

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

提嶋佳生

目次

第1章 緒言	- 1 -
1. 緒言	- 2 -
2. 構成	- 7 -
3. 略称リスト	- 8 -
4. 参考文献	- 9 -
第2章 実験	- 13 -
1. ブロック共重合体の合成	- 14 -
2. ブロック共重合体の分子特性評価	- 18 -
3. 試料の調製とキャラクタリゼーション	- 21 -
4. 凝集構造観察	- 23 -
5. 結論	- 29 -
6. 参考文献	- 29 -
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	- 31 -
1. 緒言	- 32 -
2. 試料調製	- 33 -
3. 金属塩分散状態評価	- 37 -
4. 凝集構造観察	- 39 -
5. 結論	- 45 -
6. 参考文献	- 45 -
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	- 47 -
1. 緒言	- 48 -
2. 試料調製	- 49 -
3. 金属塩分散状態評価	- 51 -
4. 凝集構造観察	- 53 -
5. 考察	- 57 -
6. 結論	- 60 -
7. 参考文献	- 60 -

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	- 61 -
1.	緒言	- 62 -
2.	試料調製	- 63 -
3.	結果と考察	- 65 -
4.	結論	- 72 -
5.	参考文献	- 72 -
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	- 73 -
1.	緒言	- 74 -
2.	試料調製	- 75 -
3.	CdSe ナノ粒子分散評価	- 78 -
4.	凝集構造観察	- 80 -
5.	考察	- 87 -
6.	結論	- 88 -
7.	参考文献	- 88 -
第7章	総括	- 89 -
	発表論文	- 92 -
	謝辞	- 93 -

第 1 章

緒言

1. 緒言

自己組織化とは「構成成分が人の手を介することなく自発的に秩序構造やパターンを形成する過程」¹として定義される。自己組織化によって形成される構造は自然界では数多く存在し、我々の体を構成している生体分子はその代表例である。脂質二重膜やDNAの二重らせん構造に見られるように、生体内では無数の種類の分子が階層的に複合化した構造を自発的に形成している。そして、多数の相互作用が協奏的に作用することによって高次な機能を発現し、生命維持活動を可能にしている。また、植物の光合成プロセスにおいても、たんぱく質内部で集光部位が自己組織化によって配列することで光エネルギーを高効率で化学エネルギーに変換している。このほかにも撥水効果を示すハスの葉の表面の微細構造や、鮮やかな構造色を示すクジャクやチョウの羽の表面構造も自己組織化によるものである。これらの構造はいずれも分子内もしくは分子間にはたらく相互作用を駆動力として自発的に形成される。

もし、この自己組織化を分子スケールで制御して所望の構造を精密に設計することができれば、単純な製造工程かつ省エネルギーでの高機能・高性能な材料を実現することが可能になる。そのため自己組織化は現代のナノテクノロジーにおいて最も重要な概念のひとつとなっており、これによる構造形成を利用した材料開発が注目を集めている。

代表的なソフトマテリアルである高分子は、構造単位であるモノマーが多数つながった巨大分子であり、その構造は炭化水素を骨格とした長鎖分子構造を有するため軽量である。そして、その一次元連結性という特徴的な分子構造に起因して高い引張強度や靱性、粘弾性といった性質を併せもつことから、現在ではプラスチックやゴムのような日用品から医療用品、電子製品から自動車・航空機に至るまで実に広範な分野において利用されており、その応用例は枚挙に暇がない。

高分子ははるか昔より人類の生活のなかで天然繊維をはじめとした材料として利用されてきた。しかしながら、高分子の存在がその分子構造とともに認識されたのは Staudinger によって高分子説²が提唱された 1930 年代であり、わずか 100 年足らずで金属やセラミックに肩を並べるほど重要な材料となった。このような技術革新をもたらしたのは、高分子の合成技術の進歩とその物性に関する物理化学の発展である。すなわち、高分子合成においては Carothers によるポリエステルやナイロン 66 の合成³、Ziegler、Natta によるポリオレフィンの合成^{4,5}、また高分子物理分野では高分子溶液論の基礎を築いた Flory やスケーリング則を提唱した de Gennes など数多くの研究者の膨大な研究成果によって『高分子化学』という新しい学問領域が確立されたことに支えられ、今日までの高分

子化学工業の目覚ましい発展がある。そして現在では合成高分子は大量生産が可能となり、我々の生活において必要不可欠な材料となっている。

このように急速な発展を遂げた高分子材料であるが、近年では用途の多様化・複雑化が進むにつれて、より高機能・高性能な材料が求められるようになってきた。そして、単一高分子のみではこのような要請に応えることが困難になってきたことから、複数成分からなる複合高分子材料の開発が行われるようになってきている。

高分子を複合化するために工業的に広く用いられている手法の一つとして異種高分子を混合するポリマーブレンドがある。しかしながら、一般に異種高分子同士は混合によるエントロピーの利得が少ないことより、互いに混ざり合わず非相溶である。したがって一般的に異種高分子同士を混合しても巨視的なスケールの不均一な相分離(マクロ相分離)を起こしてしまう。しかるに相溶する高分子の組み合わせは限られており、ポリマーブレンドの応用の幅は限定されている。

これに対し、もう一つの代表的な複合高分子としてブロック共重合体がある。異種高分子の末端を共有結合で繋いだブロック共重合体は成分間に反発力はないものの、異種分子が結合されている制約のために分子内相分離することで、通常数十 nm スケールの規則的な周期構造を形成する。この周期構造はミクロ相分離、もしくはその構造スケールを反映してナノ相分離構造⁶と呼ばれるが本論文では後者を用いることとする。このナノ相分離構造は、成分間の反発力のみを駆動力として自己組織化によって形成される。さらに、ブロック共重合体の分子量^{7,8}、体積分率^{9,10}、分子量分布¹¹⁻¹⁴、構成成分の組み合わせ^{10,15}などによって、様々なモルフォロジーを呈することから、簡便にメソスケールの規則構造を構築する手法として注目されている。また、実用材料の観点のみならず、その構造形成機構は高分子物理の学術的観点からも非常に興味深い研究対象といえる。

このナノ相分離構造を理解するうえでもっとも重要な点はその構造スケールにある。ナノ相分離構造でみられる主なモルフォロジーは、水中において界面活性剤が形成する構造と酷似している。しかしながら、界面活性剤が形成する構造の周期が大きくてもせいぜい数 nm 程度であるのに対して、ナノ相分離構造の構造周期はその分子鎖長に応じて十~数百 nm である。これは他の物質系では達成が困難なメソスケールの構造周期であり、現代の材料開発においてナノ相分離構造に関心が集まっている最大の要因である。このほかにもナノ相分離構造はバルク状態でも形成されるため、優れた力学強度を持っていることや、構成分子が非晶質であっても規則性の高い周期構造が実現できる点も重要な特徴として挙げられる。

ナノ相分離構造に関する研究は、Szwarc ら¹⁶によってリビングアニオン重合を用いたブロック共重合体の合成手法が確立され、Matsuo ら¹⁷や Molau ら¹⁸、Tobolsky¹⁹ らによってその規則構造の存在が明らかとされたことに端を発する。そして、Meier²⁰、Helfand²¹、Semenov²²、Ohta²³、Leibler²⁴ らの理論研究によってブロック共重合体の分子特性とナノ相分離構造の関係が予測され、Fetters²⁵、Hashimoto²⁶、Thomas²⁷、Bates²⁸、Matsushita²⁹ らを中心とした多くの研究者によって蓄積された実験結果によって、ナノ相分離構造のモルフォロジーに関して多くの知見が得られている。ナノ相分離構造のモルフォロジーは、一般的には構成成分間の相互作用の指標である Flory-Huggins 相互作用パラメータ χ と重合度 N の積 χN と、ブロック共重合体の組成 f によって表現される³⁰。また、その構造周期はブロック共重合体の分子量に応じて変化する^{7,8}。AB ジブロック共重合体を例にとると、主にスフェア構造、シリンダー構造、共連続構造、ラメラ構造を形成する。近年では特定の系において、螺旋状シリンダー構造³¹やコアシェル型シリンダー構造³²、穴あきラメラ構造³³や共連続構造の1種である $fddd$ 構造³⁴等も報告されている。また、ABC トリブロック共重合体³⁵のように構成成分を増やした系やABC 星型共重合体³⁶のように結合様式を変えた系を用いることによって、興味深い構造が数多く報告されている^{37,38}。

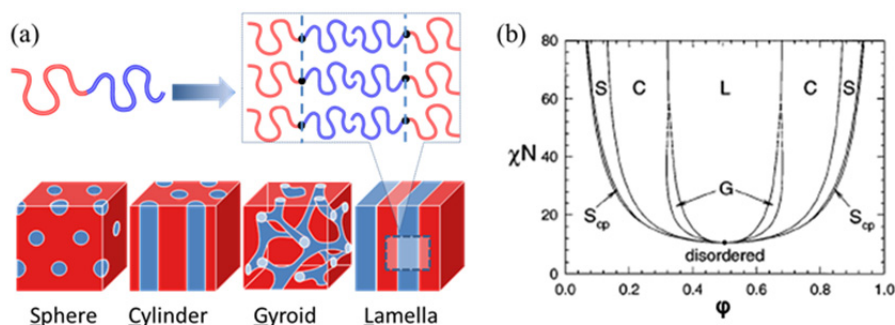


Figure 1.1 (a) Schematic illustration of typical morphologies of nanophase-separated structures from linear AB diblock copolymer, (b) phase diagram of nanophase-separated structures from linear AB diblock copolymer. χ , N , and ϕ represent Flory-Huggins interaction parameter, degree of polymerization, and volume fraction of one component, respectively.

近年の高分子化学・材料化学において『超分子』の概念を組み合わせた研究が急速に発展している。『超分子』とは、『複数の分子が比較的弱い非共有結合(水素結合、静電相互作用など)を駆動力として形成する秩序だった集合体・構造』として Lehn によって提唱された概念³⁹である。この超分子化学をブロック共重合体の自己組織化に適用した研究が盛んに行われており、ナノ相分離構造をベースとして様々な構造構築法が報告されている。いくつか例を挙げると、末端を水素結合ドナーとなる官能基で修飾したホモポリマーと、末端を水素結合アクセプターとなる官能基で修飾したホモポリマー同士を混合した系からブロッ

ク型超分子会合体を構築する研究が Russell ら⁴⁰をはじめとして数多く報告されている^{41,42}。また、ブロック共重合体の一成分と水素結合を形成するホモポリマーを添加した系では、通常のブロック共重合体/ホモポリマーブレンドと比べて、マクロ相分離を起こしにくく多量のホモポリマーを添加できることが Dobrosielska らによって報告されている^{43,44}。さらに、AB ブロック共重合体/CD ブロック共重合体ブレンドもしくは ABA ブロック共重合体/CD ブロック共重合体ブレンドにおいて A-C ブロック間に水素結合を導入した場合、通常のブロック共重合体では見られないような興味深い構造を呈することが Asari らにより報告されている⁴⁵⁻⁴⁷。ten Brinke と Ikkala らは水素結合を介して長鎖アルキルをもつ両親媒性分子とブロック共重合体と複合化することによって、ドメイン内で両親媒性分子が規則配列した階層構造が構築できることを報告している⁴⁸⁻⁵⁰。さらに、これらの研究では非共有結合の解離・再結合を利用することによって温度や刺激に対して応答性を示す構造体も構築可能である。このようにブロック共重合体の自己組織化能力を基盤にして、ここに非共有結合を導入することによってその構造設計はますます自由度を増してきている。

非共有結合の導入はブロック共重合体を用いた多彩な構造構築に大きく貢献しているが、同時にナノ相分離構造を鋳型とした機能性材料の開発においても非常に重要な手法となっている。ナノ相分離構造の応用例として代表的なものを挙げると、リソグラフィマスクなどのナノパターンニング材料⁵¹や、触媒や濾過膜として用いられるナノポーラス材料^{52, 53}などがある。さらに構成成分間に大きな屈折率差と、光の波長程度の構造周期が達成されれば、特定の波長の光を反射するフォトニック結晶⁵⁴として応用でき、また理論研究では光に対して負の屈折率をもつメタマテリアルへの応用も可能であることも報告されている⁵⁵。このような実用材料への応用を志向して、ナノ相分離構造の特定の相に異種化合物、特に無機化合物と複合化させる手法が求められている。しかしながら、一般に高分子と無機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、無機化合物を特定ブロックに選択的に分散させるための一つの手法として、特定のブロックと無機化合物間に選択的に非共有結合を導入する方法がある。

たとえば配位結合を利用してブロック共重合体/金属化合物とのハイブリッドを調製した報告例として、Cohen⁵⁶、Hashimoto⁵⁷、Fahmi⁵⁸らの研究グループは相分離ドメイン内に金、銀、パラジウムなどの金属ナノ粒子を分散させた系をそれぞれ報告している。また、Ho^{59,60}、Kim^{61, 62}らの研究グループは、ブロック共重合体に金、銀、カドミウムなどの塩をブレンドした系を用いてその構造変化を調査している。配位結合のほかにも、イオン性相互作用を利用した例では Wiesner ら^{63, 64}は、ドメイン中でゾル-ゲル反応を行うことによってナノ相分離

構造を転写したセラミック構造体を得られることを報告している。さらに Watkins ら⁶⁵は金ナノ粒子やシリカナノ粒子の表面を水素結合性官能基で被覆することによって、ナノ相分離構造の特定相にこれらの粒子を分散させた系を報告している。

これまでに述べたように今日の高分子材料研究では、ブロック共重合体の自己組織化能と非共有結合を組み合わせることによって、ナノスケールで精密に構造制御された有機-無機ハイブリッドの実現が可能となってきた。しかしながら、実際の構造形成過程には様々な相互作用が複雑に関係しており、その構造制御は容易ではない。1.4 節で述べたブロック共重合体/金属塩ハイブリッド系を例にとると、わずかに金属塩の添加量が増えただけで配位結合によるゲル化が起こってしまい規則構造の形成が阻害されることが報告されている。すなわち、このようなナノ相分離構造に基づいた有機-無機ハイブリッド構造体は材料として高いポテンシャルをもつ一方で、その調製法にはいまだ研究の余地が多い。そこで様々な系に応用可能で、かつ簡便なハイブリッド調製法が確立できれば大変意義深いと考えられる。また、このようなハイブリッドが形成する構造についての系統的な研究も未だ十分になされているとはいえず、その構造制御に関する知見も得ることも重要であるといえる。

このような背景のもと、本研究ではブロック共重合体が形成するナノ相分離構造に非共有結合を導入した系を用いてブロック共重合体/無機化合物複合体の簡便な調製法に関する研究を行った。また高分子科学の観点より、これらハイブリッドの構造を制御するための因子として、高分子の化学構造や組成に関する研究を行った。さらに材料としての観点から、調製したハイブリッドを鋳型として機能性材料であるナノポーラス構造に変換する手法についても研究した。

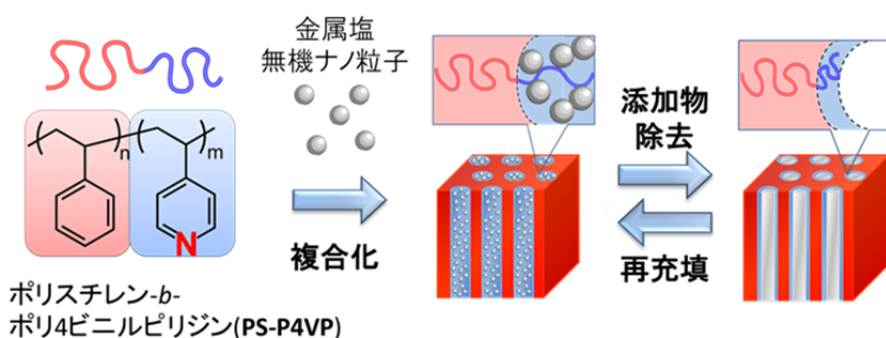


Figure 1.2 Schematic illustration for the formation of various nanostructures based on nanophase-separated structures with non-covalent bonds.

2. 構成

本論文は以下の構成となっている。

第1章では、研究の背景と本研究の目的について述べた。

第2章では本研究を通して行った実験の方法について述べた。具体的にはブロック共重合体の合成方法と分子特性評価、および調製した試料の解析方法を記した。

第3章では、配位結合によって特定相に金属塩が選択分散したナノ相分離構造をもつブロック共重合体/金属塩ハイブリッドの調製について述べた。ポリスチレンとポリ 4-ビニルピリジンからなるブロック共重合体と金属塩を、配位結合能をもつ溶媒中で混合することによって nm オーダーで金属塩の分散が制御されたハイブリッドを調製した。さらに金属塩の添加量に応じた構造変化と、この手法が種々の金属塩に対して応用可能であることを示した。

第4章では、上述のブロック共重合体/金属塩ハイブリッドにおいてポリビニルピリジンブロックの構造異性がモルフォロジーに与える影響について述べた。すなわち、分子量・組成の等しく、ポリ 4-ビニルピリジンとポリ 2 ビニルピリジンを構成成分とする 2 つのブロック共重合体をそれぞれ合成し、これらより調製したハイブリッドのモルフォロジーについて調査した。

第5章では、ブロック共重合体/金属塩ハイブリッドのナノ相分離構造を維持したまま、金属塩のみを選択的に除去することによって周期的な空孔をもつナノポーラス構造を構築する手法を報告した。さらに調製した空孔内部のポリ 4-ビニルピリジン鎖を利用して、空孔内の金属塩再充填が可能であることも示した。

第6章では、金属塩ではなく半導体ナノ粒子を用いたハイブリッドの調製について述べた。表面を水酸基で修飾したセレン化カドミウム半導体ナノ粒子を用いることで、水素結合によって半導体ナノ粒子が特定相に選択分散したハイブリッドを調製した。また、水素結合のドナーとなるポリ 4-ビニルピリジンブロックの分子鎖長がモルフォロジーに与える影響についても調査した。

第7章では、以上の研究内容の総括を示した。

3. 略称リスト

本論文中で用いた略称を以下にまとめる。

ポリスチレン、polystyrene : PS

ポリビニルピリジン、polyvinylpyridine : PVP

ポリ 4-ビニルピリジン、poly(4-vinylpyridine) : P4VP

ポリ 2-ビニルピリジン、poly(2-vinylpyridine) : P2VP

ポリスチレン-*b*-ポリ 4-ビニルピリジンブロック共重合体

polystyrene-*b*-poly(4-vinylpyridine) : PS-P4VP

ポリスチレン-*b*-ポリ 2-ビニルピリジンブロック共重合体

polystyrene-*b*-poly(2-vinylpyridine) : PS-P2VP

数平均分子量、Number-Average Molecular Weight : M_n

重量平均分子量、Weight-Average Molecular Weight : M_w

分子量分布、Polydispersity index, Molecular Weight Distribution : PDI, M_w / M_n

ガラス転移温度、Glass Transition Temperature : T_g

体積分率、Volume Fraction : ϕ

重量分率、Weight Fraction : w

重合度、Degree of Polymerization : N

Flory-Huggins 相互作用パラメータ、Flory-Huggins Interaction Parameter : χ

散乱ベクトル、Scattering Vector : q

金属塩添加モル量、Molar Ratio of Additive Metal Salts :

X ($=[\text{Metal salt}]/[N_{\text{PVP block}}]$)

可逆的付加連鎖移動重合、

Reversible Additional Fragmentation Transfer Polymerization : RAFT 重合

連鎖移動剤、Chain Transfer Agent : CTA

プロトン核磁気共鳴法、Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy : $^1\text{H-NMR}$

ゲル浸透クロマトグラフィー、Gel Permeation Chromatography : GPC

フーリエ変換赤外吸収分光法、Fourier Transform Infrared Spectroscopy : FT-IR

示唆走査熱量測定、Differential Scanning Calorimetry : DSC

透過型電子顕微鏡、Transmission Electron Microscopy : TEM

走査透過型電子顕微鏡、Scanning Transmission Electron Microscopy : STEM

エネルギー分散型 X 線分光法、Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : EDX

小角 X 線散乱、Small-Angle X-ray Scattering : SAXS

4. 参考文献

1. Whitesides, G. M.; Grzybowski, B. *Science* **2002**, 295, (5564), 2418-2421.
2. Staudinger, H. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1920**, 53, 1073-1085.
3. Carothers, W. H. *Chemical Reviews* **1931**, 8, (3), 353-426.
4. Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H. *Angewandte Chemie-International Edition* **1955**, 67, (19-2), 541-547.
5. Natta, G. *Journal of Polymer Science* **1955**, 16, (82), 143-154.
6. Matsushita, Y.; Takano, A.; Torikai, N.; Noro, A. *Kobunshi Ronbunshu* **2006**, 63, (4), 205-218.
7. Matsushita, Y.; Mori, K.; Saguchi, R.; Nakao, Y.; Noda, I.; Nagasawa, M. *Macromolecules* **1990**, 23, (19), 4313-4316.
8. Hashimoto, T.; Shibayama, M.; Kawai, H. *Macromolecules* **1980**, 13, (5), 1237-1247.
9. Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. *Annual Review of Physical Chemistry* **1990**, 41, 525-557.
10. Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. *Macromolecules* **1994**, 27, (4), 1065-1067.
11. Matsushita, Y.; Noro, A.; Iinuma, M.; Suzuki, J.; Ohtani, H.; Takano, A. *Macromolecules* **2003**, 36, (21), 8074-8077.
12. Noro, A.; Cho, D.; Takano, A.; Matsushita, Y. *Macromolecules* **2005**, 38, (10), 4371-4376.
13. Matsen, M. W. *Physical Review Letters* **2007**, 99, (14).
14. Lynd, N. A.; Meuler, A. J.; Hillmyer, M. A. *Progress in Polymer Science* **2008**, 33, (9), 875-893.
15. Chen, J. T.; Thomas, E. L.; Ober, C. K.; Mao, G. P. *Science* **1996**, 273, (5273), 343-346.
16. Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R. *Journal of the American Chemical Society* **1956**, 78, (11), 2656-2657.
17. Matsuo, M.; Sagae, S.; Asai, H. *Polymer* **1969**, 10, (2), 79-&.
18. Molau, G. E. "Block Polymers", Aggarwal, S. L. Ed.; Plenum Press: NY, 1970
19. Rembaum, A, Elis, FR, Morrow, RC, Tobolsky, AV Some results of Cesium-initiated Diene Polymerization and Copolymerization *J. Polym. Sci.*, 1962, 61, 155-165
20. Meier, D. J. *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Symposium* **1969**, (26PC), 81-&.

21. Helfand, E.; Tagami, Y. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters* **1971**, 9, (10), 741-&.
22. Semenov, A. N. *Macromolecules* **1993**, 26, (24), 6617-6621.
23. Ohta, T.; Kawasaki, K. *Macromolecules* **1986**, 19, (10), 2621-2632.
24. Leibler, L. *Macromolecules* **1980**, 13, (6), 1602-1617.
25. Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Richter, D.; Witten, T. A.; Zirkel, A. *Macromolecules* **1994**, 27, (17), 4639-4647.
26. Hasegawa, H.; Tanaka, H.; Yamasaki, K.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **1987**, 20, (7), 1651-1662.
27. Muthukumar, M.; Ober, C. K.; Thomas, E. L. *Science* **1997**, 277, (5330), 1225-1232.
28. Bates, F. S. *Science* **1991**, 251, (4996), 898-905.
29. Matsushita, Y.; Mori, K.; Mogi, Y.; Saguchi, R.; Noda, I.; Nagasawa, M.; Chang, T.; Glinka, C. J.; Han, C. C. *Macromolecules* **1990**, 23, (19), 4317-4321.
30. Matsen, M. W.; Bates, F. S. *Macromolecules* **1996**, 29, (4), 1091-1098.
31. Ho, R.-M.; Chiang, Y.-W.; Chen, C.-K.; Wang, H.-W.; Hasegawa, H.; Akasaka, S.; Thomas, E. L.; Burger, C.; Hsiao, B. S. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, (51), 18533-18542.
32. David, J. L.; Gido, S. P.; Hong, K. L.; Zhou, J.; Mays, J. W.; Tan, N. B. *Macromolecules* **1999**, 32, (10), 3216-3226.
33. Khandpur, A. K.; Forster, S.; Bates, F. S.; Hamley, I. W.; Ryan, A. J.; Bras, W.; Almdal, K.; Mortensen, K. *Macromolecules* **1995**, 28, (26), 8796-8806.
34. Takenaka, M.; Wakada, T.; Akasaka, S.; Nishitsuji, S.; Saijo, K.; Shimizu, H.; Kim, M. I.; Hasegawa, H. *Macromolecules* **2007**, 40, (13), 4399-4402.
35. Mogi, Y.; Kotsuji, H.; Kaneko, Y.; Mori, K.; Matsushita, Y.; Noda, I. *Macromolecules* **1992**, 25, (20), 5408-5411.
36. Hayashida, K.; Dotera, T.; Takano, A.; Matsushita, Y. *Physical Review Letters* **2007**, 98, (19).
37. Huckstadt, H.; Gopfert, A.; Abetz, V. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2000**, 201, (3), 296-307.
38. Stadler, R.; Auschra, C.; Beckmann, J.; Krappe, U.; Voigtmartin, I.; Leibler, L. *Macromolecules* **1995**, 28, (9), 3080-3097.
39. Lehn, J. M. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1988**, 27, (1), 89-112.
40. Russell, T. P.; Jerome, R.; Charlier, P.; Foucart, M. *Macromolecules* **1988**, 21,

- (6), 1709-1717.
41. Noro, A.; Tamura, A.; Wakao, S.; Takano, A.; Matsushita, Y. *Macromolecules* **2008**, 41, (23), 9277-9283.
 42. Noro, A.; Yamagishi, H.; Matsushita, Y. *Macromolecules* **2009**, 42, (17), 6335-6338.
 43. Dobrosielska, K.; Wakao, S.; Takano, A.; Matsushita, Y. *Macromolecules* **2008**, 41, (20), 7695-7698.
 44. Dobrosielska, K.; Wakao, S.; Suzuki, J.; Noda, K.; Takano, A.; Matsushita, Y. *Macromolecules* **2009**, 42, (18), 7098-7102.
 45. Asari, T.; Matsuo, S.; Takano, A.; Matsushita, Y. *Macromolecules* **2005**, 38, (21), 8811-8815.
 46. Asari, T.; Matsuo, S.; Takano, A.; Matsushita, Y. *Polymer Journal* **2006**, 38, (3), 258-263.
 47. Asari, T.; Arai, S.; Takano, A.; Matsushita, Y. *Macromolecules* **2006**, 39, (6), 2232-2237.
 48. Ruokolainen, J.; Makinen, R.; Torkkeli, M.; Makela, T.; Serimaa, R.; ten Brinke, G.; Ikkala, O. *Science* **1998**, 280, (5363), 557-560.
 49. Maki-Ontto, R.; de Moel, K.; de Odorico, W.; Ruokolainen, J.; Stamm, M.; ten Brinke, G.; Ikkala, O. *Advanced Materials* **2001**, 13, (2), 117-121.
 50. du Sart, G. G.; Vukovic, I.; Vukovic, Z.; Polushkin, E.; Hiekkataipale, P.; Ruokolainen, J.; Loos, K.; ten Brinke, G. *Macromolecular Rapid Communications* **2011**, 32, (4), 366-370.
 51. Sidorenko, A.; Tokarev, I.; Minko, S.; Stamm, M. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, (40), 12211-12216.
 52. Zalusky, A. S.; Olayo-Valles, R.; Taylor, C. J.; Hillmyer, M. A. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, (7), 1519-1520.
 53. Zalusky, A. S.; Olayo-Valles, R.; Wolf, J. H.; Hillmyer, M. A. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, (43), 12761-12773.
 54. Kang, Y.; Walish, J. J.; Gorishnyy, T.; Thomas, E. L. *Nat. Mater.* **2007**, 6, (12), 957-960.
 55. Ueda, K.; Dotera, T.; Gemma, T. *Physical Review B* **2007**, 75, (19).
 56. Chan, Y. N. C.; Schrock, R. R.; Cohen, R. E. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, (18), 7295-7296.
 57. Tsutsumi, K.; Funaki, Y.; Hirokawa, Y.; Hashimoto, T. *Langmuir* **1999**, 15, (16), 5200-5203.
 58. Fahmi, A. W.; Braun, H. G.; Stamm, M. *Advanced Materials* **2003**, 15, (14),

1201-+.

59. Ho, R. M.; Lin, T.; Jhong, M. R.; Chung, T. M.; Ko, B. T.; Chen, Y. C. *Macromolecules* **2005**, 38, (21), 8607-8610.
60. Lin, T.; Li, C. L.; Ho, R. M.; Ho, J. C. *Macromolecules* **2010**, 43, (7), 3383-3391.
61. Lee, D. H.; Kim, H. Y.; Kim, J. K.; Huh, J.; Ryu, D. Y. *Macromolecules* **2006**, 39, (6), 2027-2030.
62. Lee, D. H.; Han, S. H.; Joo, W.; Kim, J. K.; Huh, J. *Macromolecules* **2008**, 41, (7), 2577-2583.
63. Simon, P. F. W.; Ulrich, R.; Spiess, H. W.; Wiesner, U. *Chemistry of Materials* **2001**, 13, (10), 3464-3486.
64. Crossland, E. J. W.; Kamperman, M.; Nedelcu, M.; Ducati, C.; Wiesner, U.; Smilgies, D. M.; Toombes, G. E. S.; Hillmyer, M. A.; Ludwigs, S.; Steiner, U.; Snaith, H. J. *Nano Letters* **2009**, 9, (8), 2807-2812.
65. Lin, Y.; Daga, V. K.; Anderson, E. R.; Gido, S. P.; Watkins, J. J. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, (17), 6513-6516.

第 2 章

実験

1. ブロック共重合体の合成

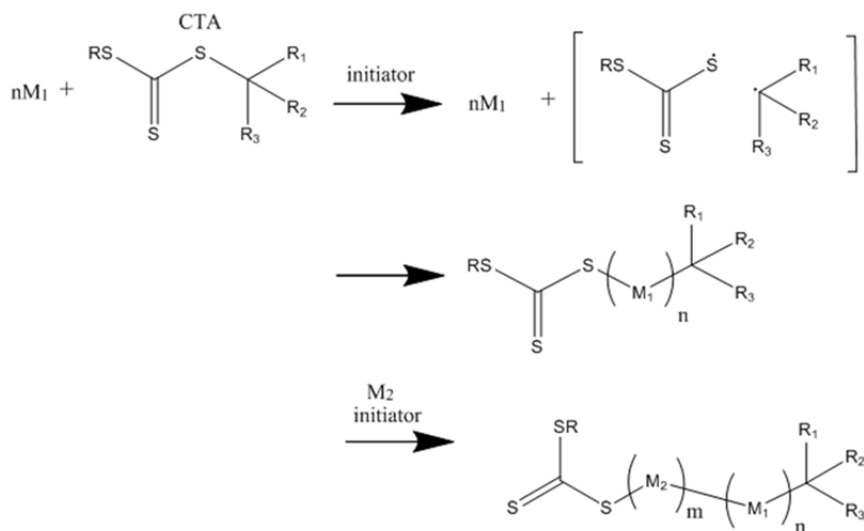
1.1 ブロック共重合体の合成

1.1.1 重合反応機構

本研究で用いたブロック共重合体はリビングラジカル重合法の一つである RAFT(Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer)重合法¹を用いた。RAFT 重合法は近年新たに開発された重合法であり、比較的穏やかな条件下で重合反応が進行するうえ、様々なモノマー種に対して適用可能である。

この RAFT 重合の反応機構の概略を Scheme2.1 に示す。RAFT 重合の初期段階ではラジカル高温下で連鎖移動剤(CTA; Chain Transfer Agent)であるチオカルボニル化合物の C-S 結合が開裂することでラジカルが生成する。このラジカルがモノマーと反応し、C-S 結合を再形成する。さらに、この C-S 結合が再び開裂し新たなモノマーと結合する。RAFT 重合ではこの機構が繰り返され次々とモノマーが挿入されることによって重合反応が進行する。停止反応は系を低温にすることでラジカルを失活させて行う。RAFT 重合によって得られたポリマーは常温ではラジカル開裂を起こさず不活性であり安定である。そして再び、高温にすることで、再び重合活性を示すことからブロック共重合体の重合が可能となる。

Scheme 2.1 Simple overview of synthesis of block copolymers via RAFT polymerization.



本研究では CTA としてトリチオカルボニル化合物である S-1-Dodecyl-S'-(α - α' -dimethyl- α'' -acetic acid) trithiocarbonate を用いた。この CTA は既報に従って当研究室で過去に合成したものを用いた² (Scheme2.2)。使用した CTA の NMR スペクトルを Figure2.1 に示す。測定には CTA 約 20mg を溶媒 1ml に溶かしたものをを用いた。測定条件は以下のとおりである。

装置：New Varian INOVA (500MHz)

測定温度：室温 溶媒：CDCl₃ 積算回数：256 回

Scheme 2.2 Synthesis of S-1-Dodecyl-S'-(α - α' -dimethyl- α'' -acetic acid) trithiocarbonate.

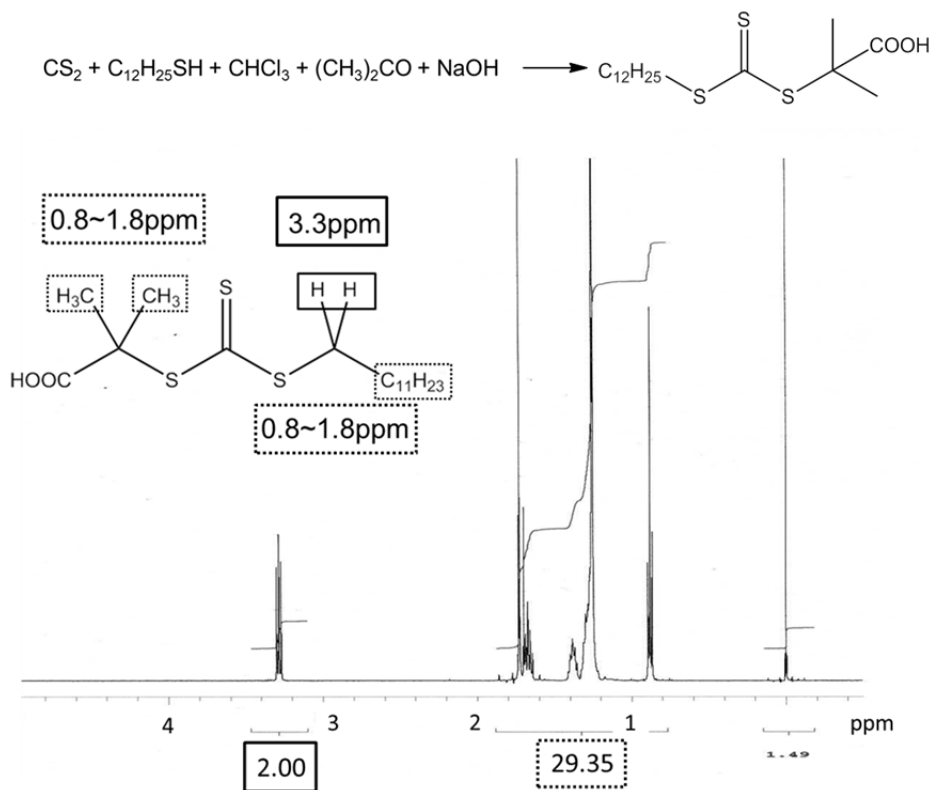


Figure 2.1 NMR spectrum of S-1-Dodecyl-S'-(α - α' -dimethyl- α'' -acetic acid) trithiocarbonate in CDCl₃.

なお、本研究では数種類の PS-P4VP や PS-P2VP の合成も行ったが、実験操作はいずれの合成においてもほぼ同様であるため、以下では一種類の PS-P4VP の合成についてのみ記載する。

1.1.2. モノマーの精製

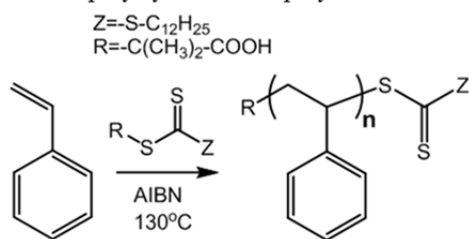
市販されているモノマーには重合禁止剤等の不純物が含まれているため、各モノマーは重合反応に使用する前にアルミナカラムを用いて精製作業を行った。アルミナ粉末を充填したカラムに市販モノマーを流すと、不純物はカラムとの相互作用によってモノマーよりも遅く溶出するため、先に溶出してきた純粋なモノマーのみを回収して重合に用いた。なお、スチレンモノマーはカラム精製後でも比較的安定であるのに対して、カラム精製後のビニルピリジンモノマーは温度や光ですぐに変性してしまう。そのため、ビニルピリジンモノマーは重合反応を行う直前に精製したものをを用いた。

1.1.3. PS ホモポリマーの合成

合成したCTAを用いてブロック共重合体PS-P4VPの前駆体となるホモポリマー、ポリスチレン(Polystyrene; PS)の合成を行った(Scheme2.3)。

グリスレスコックを付けた枝つきフラスコに CTA35.1mg と AIBN1.6mg、スターラーチップを入れてセプタムで栓をした。コックを真空ポンプにつないだ後コックを開け、フラスコ内を真空にし、コックを閉じた。コックをアルゴンガスのラインにつなぎ直し、フラスコ内をアルゴンガスで満たした。フラスコ内の空気を除くためにこの操作を 3 回繰り返した。シリンジを用いてスチレン 50.0g(56.0ml)をフラスコ内に注入し、ゆっくり攪拌して CTA、AIBN を溶解した。その後 N₂ ガスを用いてモノマー溶液のバブリングを 20 分間行い、溶液内に溶けた空気を除いた後、系外の空気と完全に遮断するためにパラフィルムでセプタムを覆った。フラスコを 130°C のオイルバスに浸け、およそ 6 時間攪拌した。その後、フラスコを液体窒素に浸け、溶液を凍結することによって反応を停止した。

Scheme 2.3 Synthesis of polystyrene homopolymer via RAFT polymerization.



反応停止後のPSには未反応のモノマーや低分子量体のオリゴマーなど不純物が含まれているため、再沈殿法によって精製を行った。再沈殿法では分子量の違いによる溶解性の違いにより、不純物を含むポリマーの良溶媒溶液を非溶媒に滴下していくことで純粋なポリマーのみを沈殿させることが出来る。

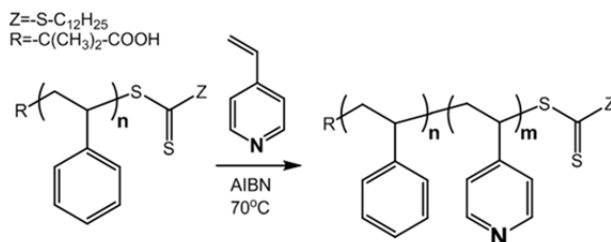
まず反応後の溶液にPSの良溶媒であるテトラヒドロフラン(THF)を加えて希釈した。反応直後の溶液のNMR測定によってスチレンモノマーの反応比を見積もり、溶液中のPSの濃度がおよそ15wt%となるようにTHF溶液を調製した。このTHF溶液を過剰量のメタノール/水(95/5)混合溶媒へ十分に攪拌しながら滴下し、PSの沈殿を得た。この沈殿物をろ過した後、十分に真空乾燥しPSの白色粉末を得た。この再沈作業を3回繰り返し、不純物を除いた純粋なポリスチレンを27.5g得た。

1.1.4. PS-P4VP ブロック共重合体の合成

合成したホモポリマーPS をマクロ CTA として用いてブロック共重合体 PS-P4VP の合成を行った(Scheme 2.3)。

グリスレスコックを付けた枝つきフラスコにマクロ CTA としての PS5.0g と AIBN8.8mg、スターラーチップを入れてセプタムで栓をした。コックを真空ポンプにつないだ後コックを開け、フラスコ内を真空にし、コックを閉じた。コックをアルゴンガスのラインにつなぎ直し、フラスコ内をアルゴンガスで満たした。フラスコ内の空気を除くためにこの操作を 3 回繰り返した。シリンジを用いて 4-ビニルピリジン 19.7g(20.0ml)をフラスコ内に注入し、ゆっくり攪拌して CTA、AIBN を溶解した。その後 N₂ ガスを用いてモノマー溶液のバブリングを 20 分間行い、溶液内に溶けた空気を除いた後、系外の空気と完全に遮断するためにパラフィルムでセプタムを覆った。フラスコを 70°C のオイルバスに浸け、1 時間分 20 攪拌した。その後、フラスコを液体窒素に浸け、溶液を凍結することによって反応を停止した。

Scheme 2.4 Synthesis of polystyrene-*b*-poly(4-vinylpyridine) diblock copolymer via RAFT polymerization.



反応停止後の PS-P4VP には、ホモポリマーの場合と同様に未反応のモノマーなどの不純物が含まれているため、再沈殿法による精製を行った。まず反応後の溶液に PS、P4VP 量成分にとって良溶媒であるクロロホルムを加えて希釈した。反応直後の溶液の NMR 測定によって 4-ビニルピリジンモノマーの反応比を見積もり、溶液中の PS-P4VP の濃度がおおよそ 12wt% となるようにクロロホルム溶液を調製した。このクロロホルム溶液を過剰量の *n*-ヘキサンへ十分に攪拌しながら滴下し、PS-P4VP の沈殿を得た。この沈殿物をろ過した後、十分に真空乾燥し PS-P4VP の粉末を得た。この再沈作業を 3 回繰り返し、不純物を除いた純粋な PS-P4VP を 5.4g 得た。

2. ブロック共重合体の分子特性評価

2.1. 核磁気共鳴分光法 ; ^1H -NMR

合成したポリマーの数平均分子量は ^1H -NMR によって求めたプロトン比より決定した。RAFT 重合によって合成したポリマーの末端には CTA に由来する官能基が存在するため、ポリマー側鎖の官能基のプロトン数と末端官能基のプロトン数を比較することでポリマー鎖 1 本あたりの重合度を見積もることが出来る³。ただし、全体の分子量が大きくなると末端定量の精度が悪くなるため、ブロック共重合体については各ブロックの側鎖官能基のプロトン数を比較することで分子量を決定した。

測定には精製後のポリマー約 20mg を溶媒 1ml に溶かしたものを用いた。測定条件は以下のとおりである。

装置 : New Varian INOVA (500MHz)

測定温度 : 室温 溶媒 : CDCl_3 積算回数 : 256 回

Figure 2.3 および Figure 2.4 に PS ホモポリマー、PS-P4VP ブロック共重合体の NMR スペクトルを示す。

Figure 2.3 より末端官能基のプロトン数と PS 側鎖のベンゼン環のプロトン数を比較すると、PS ホモポリマーの数平均分子量は $104 \times 1361.77/5 = 104 \times 272.35 \div 28000$ と算出された。

Figure 2.4 より PS 側鎖のベンゼン環のプロトン数と P4VP 側鎖のピリジン環のプロトン数を比較すると PS-P4VP 中の P4VP の重合度 m を計算した。

$m : 272.35 = (172.29/2) : [(1667.15 - 172.29)/5]$ より

$m \div 81$ となり、P4VP の数平均分子量は $105 \times 81 \div 8500$ と決定した。

ほかのブロック共重合体に関しても同様の計算法によって分子量の決定を行った。

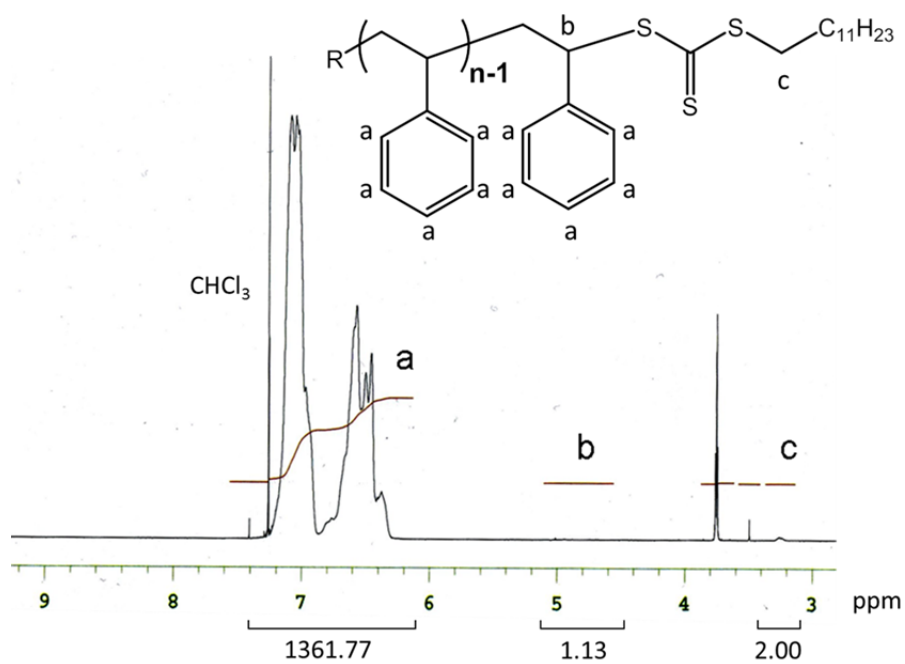


Figure 2.2 NMR spectrum of polystyrene homopolymer in CDCl₃.

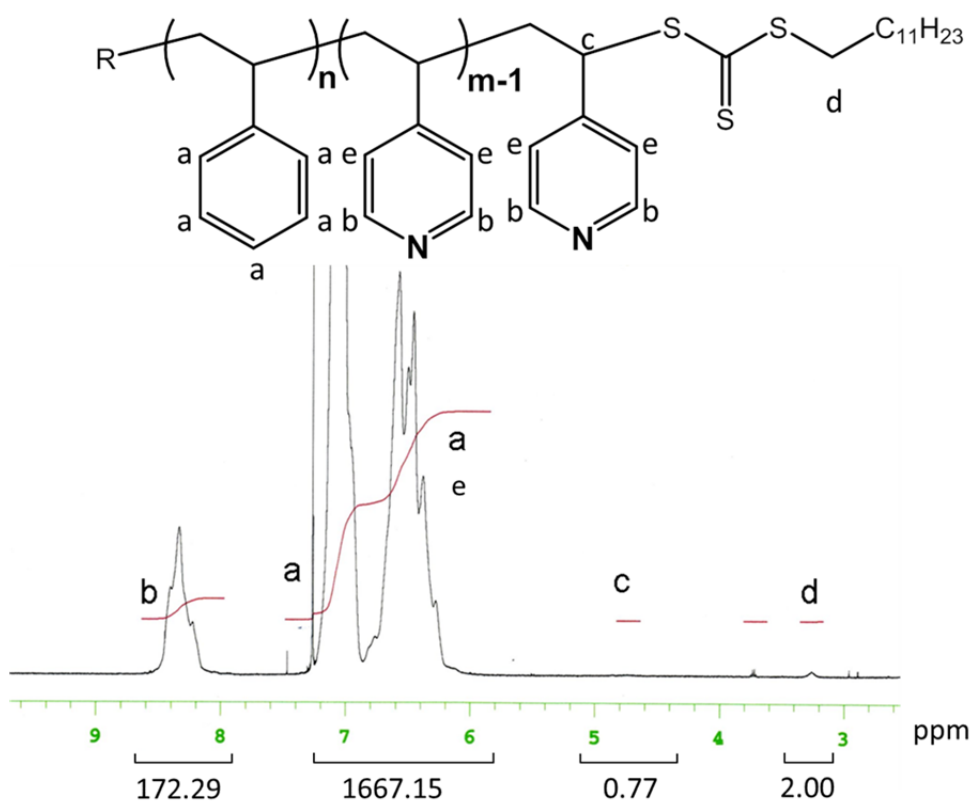


Figure 2.3 NMR spectrum of polystyrene-*b*-poly(4-vinylpyridine) diblock copolymer in CDCl₃.

2.2. ゲル浸透クロマトグラフィー ; GPC

合成したポリマーの分子量分布は GPC 測定によって決定した。ゲル浸透クロマトグラフィーでは多孔性ゲルビーズが充填されたカラムが用いられる。より分子量の低いポリマーほど流体力学半径が小さく、ゲルビーズの細孔に保持されやすくなることから、分子量によって溶出時間が異なる。この溶出時間の違いより分子量分布を測定することが出来る。

測定には溶離剤となる溶媒を用いて精製後のポリマー溶液を調製した後、フィルターで2回濾過したものを用いた。ゲルカラム表面への P4VP ブロックの吸着を妨げるために、極性溶媒であるジメチルホルムアミド(DMF)を溶媒として用いた。なお、十分な検出強度を得るために溶液の濃度は PS の場合は 1.0wt%、PS-P4VP の場合には 0.1wt%となるように調製した。測定条件は以下のとおりである。

ポンプ：東ソー製 DP-8020 カラム恒温槽：東ソー製 CO-8010 温度：40°C

カラム：東ソー製 TSKgel α -4000 \times 3 本 検出器：東ソー製 UV-8020

波長：220nm 溶媒：DMF 流速：1ml/min

標準試料：ポリスチレンスタンダード(分子量 429000,)

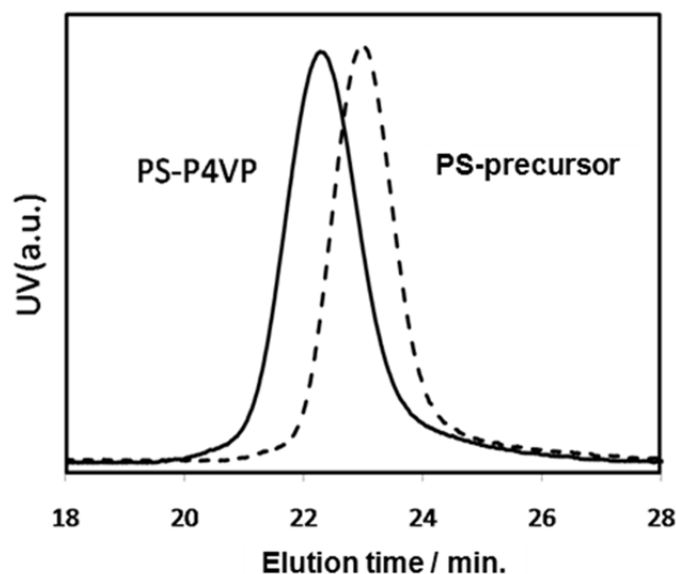


Figure 2.4 GPC charts of polystyrene precursor and polystyrene-*b*-poly(4-vinylpyridine) diblock copolymer.

3. 試料の調製とキャラクターゼーション

3.1. ブロック共重合体試料の調製

ブロック共重合体単体の試料は溶媒キャスト法と熱アニール処理によって調製した。溶媒キャスト法においてナノ相分離構造が形成される過程、および熱アニールの効果について以下で説明する。

溶媒キャスト法では、はじめにブロック共重合体の構成成分にとって良溶媒である溶媒を用いて希薄溶液を調製する。このとき成分間の反発力は溶媒分子によって遮蔽されており、1本の分子鎖はランダムコイル状態となっている。この状態より、徐々に溶媒を揮発させていくと、次第に成分間の反発力が大きくなり分子内での相分離が起こり始める。その後、さらに溶媒が揮発するにしたがって、同一成分同士が集まるように分子鎖が配列することによって、規則的に分子が配列した周期構造が得られる。

しかしながら、溶媒キャストによって得られた構造中には粒界(グレイン)が数多く存在し、グレイン界面では分子鎖は自由エネルギー的に不利な状態となっている。また、構造内には構造形成過程における分子鎖の歪みも残っており、数多くの格子欠陥が存在する。そこで、グレインの成長と欠陥の除去を行うために一般的に熱アニール法が用いられる。調製した試料を構成成分のガラス転移温度以上まで加熱すると、分子鎖の一部がミクロブラウン運動することによって自由エネルギー的に安定な状態をとることが可能となる。その結果、格子欠陥に存在する分子鎖の歪みが解消され、さらにグレインの成長が促進される。

実際の試料の調製手順としては、まずブロック共重合体の良溶媒を用いて5wt%の希釈用液を調製した。これをテフロン製ビーカーに移し、密閉したガラスシャーレ内で24~48時間かけて溶媒を揮発させることでバルク試料を得た。この試料に対して165°Cで24時間~70時間熱アニールを行い、最終的な試料を得た。各試料の詳細な調製条件については各章で述べる。

3.2. ブレンド試料の調製

ブレンド試料の調製は、ブロック共重合体試料と同様に溶媒キャスト法と熱アニールによって行った。まずブロック共重合体と添加物の両方にとって良溶媒である溶媒を用いてそれぞれの溶液を調製した。その後これらを混合し、に十分攪拌したのち、テフロン製ビーカーに移した。そして密閉したガラスシャーレ内で溶媒キャストを行った後に、熱アニールを行って最終的な試料を得た。各試料の詳細な調製条件については各章に別途記載した。

3.3. ブレンド試料のキャラクタリゼーション

調製した試料中の添加物の分散状態評価にはフーリエ変換赤外吸収分光スペクトル(Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FT-IR)測定と示差走査熱量測定(Differential Scanning Calorimetry; DSC)の二つの手法によって行った。各測定の測定条件を以下に示す。

3.3.1. フーリエ変換赤外吸収分光(FT-IR)スペクトル測定

FT-IR 測定では添加物ブレンド前後の化学結合の変化をみることで、ブロック共重合体と添加物の間の相互作用を分光学的手法で確かめた。試料としては、キャスト・アニール後のバルク膜を再び溶媒に溶かして溶液を調製し、これをNaCl板にキャストして100℃で真空乾燥したものを用いた。測定に用いた装置、条件を以下に示す。

装置：FT-IR 6100 Jasco 日本分光製

測定環境：大気圧下 検出器：TGS 分解能：2cm⁻¹

3.3.2. 示差走査熱量測定(DSC; Differential Scanning Calorimetry)

DSC 測定では各試料のガラス転移温度を測定することによって、その熱特性の変化より、ブレンド試料中の添加物の分散状態を評価した。測定用試料として、5~10mgのバルク膜をアルミ製のパンに入れて蓋をしたものを作製した。DSC測定では1回目の測定では残存溶媒や不純物、また調製時の熱履歴の影響が強く出るため、一度充分に加熱してこれらを除去する必要がある。そのため測定は各試料について同一条件下で2回以上測定し、2回目以降のデータを実験データとした。測定に用いた装置、条件を以下に示す。

装置:Seiko Instrument DSC6100

昇温速度：10℃/min. 温度範囲:40～240℃ 試料重量：5~10mg

4. 凝集構造観察

調製した試料の凝集構造の観察には透過型電子顕微鏡と小角 X 線散乱を用いた。

4.1. 透過型電子顕微鏡観察

ナノ相分離構造は nm スケールの構造周期をもつため、可視光での実空間観察は不可能である。そのためナノ相分離構造の観察には、可視光よりも短い波長をもつ電子線を光源とする電子顕微鏡、なかでも分解能の高い透過型電子顕微鏡が広く用いられている。

透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy: TEM)では、試料に対してナノスケールに収束した電子線を照射し、その透過電子を観察することで試料の内部構造を観察する。透過する電子線強度は、試料内の電子密度の違いによって変化するため試料内の電子密度に対応したコントラストのある像が得られる。その分解能は電子線源にかける電圧によって変化し、高圧を印可することで原子レベルの超高分解能を得ることも出来る。一方で、高圧印可によって発生した高輝度の電子線では、試料への電子線ダメージが増大すると同時に、透過像のコントラストが薄くなることから、高分子試料の観察では一般的に 100~200kV 程度の加速電圧が用いられる。

TEM 観察用の試料では、十分な透過電子線量を得るために数十 nm の厚みの薄膜試料が用いられる。また、試料が厚い場合には試料内で電子線散乱が起きてしまうため、分解能の低下を招いてしまう。本研究では TEM 観察用試料として、ミクロトームで調製した超薄切片試料を用いた。

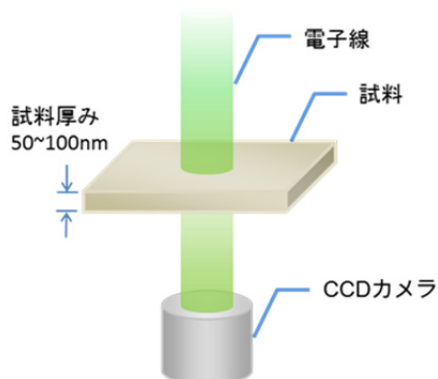


Figure 2.5 Schematic illustration of transmission electron microscope.

4.1.1. 試料作製

バルク試料を 1×5mm 程度の長方形に切り取り、シールで挟んだのちにシリコン製の包埋型にはめ込んだ。その後、エポキシ樹脂を包埋型に流し込み、60°C で一晩かけて樹脂を硬化させた。エポキシ樹脂の調製手順としては Quetol812 3.03g、エポン DDSA 0.77g、MNA 2.175g を混合した後にゆっくりと 30 分以上攪拌した。その後 DMP-30 0.12g を加速剤として加えたのちに、さらに 15 分攪拌したものをを用いた。

超薄切片の作成には LEICA 社製の ULTRACUT UCT を使用した。試料を包埋したエポキシ樹脂より、ハサミとカミソリを用いて試料が中心となったピラミッド状になるように切り出した。さらにダイヤモンドナイフを用いて、試料のある表面を nm オーダーで平滑にした。その後、水面上に厚さ 50~100nm の超薄切片を切り出し、これをアセトンで親水化処理した Cu グリッドに乗せ観察用試料とした(Figure 2.6)。また、水溶性の試料の場合では水面上に平滑に切片を浮かべることが困難である為、水を用いずにナイフから切削した切片を直接グリッド上へ移し、上から押し付けることで調製した。

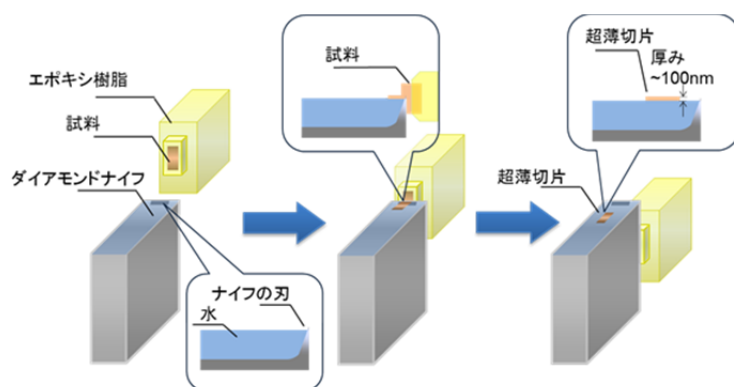


Figure 2.6 Schematic illustration of preparation of ultrathin sections by microtoming.

電子顕微鏡観察では試料中の電子密度差によってコントラストを得るが、通常高分子試料は成分間の電子密度差が低く十分なコントラストが得られない。そのため、いずれかの成分に選択的に作用する染色剤を用いて電子密度差を増大させる必要がある。本研究ではブロック共重合体単体の試料に対して、ヨウ素蒸気による染色処理を行った。操作としてはミクロトームで作製した超薄切片が乗ったグリッドを、50°C で 40 分間ヨウ素蒸気雰囲気下に置くことで行った。

4.1.2. 測定条件

装置：JEOL JEM-1400 (加速電圧: 120kV)

名古屋大学超高压電子顕微鏡施設 HITACHI H-800 (加速電圧: 150kV)

4.2. 走査透過型電子顕微鏡観察・エネルギー分散 X 線分光測定

透過型電子顕微鏡の特徴として、透過像の観察以外にも様々な分析を行える点がある。試料に電子線が照射されると、電子線によって試料からはじき出される二次電子や、特性 X 線、オージェ電子などが放出される。このような電子のエネルギー、波長は試料特有のものであることから、これらを検出し解析することによって、試料の様々な解析が可能となる。特に試料から放出される特性 X 線を検出するエネルギー分散 X 線分光測定(Energy Dispersive X-ray Spectrometry; EDS)を用いると、試料の元素分析を行うことが出来る。

一方で、走査透過型電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscopy; STEM)観察では、ビーム径を小さく収束した電子線を用いて試料の微小領域を走査しながら観察を行う。EDX による元素分析と STEM 観察を組み合わせると、特定の元素が存在する領域をマッピングした像を得ることが出来る。このとき各走査領域において、透過電子と特性 X 線を同時に検出することによって元素マッピング像を得ることが出来る。

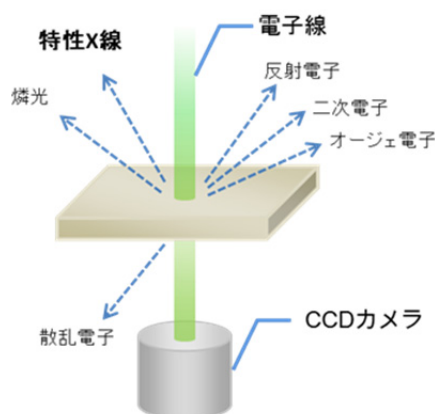


Figure 2.7 Schematic illustration of interactions between a specimen and an incident electron beam in transmission electron microscopy.

4.2.1 試料作製

走査透過像の撮影には、電子ビームによる試料のドリフトを抑えることが重要となる。そのため本測定では超薄切片をのせる Cu グリッドに、コロジオン支持膜でコートしたグリッドを用いた。そのほかの試料作製手順は 4.1.2 と同様の手順で行った。

4.2.2 測定条件

装置：名古屋大学超高压電子顕微鏡施設 HITACHI H-800 (加速電圧: 150kV)
EDS2008, IXRF systems Model 550i

4.3. 3次元 TEM トモグラフィー観察

通常の TEM 観察では試料の透過像を観察するため、2次元の構造情報が得られる。しかしながら、平面の構造情報のみでは試料の空間的な構造情報を理解することは困難である。そのため近年ではより詳細に試料の構造を解析するために3次元 TEM トモグラフィーを用いた構造観察法が注目を集めている。

3次元 TEM トモグラフィー観察の原理は医療分野で用いられる X 線 CT や MRI と同様である。医療用 X 線 CT では、線源と検出器が人体の周りを回転するのに対して、3次元 TEM トモグラフィー観察では電子線に対して試料を傾斜させる。そして試料の傾斜像を連続的に撮影し、これを画像解析によって立体的に再構築することによって、試料の3次元像を得る。3次元トモグラフィー観察において精度よく3次元再構築像を得るために重要となるのは、試料の傾斜角度範囲と、再構築時の傾斜像の位置合わせの精度が挙げられる。傾斜像の位置合わせを精度よく行うために、3次元トモグラフィー観察では超薄切片試料上に金ナノコロイド粒子を乗せ、これをマーカーとして用いることで画像解析を行う。

4.3.1 試料作製

ミクロトームで作製した超薄切片上に金ナノコロイドを乗せ、これを傾斜像撮影時のマーカーとした。直径 20nm の金ナノコロイド水溶液を、超薄切片試料をのせた Cu グリッドに滴下し、その後、ろ紙で余分な溶液を除去し、観察用試料とした。

4.3.2 測定条件

装置：JEOL JEM-1400 (加速電圧 120kV)

ソフトウェア：システムインフロンティア製 Visualizer

傾斜角：-60° ~ +60° (1°おき) 膜厚：~100nm

4.4. 小角 X 線散乱測定

小角 X 線散乱(Small-Angle X-ray Scattering: SAXS)測定は、散乱角が数度以下の散乱 X 線を解析することで、ナノスケールの構造情報を定量的に得ることが出来る手法であり、一般的に TEM による実空間観察と相補的に用いられる。

ナノ相分離構造は、グレインスケールの多くの格子欠陥を含むものの規則的な繰り返し構造をもつことから擬似的な結晶とみなすことが出来る。したがって、これらの規則構造はミラー指数(hkl)で表される格子面から構成されているとみなせる。この平行な 2 つの面の間隔を d_{hkl} とすると、入射した X 線は Bragg の法則(式(1))に従って干渉することによって、各格子面に対応する散乱 X 線を与える。

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (1)$$

n は整数、 λ は入射 X 線の波長、 2θ は散乱角である。ここで入射 X 線と散乱 X 線の波数ベクトルをそれぞれ \vec{k}_i 、 \vec{k}_s とすると、散乱ベクトル \vec{q} は、 $\vec{q} = \vec{k}_s - \vec{k}_i$ として定義され、そのスカラー量は以下のように与えられる。

$$q = |\vec{q}| = |\vec{k}_s - \vec{k}_i| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (2)$$

したがって(1)、(2)より、各格子面の間隔 d_{hkl} は散乱ベクトル q より求められ、相分離構造のモルフォロジーの決定が可能となる。

$$d_{hkl} = 2\pi/q \quad (3)$$

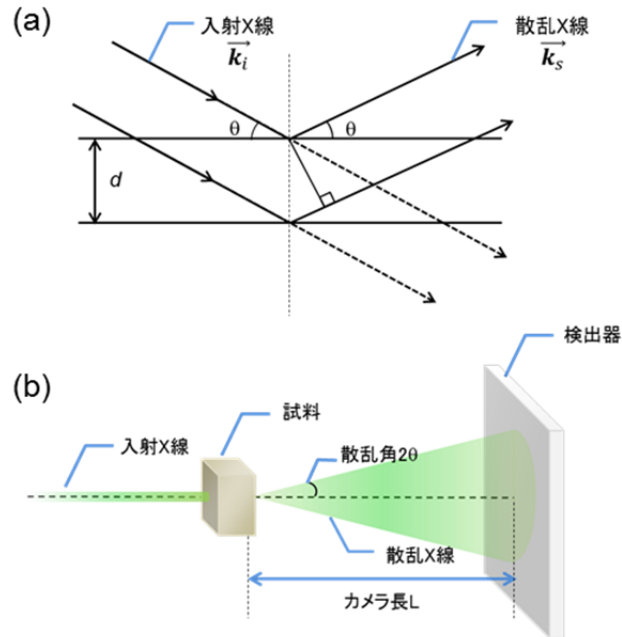


Figure 2.8 (a) Illustration of Bragg's law. (b) Geometry of small-angle X-ray scattering measurement.

SAXS 測定においては試料内の電子密度差に応じた散乱 X 線が得られる。ここで入射 X 線の強度を I_0 とし、原点から r_p だけ離れた散乱要素 P における散乱強度 I を考える。系の構造振幅を $F(\mathbf{q})$ とすると

$$I(\mathbf{q}) = I_0 |F(\mathbf{q})|^2 \quad (4)$$

P における電子密度を $\rho(r_p)$ とすると $F(\mathbf{q})$ は以下の式で表される。

$$F(\mathbf{q}) = \int_V \rho(r_p) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_p} dV_p \quad (5)$$

これを(4)に代入すると

$$I(\mathbf{q}) \propto |F(\mathbf{q})|^2 = \int_V \widetilde{\rho^2} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_p} dV_p \quad (6)$$

したがって、散乱強度は試料内部の散乱面における電子密度差の 2 乗に応じて変化することになる。

SAXS 測定において高分解能を実現するためには、十分に強いビーム強度と視準のあった X 線が必要となる。そのため本研究では高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory においてシンクロトロン X 線を用いて実験を行った。

4.4.1. 試料作製

測定試料は、調製したバルク膜を長方形(2mm × 5mm)に切り取り、これをクリップ片の先に接着剤で固定したものを用いた。この試料の試料断面方向から X 線を照射して測定した。なお、ブレンド試料は通常のポリマー試料と比べて散乱が出にくかったため、照射時間を長くとした。

4.4.2. 測定条件

装置:高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL-15A, BL-6A, BL-10C
 波長:0.15nm カメラ長:2.4m 検出器: イメージングプレート(IP)
 照射時間:15sec~150sec

5. 結論

本章では、非共有結合を導入するためのブロック共重合体の合成と、ブレンド試料の調製方法とキャラクターゼーションおよびモルフォロジー観察手法について述べた。

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。合成したポリマーは再沈法によって精製した後に、 $^1\text{H-NMR}$ と GPC によって分子特性を評価した。

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た。調製した試料のキャラクターゼーションは FT-IR と DSC によって行った。

各試料のモルフォロジー観察には TEM を用いた実空間観察と SAXS による逆空間観察の両方を用いて行った。TEM 観察では通常の 2 次元像観察に加えて、EDX を用いた元素分析と元素マッピング観察、傾斜像を用いた 3D-TEM トモグラフィによって詳細な構造観察を行った。

6. 参考文献

1. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2009**, 62, 1402–1472.
2. Lai, J. T.; Filla, D.; Shea, R. *Macromolecules* **2002**, 35, 6754–6756.
3. Noro, A.; Nagata, Y.; Tsukamoto, M.; Hayakawa, Y.; Takano, A.; Matsushita, Y. *Biomacromolecules* **2005**, 6, 2328–2333.
4. 日本表面科学会編 「透過型電子顕微鏡」 丸善出版
5. 松下裕秀著 「高分子化学Ⅱ 物性」 丸善株式会社

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

1. 緒言

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。一般的に配位性官能基を持つ高分子と金属塩を混合すると、その高い反応性から容易に架橋構造を形成してしまうことから、多量の金属塩を含むハイブリッドでは規則性の高い周期構造を得ることは困難である¹⁻³。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ブロック共重合体として polystyrene-*b*-poly(4-vinylpyridine) (PS-P4VP)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。これらをピリジン溶媒中でブレンドすることで P4VP ブロックと塩との配位結合によってハイブリッドを調製した。さらに塩の添加量を変化させることでハイブリッドのモルフォロジーの変化を系統的に調査した。

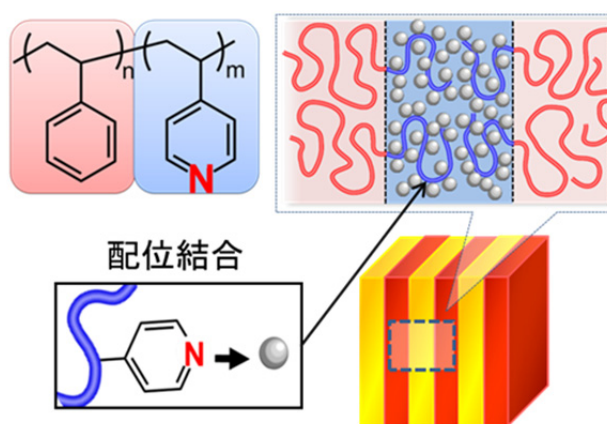


Figure 3.1 Schematic illustration for block copolymer/metal salt hybrids via coordination bonding.

2. 試料調製

2.1 ブロック共重合体の分子特性

本章で用いたブロック共重合体の GPC チャートと分子特性を Figure 3.1 と Table 3.1 にそれぞれ示す。

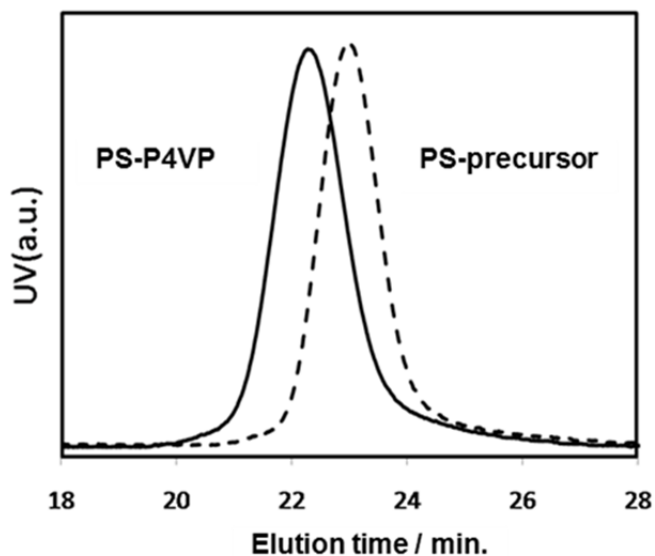


Figure 3.2 GPC charts of polystyrene precursor (**PS-precursor**) and polystyrene-*b*-poly(4-vinylpyridine) (**PS-P4VP**) diblock copolymer.

Table 3.1 Molecular characteristics of PS-precursor and PS-P4VP-1

Code	M_n	M_n (PS)	M_n (P4VP)	M_w/M_n	$\phi_{(PS)}$
PS precursor	28k	28k	-	1.09	1.00
PS-P4VP	36.5k	28k	8.5k	1.22	0.79

2.2 ブレンド試料の調製

ブロック共重合体 PS-P4VP 約 80mg と金属塩 FeCl_3 を量りとり、それぞれのクロロホルム溶液を調製した。同様に PS-P4VP と FeCl_3 を量りとりそれぞれのピリジン溶液を調製した。次にクロロホルム溶液、ピリジン溶液をそれぞれ混合し、十分に攪拌した後、テフロンシャーレに移した。その後、50℃のホットプレート上で 1~2 日かけて徐々に溶媒を揮発させ膜を得た。これを 5~6 時間真空乾燥した後に 165℃ で 60 時間アニールを行い試料とした。

金属塩の添加量は P4VP のモノマーユニットに対するモル比 $X(=[\text{FeCl}_3]/[\text{P4VP}]$

unit))として定義し、X を 0.1~1.0 まで変化させて試料を調製した。また、それぞれの溶液の濃度は PS-P4VP 約 4wt%、FeCl₃ 約 2wt%程度とし、それぞれ希薄溶液となるように調製した。調製した試料における金属塩の混合モル比および各成分の重量分率、体積分率を Table 3.2 に示した。ただし体積分率は、添加した金属塩はすべて P4VP 相に分散していることを仮定し、加成性が成り立つとして算出した。

Table 3.2 Characteristics of blend samples of PS-P4VP/FeCl₃.

Code	X	$W_{PS}: W_{P4VP}: W_{FeCl_3}$	$\phi_{PS}: \phi_{P4VP+FeCl_3}$
PS-P4VP	0	76.7: 23.3: 0	0.79: 0.21
Fe0.1	0.1	73.1: 23.5: 3.4	0.77: 0.23
Fe0.2	0.2	70.5: 22.7: 6.8	0.76: 0.24
Fe0.3	0.3	68.2: 22: 9.8	0.75: 0.25
Fe0.4	0.4	66: 22: 12	0.74: 0.26
Fe0.5	0.5	64: 21: 15	0.73: 0.27
Fe0.6	0.6	62: 20: 18	0.72: 0.28
Fe0.7	0.7	60: 20: 20	0.72: 0.28
Fe0.8	0.8	59: 19: 22	0.71: 0.29
Fe0.9	0.9	57: 19: 24	0.70: 0.30
Fe1.0	1.0	56: 17: 27	0.69: 0.31

また、ハイブリッドの調製法の汎用性を調べるために、FeCl₃ 以外の金属塩を用いて同様の手法で試料を調製した。用いた金属塩は硝酸銀、臭化亜鉛、硝酸サマリウム、硝酸マンガン、硝酸ニッケル、硝酸コバルトであり、いずれも金属塩添加量は X=0.50 とした。

2.3 調製した試料の様子

ブロック共重合体 PS-P4VP と塩化鉄をクロロホルム中で混合したところ、溶液混合時に瞬時に凝集体が形成された(Figure 3.3a)。この溶液より溶媒キャスト・熱処理を行って試料を調製したが、均一な膜を得ることができなかった(Figure 3.3b)。この試料の内部構造を TEM によって観察した結果を Figure 3.3c に示す。この試料ではヨウ素蒸気によって染色処理を施した。しかしながら、この TEM 像ではコントラストにわずかな揺らぎはあるものの明確なナノ相分離構造は観察できなかった。これより PS-P4VP ブロック共重合体と金属塩を単純にブレンドするだけでは、金属塩の分散制御が困難であることがわかった。

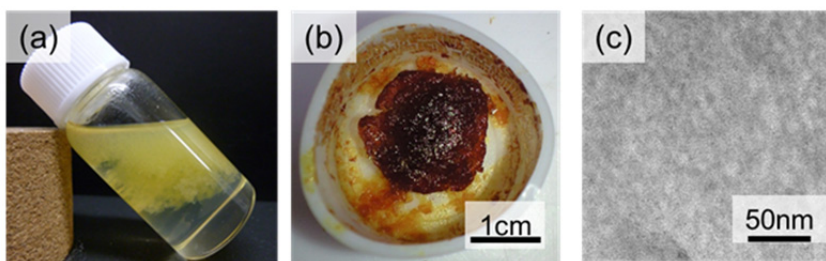


Figure 3.3 Photographs of (a)PS-P4VP/FeCl₃ mixture solution and (b) solvent-cast film prepared with a solvent of chloroform. (c) TEM image of PS-P4VP/FeCl₃ aggregates prepared from chloroform solution. This sample was stained with iodine. Scale bar is 50nm.

これに対し、溶媒としてピリジンを用いて調製した試料では溶液混合時にも凝集体は生じず、均一な混合溶液が得られた(Figure 3.4a)。さらに、この溶液よりバルク試料を調製すると、溶媒キャストの過程においても凝集体を形成することなく、均一な膜を得ることができたことから金属塩の分散を制御できたことが示唆された(Figure 3.4b)。

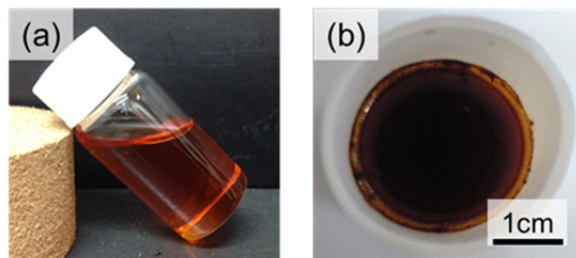


Figure 3.4 Photographs of (a)PS-P4VP/FeCl₃ mixture solution and (b) solvent-cast film prepared with a solvent of pyridine.

2.4 金属塩の分散制御

ここで、ブレンド溶媒によって金属塩の分散状態が異なった原因を以下のように考察する。P4VP ブロック鎖には配位能をもつ官能基が多数存在する。これに対し、三価の鉄イオンは 6 配位の錯体を形成するので、塩化鉄 1 分子は 3 つのピリジン基と結合形成が可能である。

クロロホルムを溶媒として用いた場合に、溶液混合時にマクロスケールの巨大な凝集体が形成されたことを考慮すると、P4VP ブロックのピリジン基と金属塩が強く相互作用することによって、P4VP ブロック鎖が多く分子と架橋構造を形成したと考えられる。その結果、分子鎖は架橋構造によって自由度を奪われてしまうため、規則配列することが不可能となりナノ相分離構造を形成できなかったと考えられる。

これに対して、ピリジンは塩化鉄に対して配位能をもつため、ピリジン溶液中では金属塩の配位サイトは溶媒分子によって埋められている状態となる。そのため混合溶液中での P4VP ブロック鎖と金属塩の相互作用が妨げられ、均一な溶液を得ることが出来る(Figure 3.5b)。その後、溶媒キャストの過程で溶媒分子の数が減っていくと、ブロック鎖の配列と同時に P4VP ブロック鎖のピリジン基と溶媒ピリジン分子との配位子交換が次第に起こる(Figure 3.5c)。そして、ほぼすべての溶媒分子が揮発すると、金属塩が特定のブロックに選択的に分散したナノ相分離構造が形成されたと考えられる(Figure 3.5d)。

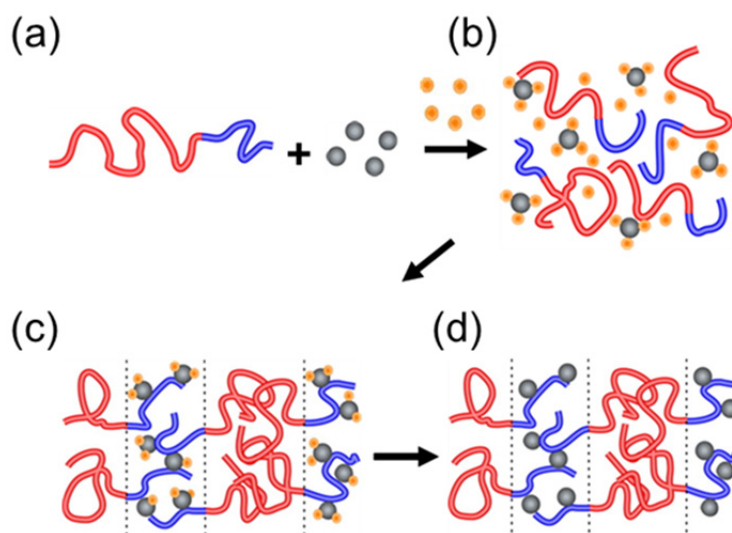


Figure 3.5 Schematic illustration of preparation procedure of block copolymer/metal salt hybrid via solvent-casting with a solvent which can coordinate to metal salts.

3. 金属塩分散状態評価

ピリジンを用いて調製したブレンド試料中の金属塩分散状態を分光学的手法と熱分析によって確認した。

3.1 赤外吸収分光スペクトル(FT-IR)測定

P4VP のピリジン基と塩化鉄の間の相互作用の有無を FT-IR 測定によって確かめた。各試料の FT-IR 測定結果を Figure 3.6.に示す。

ブレンド前の PS-P4VP では 1597cm^{-1} に無配位状態の P4VP の C-N 伸縮振動に由来するピークが見られる。これに対してブレンド後ではいずれの試料でもこのピークが小さくなり、代わりに 1637cm^{-1} にピークが新たに確認できた。なお、 1597cm^{-1} のピークが完全に消失しないのは、このピークが PS ブロックのベンゼン環の振動ピークと重なっているためである。配位結合した芳香環は、配位した金属イオンとの π 共役によって振動ピークが高波数側へシフトすることが知られている^{4, 5}。したがって、新たに現れたピークは P4VP の C-N 伸縮振動に由来するピークだと考えられ、P4VP のピリジン基と塩化鉄の間に配位結合が形成されたことが確認できた。

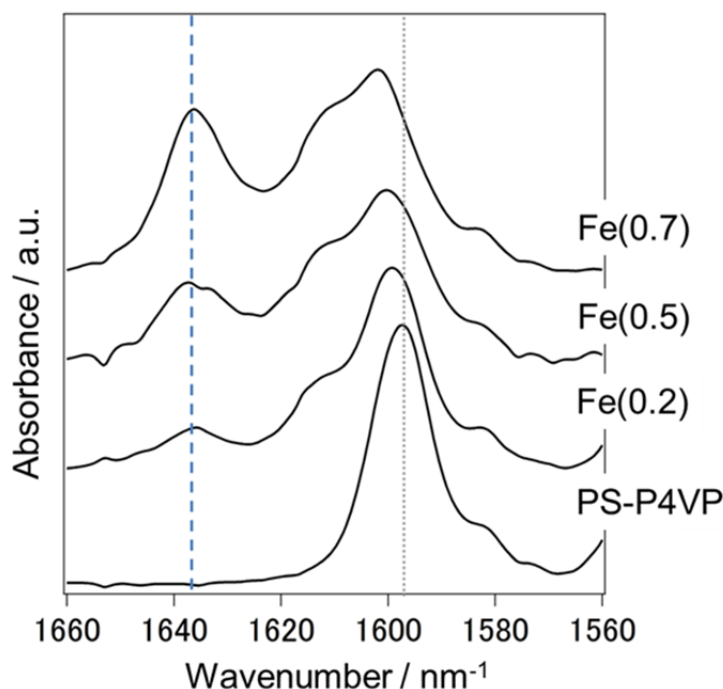


Figure 3.6 FT-IR spectra of PS-P4VP-1 and hybrids of Fe(0.2), Fe(0.5), and Fe(0.7). Dotted line and dashed line represent the peaks of the free pyridine rings in P4VP and those of the coordinating pyridine rings in P4VP.

3.2 示差走査熱量(DSC)測定

DSC 測定によって各ブロックのガラス転移温度 T_g を測定し、ブレンド前後の T_g の変化より分子鎖の運動性の変化を調査することで FeCl_3 の分散状態を評価した。測定結果を Figure 3.7 と Table 3.2 に示す。

PS-P4VP では PS ブロックのガラス転移温度、 $T_g(\text{PS})$ が 107.4°C に、P4VP ブロックのガラス転移温度、 $T_g(\text{P4VP})$ が 152.1°C にそれぞれ検出されており、各ブロックが明確に相分離していることを意味している。一方、ブレンド後の試料では $T_g(\text{PS})$ はほぼ 107°C 付近の温度で検出された。これに対し、 $T_g(\text{P4VP})$ は $\text{Fe}(0.1)$ では 188.9°C に観測されたものの、それ以上の添加量の試料では観察されなかった。これは FeCl_3 によって P4VP 鎖が架橋されたために、分子鎖が運動しにくくなり T_g が上昇し、 $\text{Fe}(0.2)$ 以降の試料では測定温度の上限(240°C)よりも高い温度まで上昇したと考えられる⁶。以上の T_g の変化より、 FeCl_3 は P4VP 相に選択的に分散していることが確認できた。

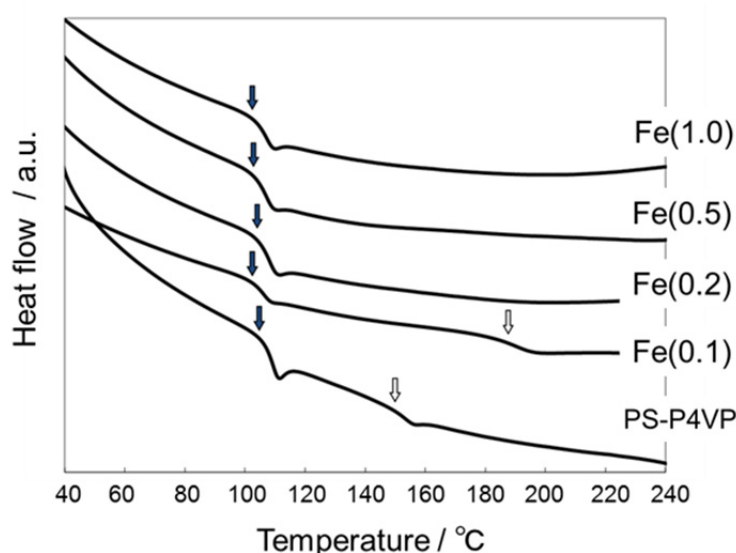


Figure 3.7 DSC thermograms of PS-P4VP and hybrids of $\text{Fe}(0.1)$, $\text{Fe}(0.2)$, $\text{Fe}(0.5)$, and $\text{Fe}(1.0)$.

Table 3.2 Glass transition temperatures of PS-P4VP and PS-P4VP/ FeCl_3 hybrids

	$T_g(\text{PS}) / ^\circ\text{C}$	$T_g(\text{P4VP}) / ^\circ\text{C}$
PS-P4VP	107.4	152.1
$\text{Fe}(0.1)$	104.9	188.9
$\text{Fe}(0.2)$	108.5	—
$\text{Fe}(0.5)$	106.3	—
$\text{Fe}(1.0)$	105.9	—

4. 凝集構造観察

4.1. PS-P4VP の凝集構造

Figure 3.8.にブレンド前の PS-P4VP の TEM 像と SAXS プロファイルを示す。この試料はヨウ素蒸気にさらすことで、P4VP 相を黒く染色してある。そのため TEM 像では電子密度が低い PS 相が白く、電子密度が高い P4VP 相が黒く見えている。この像より、PS-P4VP では配向はよくないものの P4VP ブロックが球状のドメインを形成し、PS ブロックがマトリックスとなっている P4VP スフェア構造をとっていることが分かった。

SAXS 測定の結果でもスフェア構造に由来すると思われる散乱が得られた。2 次ピーク以降の散乱強度が弱いのは、球状構造の長距離配向が良くないことを表しており、TEM 像の結果と一致する。また、高 q 側になだらかな散乱が見られるが、これはスフェア構造の格子に由来する散乱ではなく、スフェア構造の形状に由来する粒子散乱であると考えられる。また散乱プロファイルの 1 次ピークの q 値より、ドメイン間隔 D は 24.3nm と算出した。

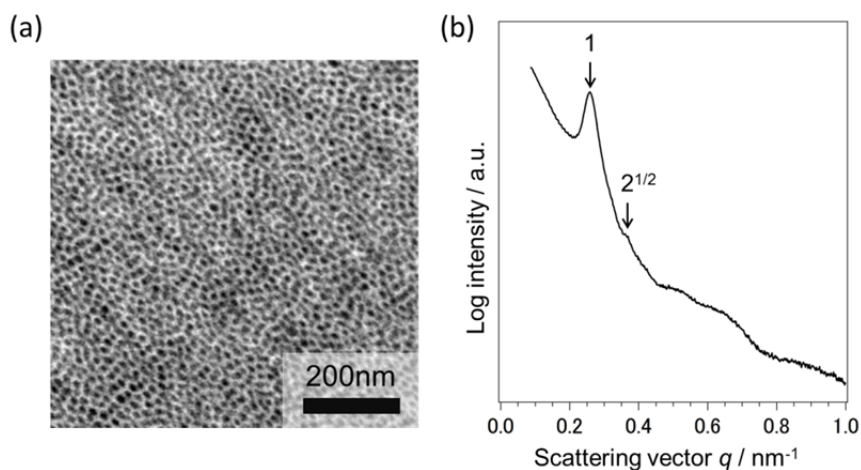


Figure 3.8 (a) TEM image of PS-P4VP-1 stained with iodine vapor. The brighter and the darker phase correspond to PS and P4VP phase. Scale bar is 200nm. (b) 1D-SAXS profile of PS-P4VP-1.

4.2. PS-P4VP/FeCl₃ ハイブリッドの凝集構造

Figure 3.9. にブレンド試料の Fe(0.1)~Fe(0.9) の TEM 観察結果を示す。これらの試料はいずれも PS-P4VP 単体の場合に行なった染色は施すことなく観察した像であるが、いずれもはっきりとコントラストのついた像が得られ、ナノ相分離構造が形成されていることが確認できた。また、これらの TEM 像では金属塩添加量の多い試料ほど明確なコントラストがついていることがわかった。これは、高分子に比べて電子密度の高い FeCl₃ が P4VP 相に選択分散したためだと考えられる。

また、その構造は Fe(0.1)~Fe(0.4) では配向の悪い P4VP スフェア構造、Fe(0.5)、Fe(0.6) では P4VP シリンダー構造、Fe(0.7)~Fe(0.9) ではラメラ構造をとっており、FeCl₃ の添加量が増えるにつれて系統的にモルフォロジーの転移が起こっていることを確認した。このことより添加された FeCl₃ が P4VP ホモポリマーや有機低分子のように充填剤としてはたらくことによって P4VP 鎖の相分離界面に水平な方向の拡がりが大きくなり構造転移が起きたことが考えられえる。しかしながら、Table 3.2 に示した通り、添加した FeCl₃ の体積はごく僅かであることから P4VP ブロック鎖は FeCl₃ と配位結合を形成することによって、成分間反発力を上昇させる効果や、P4VP 鎖の拡がりを大きくする効果がはたらいたものだと推測される。

これに対し、Fe(1.0) では Fe(0.1)~Fe(0.9) では見られなかった、FeCl₃ の析出が見られた(Figure 3.10c)。これは P4VP 相に分散できる量が限界に達したため、ドメインに分散できない FeCl₃ が析出したものと考えられる。さらに、この試料ではラメラ構造に加えて P4VP シリンダー構造を形成している領域も同時に観察された(Figure 3.10)。Fe(0.9) では均一なラメラ構造が観察されたことを考慮すると、これは FeCl₃ の析出によって試料中で FeCl₃ の濃度分布が生じたことが考えられる。相分離構造の形成過程において、FeCl₃ の凝集(マクロ相分離領域の形成)が同時に進行したとすると、FeCl₃ は P4VP 相とマクロ相分離領域の両方に分散することが可能になると考えられる。その結果、一部の FeCl₃ がマクロ相分離領域に取り込まれることによって、FeCl₃ の濃度が高い領域と低い領域がグレインスケールで生じ、それぞれの領域で別々に熱力学的に安定な構造を形成したものと考えられる。このような現象はブロック共重合体/ホモポリマーブレンド系において、過剰のホモポリマーがマクロ相分離した場合などにも見られることが経験的に知られている。

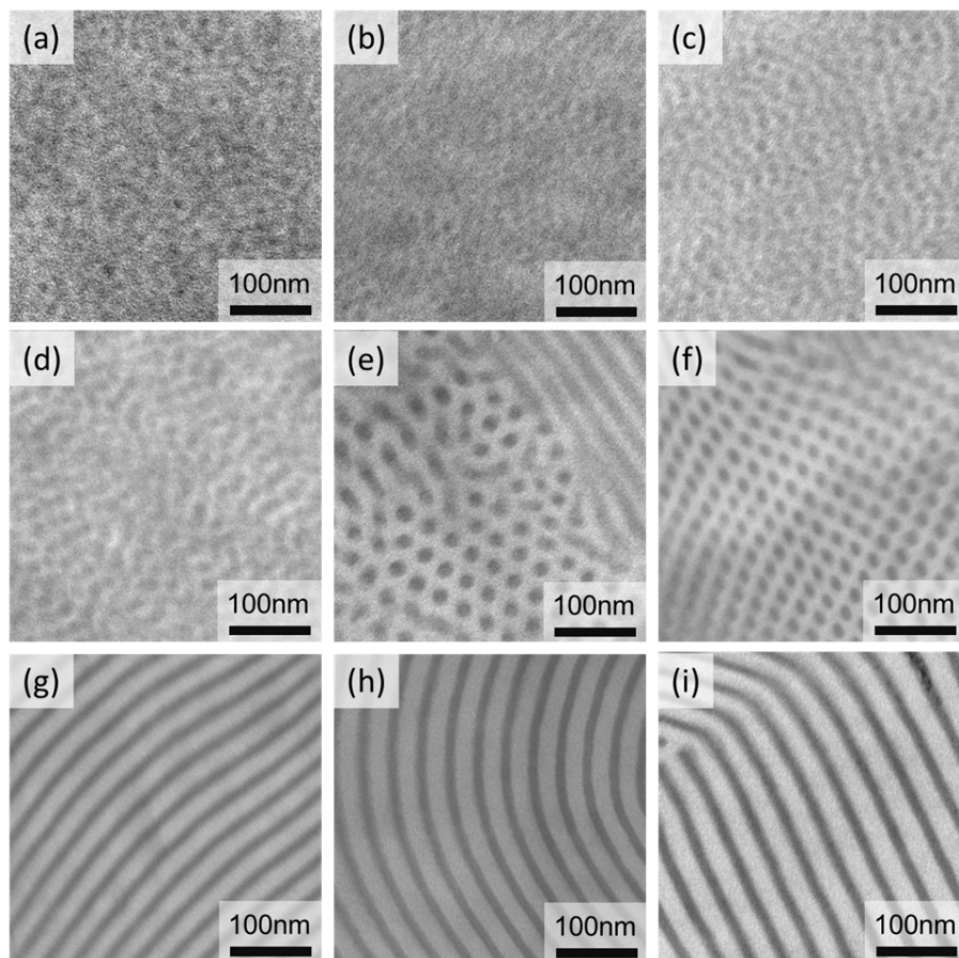


Figure 3.9 TEM images of PS-P4VP/ FeCl_3 hybrids; (a) Fe(0.1); (b) Fe(0.2); (c) Fe(0.3); (d) Fe(0.4); (e) Fe(0.5); (f) Fe(0.6); (g) Fe(0.7); (h) Fe(0.8); and (i) Fe(0.9). All samples are not stained. Scale bars are 100nm.

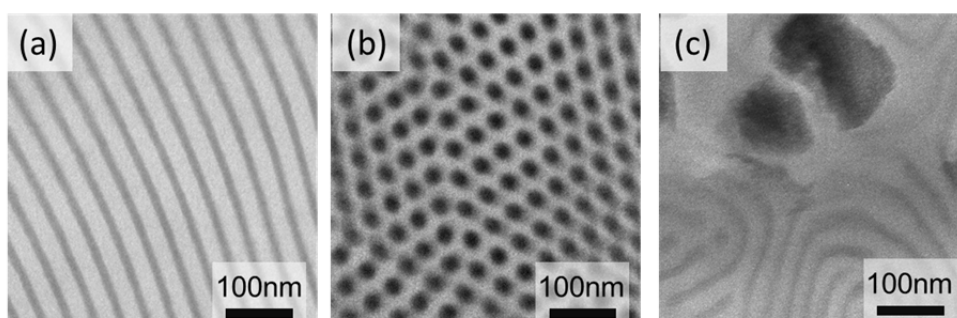


Figure 3.10 TEM images of PS-P4VP/ FeCl_3 hybrids of Fe(1.0) with multiple morphologies; (a) lamellar structure; (b) cylindrical structure; (c) macrophase-separation of metal salts. All samples are not stained. Scale bars are 100nm.

Figure 3.11 に各試料の SAXS プロファイルを示す。Fe(0.1)~Fe(0.4)では $q=0.27$ 付近に強く散乱が見られ高 q 領域になだらかな散乱が見られ、PS-P4VP と類似の散乱が見られた。TEM 観察の結果を考慮すると、これは配向の悪い P4VP スフェア構造を反映した散乱だと考えられる。次に Fe(0.5)、Fe(0.6)では高 q 領域にも散乱が見られた。各ピークの q 値の比をとると $1:3^{1/2}:7^{1/2}:9^{1/2}$ となっていたことから六方充填したシリンダー構造が確かめられた。そして Fe(0.7)~Fe(0.9)ではラメラ構造を反映した整数次の散乱ピークが見られた。さらに Fe(1.0)ではラメラ構造を表す整数次の散乱ピークに加えて、ラメラ構造以外の格子に由来する散乱も検出された。これは TEM 観察の結果を考慮すると、これは六方充填したシリンダー構造に由来する散乱と考えられる。以上のように、いずれの試料でも TEM で見られた構造を裏付ける散乱が得られ、FeCl₃ の添加量に応じた系統的な構造転移を確認した。この結果より、TEM で見られた構造がより広範囲にわたって形成されていることが確認できた。

また、その散乱プロファイルはいずれもブロードであることがわかる。散乱ピークのブロード化を招いた要因の一つとして FeCl₃ の分散状態の分布が考えられる。前述のとおり、X 線散乱では電子密度差に応じた散乱コントラストが得られる。今回用いた FeCl₃ の電子密度は高分子と比べて高いことから、散乱プロファイルは FeCl₃ の電子密度分布を反映していると考えられる。すなわち、散

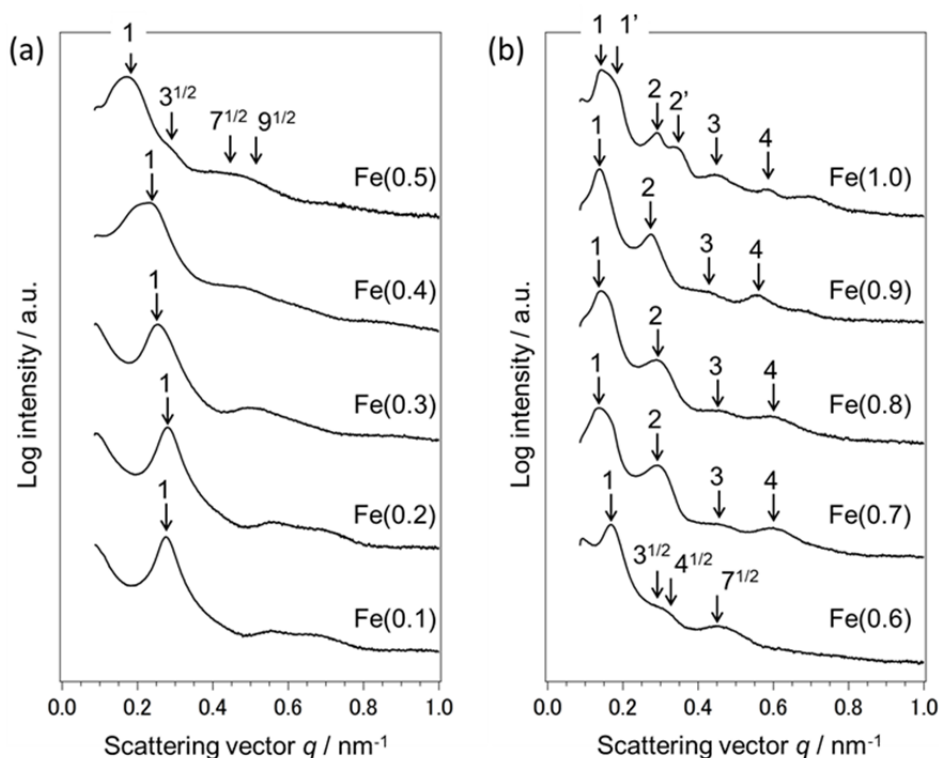


Figure 3.11 1D-SAXS profiles of Fe(X): (a) Fe(X) ($X = 0.1-0.5$); (b) Fe(X) ($X = 0.6-1.0$). All the intensities were averaged azimuthally.

乱プロファイルのブロードさは、P4VP ドメイン中の FeCl_3 自体の分散に分布があることに起因する可能性が考えられる。もう一つの要因としては、 FeCl_3 による X 線の吸収の影響が考えられる。今回の系では、相分離ドメイン間に大きな電子密度差があり、通常のブロック共重合体よりも高い散乱強度を与えることが予想される。しかしながら、実際の測定で検出される散乱強度は相当弱く、十分な強度を検出するためには長い露光時間(1 分程度)を必要とした。このことから、添加された FeCl_3 による入射 X 線及び散乱 X 線の吸収が起きたことが予想される。そのため、検出される散乱強度が低下し、散乱プロファイルのブロード化を招いたと考えられる。

TEM と SAXS の結果を Table 3.3 にまとめた。この結果を見ると、 FeCl_3 の添加量が少ない試料では、添加前の親ポリマーPS-P4VP と比べてドメイン間隔の小さくなっている。これは FeCl_3 によって P4VP ブロック鎖が架橋されたことにより、P4VP ブロック鎖が収縮し球状ドメインのサイズが小さくなったためだと考えられる。一方で、 FeCl_3 の添加量が増えた場合には架橋構造の効果ははたらくものの、成分間反発力を上昇させる効果や、P4VP 鎖の拡がりを大きくする効果が優勢になり、ドメイン間隔の増大とモルフォロジー転移を起こしたと考えられる。

Table 3.3 Morphologies of PS-P4VP/ FeCl_3 hybrids

	構造	D(nm)
PS-P4VP	スフェア	24.3
Fe0.1	スフェア	22.9
Fe0.2	スフェア	22.5
Fe0.3	スフェア	24.6
Fe0.4	スフェア	27.2
Fe0.5	シリンダー	42.4
Fe0.6	シリンダー	43.1
Fe0.7	ラメラ	41.9
Fe0.8	ラメラ	42.4
Fe0.9	ラメラ	45.5
Fe1.0	ラメラ/シリンダー	44.2/44.2

4.3. 走査透過型電子顕微鏡(STEM)観察

このハイブリッドのモルフォロジーをより詳細に解析するためにSTEMを用いた元素マッピング TEM 観察を行った。試料としては、検出強度と解析の簡便性を考慮して、より多量の FeCl_3 を含むラメラ構造を有する $\text{Fe}(0.8)$ を用いた。Figure 3.12a に、観察領域を走査しながら撮影した $\text{Fe}(0.8)$ の STEM 像を示す。この STEM 像でも Figure 3.9h と同様のラメラ構造が観察された。この STEM 像を撮影時に同時に走査領域の元素分析を行うことで、Fe 元素、Cl 元素の存在領域をマッピングした像を撮影した(Figure 3.12b および 12c)。これらの像より、いずれの元素もラメラ状に分散していることが確認できた。さらに、STEM 観察領域全体の元素分析においてもそれぞれの特定 X 線が明確に検出された(Figure 3.12d)。以上の結果より、今回調製したハイブリッドは、特定の相に選択的に金属塩が導入されたナノ相分離構造を有していることが裏付けられた。

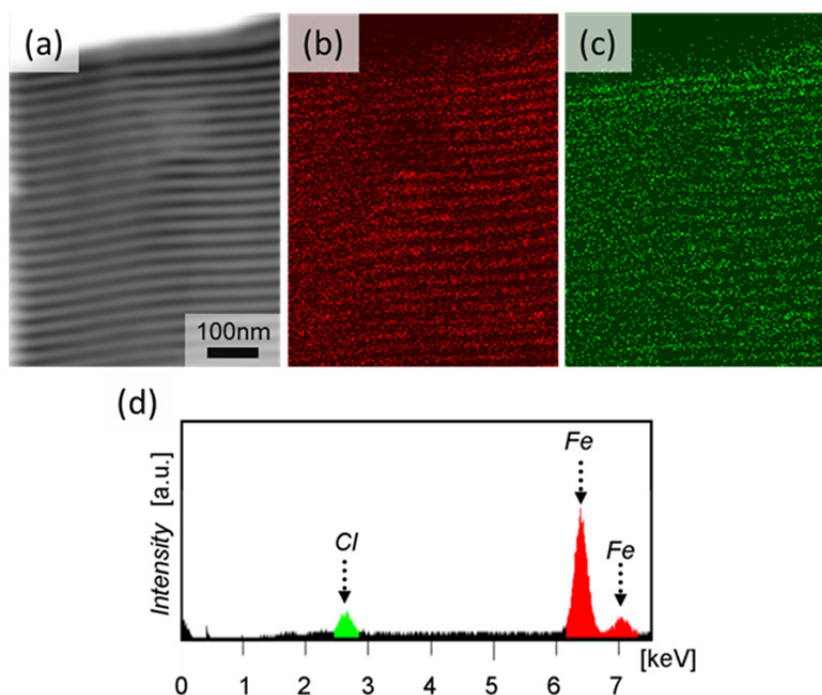


Figure 3.12 STEM images of PS-P4VP/ FeCl_3 hybrids of $\text{Fe}(0.8)$; (a) TEM image; (b) Fe-mapping image; (c) Cl-mapping image. Scale bar is 100nm. (d) EDX spectra of PS-P4VP/ FeCl_3 hybrids of $\text{Fe}(0.8)$.

4.4. 種々の金属塩から調製したハイブリッドの凝集構造

前節までは金属塩として FeCl_3 を用いた系についてのみ述べてきた。ここではこのハイブリッド調製法の普遍性を調べるために、同様の手法で様々な金属塩よりハイブリッドを調製した。Figure 3.13 に調製したハイブリッドの無染色 TEM 像を示す。いずれの試料でも、明確にコントラストのある像が得られておりナノ相分離構造が観察された。このことから配位結合性溶媒を用いた調製法がいろいろな金属塩に対して適応可能であることがわかった。

また、得られた種々のハイブリッドのモルフォロジーに着目すると、金属塩の添加量は等しいにもかかわらず、用いた金属塩によって形成される構造が異なっていた。金属塩の種類によって異なるモルフォロジーを形成した原因は、各金属イオンのイオン半径や、P4VP と金属塩の相互作用の強さ、P4VP/金属塩混合相と PS 相の相互作用の強さが異なるためだと考えられる。

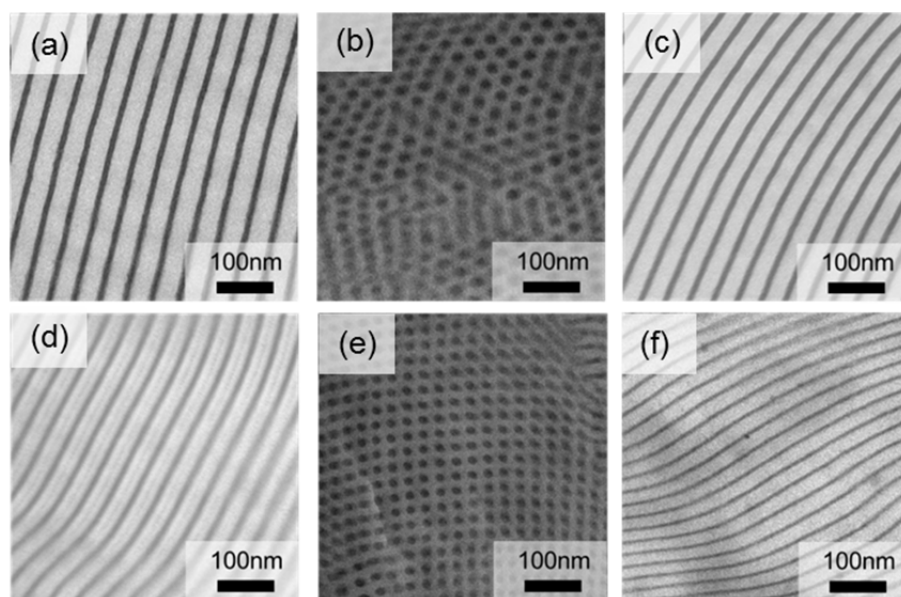


Figure 3.13 TEM images of PS-P4VP/metal salt hybrids with various metal salts; (a) silver nitrate; (b) zinc bromide; (c) samarium nitrate; (d) manganese nitrate; (e) cobalt nitrate; (f) nickel nitrate.

5. 結論

本章では、配位結合によってナノ相分離構造の特性相に金属塩を導入したハイブリッドを簡便に調製した。配位結合性溶媒であるピリジンを用いて、ブロック共重合体 PS-P4VP と金属塩のブレンドすることで、それらの凝集を阻害しつつ、従来のブロック共重合体/金属塩ハイブリッドと比べて多量の金属塩を含むハイブリッドの調製を可能にした。さらに、このハイブリッドは添加する金属塩の添加量に応じて系統的にモルフォロジーが変化することを見出した。

6. 参考文献

1. Ho, R. M.; Lin, T.; Jhong, M. R.; Chung, T. M.; Ko, B. T.; Chen, Y. C. *Macromolecules* **2005**, 38, 8607–8610.
2. Lin, Tao; Ho, Rong-Ming; Ho, Jia-Chong *Macromolecules* **2009**, 42, 742-751.
3. Lee, D. H.; Kim, H. Y.; Kim, J. K.; Huh, J.; Ryu, D. Y. *Macromolecules* **2006**, 39, 2027–2030.
4. Lin, T.; Li, C. L.; Ho, R. M.; Ho, J. C. *Macromolecules* **2010**, 43, 3383-3391.
5. McCurdie, M. P.; Belfiore, L. A. *Polymer* **1999**, 40, (11), 2889-2902.
6. Belfiore, L. A.; McCurdie, M. P.; Ueda, E. *Macromolecules* **1993**, 26, (25), 6908-6917.

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

1. 緒言

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。ビニルピリジンモノマー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¹。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 polystyrene-*b*-poly(2-vinylpyridine) (PS-P2VP) を合成し、これらと金属塩 FeCl₃ を用いてそれぞれハイブリッドを調製することで、その凝集構造における構造異性体効果を調査した。

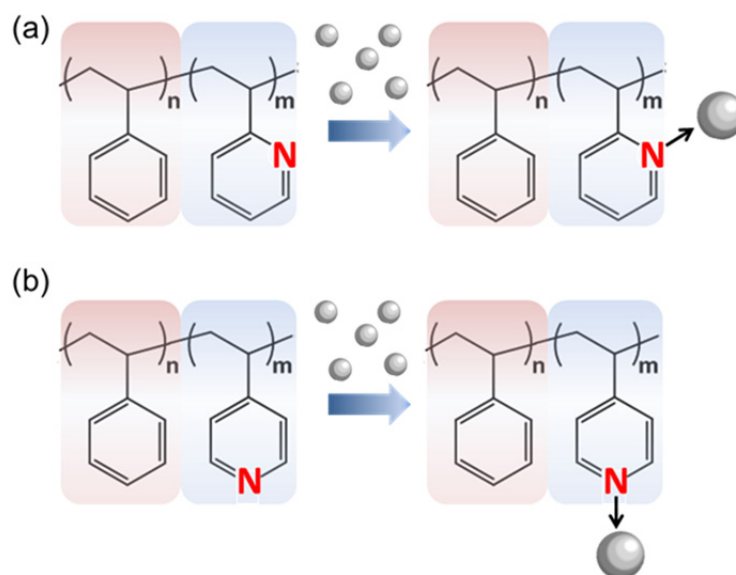


Figure 4.1 Schematic illustration on the formation of two kinds of block copolymer/metal salt hybrids for (a) PS-P2VP and (b) PS-P4VP, where P2VP and P4VP are structural isomeric units of polyvinylpyridine.

2. 試料調製

2.1 ブロック共重合体の分子特性

本章でブロック共重合体はまず PS を合成したのちに、これを前駆体として PS-P4VP と PS-P2VP を重合し、全体の分子量と組成の等しい二つのブロック共重合体を合成した。本章で用いたブロック共重合体の GPC チャートと分子特性を Figure 4.1 と Table 4.1 にそれぞれ示す。

Scheme 4.1 Syntheses of polystyrene-*b*-poly(4-vinylpyridine) (PS-P4VP) diblock copolymer and polystyrene-*b*-poly(2-vinylpyridine) (PS-P2VP) diblock copolymer via RAFT polymerization.

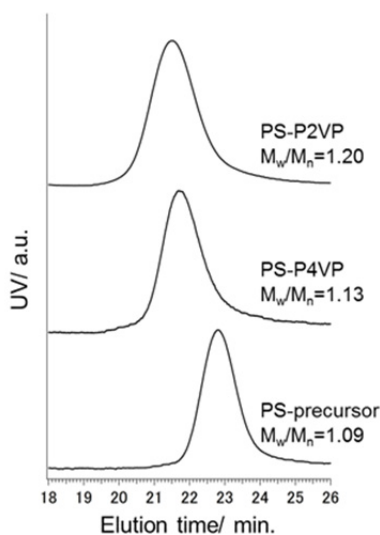
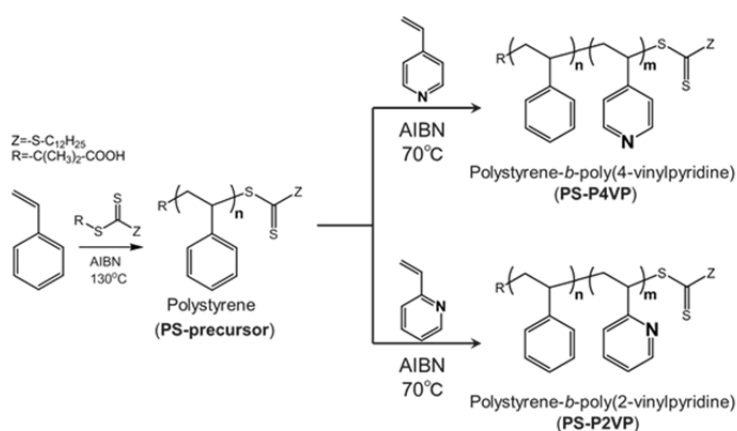


Figure 4.2 GPC charts of polystyrene precursor, PS-P4VP, and PS-P2VP diblock copolymer.

Table 4.1 Molecular characteristics of PS-P4VP and PS-P2VP

Code	M_n	M_n (PS)	M_n (P4VP)	M_w/M_n	$\phi_{(PS)}$
PS precursor	32k	32k	-	1.09	1.00
PS-P4VP	54k	32k	22k	1.13	0.61
PS-P2VP	54k	32k	22k	1.20	0.62

2.2 ブレンド試料の調製

PS-P4VP もしくは PS-P2VP 約 80mg と金属塩 FeCl_3 を量りとり、それぞれのピリジン溶液を調製した。その後、これらを混合したのち 50°C のホットプレート上で 1~2 日かけて徐々に溶媒を揮発させ膜を得た。これを 5~6 時間真空乾燥した後に 170°C で 24 時間アニールを行い試料とした。

金属塩の添加量は PVP のモノマーユニットに対するモル比 $X(=[\text{FeCl}_3]/[\text{PVP unit}])$ として定義し、 X を 0.2~1.0 まで変化させて試料を調製した。また、それぞれの溶液の濃度は PS-PVP 約 4wt%、 FeCl_3 約 2wt% 程度とし、それぞれ希薄溶液となるように調製した。調製した試料における金属塩の混合モル比および各成分の重量分率、体積分率をそれぞれ Table 4.2 と Table 4.3 に示した。

Table 4.2 Characteristics of blend samples of PS-P4VP/ FeCl_3 .

X	$W_{(PS-P4VP)}: W_{(FeCl_3)}$	$n_{(4VP)}: n_{(FeCl_3)}$	$\phi_{(PS)}: \phi_{(P4VP)}: \phi_{(FeCl_3)}$
0	100: 0	100: 0	0.62: 0.38: 0
0.20	89: 11	100: 20	0.59: 0.36: 0.05
0.40	80: 20	100: 40	0.56: 0.35: 0.09
0.60	73: 27	100: 60	0.54: 0.33: 0.13
0.80	66: 34	100: 80	0.52: 0.31: 0.17
1.0	61: 39	100: 100	0.50: 0.30: 0.20

Table 4.3 Characteristics of blend samples of PS-P2VP/ FeCl_3 .

X	$W_{(PS-P2VP)}: W_{(FeCl_3)}$	$n_{(2VP)}: n_{(FeCl_3)}$	$\phi_{(PS)}: \phi_{(P2VP)}: \phi_{(FeCl_3)}$
0	100: 0	100: 0	0.62: 0.38: 0
0.20	89: 11	100: 20	0.60: 0.36: 0.04
0.40	80: 20	100: 40	0.56: 0.35: 0.09
0.60	73: 27	100: 60	0.54: 0.34: 0.12
0.80	66: 34	100: 80	0.51: 0.32: 0.17
1.0	61: 39	100: 100	0.49: 0.31: 0.20

3. 金属塩分散状態評価

調製した試料中の金属塩分散状態は FT-IR 測定と DSC 測定によって評価した。

3.1 赤外吸収分光スペクトル(FT-IR)測定

まず各成分ポリマーの吸収スペクトルを同定するために、各成分のホモポリマーの FT-IR スペクトルを調査した(Figure 4.2a)。PS、P2VP、P4VP の芳香環の振動ピークに着目すると、以下の通りの振動スペクトルを示すことがわかった。これらのピークを基に FeCl_3 を添加した際の結合状態の変化を調査した。

PS: $1583\text{ cm}^{-1} + 1601\text{ cm}^{-1}$ 、

P2VP: $1557\text{ cm}^{-1} + 1597\text{ cm}^{-1}$

P4VP: $1568\text{ cm}^{-1} + 1590\text{ cm}^{-1}$

Figure 4.2b と 4.2c に PS-P4VP/ FeCl_3 ハイブリッドと PS-P2VP/ FeCl_3 ハイブリッドの FT-IR スペクトル測定結果を示す。PS-P4VP/ FeCl_3 では Figure 3.6 と同様に配位結合を形成したピリジン基に由来する振動ピークが 1637 cm^{-1} に出現している。これに対し PS-P2VP/ FeCl_3 では PS のベンゼン環に由来する 1601 cm^{-1} のピークを保持したまま、 1597 cm^{-1} が減衰し 1619 cm^{-1} に新たにピークが出現した。これは P4VP のピリジン基と同様に、P2VP のピリジン基が配位結合したことによって、そのピークの高波数側へシフトしたと考えられる。したがって PS-P2VP/ FeCl_3 においても配位結合が形成されていることを確認した。

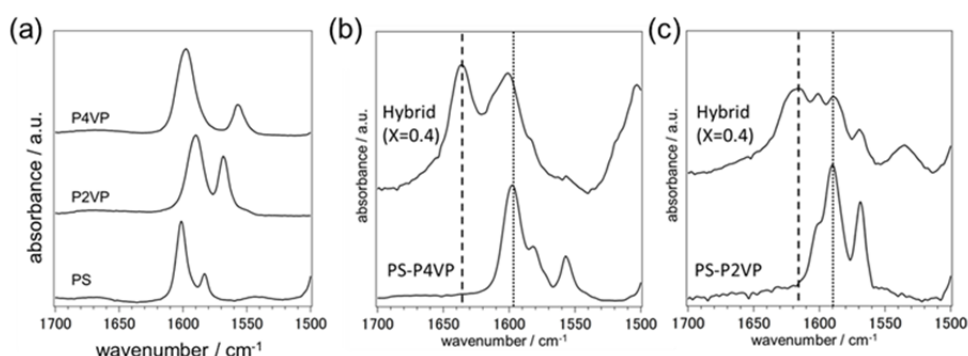


Figure 4.3 FT-IR spectra of (a) constituent homopolymers, (b) PS-P4VP/ FeCl_3 hybrids and (c) PS-P2VP/ FeCl_3 hybrids. A region between 1500 cm^{-1} and 1700 cm^{-1} shows stretching vibration absorption of aromatic rings. Dotted lines represent the characteristic peaks of free pyridine rings in poly(vinylpyridine). Dashed lines denote the characteristic peaks of coordinating pyridine rings in poly(vinylpyridine).

3.2 示差走査熱量(DSC)測定

Figure 4.3a と 4.3b に PS-P4VP/FeCl₃ ハイブリッドと PS-P2VP/FeCl₃ ハイブリッドの DSC 測定結果を示す。また、Figure 4.3c と 4.3d には金属塩添加量 X に対して各成分の T_g をプロットしたグラフを示す。いずれのグラフでも PS、PVP ブロックの T_g をそれぞれ白色、黒色のマーカーで示した。

PS-P4VP/FeCl₃ では、すべての試料で PS ブロックの T_g はほぼ一定だった。これに対し、X=0.2、0.4 では P4VP ブロックの T_g は X に応じて上昇していた。さらに X が大きい試料では、P4VP ブロックの T_g は検出されておらずより高温領域まで上昇していったと考えられる。

PS-P2VP/FeCl₃ でも、PS ブロックの T_g はほぼ一定なのに対し、P2VP ブロックの T_g にのみ変化が見られたことから FeCl₃ は P2VP 相に選択分散していることがわかった。しかしながら、P2VP ブロックの T_g の変化の傾向を見ると X=0.4 までは上昇し、その後減少していた。さらに X=1.0 では元の P2VP ブロックの T_g (X=0) よりも低い温度まで低下していた。この P2VP ブロックの T_g の変化に関する考察については後述する。

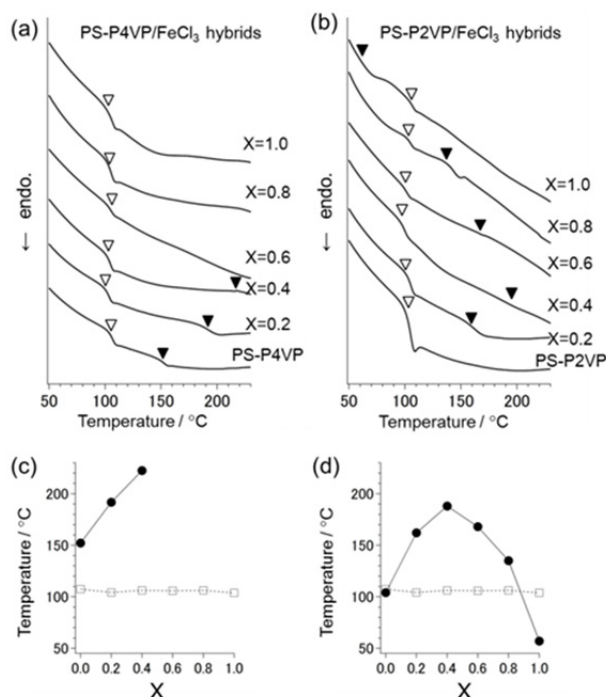


Figure 4.4 DSC thermograms of (a) PS-P4VP/FeCl₃ and (b) PS-P2VP/FeCl₃ hybrids. Thermograms are displayed in the order of magnitude of FeCl₃ amount added from bottom to top, i.e., X=0 (neat PS-P4VP or PS-P2VP), 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 1.0. Open and Filled markers denote T_g s of PS and PVP phase, respectively. T_g s of two phases are compared as a function of X in (c) PS-P4VP/FeCl₃ and (d) PS-P2VP/FeCl₃ hybrids.

4. 凝集構造観察

4.1 透過型電子顕微鏡(TEM)観察

次に PS-P4VP/ FeCl_3 と PS-P2VP/ FeCl_3 の TEM 観察結果を Figure 4.4 と 4.5 に示す。どちらのブレンド系においても neat PS-PVP はヨウ素染色ののちに観察している。これに対し、金属塩添加後の試料はいずれも無染色の状態で観察を行っており、選択分散した FeCl_3 によってコントラストのついた像を得られている。

はじめに分子量・組成の等しい PS-P4VP と PS-P2VP の TEM 像を比較する。これらはどちらも六方充填した PVP シリンダー構造を形成していた。二つのブロック共重合体の組成が等しいことを考えると、これは妥当な結果である。しかしながら、シリンダードメインの直径を比較すると分子量が等しいにもかかわらず PS-P4VP のほうが太いドメインを形成していることがわかった。この理由については後に考察する。

次に Figure 4.4 の PS-P4VP/ FeCl_3 の構造変化を見ると、Figure 3.9 と同様の傾向があることが確認できた。X=0.40 まではシリンダー構造を形成しており、その後 X=0.60 ではラメラ構造への構造転移が見られた。さらに X=1.0 ではラメラ構造に加えて、 FeCl_3 のマクロ相分離が見られ導入限界量に達していた。

これに対し、PS-P2VP/ FeCl_3 では X=0.20 でラメラ構造への構造転移が起きていた(Figure 4.5)。さらに X=0.80 では FeCl_3 のマクロ相分離が起こり、規則構造が形成できなくなっていた。これはすなわち PS-P2VP/ FeCl_3 は PS-P4VP/ FeCl_3 に比べて、より少ない金属塩添加量で構造転移を起こし、より少ない金属塩添加量で導入限界量を迎えることがわかった。

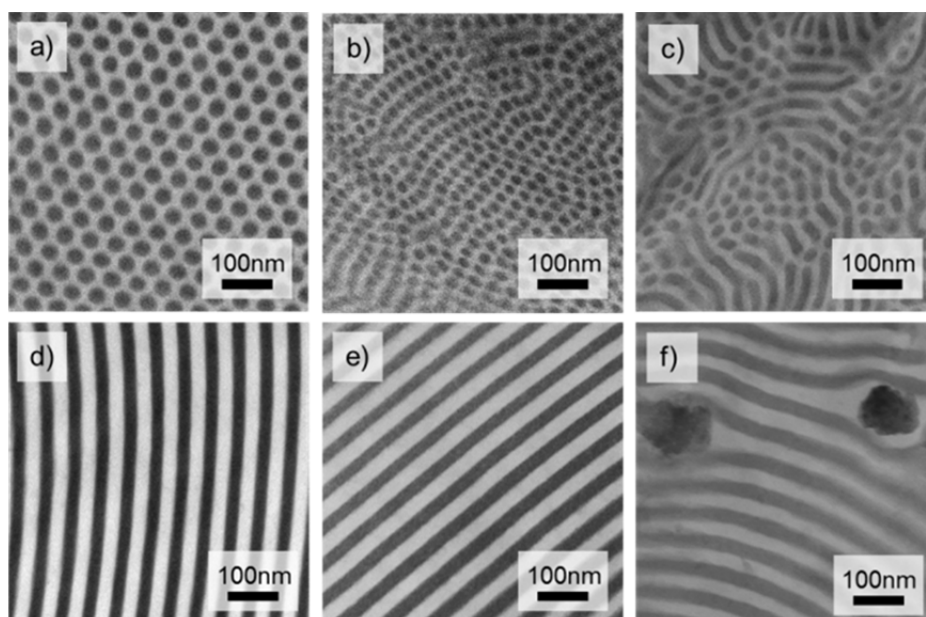


Figure 4.5 TEM images of PS-P4VP/ FeCl_3 hybrids: (a) neat PS-P4VP, (b) $X=0.20$, (c) $X=0.40$, (d) $X=0.60$, (e) $X=0.80$, and (f) $X=1.0$. Neat PS-P4VP was stained with iodine vapor, where brighter phase and darker phase correspond to PS phase and P4VP phase, respectively. Hybrid samples were observed without staining treatment and the good contrast comes from the high electron density of FeCl_3 , i.e., brighter phase and darker phase correspond to PS phase and P4VP/ FeCl_3 phase, respectively. All scale bars are 100 nm.

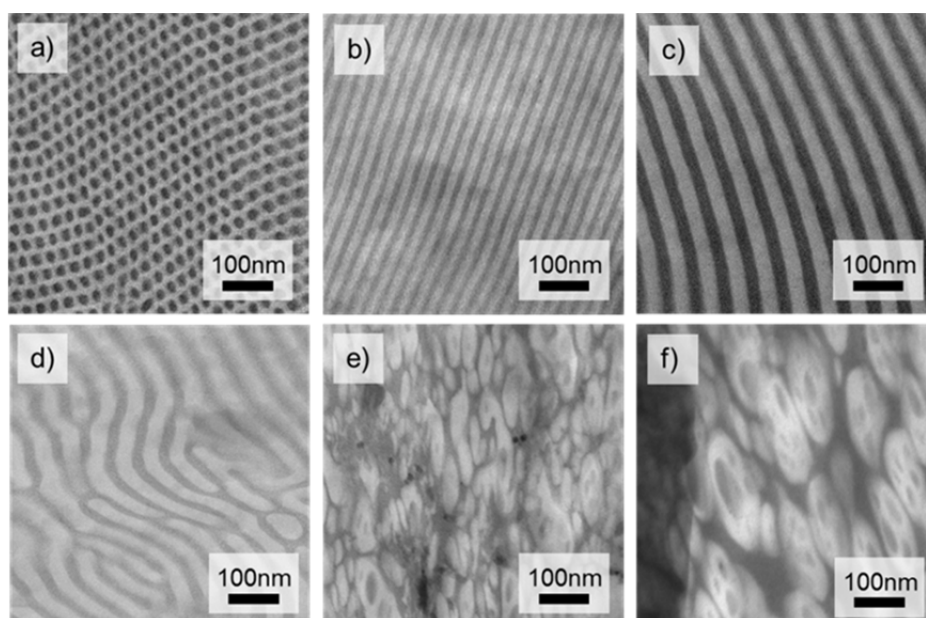


Figure 4.6 TEM images of PS-P2VP/ FeCl_3 hybrids: (a) neat PS-P2VP, (b) $X=0.20$, (c) $X=0.40$, (d) $X=0.60$, (e) $X=0.80$, and (f) $X=1.0$. Neat PS-P2VP was stained with iodine vapor so that brighter and darker phases correspond to PS and P2VP phases. Hybrid samples were observed without staining treatment. All scale bars are 100 nm..

4.2 小角 X 線散乱(SAXS)測定

PS-P4VP/FeCl₃ と PS-P2VP/FeCl₃ の 1D-SAXS プロファイルを Figure 4.6 に示し、TEM 観察と SAXS 測定結果から決定した各試料のモルフォロジーを Table 4.4 に示す。

まず neat PS-PVP の散乱プロファイルを比較するとどちらも q 値の相対比が $1: 3^{1/2}: 4^{1/2}: 7^{1/2}: (13^{1/2})$ の位置に散乱ピークが検出されており、六方充填したシリンドラー構造を形成していることが SAXS 測定からも確かめられた。そのドメイン間隔を算出したところ、PS-P4VP では 53nm、PS-P2VP では 33nm となっており、PS-P4VP が太いシリンドラードメインを形成したとと妥当な結果となった。

次に PS-P4VP/FeCl₃ の散乱プロファイルに着目すると、 $X=0.2, 0.4$ では q 値の相対比が $1: 3^{1/2}: 4^{1/2}: 7^{1/2}: 9^{1/2}: 12^{1/2}: 13^{1/2}$ の位置に散乱ピークが検出されており、六方充填シリンドラー構造を示唆する結果が得られた。さらに $X=0.60$ 以降の試料では整数次(1: 2: 3: 4)の散乱ピークが観察され、ラメラ構造をとっていることがわかった。さらにドメイン間隔の変化を見ると、 $X=0.20$ ではドメイン間隔の減少が見られ、その後増加したのち構造転移を起していた。さらに $X=1.0$ では $X=0.80$ と比べるとドメイン間隔がわずかに減少しており、これは FeCl₃ のマクロ相分離が起きたために P4VP ドメイン中の正味の FeCl₃ 量が減少したためである。

PS-P2VP/FeCl₃ の散乱プロファイルをみると、 $X=0.20\sim0.60$ では整数次のピークが観測され、より少ない添加量の段階でラメラ構造を形成されていることが確認できた。さらに添加量の増えた $X=0.80, 1.0$ では明確な散乱ピークが観測されなかった。これは TEM 観察で見られたように規則性のない構造が形成されていたためである。さらにハイブリッドの構造周期に着目すると、 $X=0.20$ ではラメラ構造の周期は 44nm であるのに対して $X=0.60$ ではラメラ構造の周期は 82nm となっており、金属塩添加によってその構造周期が大きくなることが明らかとなった。

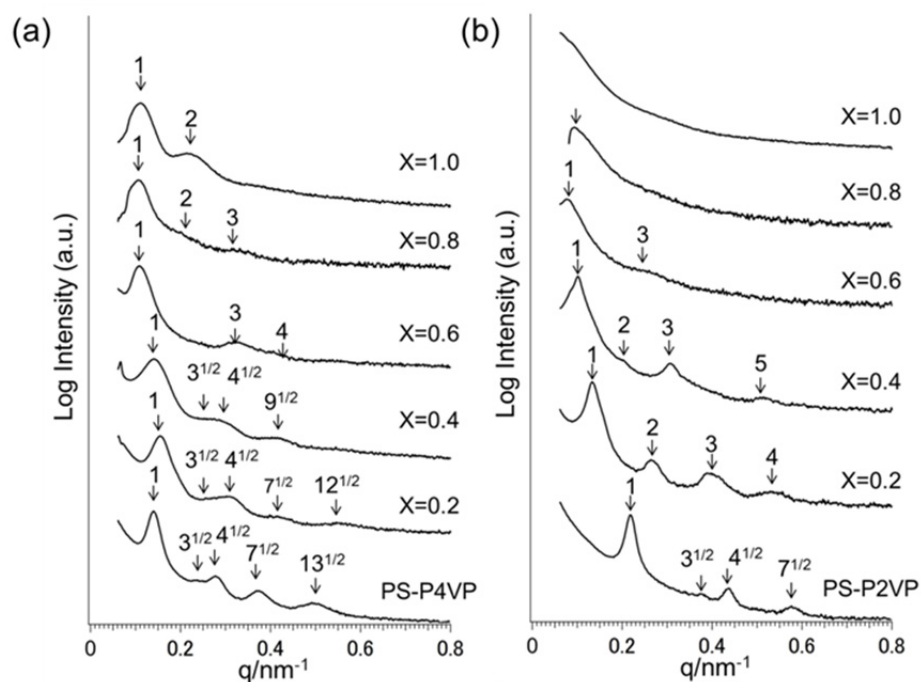


Figure 4.7 1D-SAXS profiles of (a) PS-P4VP/FeCl₃ hybrids and (b) PS-P2VP/FeCl₃ hybrids. All the intensities were averaged azimuthally.

Table 4.4 Morphologies of PS-P4VP/FeCl₃ hybrids and PS-P2VP/FeCl₃ hybrids

	PS-P4VP/FeCl ₃		PS-P2VP/FeCl ₃	
X	<i>morphology</i>	<i>D/ nm</i>	<i>morphology</i>	<i>D / nm</i>
0	シリンダー	53	シリンダー	33
0.20	シリンダー	45	ラメラ	44
0.40	シリンダー	52	ラメラ	62
0.60	ラメラ	58	ラメラ	82
0.80	ラメラ	59	-	-
1.0	ラメラ	56	-	-

5. 考察

5.1 PS-P4VP と PS-P2VP のドメインサイズの違いについて

本研究で用いた二つのブロック共重合体 PS-P4VP、PS-P2VP は分子量・組成が等しいにも関わらず、そのドメイン間隔に大きな違いが見られた。これは成分間偏析力の強さが異なるためだと考えられる。一般的に成分間偏析力の強さは、成分間相互作用の指標である Flory-Huggins 相互作用パラメータ χ と、重合度 N の積 χN によって決定される。今回用いた PS-P4VP、PS-P2VP の相互作用パラメータ $\chi_{\text{PS-P4VP}}$ 、 $\chi_{\text{PS-P2VP}}$ は Kim らによって以下のように報告されている²。

$$0.317 < \chi_{\text{PS-P4VP}} < 0.347 \quad (160^\circ\text{C} < T < 195^\circ\text{C}) \quad (1)$$

$$0.087 < \chi_{\text{PS-P2VP}} < 0.101 \quad (125^\circ\text{C} < T < 185^\circ\text{C}) \quad (2)$$

したがって、今回のアニール温度である 443K(170°C)においては、 $\chi_{\text{PS-P4VP}}$ は $\chi_{\text{PS-P2VP}}$ よりも約 3 倍大きく、PS-P4VP のほうが成分間の反発力がかなり大きいことがわかる。一方で、Semenov によるとナノ相分離構造の構造周期 D は重合度や相互作用パラメータに依存し、以下の関係式が成り立つ³。

$$D \sim N^{2/3} \chi^{1/6} \quad (3)$$

今回の系において N は等しく、PS-P4VP のほうが χ が 3 倍大きいので、PS-P4VP が形成する構造のドメイン周期は PS-P2VP のものと比べて $(\chi_{\text{PS-P4VP}} / \chi_{\text{PS-P2VP}})^{1/6}$ 倍 ≈ 1.2 倍大きくなる。今回見られたドメイン間隔の違いは偏析力の強さが一つの大きな原因になっていると考えられる。

この偏析力によるドメインサイズの違いは模式的に表すと Figure 4.7 のようになる。PS-P2VP が形成するシリンダー構造を Figure 4.7a のように描くと、偏析力の大きい PS-P4VP では成分間により大きな反発力がはたらくことで、各ブロック鎖は相分離界面に垂直な方向に延びたコンフォメーションをとる(Figure 4.7b)。その結果界面に水平な方向の広がりが小さくなる事でシリンダーの単位断面積あたりの分子鎖数が増え、太いシリンダー構造が形成される。

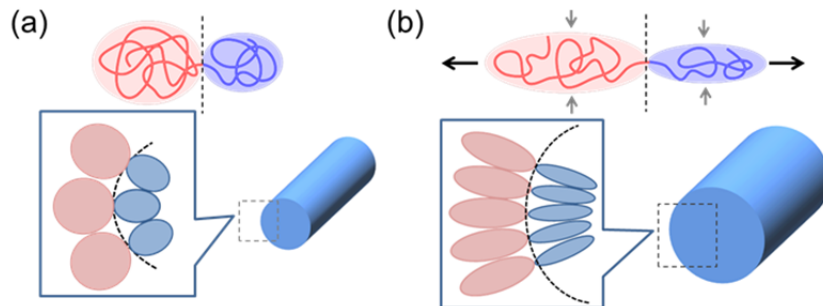


Figure 4.7 Relationship between the thickness of cylindrical domains and segregation power between constituents in case of (a) the weaker segregation system as PS-P2VP and (b) the stronger segregation system as PS-P4VP.

5.2 金属塩導入限界量の違いについて

二つのハイブリッドを比較すると、PS-P4VP/FeCl₃ は $X=1.0$ で FeCl₃ のマクロ相分離が観察されたのに対して、PS-P2VP/FeCl₃ では $X=0.8$ ですでに FeCl₃ のマクロ相分離と構造の不均一化が起こっていた。これは即ち PS-P2VP/FeCl₃ の方がより少ない金属塩添加量で導入限界量に達することを意味している。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ためだと考えられる。

さらに、Figure 4.3 に示した P2VP ブロックの T_g に着目すると、 $X=0.4$ で極大値となり、その後は減少する傾向にあった。そして $X=1.0$ では元の P2VP の T_g ($\approx 100^\circ\text{C}$) よりも低い温度になっていた。P2VP ブロックの T_g が下がった要因としては、FeCl₃ の微細な凝集体が P2VP 鎖に対して可塑剤としてはたらいたことが予想される。金属のナノ粒子や、数個の原子からなるクラスターなどはそれらのバルク体と比べて低い融点を示すことが知られている^{4,5}。もし、1nm 以下のサイズをもつような微細な凝集体が P2VP 相中で形成されていると、これらが選択溶媒のようにはたらくことによって P2VP 相を可塑化したことが考えられる。

5.3 二つのハイブリッドが形成するモルフォロジーの違いについて

今回調製した二つのハイブリッドは、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ており、金属塩が PVP 相に対して充填剤としてはたらいっていた。しかしながら、PS-P2VP/FeCl₃ は PS-P4VP/FeCl₃ 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。これは金属塩の添加量が等しいにもかかわらず、P2VP 鎖は相分離界面に水平な方向により広がったコンフォメーションをとっていることを示唆している。このような現象が起きた原因を、P2VP と P4VP の配位結合様式による分子鎖の広がりから考察した。

Kim らは PS-PVP/金属塩系において、P2VP と P4VP の配位結合様式の違いによるラメラ構造のドメイン間隔の変化の違いに関して報告している⁶。彼らの報告によると、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。一方で、P4VP はピリジン基の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。この結果を考慮すると、PS-P2VP/FeCl₃ 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、より剛直になっていることが考えられる。一般的に分子鎖の広がりはそのセグメント長に応じて大きくなることが知られている。したがって、P2VP 鎖はこのような配位結合によってその剛直性が増したために、その広がりが大きくなりモルフォロジー転移を引き起こしたと考えられる(Figure 4.8a)。これに対し、

PS-P4VP/FeCl₃ の場合では P4VP 鎖が遠距離での架橋を形成しやすいためにシリンドラードメインの収縮が起こったと考えられる。そして分子間架橋によって分子の拡が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ものと考えられる(Figure 4.8b)。

さらに、PS-P2VP/FeCl₃ の形成したラメラ構造のドメイン間隔に着目すると、 $X=0.60$ でもっとも大きな値をとっていた。一方で、P2VP ブロックの T_g は $X=0.4$ で極大値となっていることから、 X が 0.6 以上では配位結合を形成している P2VP 鎖の数は増えていないことが示唆される。一方で、 $X=0.8$ 以上では過剰の金属塩がマクロ相分離していることから、 $X=0.6$ は金属塩の導入限界量の近傍にあることが考えられる。これらの結果を考慮すると、 $X=0.6$ では配位結合によって P2VP 鎖と結合している FeCl₃ に加えて、P2VP/FeCl₃ 相に相溶している FeCl₃ が存在していることが予想される。そして相溶した FeCl₃ が、ブロック共重合体/ホモポリマーブレンド系におけるドライブラシ⁷のように、ドメイン中央に局在化することでラメラ構造のドメイン間隔を増大させたことが推測される。

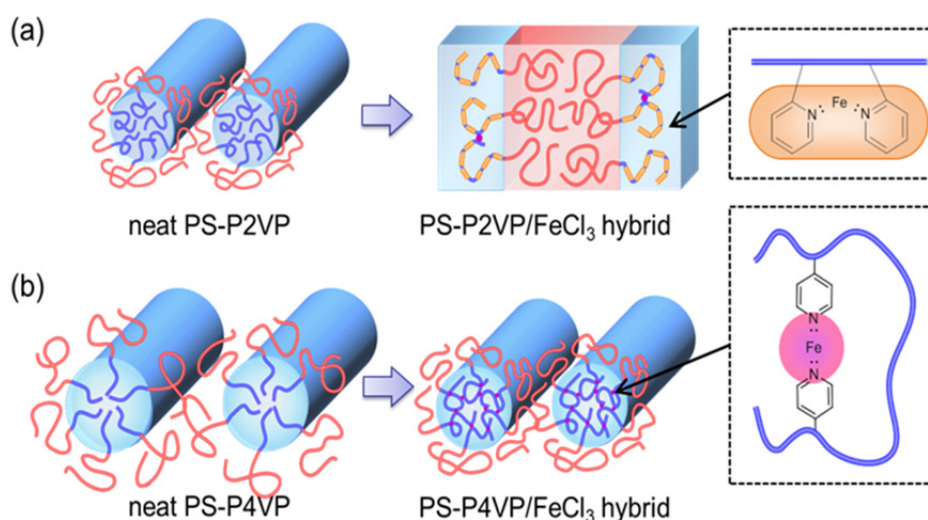


Figure 4.8 Schematic illustrations of morphological transition from neat PS-PVP diblock copolymers to hybrids with $X=0.2$; (a) PS-P2VP/FeCl₃ hybrids; (b) PS-P4VP/FeCl₃ hybrids. Red and blue chains represent PS and PVP chains, respectively. Orange ellipsoidal spheres denote stiff P2VP segments forming the short range intramolecular coordination to metal salts whereas purple spheres show cross-linking point due to the long-distance interaction including intra- and intermolecular coordination.

6. 結論

本章では、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を与える影響について調査した。具体的には分子量・組成の等しい PS-P4VP と PS-P2VP と金属塩 FeCl_3 を用いてそれぞれハイブリッドを調製し、そのモルフォロジーを調査した。以下にこれらの比較によってみられた構造異性効果をまとめる。

- (1)ブレンド前の PS-P4VP、PS-P2VP はいずれも PVP シリンダー構造を形成していたが、これらは分子量・組成が等しいにもかかわらず、成分間相互作用の強さの違いによって、構造周期の大きさが著しく異なっていた。
- (2)PS-P2VP/ FeCl_3 は P2VP ブロックの主鎖と嵩高い金属塩の立体反発のために、PS-P4VP/ FeCl_3 に比べて少ない金属塩添加量で導入限界量に達した。
- (3) PS-P2VP/ FeCl_3 と PS-P4VP/ FeCl_3 は、金属塩添加量が等しいにもかかわらず異なるモルフォロジーを形成した。具体的には PS-P2VP/ FeCl_3 はより少ない金属塩添加量で構造転移を起こしやすく、かつ大きなドメイン周期を持つ構造を形成しやすいことがわかった。これは、P2VP 鎖は金属塩と配位結合を形成する際に、隣接ピリジン基間で近距離での架橋構造を形成し、分子鎖の剛直性が増したためと考えられる。

7. 参考文献

1. Han, S. H.; Lee, D. H.; Kim, J. K. *Macromolecules* **2007**, 40, (20), 7416-7419.
2. Zha, W.; Han, C. D.; Lee, D. H.; Han, S. H.; Kim, J. K.; Kang, J. H.; Park, C. *Macromolecules* **2007**, 40, (6), 2109-2119.
3. A. N. Semenov, *Macromolecules* **1993**, 26, 6617-6621.
4. M. Shumidt, R. Kusche, B. von Issendorff, H. Haberland, *Nature* **1998**, 393, 238-240.
5. M. Zhang, M. Y. Efremov, F. Schiettekatte, E. A. Olson, A. T. Kwan, S. L. Lai, T. Wisleder, J. E. Greene, L. H. Allen, *Phys. Rev. B*, **2000**, 62, 10548-10557.
6. D. H. Lee, H. Y. Kim, J. K. Kim, J. Huh, D. Y. Ryu, *Macromolecules* **2006**, 39, 2027-2030.
7. T. Hashimoto, T. Tanaka, H. Hasegawa, *Macromolecules* **1990**, 23, 4378-4386.

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

1. 緒言

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¹。ナノポーラス構造は分離膜²や絶縁体³、触媒⁴として応用されるほかに、ナノアレイの鋳型⁵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、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。さらに空孔表面の配位結合可能な P4VP 分子鎖を利用して空孔内の金属塩再充填を試みた。

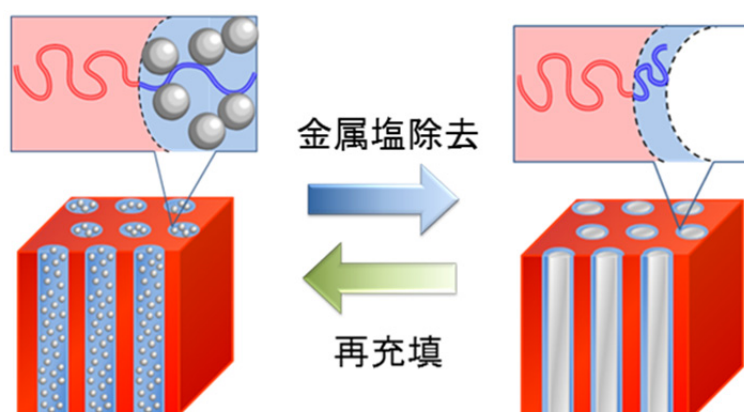


Figure 5.1 Schematic illustration on the formation of nanoporous structure block copolymer/metal salt hybrid.

2. 試料調製

2.1 ブロック共重合体の分子特性

本章では2種類のPS-P4VPを用いた。これらの分子特性をTable 5.1に示す。なお、これらのPS-P4VPは第3章、第4章で用いたものと同じものなのでGPCチャートは割愛した。

Table 5.1 Molecular characteristics of PS-P4VP diblock copolymers

Code	M_n	M_n (PS)	M_n (P4VP)	M_w/M_n	$\phi_{(PS)}$
PS-P4VP-1	36.5k	28k	8.5k	1.22	0.79
PS-P4VP-2	54k	32k	22k	1.13	0.61

2.2 ハイブリッド試料の調製

ハイブリッド試料は第3章、第4章と同様の手法で調製した。PS-P4VP 約 80mg と金属塩 $FeCl_3$ を量りとり、それぞれのピリジン溶液を調製した。その後、これらを混合したのち $50^\circ C$ のホットプレート上で1~2日かけて徐々に溶媒を揮発させ膜を得た。これを5~6時間真空乾燥した後に $170^\circ C$ で24時間アニールを行い試料とした。ここで用いた金属塩 $FeCl_3$ は非常に水溶性の高い金属塩である。

金属塩添加量はP4VPのモノマーユニットに対するモル比 $X(=[FeCl_3]/[PVP\ unit])$ を様々に変化させて試料を調製した。調製した試料における金属塩の混合モル比および各成分の重量分率、体積分率をそれぞれTable 5.2に示した。調製した試料名にはブレンドに用いた親ポリマーの番号とブレンドモル比より命名した。

ここで調製した試料のうちPS-P4VP-1より調製したハイブリッドは、金属塩の添加量を変えることで様々なモルフォロジーのハイブリッドの調製し、浸漬処理による金属塩除去実験のための試料とした。また、PS-P4VP-2より調製したハイブリッドは、シリンダー構造を形成するように添加量を調節し、ナノポーラス構造の解析のための試料とした。

Table 5.2 Characteristics of hybrid samples of PS-P4VP/ $FeCl_3$.

Code	Parent polymer	X	$W_{(PS-P4VP)}: W_{(FeCl_3)}$	$\phi_{PS}: \phi_{P4VP+FeCl_3}$
1-20	PS-P4VP-1	0.20	93: 7	0.76: 0.24
1-50	PS-P4VP-1	0.50	85: 15	0.73: 0.27
1-70	PS-P4VP-1	0.70	80: 20	0.72: 0.28
2-20	PS-P4VP-2	0.20	85: 15	0.59: 0.41

2.3 ナノポーラス膜の調製

ナノポーラス膜の調製は、ハイブリッド試料の薄膜を作製した後にこれを水へ浸漬することで行った。薄膜試料はマイクロトームを用いてバルク膜を厚さ 100nm 程度に切削することで調製した。これを TEM 観察用 Cu グリッドに乗せ、その後蒸留水に 30 秒程度浸漬した。その後グリッドをろ紙に乗せて乾燥させて試料とした。

一般的に、バルク試料中では基板表面もしくは空気表面との相互作用によってナノ相分離構造のドメインは水平に配向しやすい。本手法ではこのバルク膜の断面を垂直にカットして薄膜を作製するため、相分離ドメインの多くがその表面に対して垂直に配向した薄膜を得ることが出来る。

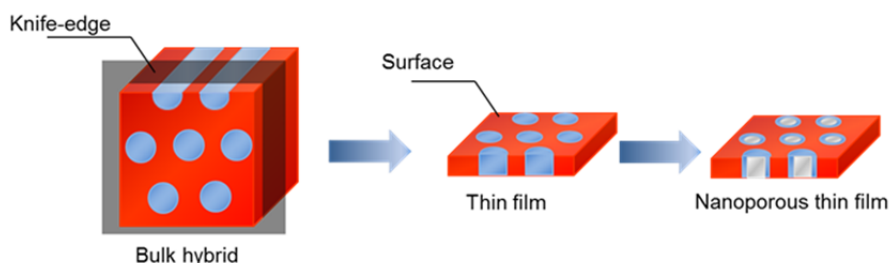


Figure 5.2 Schematic illustration of preparation of nanoporous thin films from bulk sample of block copolymer/ metal salt hybrids.

2.4 ナノポーラス膜の空孔修飾処理

ナノポーラス膜に乗せた Cu グリッドを金属塩水溶液に浸漬し、空孔内の P4VP 鎖の配位結合能を利用することで空孔内の金属塩再充填を行った。金属塩としては、硝酸サマリウムもしくは硝酸銀を用いた。金属塩濃度は 2wt% とし、浸漬時間は 5 分間とした。浸漬後のグリッドをろ紙に乗せて乾燥させて試料とした。硝酸銀を用いた試料では乾燥後に UV(365nm) 照射を行い、硝酸銀の還元処理を行った。

また、表面を水酸基で被覆した半導体ナノ粒子(CdSe ナノ粒子)を用いて空孔内への充填も試みた。半導体ナノ粒子の合成手順は 6 章を参照されたい。試料の調製法としては、半導体ナノ粒子を分散させた水溶液にナノポーラス膜を浸漬した。その後、蒸留水で余剰の溶液を洗浄した後にろ紙に乗せて乾燥させた。

3. 結果と考察

3.1 親ポリマーの凝集構造観察

Figure 5.3 に親ポリマーPS-P4VP-1 と PS-P4VP-2 の TEM 像を示す。いずれの試料もヨウ素によって染色しており、明るい相が PS 相、暗い相が P4VP 相にそれぞれ対応している。PS-P4VP-1 はスフェア構造、PS-P4VP-2 はシリンダー構造をそれぞれ形成していた。また、それぞれの構造のドメイン間隔は SAXS 測定によって 24nm、53nm とそれぞれ求められている。(Figure 3.11 および Figure 4.16 参照)

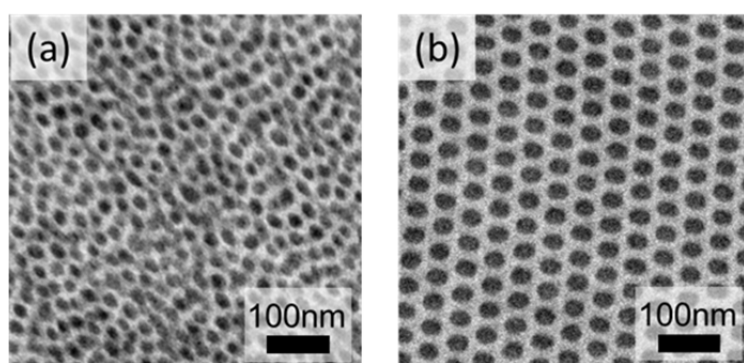


Figure 5.3 TEM images of (a) PS-P4VP-1 and (b) PS-P4VP-2. Both samples are stained with iodine. The brighter and the darker phase correspond PS and P4VP phase, respectively. All scale bars are 100nm.

3.2 ブロック共重合体/金属塩ハイブリッドからの金属塩除去

PS-P4VP-1 より金属塩添加量の異なる 3 種類のハイブリッドを調製し、これを水へ浸漬することで金属塩除去実験を行った。Figure 5.4a~c に調製したハイブリッド 1-20、1-50、1-70 の TEM 像を示す。これらの試料はいずれも無染色の状態で観察した。これらのハイブリッドは金属塩の添加量に応じて系統的に構造が変化しており、それぞれスフェア構造、シリンダー構造、ラメラ構造を形成していた。

次に、これらモルフォロジーの異なるハイブリッド試料の薄膜を水へ浸漬した試料の TEM 像を Figure 5.4d~g に示す。まず、スフェア構造を形成した 1-20 を浸漬した 1-20-i では、浸漬前後で構造に大きな変化は見られなかった(Figure 5.4d)。これは、水に不溶な PS 相がスフェアドメインの周りを囲っているために水と P4VP/FeCl₃ 相が接触できず、金属塩が溶出しなかったものと考えられる。次にシリンダー構造を示した 1-50 を水へ浸漬したところ、コントラストの反転した六方充填シリンダー構造の断面が観察された(Figure 5.4e)。また同時にコントラストの反転したシリンダー構造の側面も観察された(Figure 5.4f)。そして、ラメラ構造を形成した 1-70 を水へ浸漬した 1-70-i では P4VP ラメラ相が剥離し

た様子が観察された(Figure 5.4g)。この結果より、P4VP/FeCl₃ 相がシリンダードメインやラメラドメインのような連続相となっている場合には、水と接触することで金属塩が溶出することが確認できた。そしてシリンダードメインを形成した 1-50 では PS マトリクスが構造を保持することによって、元の周期構造を維持したまま規則配列した空孔が得られたと考えられる。

しかしながら 1-50-i ではドメイン中の金属塩が除去されていないシリンダードメインも観察された。これは 1-50 のシリンダードメインの配向度の影響が考えられる。1-50 の薄膜中でドメイン同士の連結や、途中でドメインが途切れている等の数多くの欠陥が存在するために、水が十分にドメイン中に浸透できず金属塩の除去が効率的に起きなかったことが推測される。

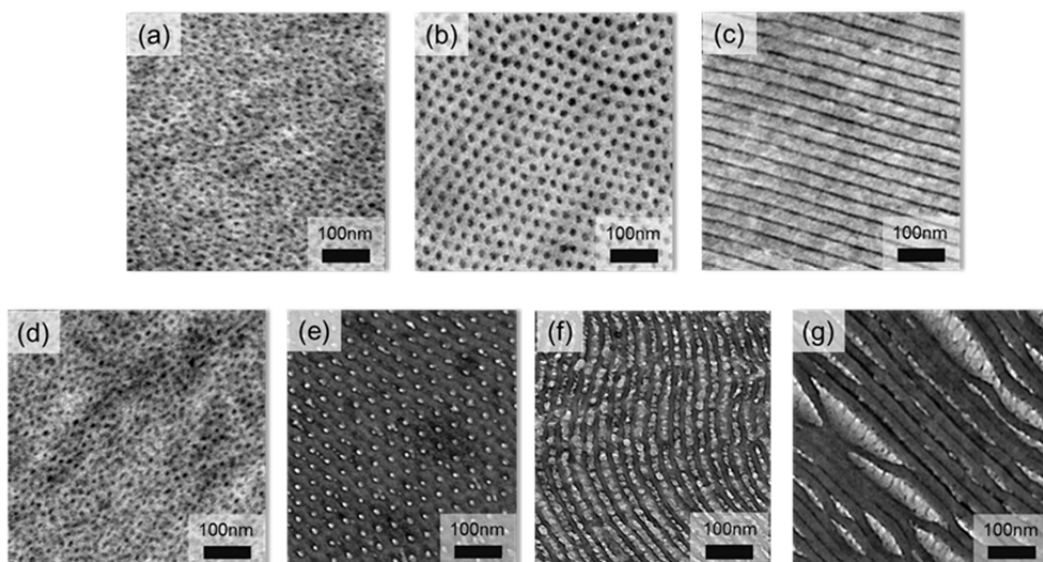


Figure 5.4 TEM images of (a)~(c) PS-P4VP-1/FeCl₃ hybrids series and (d)~(g) hybrids immersed into water. (a) 1-20; (b) 1-50; (c) 1-70; (d) 1-20-i; (e) and (f); 1-50-i; (g) 1-70-i. All samples are not stained with any staining agents. All scale bars are 100nm.

3.3 ナノポーラス膜の構造解析

前節の結果より、シリンダー構造をもつハイブリッドを水に浸漬することで簡便にナノポーラス構造を得られることがわかった。より詳細にナノポーラス構造の解析を行うために、より大きなシリンダードメインを形成するハイブリッド 2-20 よりナノポーラス膜を調製した。

Figure 5.5a, b に 2-20 と 2-20-i の無染色 TEM 像を示す。これらの像より 2-20 においても水への浸漬によってナノポーラス構造が得られている。本手法では P4VP/FeCl₃ のシリンダードメインより FeCl₃ のみを除去しているため空孔内部には P4VP 鎖が存在している。実際にナノポーラス膜をヨウ素によって染色したところ空孔内部に黒く染まった相が観察された。さらに TEM 像よりハイブリッドのシリンダードメインの直径と、得られた空孔の直径を大まかに見積もったところ、それぞれ 25nm、19nm であった。すなわち、空孔形成時に収縮した P4VP 鎖が空孔の内側に 3nm 程度の厚みの相を形成していることがわかった。この P4VP 鎖の配位結合能を利用することで空孔内修飾が可能となる。

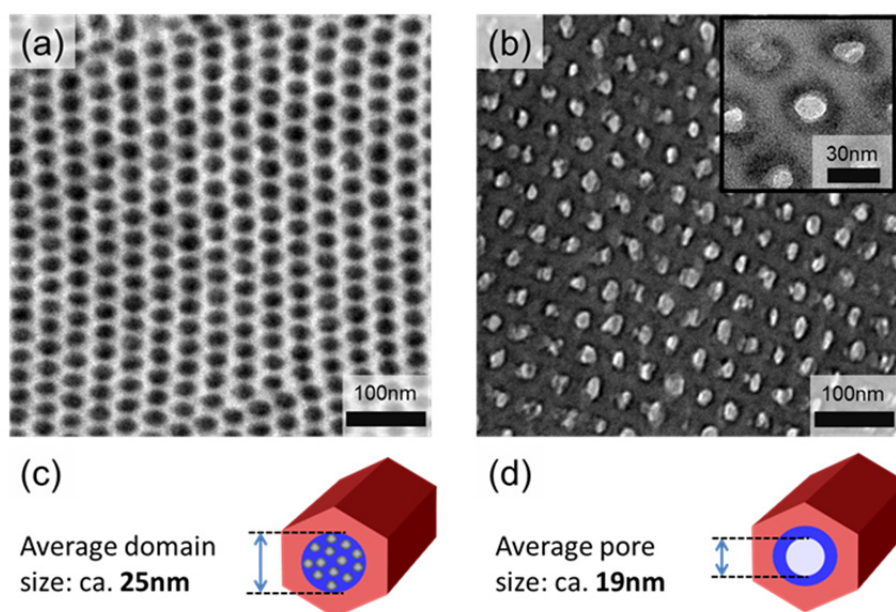


Figure 5.5 TEM images of (a) PS-P4VP-2/FeCl₃ hybrid of 2-20 and (b) water-immersed hybrid of 2-20-i. Both samples are observed without any staining. Inset in (b) represents iodine-stained nanopores in 2-20-i. (c) and (d) show schematic illustration of a cylindrical domain in hybrids and a nanopore.

次に、ナノポーラス膜 2-20-i の広域 TEM 像を Figure 5.6 に示す。この像から広範囲(およそ $2.5\mu\text{m}\times 2.5\mu\text{m}$)にわたって規則配列した空孔が形成されていることがわかった。今回調製したナノポーラス構造のこれは元のハイブリッドが形成したシリンダー構造の配向が比較的揃っていたためだと考えられる。即ち六方充填したシリンダードメインが広範囲に渡って膜表面に垂直に配向していたことから、水が効率的に浸透することで金属塩が除去されて空孔が形成されたと考えられる。この結果より、ハイブリッドのシリンダードメインの配向をそろえることが出来れば、本手法によって広範囲に渡って規則配列した空孔を作製できることがわかった。

相分離ドメインを配向させる手段の一つとしては大振幅ずり (Large-amplitude oscillation shear; LAOS)下での熱アニール処理が挙げられる。試料をガラス転移温度以上まで加熱して分子鎖がミクロブラウン運動できる状況下において、大振幅のずりをかけると、相分離ドメインはずりの方向に応じて規則的に再配列することが知られている⁶。この手法を応用すれば、調製したハイブリッド試料のナノ相分離構造の配向度を向上させることで、より広範囲での規則配列した空孔の作製が可能になると考えられる。

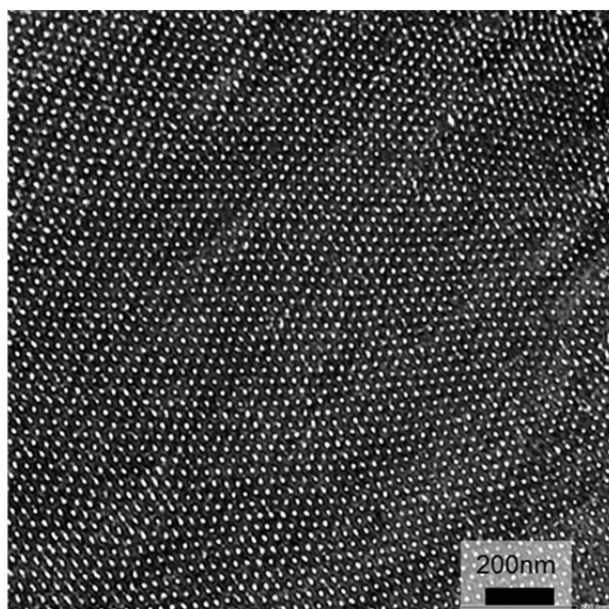


Figure 5.6 TEM image of water-immersed hybrid of 2-20-i in large area. This image is taken without any staining treatment. Scale bar is 200 nm.

ナノポーラス膜内の空孔が、膜表面から底面まで貫通していることを確かめるために、傾斜をかけて撮影した 2D-TEM 像より 3D-TEM トモグラフィーを作製した。Figure 5.7 に 3D-TEM トモグラフィーのスナップショットを示す。この像では、強調のために空孔の内部表面を青く表示し、背景を橙色で示している。この像より薄膜を貫通した空孔が得られていることがはっきりと確認できた。

しかしながら今回作製した像は、解像度が荒く、改善の余地がある。これはマーカーとして用いた金コロイドが直径 20nm と比較的大きかったため再構築時に位置情報の精度が落ちたためである。これを改良するためには、より小さいマーカー(直径 5nm 以下)を用いてより正確に 3D 再構築を行うことが必要となる。また、今回は傾斜像撮影時の回転軸が一軸のみであったため、再構築像は試料の回転方向に対して若干歪んだ像となっている。これは傾斜像撮影時に回転軸付近の構造情報が不足しているためであり、改善する手法としては 2 軸以上の回転軸を採用することが挙げられる。

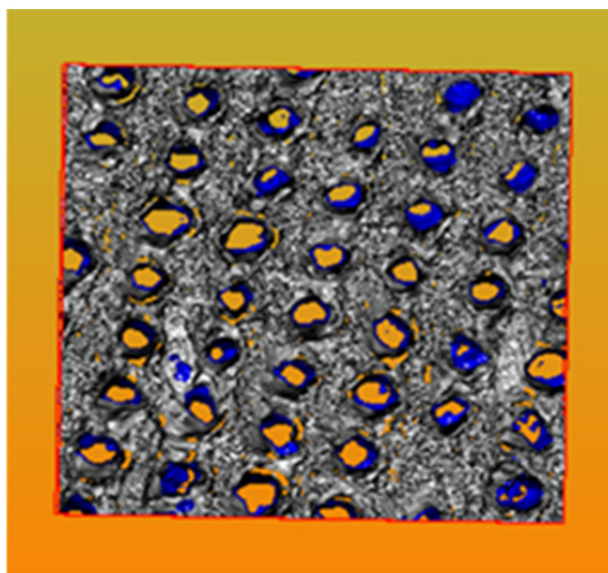


Figure 5.7 Snapshot of 3D-TEM tomography of water-immersed hybrid of 2-20-i. Pore surface is shown as blue phase.

3.4 ナノポーラス膜の空孔修飾

前節の結果より空孔内にある P4VP 鎖を利用することによって、ナノポーラス膜の空孔修飾を試みた。Figure 5.8a に硝酸サマリウム水溶液に浸漬した後のナノポーラス膜の無染色 TEM 像を示す。この像では明るく見えている空孔に加えて、暗いシリンドラードメインが再び観察された。

Figure 5.8b に空孔修飾前後のナノポーラス膜の EDX スペクトルを示す。また、参照用として P4VP ホモポリマーに FeCl_3 、 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ をそれぞれブレンドしたものとのスペクトルも併せて示した。ナノポーラス膜のスペクトルでは金属塩由来の特性 X 線はほとんど検出されていないのに対して、空孔修飾後の資料では 5.6keV 付近にサマリウム元素の特性 X 線が強く検出されており、空孔内に再び金属塩が充填されたことを確かめられた。

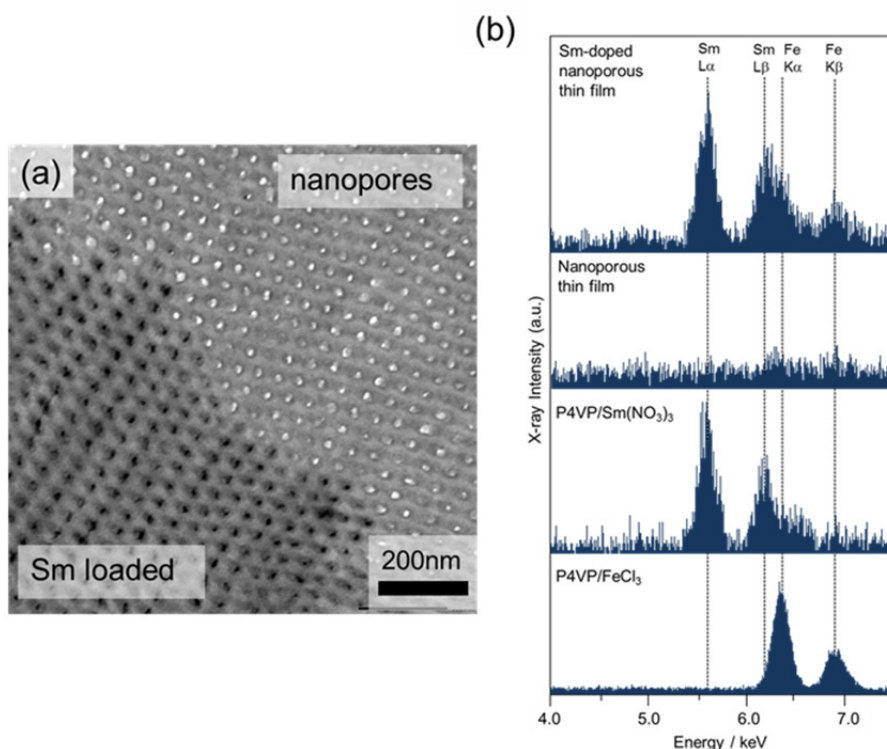


Figure 5.8 (a) TEM image of 2-20-i after pore-modification by immersing into another metal salt solution. (b) EDX spectra of hybrids, nanoporous thin films and nanoporous films after pore modification.

Figure 5.9 はナノポーラス膜を硝酸銀で修飾した試料の無染色 TEM 像である。この試料では空孔内に無数の微細粒子が分散している様子が観察でき、空孔内が UV 照射で還元された銀のナノ粒子で被覆されていることが確認できた。このように内部がナノ粒子で被覆された空孔を利用すると、ナノ粒子の触媒作用によって、高効率な触媒作用の発現が期待される。

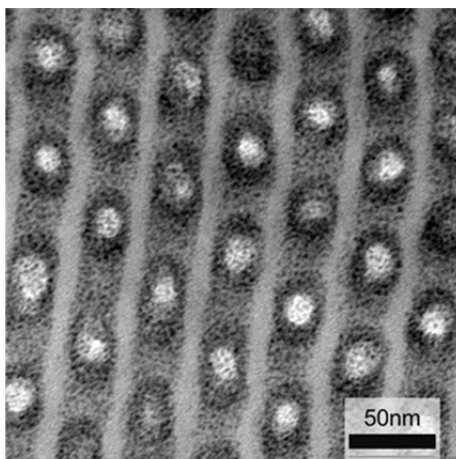


Figure 5.9 TEM image of nanoporous thin film of 2-20-i after pore modification with silver nitrate.

Figure 5.10 にナノポーラス膜を水酸基で被覆した CdSe ナノ粒子で修飾した試料の無染色 TEM 像を示す。この試料では膜表面に吸着した粒子の凝集体が見られるものの六方充填したドットが観察され、CdSe ナノ粒子が空孔内に入ることによって規則配列している様子が観察された(Figure 5.10b)。この手法を応用すれば、今回調製したナノポーラス膜は無機ナノ粒子などを配列させるテンプレートとしても応用できることがわかった。

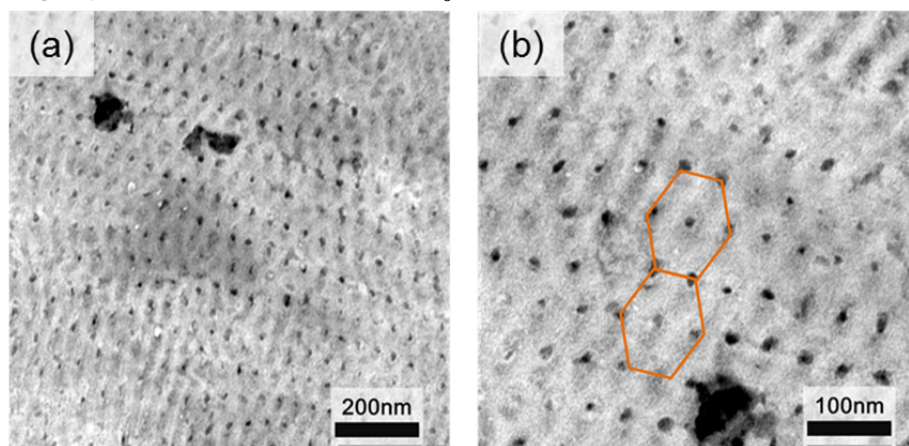


Figure 5.10 TEM images of nanoporous thin film of 2-20-i after pore modification with cadmium selenide nanoparticles which surface is covered with hydroxyl groups.

4. 結論

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。

シリンダー構造を有する PS-P4VP/FeCl₃ の超薄膜を水に浸漬することによって規則構造を維持したまま FeCl₃ のみを除去することでナノポーラス構造を得た。さらにこの手法では、規則性の高い相分離構造をもつハイブリッドを鋳型とすることで数 μm^2 の大面積にわたって規則配列したナノポーラス構造が得られることもわかった。また、本手法で調製したナノポーラス構造の空孔表面には配位結合能を持つ P4VP 鎖が存在し、これを利用することによって、空孔内部に金属塩や無機ナノ粒子を再充填することができた。このことより空孔修飾によってナノポーラス構造に更なる機能を付与できることがわかった。

5. 参考文献

1. Zalusky, A. S.; Olayo-Valles, R.; Wolf, J. H.; Hillmyer, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, (43), 12761-12773.
2. Miroslav, J.; Sykora, D.; Svec, F.; Frechet, J. M. J.; Schweer, J.; Holm, R. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 2767-2778.
3. Nguyen, C. V.; Carter, K. R.; Hawker, C. J.; Hedrick, J. L.; Jaffe, R. L.; Miller, R. D.; Remenar, J. F.; Rhee, H.-W.; Rice, P. M.; Toney, M. F.; Trollsås, M.; Yoon, D. Y. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3080-3085.
4. Deng, H.; Gin, D. L.; Smith, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3522-3523.
5. Martin, C. R. *Science* **1994**, 266, 1961-1966.
6. Mendoza, C.; Pietsch, T.; Gutmann, J. S.; Jehnichen, D.; Gindy, N.; Fahmi, A. *Macromolecules* **2009**, 42, 1203-1211.

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

1. 諸言

無機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^{1, 2}。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、本章では前章までの研究で得られた知見を基に水素結合を利用して、ナノ相分離構造中への無機ナノ粒子の分散制御を試みた。表面を水酸基で被覆した半導体ナノ粒子を用いて、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の調製を試みた。さらに半導体ナノ粒子の添加量と 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。

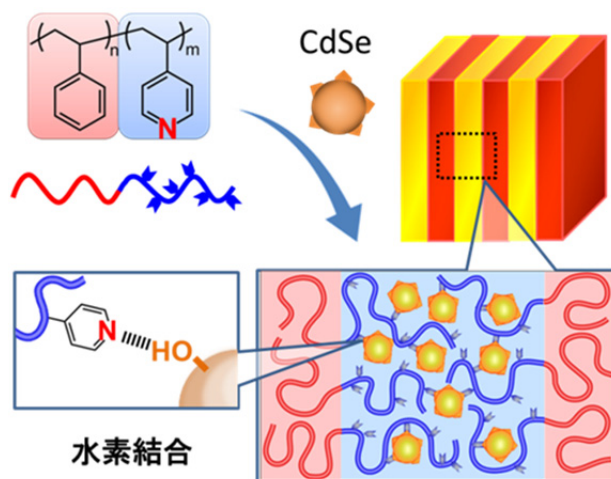


Figure 6.1 Schematic illustration on the formation of block copolymer/semiconductor nanoparticle hybrid via hydrogen bonding.

2. 試料調製

2.1 ブロック共重合体の分子特性

本章で PS-P4VP はまず PS を合成したのちに、これを前駆体として分子量の異なる 5 種類の PS-P4VP を重合した。すなわちいずれの PS-P4VP も PS の分子量が等しく、P4VP の分子量のみが異なる。それぞれの PS-P4VP の GPC チャートと分子特性を Figure 6.2 と Table 6.1 にそれぞれ示す。本章では、試料名として P4VP ブロックの分子量 Y を用いて PS-P4VP(Y) と表記した。

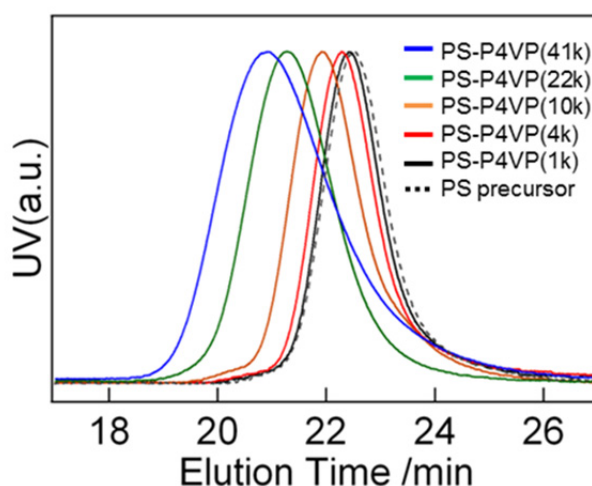


Figure 6.2 GPC chromatograms of polystyrene precursor and PS-P4VPs. Chromatograms are displayed as follows: left (blue) for PS-P4VP(41K); second left (green) for PS-P4VP(22K); third left (orange) for PS-P4VP(10K); third right (red) for PS-P4VP(4K); second right (black solid line) for PS-P4VP(1K); and right (black dashed line) for PS.

Table 6.1 Molecular characteristics of PS-P4VP diblock copolymers

Code	M_n	M_n (PS)	M_n (P4VP)	M_w/M_n	$\phi_{(PS)}$
PS precursor	39k	39k	-	1.09	1.00
PS-P4VP(41k)	80k	39k	41k	1.43	0.52
PS-P4VP(22k)	61k	39k	22k	1.22	0.66
PS-P4VP(10k)	49k	39k	10k	1.17	0.81
PS-P4VP(4k)	43k	39k	4k	1.17	0.92
PS-P4VP(1k)	40k	39k	1k	1.13	0.97

2.2 セレン化カドミウム(CdSe)ナノ粒子の合成

CdSe ナノ粒子は既報に従って、過塩素酸カドミウム($\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)とセレン水素化ナトリウム(NaHSe)を塩基性水溶液中で還元することで合成した³。ここで、配位子として、チオール基と水酸基をもつ 2-mercaptoethanol を用いて、表面を水酸基被覆した粒子の合成を試みた。以下に合成方法を簡潔に示す。

Cd^{2+} (32.5mmol)、2-mercaptoethanol (79.9mmol)の塩基性水溶液(pH=12.1)と Se^{2-} (15mmol)水溶液をそれぞれ調製し、これらを混合して 120°C で 12 時間還流した。反応溶液を 1 時間ごとにサンプリングし、紫外可視分光測定(島津製作所 UV-2550)を行った。反応時間に応じて 330nm 以上の領域での吸収が増大しており、その吸収端も長波長側へシフトしていることから、ナノ粒子の生成を確認した(Figure 6.3a)。反応後の溶液は 2-propanol を加えたのちに繰り返し遠心分離を行うことで精製し、乾燥後秤量した。

合成した粒子の粒径評価は TEM 像の画像解析によって行った。試料はカーボン支持膜状に溶液を滴下して調製した。TEM 像より球状の粒子が多数観察され(Figure 6.3b)、ImageJ による画像解析でその平均粒径は 6.9nm であることがわかった(Figure 6.3c)。また、1 粒子あたりの配位子数は熱重量分析(TGA)による重量変化より算出し、1 粒子につきおよそ 1500 個の 2-mercaptoethanol が存在することがわかった(Figure 6.3d)。

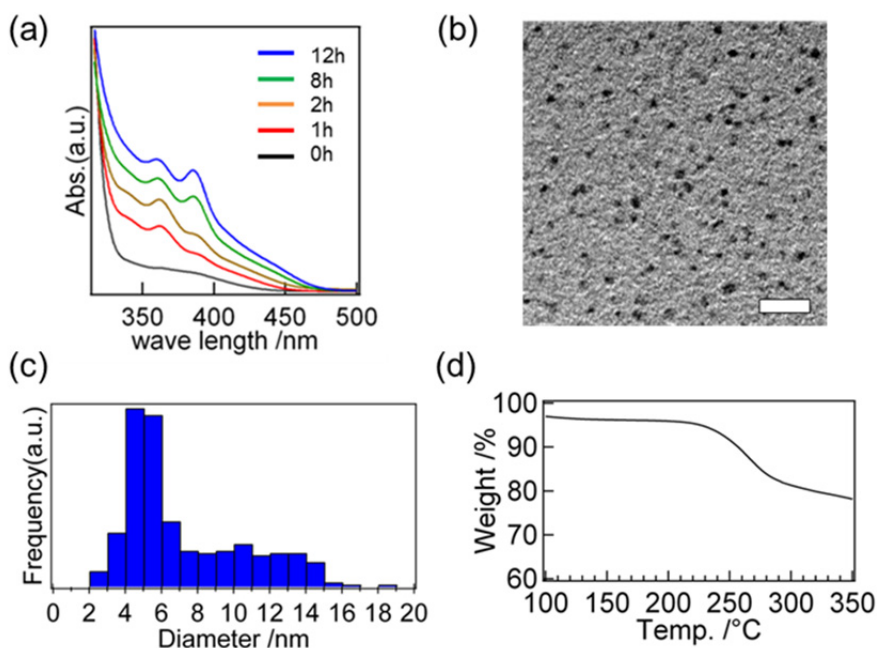


Figure 6.3 Characterization of Cadmium Selenide (CdSe) nanoparticle. (a) UV-vis spectra of CdSe nanoparticles in reaction solution with different reaction time. (b) TEM image of CdSe nanoparticles. Scale bar is 50nm. (c) Size distribution of CdSe nanoparticles calculated from TEM images by the imaging software, ImageJ. (d) TGA thermogram of CdSe nanoparticles.

2.3 ブレンド試料の調製

混合溶媒には P4VP のピリジン基と CdSe 表面の水酸基の相互作用を阻害するために DMF を溶媒として用いた。ブレンド試料は、PS-P4VP と CdSe の混合溶液より 50°C で 3 日間キャストを行い、150°C で 3 日間熱処理を行い調製した。CdSe の添加量は PS-P4VP に対して重量比で様々に変化させて調製した。ブレンド試料の試料名は、ブロック共重合体の P4VP ブロックの分子量 Y と CdSe の重量比 Z(wt%)を用いて Y-Z と表記した。また、各試料中のピリジン基と水酸基の存在比をそれぞれ以下のように算出した。

Table 6.1 Molecular characteristics of PS-P4VP diblock copolymers

Code	$\phi(\text{PS})$: $\phi(\text{P4VP})$: $\phi(\text{CdSe})$	$n_{(\text{Pyridine})}$ / $n_{(\text{OH})}$
41k-0.05	0.51: 0.47: 0.02	42.9
41k-0.10	0.50: 0.47: 0.03	20.3
41k-0.20	0.48: 0.45: 0.07	9.0
41k-0.30	0.45: 0.43: 0.12	5.3
22k-0.05	0.65: 0.33: 0.02	30.8
22k-0.10	0.64: 0.33: 0.03	14.6
22k-0.20	0.61: 0.32: 0.07	6.5
22k-0.30	0.58: 0.32: 0.12	3.8
10k-0.05	0.79: 0.19: 0.02	17.7
10k-0.10	0.78: 0.19: 0.03	8.4
10k-0.20	0.75: 0.18: 0.07	3.7
10k-0.30	0.71: 0.17: 0.12	2.2
4k-0.05	0.90: 0.08: 0.02	7.2
4k-0.10	0.89: 0.08: 0.03	3.4
4k-0.20	0.86: 0.07: 0.07	1.5
4k-0.30	0.81: 0.07: 0.12	0.9
1k-0.05	0.96: 0.03: 0.02	2.1
1k-0.10	0.94: 0.03: 0.03	1.1
1k-0.20	0.90: 0.03: 0.07	0.5
1k-0.30	0.86: 0.02: 0.12	0.3

3. CdSe ナノ粒子分散評価

P4VP のピリジン基と CdSe 表面の水酸基の相互作用を FT-IR によって確認した。代表例として Figure 6.4 に PS-P4VP(41k)(黒色実線)と 41k ブレンド(赤色実線~青色実線)、CdSe ナノ粒子(黒破線)および 2-mercaptoethanol(紫色実線)の FT-IR スペクトルを示す。

Figure 6.4a では、PS-P4VP(41k)では 993cm^{-1} にピリジン基に由来する振動ピークが見えている。これに対し、混合後の試料では CdSe の添加量が増えるにしたがって徐々に 1003cm^{-1} に水素結合したピリジン基のピークが新たに現れた。この領域では CdSe ナノ粒子単体や単体では吸収を持たないことから、この水素結合が P4VP のピリジン基と CdSe 表面の水酸基の間で形成されたものであることがわかる。また、このスペクトルにおいて 993cm^{-1} のピークは完全には消失していないことから、水素結合に寄与していないピリジン基が存在することも示唆された。

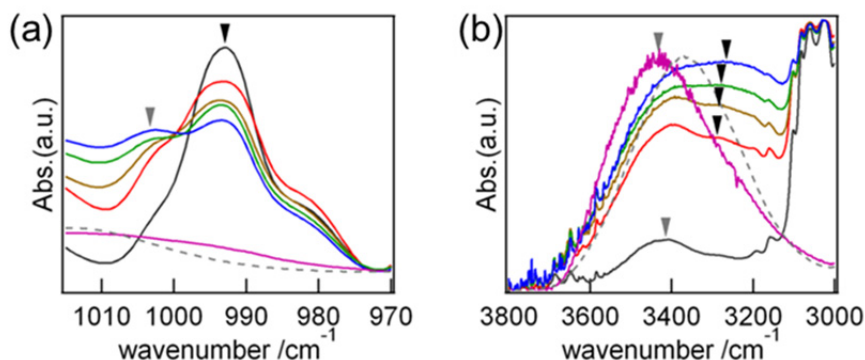


Figure 6.4 FT-IR spectra of PS-P4VP(41K), 41K hybrids, CdSe, and neat 2-mercaptoethanol. (a) A region between 970 and 1015 cm^{-1} . (b) A region between 3000 and 3800 cm^{-1} . A horizontal axis denotes wavenumber, while a vertical axis is absorbance in arbitrary units. The color for each spectra is as follows: black for neat PS-P4VP(41K), red for 41K-0.05, dark yellow for 41K-0.10, green for 41K-0.20, blue for 41K-0.30, purple for CdSe, and gray (dashed line) for neat 2-mercaptoethanol.

さらに DSC による熱分析からも CdSe の分散を評価した。Figure 6.5a と 6.5b に PS-P4VP(41k) と 41k ブレンドの DSC 曲線と、その微分曲線を示す。また、測定によって得られた各ブロックの T_g を Table 6.2 にまとめる。いずれの試料においても Figure 3.7 と類似の結果が見られた。すなわち、いずれの試料においても PS ブロックの T_g は変わらないのに対して、P4VP ブロックの T_g が徐々に上昇しており、CdSe が P4VP 相に選択分散していることが確認された。

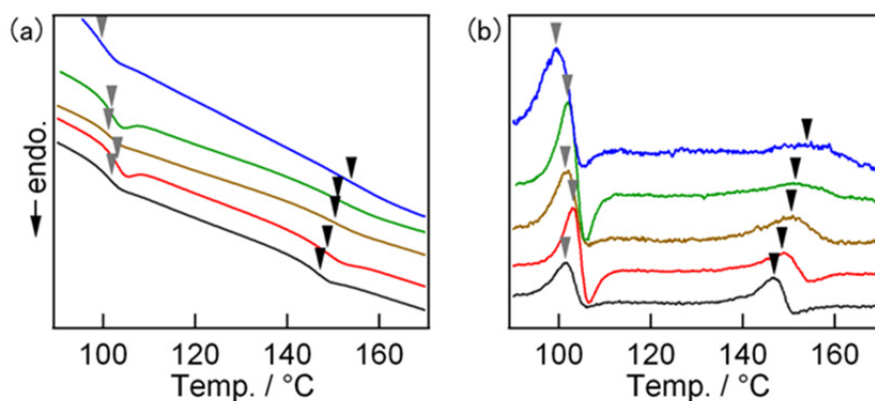


Figure 6.5 DSC thermograms of neat PS-P4VP(41K) and 41K-Y hybrids: (a) heat flow; (b) derivative curves. Thermograms are displayed in the order of magnitude of CdSe amount added from bottom to top, i.e., PS-P4VP(41K), 41K-0.05, 41K-0.10, 41K-0.20, and 41K-0.30.

Table 6.2 Glass transition temperatures of PS-P4VP(41k) and 41k-Z hybrids

Sample	T_g (PS) / °C	T_g (P4VP) / °C
PS-P4VP(41k)	101	146
41k-0.05	101	149
41k-0.10	101	151
41k-0.20	100	152
41k-0.30	99	154

4. 凝集構造観察

4.1 PS-P4VP の凝集構造

Figure 6.6 に本章で用いた PS-P4VP 単体の TEM 観察結果を示す。いずれの試料もヨウ素によって染色してあるため明るい相が PS 相、暗い相が P4VP 相に対応している。今回キャスト溶媒として用いた DMF は P4VP ブロックに対しては良溶媒であるものの、PS 相には若干貧溶媒である。そのため僅かに P4VP 相に対して選択溶媒効果はあるものの、いずれの PS-P4VP も PS の体積分率に応じて、それぞれラメラ構造、シリンダー構造、スフェア構造を形成していた。これらの PS-P4VP に対して CdSe ナノ粒子を添加した際の構造変化を調査した。

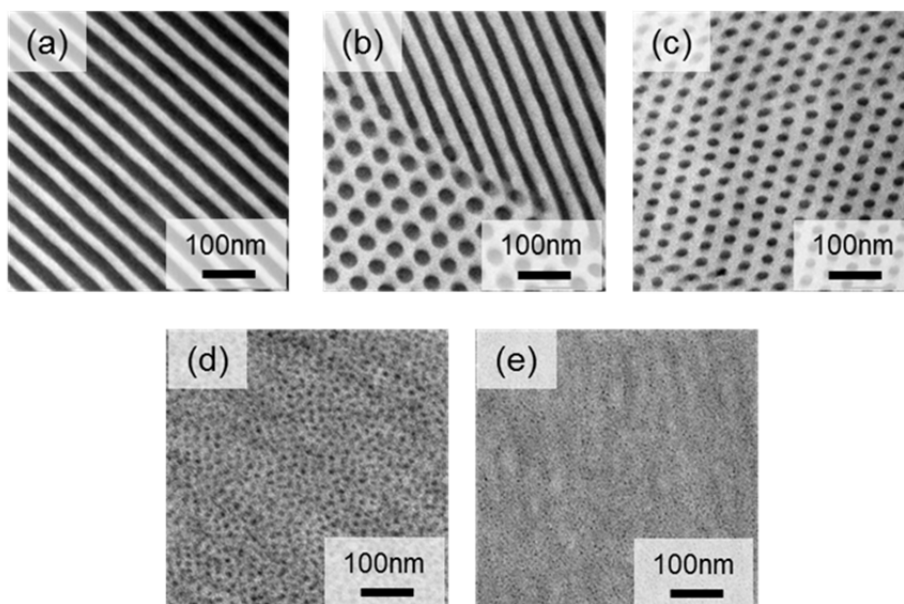


Figure 6.6 TEM images of neat PS-P4VPs; (a) PS-P4VP(41k); (b) PS-P4VP(22k); (c) PS-P4VP(10k); (d) PS-P4VP(4k); and (e) PS-P4VP(1k). The brighter and the darker phase correspond PS and P4VP phase, respectively. All scale bars are 100nm.

4.2 PS-P4VP/CdSe ハイブリッドの凝集構造

Figure 6.7 に PS-P4VP/CdSe ハイブリッド:41k ブレンド、22k ブレンド、10k ブレンドの CdSe 添加量の異なる試料の TEM 像を示す。これらの試料はいずれも無染色で観察しているにもかかわらず、明確なコントラストを示しており、そのコントラストは粒子添加量が増えるにつれてより鮮明になっていた。このことから電子密度の高い CdSe が P4VP 相に選択分散していることが示唆された。またこれらの像では CdSe が P4VP 相中に密に充填しているために、粒子ひとつひとつは目視できず、相全体が暗い相として観察されている。

それぞれの試料のモルフォロジーに着目すると、41k ブレンドではすべての添加量でラメラ構造が観察された。これに対し、22k ブレンド、10k ブレンドではそれぞれ $Z=0.05$ 、 0.30 でシリンダー構造からラメラ構造への構造転移を確認した。また、CdSe のマクロ相分離(凝集)も起きていないことを確認した。これら 3 つのブレンドではすべての試料で均一なモルフォロジーを形成しており、CdSe の添加量に応じて系統的な構造転移が起きたことがわかった。

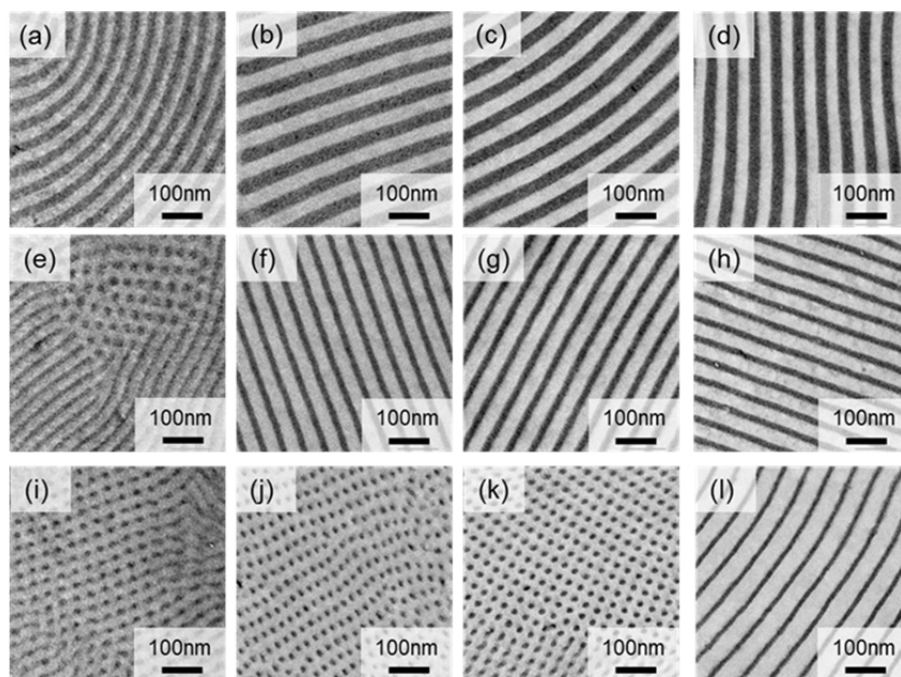


Figure 6.7 TEM images of (a)~(d) PS-P4VP(41k)/CdSe series, (e)~(h) PS-P4VP(22k)/CdSe series, (i)~(l) PS-P4VP(10k)/CdSe series. Images of each hybrid are displayed in the order of magnitude of CdSe amount added from left to right, i.e., 41K-0.05, 41K-0.10, 41K-0.20, and 41K-0.30. The brighter and the darker phase correspond PS and P4VP/CdSe phase, respectively. All scale bars are 100nm.

さらに 41k-0.20 を用いて、EDS と STEM による Cd 元素マッピング TEM 観察と元素分析を行った結果を Figure 6.8 に示す。Figure 6.8b のマッピング像より Cd 原子がラメラ状に分散している様子が確認でき、これを STEM 像と重ね合わせた Figure 6.8c から暗い相に CdSe が分散していることが示された。また、観察領域全体の元素分析においても Cd、Se がそれぞれ検出されており構造中に CdSe が導入されていることがわかった。以上の結果より、水素結合を利用することで特定相に CdSe が選択的に導入されたナノ相分離構造を持つハイブリッドが得られたことが確かめられた。

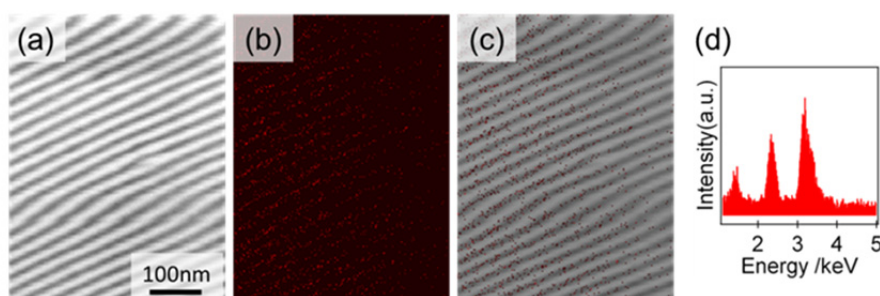


Figure 6.8 STEM images of PS-P4VP/CdSe hybrid of 41k-0.20; (a) STEM image; (b) Fe-mapping image; (c) overlapping image of (a) and (b). Scale bar is 100nm. (d) EDS spectra of PS-P4VP/CdSe hybrid of 41k-0.20.

次に、より P4VP ブロック鎖の分子量の小さい PS-P4VP(4k)と PS-P4VP(1k)から調製したハイブリッドの TEM 像を Figure 6.9 に示す。これらのハイブリッドでは Figure 6.7 に示した 3 つのブレンドとは異なる構造転移挙動を示した。

4k ブレンドでは、4k-0.05 では均一なスフェア構造が見られたものの 4k-0.10 以上の添加量が多い試料では、スフェア構造とシリンダー構造の両方が観察され、不均一なモルフォロジーをとっていることがわかった。さらに 1k ブレンドでは CdSe が分散した球状の P4VP ドメインが観察されたものの、同時に CdSe の凝集(マクロ相分離)が観察された。このことから、P4VP ブロック鎖が短い PS-P4VP の場合では導入できる CdSe の量が低下し、CdSe の添加量が増えると均一に分散させることが困難になると考えられる。

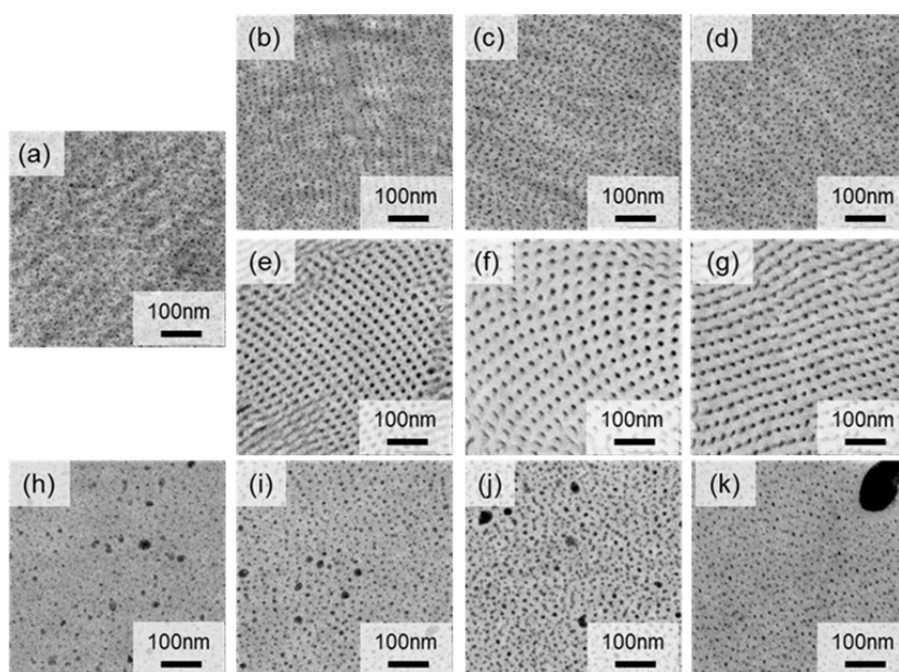


Figure 6.9 TEM images of (a)~(g) PS-P4VP(4k)/CdSe series, (h)~(k) PS-P4VP(1k)/CdSe series. Images of each hybrid are displayed in the order of magnitude of CdSe amount added from left to right, i.e., 4K-0.05, 4K-0.10, 4K-0.20, and 4K-0.30. The brighter and the darker phase correspond PS and P4VP/CdSe phase, respectively. All scale bars are 100nm.

各ブレンドの 1D-SAXS プロファイルを Figure 6.10 に示し、それぞれのモルフォロジー観察結果を Table 6.3 に示す。41k ブレンドの散乱プロファイルを見ると、いずれの試料でも整数次の散乱ピークが検出されラメラ構造を形成していることが確認できた(Figure 6.10a)。さらに、消滅則によって偶数次の散乱ピークの強度が消失していることから、ラメラ構造の各層の厚みがほぼ等しいことを意味しており、これは試料中の PS の体積分率と比較しても妥当な結果である。22k ブレンドと 10k ブレンドでも TEM 観察の結果と一致する散乱が得られている。CdSe 添加量が少ない試料では六方充填したシリンダー構造に由来する散乱 ($1: 3^{1/2}: 4^{1/2}: 7^{1/2}: 9^{1/2}: 13^{1/2}$)が見られており、添加量が増えるにしたがってラメラ構造を反映した整数次の散乱($1: 2: 3: 4: 5$)が観察され、CdSe 添加によってモルフォロジーが転移していることが SAXS でも確かめられた。

一方、4k ブレンドでは 4k-0.05 ではスフェア構造に由来する散乱のみが見られているのに対して、4k-0.10 以上ではスフェア構造の周期に由来する散乱に加えて低 q 領域に新たな散乱が現れたことから、二つの構造が混在したモルフォロジーをとっていることがわかった。1k ブレンドではいずれの試料でもスフェア構造に由来する散乱が見られた。

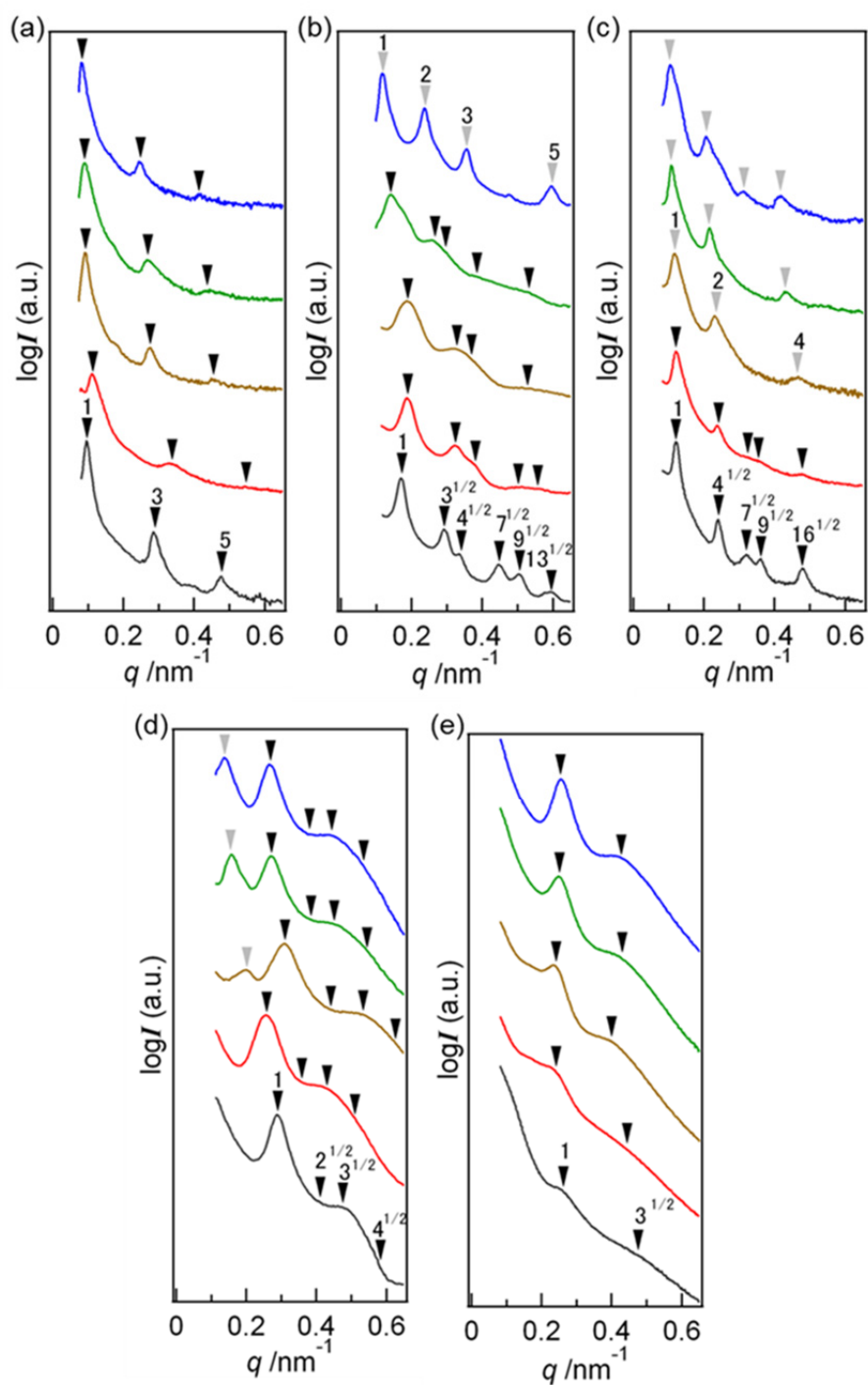


Figure 6.10 1D-SAXS profiles of PS-P4VP/CdSe hybrids; (a) PS-P4VP(41k) series; (b) PS-P4VP(22k) series; (c) PS-P4VP (10k) series; (d) PS-P4VP (4k) series; and (e) PS-P4VP (1k) series. Profiles for each series are displayed in the order of magnitude of CdSe amount added from bottom to top, i.e., neat PS-P4VP, 41K-0.05, 41K-0.10, 41K-0.20, and 41K-0.30.

Table 6.3 Morphologies of PS-P4VP/CdSe hybrids

Code	Morphology	D / nm
PS-P4VP(41k)	ラメラ	66
41k-0.05	ラメラ	56
41k-0.10	ラメラ	69
41k-0.20	ラメラ	70
41k-0.30	ラメラ	77
PS-P4VP(22k)	シリンダー	60
22k-0.05	シリンダー	59
22k-0.10	ラメラ	54
22k-0.20	ラメラ	58
22k-0.30	ラメラ	60
PS-P4VP(10k)	シリンダー	43
10k-0.05	シリンダー	39
10k-0.10	シリンダー	39
10k-0.20	シリンダー	51
10k-0.30	ラメラ	57
PS-P4VP(4k)	スフェア	22
4k-0.05	スフェア	25
4k-0.10	シリンダー/ラメラ	20/36
4k-0.20	シリンダー/ラメラ	27/46
4k-0.30	シリンダー/ラメラ	27/53
PS-P4VP(1k)	スフェア	24
1k-0.05	スフェア	26
1k-0.10	スフェア	27
1k-0.20	スフェア	26
1k-0.30	スフェア	25

5. 考察

今回の研究ではP4VPブロックの分子量によってCdSeナノ粒子を添加したハイブリッドのモルフォロジーが異なることがわかった。このP4VPブロックの分子量による違いを、PS-P4VP1分子あたりに存在するピリジン基と、CdSeナノ粒子表面の水酸基の化学量論比から考察した。

Figure 6.11 にそれぞれのハイブリッドのCdSe添加重量比と、官能基量論比をプロットしたグラフを示す。このグラフ中では均一な構造を形成した試料は塗り潰したマーカーで、粒子の凝集を伴って不均一な構造を形成した試料は白抜きマーカーで記した。これを見ると、官能基量論比が小さい場合すなわち粒子表面の水酸基に対してピリジン基が少なくなった場合に、粒子の凝集および構造の不均一化が起こることがわかった。

さらに、均一な構造を形成した量論比と不均一な構造を形成した量論比の境界値に着目すると、その値はおよそ3.5であることがわかった。これはつまりピリジン基が粒子表面の水酸基に対して過剰に存在する状況でなければ、粒子を構造中に取り込むことができず、粒子同士の凝集や分散状態の不均一化が起きてしまうことを意味している。均一に粒子を分散させるために過剰のピリジン基が必要となる原因としては、P4VP鎖のコンフォメーションの制約が上げられる。すべてのピリジン基が水素結合に寄与したとすると、分子鎖は粒子表面に局在化していなければならないために、エントロピーの損失が生じる。そのため一部のピリジン基しか水素結合に寄与できないと考えられる。

以上の結果より、水素結合を利用したハイブリッド調製においては水素結合に寄与する官能基の量論比が重要な因子となることが明らかとなった。

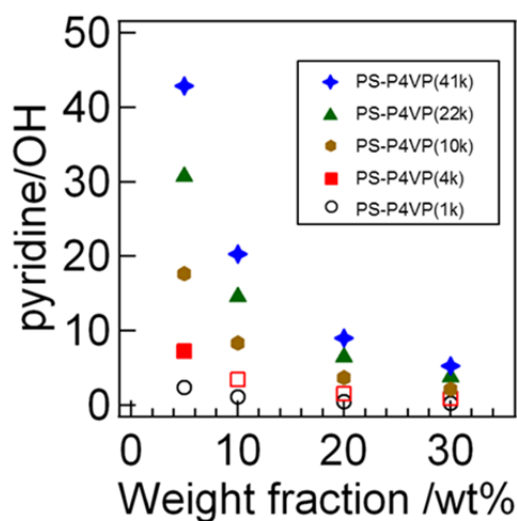


Figure 6.11 Stoichiometric ratio value of pyridine groups to hydroxyl group in PS-P4VP/ CdSe hybrids with the different weight fraction of CdSe.

6. 結論

本章では、水素結合を利用することで、ナノ相分離構造の特性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。ブロック共重合体 PS-P4VP と、表面を水酸基で被覆した CdSe 半導体ナノ粒子を DMF 中で混合することによって、P4VP 相中に CdSe ナノ粒子を分散させた。さらに、半導体ナノ粒子の添加量と 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。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、P4VP ブロックの分子量が小さい場合には粒子の添加量が僅かに増えると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 1 分子あたりのピリジン基と、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。

7. 参考文献

1. Li, C. P.; Wu, C. H.; Wei, K. H.; Sheu, J. T.; Huang, J. Y.; Jeng, U. S.; Liang, K. S. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 2283–2290.
2. Warren, S. C.; Messina, L. C.; Slaughter, L. S.; Kamperman, M.; Zhou, Q.; Gruner, S. M.; DiSalvo, F. J.; Wiesner, U. *Science* **2008**, 320, 1748–1752.
3. Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Gao, M. Y.; Eychmuller, A.; Weller, H. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 3065–3069.

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、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 2 章では、非共有結合を導入するためのブロック共重合体の合成と、ブレンド試料の調製方法とキャラクターゼーションおよびモルフォロジー観察手法について述べた。

- ブロック共重合体は RAFT 重合によって合成し、 $^1\text{H-NMR}$ と GPC によって分子特性を評価した。
- 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、キャラクターゼーションは FT-IR と DSC によって行った。
- モルフォロジー観察には TEM 観察と SAXS 測定を用いた。また、EDX を用いた元素分析と元素マッピング TEM 観察に加えて 3D-TEM トモグラフィーによっても構造観察を行った。

第 3 章では、配位結合によってナノ相分離構造の特性相に金属塩を導入したハイブリッドを簡便に調製した。

- ブレンド溶媒として配位結合性溶媒であるピリジンを用いて、ブロック共重合体 PS-P4VP と金属塩 FeCl_3 を混合することによって、凝集体を形成することなく多量の金属塩を含有するハイブリッドを調製した。
- このハイブリッドでは、添加する金属塩の添加量に応じて系統的にモルフォロジーが変化することを見出した。
- このハイブリッド調製法は、様々な金属塩に対して応用可能であることもわかった。

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を与える影響について調査した。

- ブレンド前の PS-P4VP、PS-P2VP は分子量・組成が等しいにもかかわらず、成分間相互作用の強さの違いによって、構造周期の大きさが著しく異なっていた。
- PS-P2VP/ FeCl_3 は P2VP ブロックの主鎖と嵩高い金属塩の立体反発のために、PS-P4VP/ FeCl_3 に比べて少ない金属塩添加量で導入限界量に達した。
- PS-P2VP/ FeCl_3 と PS-P4VP/ FeCl_3 は、金属塩添加量が等しいにもかかわらず異なるモルフォロジーを形成した。具体的には PS-P2VP/ FeCl_3 はより少ない金属塩添加量で構造転移を起こしやすく、かつ大きなドメイン周期を持つ構造を形成しやすいことがわかった。これは P2VP 鎖が金属塩と配位結合を

形成する際に、隣接ピリジン基間で近距離での架橋構造を形成し、分子鎖の剛直性が増したためである。

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。

- シリンダー構造を有する PS-P4VP/FeCl₃ の薄膜を水に浸漬することによって規則構造を維持したまま FeCl₃ のみを除去することでナノポーラス構造を得た。
- 格子欠陥の少ないシリンダー構造をもつハイブリッドを用いることで、数 μm^2 の大面積において規則配列したナノポーラス構造が得られた。
- 空孔内の P4VP 鎖を利用することによって、空孔内部に金属塩や無機ナノ粒子を充填することができ、ナノポーラス構造に更なる機能を付与できることがわかった。

第 6 章では、水素結合を利用することで、ナノ相分離構造の特性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。

- ブロック共重合体 PS-P4VP と、表面を水酸基で被覆した CdSe 半導体ナノ粒子を DMF 中で混合することによって、P4VP 相中に CdSe ナノ粒子を含有するハイブリッドを調製した。
- 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、P4VP ブロックの分子量が小さい場合には粒子の添加量が僅かに増えると粒子の凝集や不均一な構造の形成が見られた。
- ハイブリッドの構造形成において、P4VP ブロック 1 分子あたりのピリジン基と、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。

発表論文リスト

1. "Preparation and Morphology Control of Block Copolymer/Metal Salt Hybrids via Solvent-Casting by Using a Solvent with Coordination Ability"
Noro, Atsushi; **Sageshima, Yoshio**; Arai, Shigeo; *Matsushita, Yushu
Macromolecules **2010**, 43, 5358-5364.
2. "Preparation and Morphology of Hybrids Composed of a Block Copolymer and Semiconductor Nanoparticles via Hydrogen Bonding"
Noro, Atsushi; Higuchi, Kota; **Sageshima, Yoshio**; *Matsushita, Yushu
Macromolecules **2012**, 45, 8013-8020.
3. "Fabrication and Modification of Ordered Nanoporous Structures from Nanophase-Separated Hybrids of Block Copolymer/Metal Salt"
Sageshima, Yoshio; Arai, Shigeo; *Noro, Atsushi; *Matsushita, Yushu
Langmuir **2012**, 28, 17524-17529.
4. "Structural Isomer Effects on the Morphology of Block Copolymer/Metal Salts Hybrids"
Sageshima, Yoshio; Noro, Atsushi; *Matsushita, Yushu
Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics **in press**.
(DOI: 10.1002/polb.23421)

謝辞

本論文は筆者が名古屋大学工学研究科化学生物工学専攻博士後期過程において、高分子物性学グループ松下研究室にて行った研究をまとめたものである。

本研究を進めるにあたり終始ご指導ご鞭撻を頂きました松下裕秀教授に心より深く感謝申し上げます。本学工学研究科 財満鎮明教授、関隆広教授、上垣外正己教授、高野敦志准教授には本論文の作成にあたり手厚いご指導を賜りましたことを心より感謝申し上げます。本学工学研究科 野呂篤志助教には研究室配属以来、研究以外にも多方面に渡って丁寧にご指導頂きましたこととお礼申し上げます。九州大学分子システムデバイス国際リーダー教育センター 川口大輔准教授には本研究を遂行するに当たりの的確な御意見・御助言を数多く頂き深く感謝しております。

本研究は本学 G-COE プログラム「分子性機能物質科学の国際教育研究拠点形成」、リーディング大学院プログラム「グリーン自然科学国際教育研究プログラム」ならびに学術振興会(課題番号 25-3845)より金銭的支援を賜りました。心より感謝いたします。

本研究を進めるにあたって数多くの方々の御指導御協力を賜りました。本学 超高压電子顕微鏡施設 荒井重勇博士、本学 細胞生理学研究センター 藤吉好則教授、谷一寿准教授、小林一美研究員、西川幸希研究員には、TEM による構造観察において数多くのご協力を頂きましたことを深謝いたします。本学 超強力 X 線解析実験室 日影達夫技官には SAXS 測定においてご協力いただきましたことを感謝申し上げます。

最後に、松下研究室での研究生活を支えていただいた調子晴久元技官、倉橋真裕美元秘書、松崎直子秘書に感謝申し上げます。また、同期として多大なる協力を頂いた泉美奈子氏、泉祐樹氏、大鹿彰久氏、平田浩一郎氏、そして松下研究室の先輩、後輩の皆様にも心から感謝申し上げます。特に後輩である古市康太氏には共同実験者として多大な協力を頂きましたことを心より感謝いたします。

本当にありがとうございました。