

研究課題別評価書

1. 研究課題名

高分子メゾスコピックダイヤモンド構造の構築

2. 氏名

高野 敦志

3. 研究のねらい

光に対するバンドギャップによって、特定の波長の光を完全に遮断する機能を有するフォトニック結晶は、光の絶縁体などとして注目されているが、例えば、ダイヤモンドネットワーク構造などはその代表的な候補である。現在、実用的なフォトニック結晶の作成は微細加工のようなトップダウン方式を中心に進められているが、様々な構造周期を有する材料作成のためにはボトムアップ方式により実現することが重要なテーマであり、その一つの解答が高分子複合材料の自己組織化を利用する方法である。これが実現すれば、構造周期の制御、ならびに材料加工性の点から極めて有用と考えられる。本研究では複合高分子の一つであるブロック共重合体に着目し、その中でも3種類の高分子鎖からなるABC星型ブロック共重合体を利用してこれまで高分子系では実現していない2種類のフォトニックバンドギャップを示すと考えられる規則構造、すなわち2次元準結晶構造、ならびに3次元ダイヤモンドネットワーク構造を構築することを目指した。

4. 研究成果

(1) ABC 星型ブロック共重合体のモルフォロジーの組成依存性の解明

互いに非相溶性高分子鎖からなるブロック共重合体は凝集状態において、10-100nm オーダーの周期を持った規則的なマイクロ相分離構造を形成することが知られている。特に AB ジブロック共重合体においてはその組成とモルフォロジーの関係は詳細に調べられており、基本的に、球状構造、棒状構造、共連続構造、そして交互ラメラ構造の4種類が現れることが見出されている。さらに結合様式を変えた線状ブロック共重合体(例えば、ABA、ABC、・・・など)においてもそれらのモルフォロジーが発現する組成範囲は異なるものの、基本的に上記4種類のモルフォロジーが現れることが明らかにされている。これは異種高分子結合点が、面上に並び、2次元の相分離界面を形成することに起因している。しかし、分子の一時構造が異なると形成されるモルフォロジー自体が異なる可能性がある。その一つが3種の高分子鎖が一点で結合した ABC 星型共重合体である。この共重合体の3成分が相分離するためには結合点が1次元的に配列しなければならないという拘束条件のため、線状ブロック共重合体とは異なり、棒状構造を基本とした異方性のマイクロ相分離構造を形成することが予想される。このことを調べるために、ポリイソプレン(I)、ポリスチレン(S)、およびポリ(2-ピリルピリジン)(P)の3成分からなるISP 星型共重合体試料を系統的に組成を変化させて合成し、

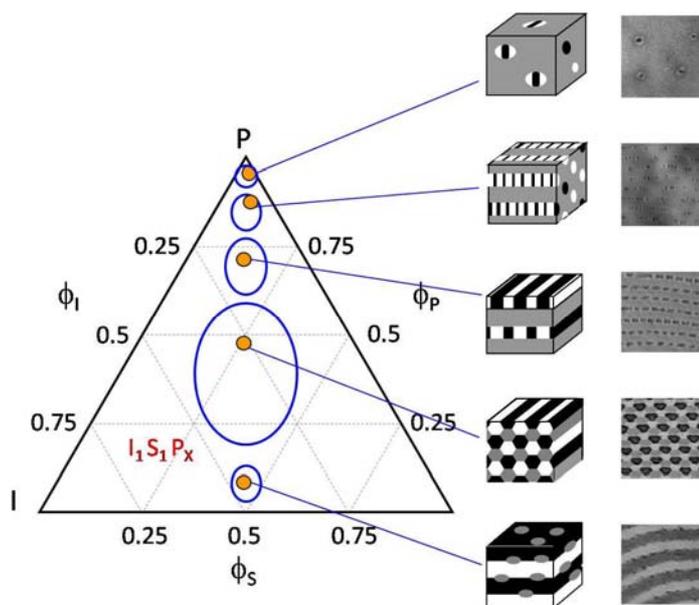


Fig.1 Triangle phase diagram for ISP star terpolymers, and typical microdomain structures and corresponding TEM images

透過型電子顕微鏡(TEM)および小角 X 線散乱(SAXS)を用いて、そのモルフォロジーを調べた。図 1 の三角相図に本研究で調製された 50 以上の試料のうち代表的な 5 試料の TEM 像を示す。(TEM 像中の黒、白および灰のドメインは電子染色により、それぞれ、I、S および P 成分に対応する。)これらは 3 成分の体積分率比が $I:S:P = 1:1:X$ の試料に相当しており、これを相図中央のライン上を下から上への変化させると(すなわち、P 成分の組成を増加させると)、組成を変化させた P 成分のドメインは棒状 ラメラ状 マトリックス マトリックスのように転移し、一方で残りの(I+S)ドメインはマトリックス ラメラ状 棒状 球状と変化している。また、組成比を 1:1 に保った I と S のドメインは常にラメラ構造をして、(I+S)ドメインを形成している。ここで、P ドメインと(I+S)ドメインのモルフォロジー転移の様式は基本的に AB ジブロック共重合体におけるモルフォロジー転移様式をそのまま踏襲している。このように、ABC 星型共重合体のモルフォロジーは一見、複雑そうなモルフォロジーを呈しているが、その転移の様式は AB ジブロック共重合体の転移様式と本質的には類似しているという知見を得た。

(2) 2次元準結晶構造の構築

多数の系統的に調製された試料による構造解析の結果、図 1 の相図中、中央付近に位置する 3 成分が等体積比に近い組成領域では様々な多角形断面を有する特徴的な棒状構造を形成しやすいことが確認された。この領域中の $I_1S_1P_X$ シリーズにおいて P 組成を 0.7 1.2 1.3 1.9 と変化させたときのモルフォロジー変化を調べた TEM 写真を図 2 に示す。P 組成の増加に伴い、TEM 像は a d のように変化し、P ドメインは 6 角形 8 角形 10 角形 12 角形と系統的

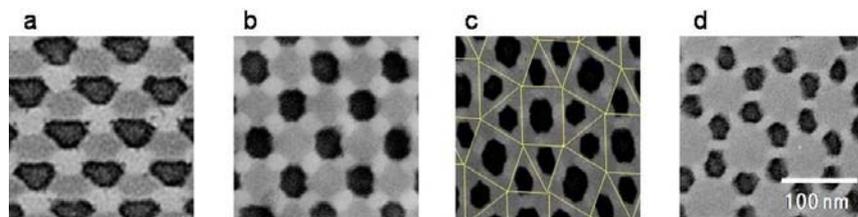


Fig.2 TEM images of ISP star terpolymers (a) $I_1S_1P_{0.7}$, (b) $I_1S_1P_{1.2}$, (c) $I_1S_1P_{1.3}$ and (d) $I_1S_1P_{1.9}$.

に変化している。このうち a、c、d はいずれも同じ頂点環境を持っており、アルキメデスタイリングの(6.6.6)、(4.8.8)、および(4.6.12)構造を有することが確認されたが、c では複数の頂点環境を持ったタイリング構造で、同種の成分が異なる形・大きさのドメインを形成をしており、通常のブロック共重合体では現れたことのない複雑な新規マイクロ相分離構造であることが発見された。そして、図 2c のように P ドメインの中心を補助線(黄色)で結ぶことにより、間接的に(3.3.4.3.4)型アルキメデスタイリングに当てはまることが明らかとなった。また、この構造を別の観点から見てみると、このタイリング構造はこれまで合金系、カルコゲン系、液晶 dendron 系といった異なる物質系で見出されているものであるが、ポリマー系では初めて発見された構造である。これらの構造周期を比較すると 0.5nm、2nm、10nm 程度であるのに対し、このブロック共重合体系では ~100nm 程度に及ぶことになり物質界における構造の階層性が示されているとも言える。また上述の 3 種の(3.3.4.3.4)構造が発見された物質系ではいずれも「準結晶」構造が確認されているという事実がある。そこで(3.3.4.3.4)構造が発見された試料組成付近で様々な組成を持つ試料を調製し、その構造を詳細に調査した。その結果、 $I_{1.0}S_{2.7}P_{2.5}$ 試料において図 3 に示すようなランダムタイリングを有する特徴的な構造が現れることが明らかとなった。この特殊なタイリング構造については図 3 に示す TEM とマイクロビーム SAXS による詳細な構造解析の結果、12 回対称 2次元準結

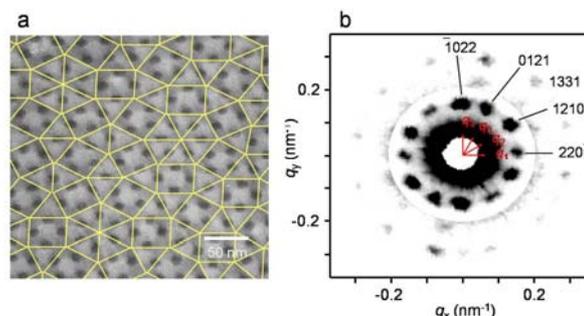


Fig.3 TEM image (a) and microbeam SAXS profile (b) of $I_{1.0}S_{2.7}P_{2.5}$.

晶構造を有することが世界で初めて確認された。すなわち、前述の(3.3.4.3.4)構造に続き、12回対称準結晶構造においても物質界における構造の階層性を確認することができたと考えられる。

(3) 3次元ダイヤモンドネットワーク構造の構築

図1の相図中、中央付近の領域では広い範囲で断面タイリング構造がみられることが分かったが、その領域から外れた非対称組成の構造についても詳しく検討を行った。その結果 $I_1S_{2.3}P_{0.8}$ 試料において図4のような球状ドメインからなる規則構造が発見された。図4aでは OsO_4 染色により、Iドメインのみが観察されており、図4bでは I_2 染色により、Pドメインのみが観察されている。そして、I、P両ドメインは基本的に同じ格子を組んで入れ子になっていることが分かる。実際、図4cのように OsO_4 、および I_2 のを2重染色により、両者が入れ子になり3次元ネットワーク構造を形成していることがわかる。さらに図5に示すマイクロビーム SAXS による構造解析の結果、I、ならびにPからなる球状ドメインは閃亜鉛鉱 (ZnS) 型構造を取っていることが確認された。ここで、両球状ドメインを等価な球とみなせば、この球状ドメインはダイヤモンドネットワーク構造を形成していることになる。すなわち、これまで高分子系ではその構造形成の報告のなされていなかったダイヤモンドネットワーク構造の構築を世界で初めて実現した。

以上のように本研究により、これまで高分子系では得られなかった2種類のメソスコピックスケールでかつフォトニックデバイスへの応用が期待される特徴的的自己組織化構造の構築に成功した。

5. 自己評価

本研究は、複合高分子の自己組織化を利用して2次元準結晶構造や3次元ダイヤモンドネットワーク構造というこれまで高分子系では全くその構造が確認されていない新規構造を構築することを目標としてプロジェクトがスタートした。しかし、いずれの構造ともその構造構築に向けた明確な設計指針が示されているわけではなく、「ギャンプルの挑戦研究」であった。ただ、本さきがけ研究を始める直前に ABC 星型共重合体から(3.3.4.3.4)アルキメダスタイリング構造という新しいミクロ相分離構造を発見していたことのみが新規構造構築に向けた手がかりであり、この知見を頼りに数多くの試料合成とその構造観察を行った。その結果、幸運にも2種類の大変興味深い新規構造を実際に見つけることができたことは幸せというより形容のしようがない。このような新規構造を発見できたことは、高分子が持つ潜在能力の高さを示すことができたと同時に、今後さらに新しい構造構築の可能性を示すことができたのではないかと考えられる。そして(偶然ではあるが)本研究を通して、広い物質界にわたる構造の階層性を見つけることができた点において自然科学の発展に寄与できたものと考えている。

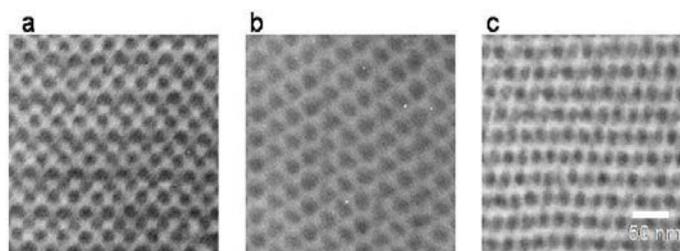


Fig.4 TEM images of $I_{1.0}S_{2.3}P_{0.8}$ stained by (a) OsO_4 , (b) I_2 and (c) OsO_4 and I_2 .

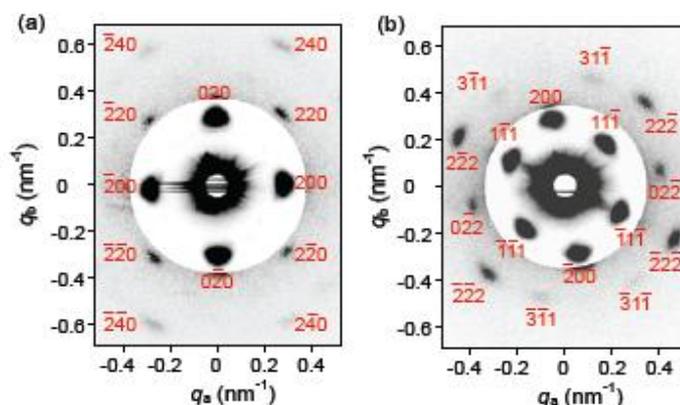


Fig.5 Microbeam SAXS patterns for $I_{1.0}S_{2.3}P_{0.8}$ sample from (a) [001] direction and (b) [011] direction.

6. 研究総括の見解

光の絶縁体として知られる「フォトニック結晶」材料と成り得る2次元、ならびに3次元構造をビルドアップ型戦略により創成するため、高分子(ブロック共重合体)の自己組織化を利用してその構築を目指した研究である。その結果、3成分の高分子が一点で連結された星型ブロック共重合体を用い、2次元準結晶構造、ならびに3次元ダイヤモンドネットワーク構造の構築に成功した。緻密な構造設計と高い合成技術を駆使して、興味深い高分子の組織構造を創出することができたことの意義は大きい。これらの構造に特有の物性、機能に興味を持たれる。

7. 研究成果リスト

A. さきがけの個人研究者が主導で得られた成果

(1) 論文(原著論文)発表

1. K.Hayashida, Wataru Kawashima, A.Takano, Y.Shinohara, Y.Amemiya, Y.Nozue, and Y. Matsushita
Archimedean Tiling patterns of ABC Star-Shaped Terpolymers Studied by Microbeam Small-Angle X-ray Scattering
Macromolecules, 39, 4869-4872 (2006)
2. K.Hayashida, A. Takano, S. Arai, Y. Shinohara, Y.Amemiya, and Y. Matsushita
Systematic Transitions of Tiling Patterns Formed by ABC Star-Shaped Terpolymers
Macromolecules, **2006** 39, 9402 - 9408
3. K. Hayashida, T. Dotera, A. Takano, Y. Matsushita
Polymeric quasicrystal: Mesoscopic quasicrystalline tiling in ABC star polymers
Phys. Rev. Lett, 98 (19), 195502 (2007)
4. A.Takano, W.Kawashima,S. Wada, K.Hayashida, S.Sato, S.Kawahara, Y.Isono, M.Makihara, N.Tanaka, D.Kawaguchi, Y.Matsushita,
Composition dependence of nanophase-separated structures formed by star-shaped terpolymers of the A(1.0)B(1.0)C(x) type
J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 45 (16): 2277-2283 (2007)
5. K.Hayashida, A.Takano,T.Dotera, and Y.Matsushita
Giant Zincblende Structures Formed by an ABC Star-Shaped Terpolymer/Homopolymer Blend System
Macromolecules 41, 6269-6271 (2008)

(2) 受賞(2件):

- 1) Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics 2007 Prize(2007)
- 2) 平成20年度高分子学会 Wiley 賞(2008)

(3) 著書(1冊):

基礎高分子科学 高分子学会編 東京化学同人(共著)

(4) 学会(口頭)発表

【海外】

- 1) A.Takano, K.Hayashida, T.Dotera and Y. Matsushita, "Mesoscopic Archimedean Tiling Patterns in ABC Star-Shaped Terpolymers", American Physical Society March Meeting '07, Denver, CO. U.S., Mar 5-9, 2007,

【国内】

- 1) 林田研一・高野敦志・堂寺知成・松下裕秀
ABC 星型共重合体により形成される2次元タイリングナノ相分離構造
第56回高分子討論会、名古屋、9/21/2007
 - 2) 林田研一・高野敦志・堂寺知成・松下裕秀
ABC 星型共重合体により形成される3次元ネットワークナノ相分離構造
第56回高分子討論会、名古屋、9/21/2007
- (5) 招待講演:
- 【海外】
- 1) A.Takano, "Characteristic Cylinder-Based Microphase-Separated Structures from ABC Star-Shaped Terpolymers", International Symposium on Polymer Physics (PP'2006), Suzhou, China, June 1-5, 2006
 - 2) Atsushi Takano, Kenichi Hayashida, Tomonari Dotera and Yushu Matsushita
Characteristic Self-Assembled Structures from ABC Star-Shaped Terpolymers
Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures,
Beijing, China, Dec.19-21,2008

【国内】

- 1) 高野敦志、
複合高分子を用いた特殊2次元タイリング構造の構築
表面技術協会ナノテク部会、名古屋、1/26/2006
- 2) 高野敦志、林田研一、松下裕秀
ABC 星型ブロック共重合体の自己組織化を用いたモルフォロジー制御
第17回MRS学術シンポジウム、東京、12/9/2006
- 3) 高野敦志
ABC 星型共重合体を用いた新規ナノ相分離構造制御
九州支部有機材料研究会、伊都、1/13/2007
- 4) 高野敦志
ブロック共重合体の新規分子設計によるモルフォロジー制御
材料学会講演会、京都、3/14/2008
- 5) 高野敦志
ブロック共重合体の新規分子設計によるナノ相分離構造制御
高分子学会光反応・電子用材料研究会、東京、11/12/2008

B. その他の主な成果

(1) 論文(原著論文)発表

- 1) T.Asari, S.Matsuo, A.Takano and Y.Matsushita
Preparation and characterization of diblock copolymers of the AB and CD types and their self-assembled structure by hydrogen bonding interaction
Polym. J. 38 (3): 258-263 (2006)

- 2) J.Masuda, A.Takano, Y.Nagata, A.Noro, Y.Matsushita
Nanophase-separated synchronizing structure with parallel double periodicity from an undecablock terpolymer
PHYSICAL REVIEW LETTERS 97 (9): Art. No. 098301 (2006)
- 3) A.Takano, Y. Kushida, K. Aoki, K. Masuoka, K. Hayashida, D. Cho, D. Kawaguchi, Y.Matsushita
HPLC Characterization of Cyclization Reaction Product Obtained by End-to-End Ring Closure Reaction of a Telechelic Polystyrene
Macromolecules; 40, 679 - 681 (2007)
- 4) Y.Ohta, Y.Kushida, D.Kawaguchi, Y.Matsushita, A.Takano
Preparation, Characterization, and Nanophase-Separated Structure of Catenated Polystyrene-Polyisoprene
Macromolecules 41, 3957-3961 (2008)
- 5) A.Takano Y.Ohta, Y.Kushida, Y.Matsushita,
The second virial coefficients of highly-purified ring polystyrenes in cyclohexane,
Polymer 50, 1300-1303 (2009)

(2)学会(口頭)発表

【海外】

- 1) A.Takano, K.Masuoka, K.Aoki, Y.Ohta, Y.Kushida, D.Cho, D.Kawaguchi and Y.Matsushita,
“Precise Characterization of Cyclic Polystyrenes and Cyclization Reaction Products by HPLC”,
41st International Symposium on Macromolecules-IUPAC World Polymer Congress MACRO
2006, Rio de Janeiro, Brazil, July 16-22, 2006
- 2) A. Takano, Y. Ohta, Y. Kushida, D. Kawaguchi, and Y. Matsushita “Scattering Study of Cyclic Polystyrenes in a Good and a Theta Solvent” Macro 2008, June 29-July 3, 2008, Taipei, Taiwan.
- 3) Atsushi Takano, Yutaka Ohta, Sinpei Tokuno Daisuke Kawaguchi, Yoshiaki Takahashi and Yushu Matsushita, “Viscoelastic Properties of Ring-Shaped Polystyrenes”, International Congress for Rheology, August 4-8, 2008, Montrey, CA, U.S.A.

【国内】

- 1) A. Takano, K. Masuoka, Y. Ohta, Y. Kushida, K. Aoki, D. Cho, Y. Matsushita, “Preparation and Characterization of Ring-shaped Polystyrenes” POLYCHAR-14 (The International Conference on Polymer Characterization), Nara, Japan, April 17-22, 2006
- 2) A. Takano, Y. Ohta, Y. Kushida, D. Kawaguchi, Y. Matsushita, “Preparation and Characterization of Catenated Copolymers” POLYCHAR-14 (The International Conference on Polymer Characterization), Nara, Japan, April 17-22, 2006

(3)招待講演

【海外】

- 1) A. Takano “Preparation, Characterization and the Solution Properties of Cyclic Polymers”,
The Second International Symposium on Polymer Materials Science, Maryland, U.S.A. Dec. 10
- 11, 2007
- 2) Atsushi Takano, “Chain Conformation of Ring-shaped Polystyrenes in Solutions and Bulk”, The

Second Japan-Taiwan Workshop on Neutron Scattering of Bio-materials, Soft-Matters and Nano-materials, Dec. 4-8, 2007, Wulai, Taiwan

- 3) A.Takano “Chain dimension of ring polystyrenes in solutions”, Workshop of Knots and soft matter physics: topology of polymers and related topics in physics, mathematics and biology August 26-29, 2008, Kyoto, Japan

【国内】

- 1) 高野敦志 「環状高分子の合成と物性 - 末端効果の解明を目指して -」、材料レオロジー研究会、春日、平成 19 年 1 月 12 日
- 2) 高野敦志 「環状ブロック共重合体を用いた熱可塑性エラストマー中におけるループ/ブリッジ配置比の粘弾性的検討」、プラスチック成形加工学会、東京、平成 19 年 6 月 8 日
- 3) A.Takano “Chain dimension of ring polystyrenes in solutions”, Workshop of Knots and soft matter physics: topology of polymers and related topics in physics, mathematics and biology, Kyoto, Japan, August 26-29, 2008
- 4) 高野敦志 「環状高分子の合成と物性」、第 57 回高分子討論会、大阪、平成 20 年 9 月 24 日-26 日
- 5) 高野敦志 「散乱法を用いた環状高分子の溶液中・バルク中の物性評価」、日本中性子科学会第 8 回年会、名古屋、平成 20 年 12 月 1 日-2 日