を導入し、nm オーダーで構造制御されたハイブリッドを調製した。そこで、本研究では混合溶液中で金属塩に配位可能な溶媒を用いて配位性官能基と金属塩の相互作用を抑制することによって、多量の金属塩を含み、金属塩の分散状態をnm オーダーで制御したハイブリッドの調製を試みた。

ハイブリッドの調製にはRAFT重合によって合成したPS-P4VP( $M_n=36.5k$ ,  $\phi_{PS}=0.79$ ,  $PDI=1.22$ )を用い、金属塩として塩化鉄(III)( $FeCl_3$ )、硝酸銀( $AgNO_3$ )、臭化亜鉛( $ZnBr_2$ )などを用いた。これらをクロロホルムもしくはピリジン溶媒中でブレンドし、溶媒キャスト(50°C、1日)・熱処理(165°C、70時間)によってハイブリッドを調製した。金属塩の添加量は、P4VPブロックのピリジン基に対する金属塩のモル比をXとして定義し、 $X=0.1\sim 1.0$ まで変化させた試料を調製した。

クロロホルムより調製した試料では溶液混合時に凝集体が形成され、金属塩の分散状態が制御されていないことがわかった。これに対し、ピリジンを用いた場合には凝集体を生じることなく、均一な溶液が得られた。さらに溶媒キャスト後も均一な膜が得られ、金属塩の分散が制御できたことが示唆された。

ピリジンを用いて調製したPS-P4VP/ $FeCl_3$ をFT-IRスペクトルとDSC測定によって評価したところ、ピリジン基と塩化鉄の間に配位結合が形成されていることを確認した。

Figure4aにブレンド前のPS-P4VPのTEM像を示す。この試料ではヨウ素によってP4VP相を染色しており、P4VPスフェア構造が観察された。これに対し、 $FeCl_3$ 後の試料で

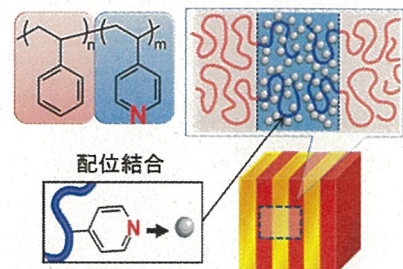


Figure 3. Schematic illustration for block copolymer/metal salt hybrids via coordination bonding.

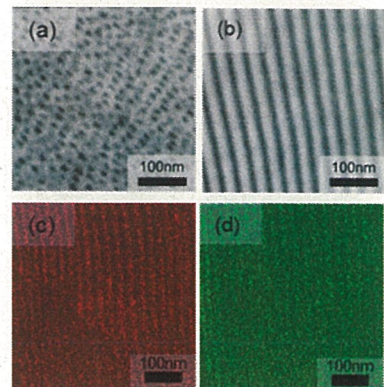


Figure 4. TEM images of (a) neat PS-P4VP and (b) PS-P4VP/ $FeCl_3$  hybrid ( $X=0.7$ ). Neat PS-P4VP was stained by iodine;  $\square$  = PS phase,  $\blacksquare$  = P4VP or P4VP/ $FeCl_3$  phase. (c) Fe- and (d) Cl-mapping STEM images.

は無染色ながらラメラ構造が明確に観察された(Figure4b)。このラメラ構造を元素マッピングTEM観察したところ、 $\text{FeCl}_3$ はラメラ状に分散していることを確認した(Figure 4c, 4d)。以上より、nmオーダーで構造制御されたナノ相分離構造を有するハイブリッドが得られた。さらに、このハイブリッドは金属塩の添加量が増えるにつれてモルフォロジーが系統的に変化していることがTEMとSAXSによって確かめられた。また、 $\text{FeCl}_3$ 以外の金属塩を用いた場合でも同様にハイブリッドが得られており、配位結合能をもつ溶媒を用いた調製法が種々の金属塩に対して応用できることも明らかとなった。

#### 第4章: ブロック共重合体/金属塩ハイブリッドのモルフォロジーにおける構造異性体効果

本章では前章で述べたブロック共重合体/金属塩ハイブリッド調製法の適用範囲を広げて、PVP ブロックの構造異性体効果がハイブリッドのモルフォロジーに与える影響について調査した。ポリビニルピリジン(PVP)にはピリジン環上の窒素元素の位置の違いによって構造異性体が存在する。これらの重合体はモノマーユニットの分極率が異なるうえ、ガラス転移温度や溶媒への溶解性など異なる物性を示すことが知られている。そこで分子量・組成の等しい2種類のブロック共重合体PS-P4VP及びPS-P2VPを合成し、これらと $\text{FeCl}_3$ からなるハイブリッドの凝集構造観察から構造異性体効果を調査した。

RAFT重合によってPS-P4VP( $M_n=54k$ ,  $\phi_{PS}=0.61$ , PDI=1.13)とPS-P2VP( $M_n=54k$ ,  $\phi_{PS}=0.62$ , PDI=1.20)を合成した。ハイブリッド試料はPS-P4VPもしくはPS-P2VPと $\text{FeCl}_3$ をピリジン中で混合し溶媒キャスト(50°C、1日)・熱処理(170°C、24時間)によって調製した。金属塩添加量XはX=0.2~1.0まで変化させた。

Figure 6にPS-P4VP/ $\text{FeCl}_3$ とPS-P2VP/ $\text{FeCl}_3$ の一次元SAXSプロファイルを示す。どちらのハイブリッドでもナノ相分離構造を形成していたが、金属塩添加量が等しいにもかかわらずモルフォロジーに違いが見られた。

ブレンド前のPS-P4VP、PS-P2VPでは、いずれもPVPシリンダー構造を形成していた。しかし、これらは分子量・組成が等しいにも拘わらず、ドメイン間隔に大きな違いが見られた。これは成分間相互作用の強さの違いによるものと考えられる。

二つのハイブリッドを比較すると、PS-P4VP/ $\text{FeCl}_3$ はX=1.0で $\text{FeCl}_3$ のマクロ相分離が観察されたのに対して、PS-P2VP/ $\text{FeCl}_3$ ではX=0.8ですでに $\text{FeCl}_3$ のマクロ相分離と構造の不均一化が起こっており、より少ない金属塩添加量で導入限界量に達していた。これはP2VPのピリジン基の窒素原子が主鎖に対してオルト位にあるために、主鎖との立体反発によって嵩高い金属塩分子が配位結合しにくいとためだと考えられる。

PS-P4VP/ $\text{FeCl}_3$ とPS-P2VP/ $\text{FeCl}_3$ はいずれも金属塩添加量に応じてシリンダー構造からラメラ構造への転移が起きた。しかしながら、PS-P2VP/ $\text{FeCl}_3$ はPS-P4VP/ $\text{FeCl}_3$ と比べてより少ない金属塩添加量で構造転移を起こした。この原因は、P2VPとP4VPの配位結合様式の違いにある。P2VPではピリジン基の窒素原子が主鎖に対してオルト位にあるために、同一分子鎖内の近傍のピリジン基間での近距離の架橋構造を形成できる。したがって、このブレンド中のP2VP鎖は同一鎖内の近接するピリジン基間で架橋されることによって、より剛直になり、モルフォロジー転移を引き起こしたと考えられる。一方で、P4VPは窒素原子が主鎖に対してパラ位にあるために、近距離での架橋形成が出来ず、寧ろ同一鎖内もしくは他の分子鎖のピリジン基間での遠距離の架橋構造を形成しやすい。このため、このブレンドではP4VP鎖が分子間架橋を形成することで、その拡が

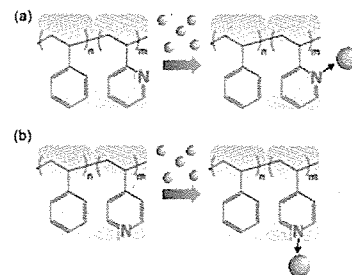


Figure 5 Schematic illustration on the formation of two kinds of block copolymer/metal salt hybrids for (a) PS-P2VP and (b) PS-P4VP, where P2VP and P4VP are structural isomeric units of polyvinylpyridine.

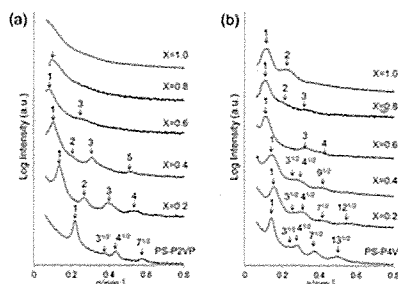


Figure 6. 1D-SAXS profiles of (a) PS-P2VP/ $\text{FeCl}_3$  hybrid; (b) PS-P4VP/ $\text{FeCl}_3$  hybrid.

りが制限されることでモルフォロジー転移を起こしにくかったと考えられる。以上の結果より、ブロック共重合体/金属塩ハイブリッドにおいては、ブロック鎖の構造異性が異なるモルフォロジーを導くことがわかった。

### 第5章: ブロック共重合体/金属塩ハイブリッドを鋳型としたナノポーラス構造の構築

ナノ相分離構造の応用例の一つに、サイズ・配列が制御された空孔をもつナノポーラス構造が挙げられる。ナノポーラス構造は分離膜や絶縁体、触媒として応用されるほか、ナノアレイの鋳型など幅広い分野での応用が期待される。本章では、金属塩の高い水溶性に着目し、ブロック共重合体/金属塩ハイブリッドを水へ浸漬して金属塩のみを選択除去することで、簡便なナノポーラス構造の構築を行った。さらに空孔表面のP4VP分子鎖を利用して空孔内への金属塩再充填を試みた。

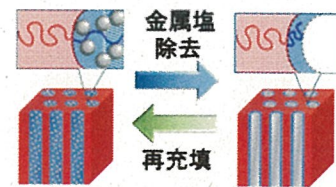


Figure 7. Schematic illustration of preparation of nanoporous structure from a template of block copolymer/metal salt hybrids.

試料はPS-P4VP/FeCl<sub>3</sub>のうちシリンダー構造を形成したものをを用い、マイクロトームによって厚さ約100nmの薄膜を作製した。これを水へ30秒間浸漬することで金属塩除去を行った。さらに、調製したナノポーラス膜を硝酸サマリウム(Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)水溶液に浸漬し、金属塩再充填を試みた。

Figure 8aにPS-P4VP/FeCl<sub>3</sub>(M<sub>n</sub>=54k, φ<sub>PS</sub>=0.61, X=0.2)のTEM像を示す。この試料では無染色ながらコントラストのある像が得られ、P4VP/FeCl<sub>3</sub>相がシリンダー構造を形成している。これを水に浸漬した後の無染色TEM像をFigure 8bに示す。この像ではコントラストの反転したシリンダー構造が見られる。また、この試料にI<sub>2</sub>染色を施したところ、空孔の周囲が黒く染まった。この試料の傾斜像より作製した3次元再構築像をFigure 8cに示す。この像より膜を貫通した空孔が形成されていることが確認された。以上よりブロック共重合体/金属塩ハイブリッドを水へ浸漬することによって、ナノ相分離構造を維持したままP4VP相中のFeCl<sub>3</sub>が選択除去されたことが確認された。

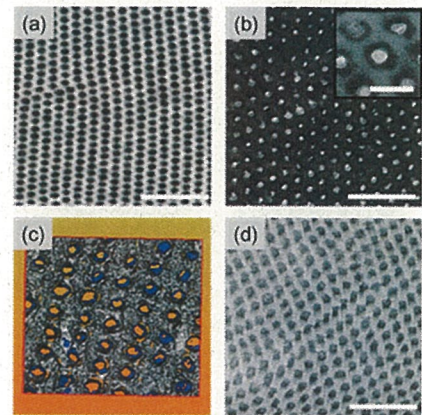


Figure 8. TEM images of (a) PS-P4VP/FeCl<sub>3</sub> hybrid and (b) a nanoporous film. (c) Snapshot of 3D-reconstruction image of nanoporous film. (d) TEM image of metal-refilled nanoporous film. All scale bars are 200nm. Inset in (b) shows an iodine-stained image with a scale bar of 50nm.

得られたナノポーラス膜をSm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液に浸漬した後の無染色TEM像ではシリンドードメインが再び暗い相として観察された(Figure 8d)。EDXによって、この試料の元素分析を行ったところ、Sm元素が検出され空孔内に再び金属塩が充填されたことが確かめられた。

### 第6章: 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その構造制御

半導体ナノ粒子は量子サイズ効果に由来する優れた電気特性や光学特性を示すことからその応用が期待されている。しかし、一般にナノ粒子は容易に凝集してしまうことから、その特性を活かすためには分散・配列制御が課題となっている。そこで本研究では、ナノ相分離構造中への半導体ナノ粒子の分散制御を試みた。表面を水酸基で被覆した粒子を用いて、PS-P4VPのナノ相分離構造のP4VP相に選択的に半導体ナノ粒子を導入したハイブリッドを調製した。さらに粒子の添加量とP4VPブロックの分子鎖長を変えて、そのモルフォロジーの変化を調査した。

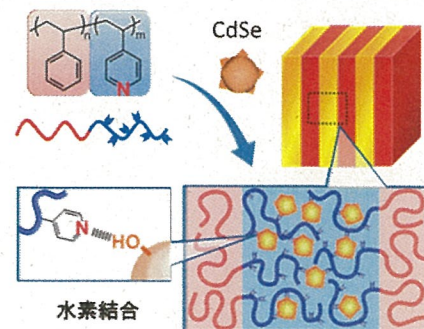
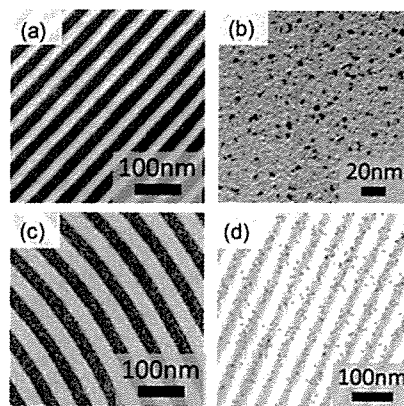


Figure 9. Schematic illustration of block copolymer/semiconductor nanoparticle hybrid via hydrogen bonding.

RAFT重合によってPS( $M_{n,PS}=39k$ )を合成し、これを前駆体として5つのPS-P4VP( $M_{n,P4VP}=41k, 22k, 10k, 4k, 1k$ )を合成した。試料名はP4VPブロックの分子量をYとしてPS-P4VP(Y)とした。半導体ナノ粒子としては平均粒径6.9nmのCdSeナノ粒子(1粒子あたりの表面水酸基数:約1500個)を用いた。PS-P4VPとCdSeをDMF中で混合し、溶媒キャスト(50°C、3日)・熱アニール(150°C、3日)によってハイブリッドを調製した。ブレンド試料はPS-P4VPに対するCdSe粒子のブレンド重量比をZとしてY-Zとした。

Figure 10aと10bにPS-P4VP(41k)とCdSeナノ粒子のTEM像をそれぞれ示す。PS-P4VP(41k)はヨウ素によってP4VP相を暗く染色しており、ラメラ構造を形成している。このPS-P4VP(41k)にCdSeをブレンドした41k-20のTEM像をFigure 10cに示す。この像では無染色ながらラメラ構造が観察された。この試料をCdマッピング観察したところ暗い相にCdSeが分散していることが確認された(Figure 10d)。以上よりP4VP相に選択的にCdSeが分散したナノ相分離構造をもつハイブリッドが得られた。

また、P4VPブロックの分子鎖長によってハイブリッドのモルフォロジーに違いが見られた。P4VPブロックの分子量が大きい場合には、広範囲に渡って均一な規則構造が形成され、分子量が小さい場合には粒子の凝集や不均一な構造の形成が見られた。この結果よりハイブリッドの構造形成においては、P4VPブロック中のピリジン基と、粒子表面の水酸基の化学量論比が重要な因子となることがわかった。



**Figure 10.** TEM images; (a) neat PS-P4VP(41k); (b) CdSe nanoparticle; (c) PS-P4VP/CdSe hybrid of 41k-20. Neat PS-P4VP is stained by iodine; □ = PS phase, ■ = P4VP or P4VP/CdSe phase. (d) Cd-mapping image of PS-P4VP/CdSe hybrid of 41k-20.

## 第7章: 総括

本論文では、ブロック共重合体が自己組織化によって形成するナノ相分離構造を反応場として利用することで、非共有結合を用いて様々なナノ構造体の構築を行った。各章の総括を以下に示す。

第3章では、PS-P4VPと金属塩を混合して、配位結合によってナノ相分離構造の特定相に金属塩を導入したハイブリッドを簡便に調製した。さらにこのハイブリッドのモルフォロジーは金属塩添加量によって系統的に変化することを見出した。

第4章では、ブロック共重合体/金属塩ハイブリッドのモルフォロジーにポリビニルピリジンブロックの構造異性が与える影響について調査した。PS-P4VP/ $FeCl_3$ とPS-P2VP/ $FeCl_3$ は金属塩添加量が同じであっても異なるモルフォロジーを形成した。これは化学構造の違いによって説明された。

第5章ではブロック共重合体/金属塩ハイブリッドから金属塩を選択除去することで、ナノ相分離構造を鋳型とした簡便なナノポーラス構造の構築を行った。さらに、空孔内のP4VP鎖を利用することによって、空孔内部に金属塩を再充填させた。

第6章では、PS-P4VPと表面を水酸基被覆したCdSe半導体ナノ粒子を用いて、水素結合を利用することで、ナノ相分離構造の特定相に半導体ナノ粒子を導入したハイブリッドを調製した。さらに、ハイブリッドの構造形成においてはP4VPブロック中のピリジン基と、粒子表面の水酸基の化学量論比が重要な因子となることがわかった。