

## 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における構造異性体の効果

提嶋佳生, 野呂篤史, 松下裕秀  
名古屋大学大学院工学研究科

## Structural isomer effects on the nanophase-separated block copolymer/metal salt hybrids

Yoshio SAGESHIMA, Atsushi NORO, Yushu MATSUSHITA  
Graduate School of Engineering, Nagoya University

## Abstract

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を導入したハイブリッドは、新規機能性材料としての応用が期待されている。本研究では、化学構造の類似した二種類のブロック共重合体から、配位結合を利用してハイブリッドを調製し、電子顕微鏡観察とX線散乱測定を用いてその凝集構造を調査した。その結果、ブロック共重合体の化学構造の違いが、ナノ構造形成に大きな影響を与えることが分かった。

## 1. はじめに

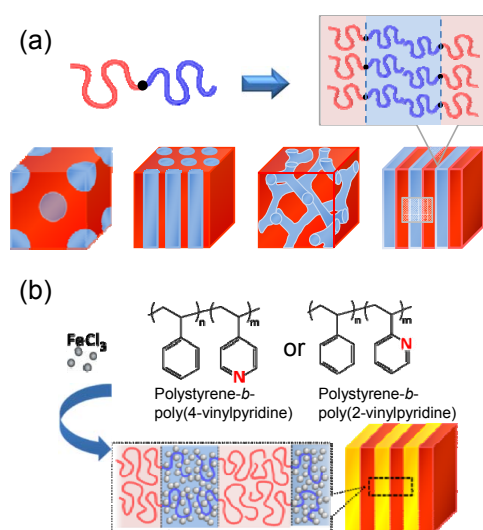
異種高分子の末端を共有結合で繋いだブロック共重合体は成分間反発力を駆動力として自己組織化することで、ナノ相分離構造と呼ばれる nm オーダーの規則的な周期構造を形成する [1]。このナノ相分離構造はブロック共重合体の分子特性に応じて様々な形態のナノ構造を呈することが知られている (Fig. 1a)。その構造スケールはほかの物質系では実現困難なメソスケールであることから、高機能性材料の鋳型として様々な分野での応用が試みられている [2-4]。例としてはナノパターンング材料や、ナノポーラス材料、フォトニック結晶やメタマテリアルといった光学材料などが挙げられる [5-8]。

このような高機能材料を実現するために、ナノ相分離構

造の特定の相に異種化合物、特に無機・金属化合物を組み込む手法が注目されている。ブロック共重合体と金属化合物を複合化させることが出来れば、従来の有機高分子では制御不可能な屈折率や導電性などの物性制御が可能となり新規機能性材料の実現が期待される。しかしながら、一般に高分子と無機・金属化合物はその化学的性質が大きく異なることから容易には混ざりあわず、その混合状態を nm オーダーで制御することも容易ではない。金属化合物を特定ブロックに選択的に分散させるための手法として、特定のブロックと金属化合物間に選択的に非共有結合を導入する方法があり、我々はこれに着目した。

具体的に我々はポリスチレン-*b*-ポリ4ビニルピリジン (PS-P4VP) ブロック共重合体と金属塩  $\text{FeCl}_3$  とを混合し、P4VP ブロックのピリジン基と  $\text{FeCl}_3$  の間に配位結合を作用させることで、P4VP ブロックに選択的に金属塩が分散したナノ相分離構造を有するハイブリッドを調製した [9]。さらに、このハイブリッドは金属塩の添加量によってその構造を簡便に制御できることも報告している。この手法は簡便である上に、種々の金属塩に対して適用可能であることから、有用なハイブリッド調製法といえる。

本研究では、このハイブリッド調製法の適用範囲を広げて、ポリビニルピリジン (PVP) ブロックの構造異性効果がハイブリッドのナノ構造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ユニット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。それらの重合体はガラス転移温度や溶媒への溶解性などが異なることが知られている。そこで分子量・組成の等しい2種類のブロック共重合体 PS-P4VP 及びポリスチレン-*b*-ポリ2ビニルピリジン (PS-P2VP) を合成し、これらと金属塩  $\text{FeCl}_3$  を用いてそれぞれハイブリッドを調製し、その凝集構造における構造異性体効果を調査した。



**Figure 1** Schematic illustration of (a) nanophase-separated structures of a diblock copolymer and (b) block copolymer/metal salt hybrid composed of organic phase and hybrid phase.

## 2. 実験

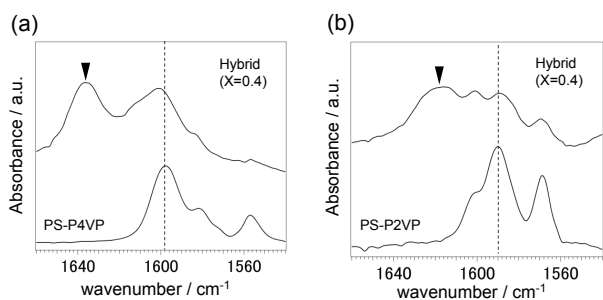
本研究で用いたブロック共重合体は、可逆付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合によって合成した。はじめにポリスチレン (PS,  $M_n=32,000$ , PDI=1.09) を合成し、これを前駆体として、分子量・組成の等しい2種類のブロック共重合体, PS-P4VP ( $M_n=54,000$ , PDI=1.13,  $\phi_{PS}=0.62$ ) と PS-P2VP ( $M_n=54,000$ , PDI=1.20,  $\phi_{PS}=0.61$ ) を調製した。

ハイブリッド試料は配位結合性溶媒を用いた溶媒キャスト法によって調製した [9]。PS-P4VP もしくは PS-P2VP と金属塩  $FeCl_3$  をそれぞれ溶媒ピリジンに溶解させた。その後、これらを混合した後に  $50^\circ C$  のホットプレート上で1~2日かけて溶媒を揮発させて膜を得た。これを真空乾燥した後に  $170^\circ C$  で24時間熱処理を施した。 $FeCl_3$  の添加量はPVPのモノマーユニットに対するモル比  $X$  ( $=[FeCl_3]/[PVP]$ ) として定義し、 $X$  を0.2, 0.4, 0.6と変化させた試料を調製した。

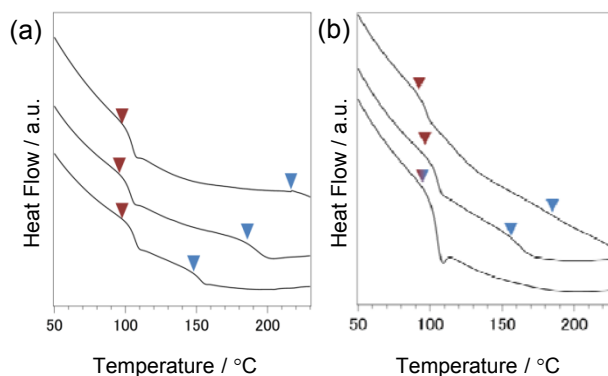
調製した試料中の金属塩の分散状態は赤外吸収分光法 (FT-IR) と示差走査熱量分析 (DSC) によって評価し、その凝集構造は透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察と小角X線散乱 (SAXS) 測定によって観察した。SAXS 測定は高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory BL-10C (波長  $0.1488$  nm, カメラ長:  $2.4$  m, 検出器: RIGAKU R-AXIS) にて行った。

## 3. 結果と考察

ハイブリッド試料中のピリジン基と金属塩間の相互作用を確認するために FT-IR 測定を行った。PS-P4VP/ $FeCl_3$ , PS-P2VP/ $FeCl_3$  ハイブリッドの FT-IR スペクトルを Fig. 2 に示す。金属塩添加前の PS-P4VP, PS-P2VP では  $1597\text{ cm}^{-1}$  と  $1590\text{ cm}^{-1}$  にそれぞれ PVP 側鎖のピリジン基の C-N 結合伸縮振動ピークが観測されている。これに対し、金属塩添加後にはこれらのピークが減衰し、新たに  $1637\text{ cm}^{-1}$ ,  $1619\text{ cm}^{-1}$  に出現している。これは PVP ブロックのピリジン基が金属塩に配位したことによって、その振動ピークがシフトしたことを意味しており、いずれのハイブリッド中でもピリジン基と金属塩間で配位結合が形成されていることが確認された。



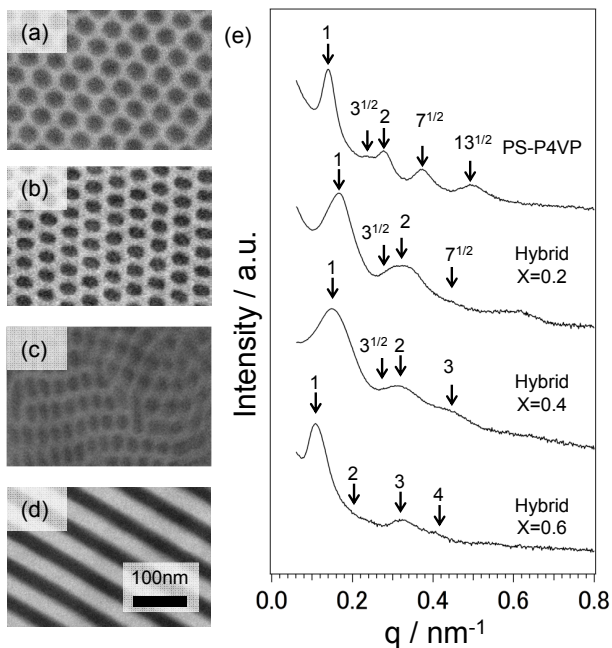
**Figure 2** FT-IR spectra of (a) PS-P4VP/ $FeCl_3$  hybrids and (b) PS-P2VP/ $FeCl_3$  hybrids. Dashed lined represent C-N stretching vibrations of uncoordinated pyridine rings in PVP. Filled allows denote C-N stretching vibrations of coordinated pyridine rings in PVP.



**Figure 3** DSC thermograms of (a) PS-P4VP/ $FeCl_3$  hybrids and (b) PS-P2VP/ $FeCl_3$  hybrids. Thermograms are displayed in the order of magnitude of  $FeCl_3$  amount added from bottom to top, i.e.,  $X=0$  (neat PS-P4VP or PS-P2VP), 0.2, and 0.4.

PS-P4VP/ $FeCl_3$  ハイブリッドと PS-P2VP/ $FeCl_3$  ハイブリッドの DSC 測定結果を Fig. 3 に示す。DSC 測定では金属塩添加前後の各成分のガラス転移温度  $T_g$  を測定することで金属塩の分散状態を評価した。金属塩添加前の PS-P4VP では  $108^\circ C$  と  $152^\circ C$  に吸熱が見られ、これらは PS ブロックと P4VP ブロックの  $T_g$  である (Fig. 3a)。金属塩添加後には PS ブロックの  $T_g$  はほぼ一定だったのに対し、P4VP ブロックの  $T_g$  は  $X$  に応じて上昇していた。これは金属塩が配位することで P4VP 鎖の運動性が低下したことを示唆している。PS ブロックの  $T_g$  には変化が見られなかったことから、金属塩は P4VP ブロックに選択的に分散していることがわかる。PS-P2VP/ $FeCl_3$  では、PS ブロックと P2VP ブロックはほぼ等しい  $T_g$  ( $100^\circ C$  付近) をもつことから、金属塩添加前は一つの吸熱ピークのみが観測された (Fig. 3b)。しかしながら金属塩添加後には高温側に新たな吸熱ピークが見られており、P2VP 相に金属塩が選択分散したことにより、P2VP ブロックの  $T_g$  が上昇したものと考えられる。以上の FT-IR および DSC の結果より、配位結合によって添加した金属塩が PVP 相に選択的に分散していることを確認した。

PS-P4VP/ $FeCl_3$  の TEM 観察結果と、一次元 SAXS パターンを Fig. 4 に示す。PS-P4VP 単体の TEM 観察では、ヨウ素染色ののちに観察している。したがって Fig. 4a では明るい相が PS 相、暗い相が P4VP 相に対応しており、P4VP 相が六方充填したシリンダードメインを形成している。これに対し、金属塩添加後の試料ではいずれも無染色の状態を観察を行っているにも関わらず、コントラストのついた像が得られている (Fig. 4b-d)。これは電子密度の高い金属塩が PVP 相に選択的に分散しているためである。金属塩添加後の試料でもナノ相分離構造が明確に観察され、 $X=0.2, 0.4$  では P4VP/ $FeCl_3$  相がシリンダードメインを形成していた。添加量の最も多い  $X=0.6$  ではラメラ構造 (異なる層を交互に積み重ねた構造) が観察され、シリンダー構造からラメラ構造へと構造転移が起きていることがわかった。これらの試料の散乱プロファイルを試みる



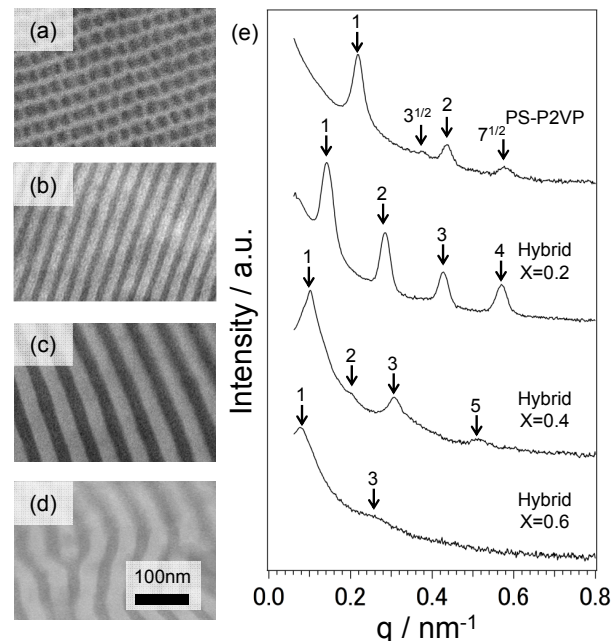
**Figure 4** TEM images of PS-P4VP/FeCl<sub>3</sub> hybrids: (a) X=0 (neat PS-P4VP); (b) X=0.2; (c) X=0.4; and (d) X=0.6. (e) 1D-SAXS profiles of PS-P4VP/FeCl<sub>3</sub> hybrids. Profiles are displayed in the order of magnitude of FeCl<sub>3</sub> amount added from bottom to top, i.e., X=0 (neat PS-P4VP), 0.2, 0.4, and X=0.6.

と、X=0~0.4では $q$ 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観測されており、六方充填したシリンダー構造に対応する散乱パターンが得られた。これらのシリンダー構造のドメイン周期 $D$ を算出したところ、僅かに収縮していることが分かった。X=0.6ではラメラ構造を示す整数次(1:2:3:4)の散乱ピークが見られており、いずれの試料でもTEM観察の結果を裏付ける散乱パターンが得られた(Fig. 4e)。TEM観察とSAXSパターンから決定した各試料のナノ構造形態とドメイン周期 $D$ をTable 1にまとめている。ただし、 $D$ の算出には $D=2\pi/q$ (ラメラ構造)、 $D=(4/3)^{1/2} \times 2\pi/q$ (シリンダー構造)の関係式をそれぞれ用いた。

次にFig. 5にPS-P2VP/FeCl<sub>3</sub>の構造観察結果を示す。金属塩添加前のPS-P2VPのTEM像では六方充填したP2VPシリンダー構造が観察された(Fig. 5a)。しかしながらPS-P4VP(Fig. 4a)と比べると、シリンダードメインのサイズが大きく異なっていることが分かった。金属塩添加後の試料のTEM像をみると、X=0.2~0.6までのすべての試料で

**Table 1** Morphologies of PS-P4VP/FeCl<sub>3</sub> hybrids and PS-P2VP/FeCl<sub>3</sub> hybrids

X	PS-P4VP/FeCl <sub>3</sub>		PS-P2VP/FeCl <sub>3</sub>	
	Morphology	D/nm	Morphology	D/nm
0	Cylinder	53	Cylinder	33
0.2	Cylinder	45	Lamella	44
0.4	Cylinder	52	Lamella	62
0.6	Lamella	58	Lamella	82



**Figure 5** TEM images of PS-P2VP/FeCl<sub>3</sub> hybrids: (a) X=0 (neat PS-P2VP); (b) X=0.2; (c) X=0.4; and (d) X=0.6. (e) 1D-SAXS profiles of PS-P2VP/FeCl<sub>3</sub> hybrids. Profiles are displayed in the order of magnitude of FeCl<sub>3</sub> amount added from bottom to top, i.e., X=0 (neat PS-P2VP), 0.2, 0.4, and X=0.6.

ラメラ構造が観察されている。散乱プロファイルをもても、X=0.2~0.6では整数次のピークがみられた。これはX=0.2でシリンダー構造からラメラ構造への構造転移が起きており、PS-P2VP/FeCl<sub>3</sub>はPS-P4VP/FeCl<sub>3</sub>に比べて、より少ない金属塩添加量で構造転移を起こすことを示唆している。さらにラメラ構造の構造周期に着目すると、X=0.2ではラメラ構造の周期は44 nmであるのに対してX=0.6では周期は82 nmとなっており、金属塩添加によってその構造周期が著しく増加することが明らかとなった。

今回用いた二つのブロック共重合体は分子量・組成が等しいにもかかわらずドメインサイズに違いが見られ、PS-P4VPのほうが太いドメインを形成していた。さらに、そのドメイン間隔を比較すると、PS-P4VPでは53 nm、PS-P2VPでは33 nmとなっており、ドメイン間隔にも大きな差が見られた。ナノ相分離構造の構造周期 $D$ 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 $\chi$ と重合度 $N$ に依存し、以下の関係式が成り立つ[10]。

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

今回の系では $N$ は等しい。そこで成分間のFlory-Huggins相互作用パラメータ $\chi$ に着目する。PS-P4VP、PS-P2VPの相互作用パラメータ $\chi_{\text{PS-P4VP}}$ 、 $\chi_{\text{PS-P2VP}}$ は過去の研究により次のように報告されている[11]。

$$0.317 < \chi_{\text{PS-P4VP}} < 0.347 \quad (160^\circ\text{C} < T < 195^\circ\text{C}) \quad (2)$$

$$0.087 < \chi_{\text{PS-P2VP}} < 0.101 \quad (125^\circ\text{C} < T < 185^\circ\text{C}) \quad (3)$$

今回のアニール温度443K(170°C)では、 $\chi_{\text{PS-P4VP}}$ は $\chi_{\text{PS-P2VP}}$



よりもおよそ3倍大きいことがわかる。すなわち、PS-P4VPが形成するドメイン周期はPS-P2VPのものとは比べて小さくとも $(\chi_{PS-P4VP} / \chi_{PS-P2VP})^{1/6}$ 倍 $\approx$ 1.2倍大きいことになり、これは実験結果と一致する。定性的にはこの結果は成分間にはたらく偏析力と、分子コンフォメーションから次のように説明できる。一般的に成分間偏析力の強さは、Flory-Huggins相互作用パラメータ $\chi$ と重合度 $N$ の積 $\chi N$ で表現される[12]。したがって、PS-P2VPと比べて成分間偏析力の大きいPS-P4VPでは成分間により大きな反発力をはたらくことで、各ブロック鎖は相分離界面に垂直な方向に伸びたコンフォメーションをとる。その結果、界面に水平な方向の拡がり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多くなり、太いシリンダー構造が形成されると同時にドメイン間の距離が大きくなったと考えられる。

次に、金属塩を添加した後のハイブリッドの構造を比較する。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いる。しかしながら、PS-P2VP/FeCl<sub>3</sub>はPS-P4VP/FeCl<sub>3</sub>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。また、金属塩添加量の変化に伴うドメイン間隔の変化をみると、PS-P4VP/FeCl<sub>3</sub>の場合はほとんど変化が見られなかったのに対してPS-P2VP/FeCl<sub>3</sub>では著しい変化が見られた。

上記のような現象が起きた原因を、P4VPとP2VPの化学構造の違いに起因する配位結合様式の違いから考察する。P4VPが金属塩と配位結合を形成する場合、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、近距離でのピリジン基間で結合を形成するよりも、むしろ遠距離のピリジン基間での結合を形成しやすいと考えられる(Fig. 6a)。そのため、P4VP鎖は遠距離での架橋を形成することで、シリンダードメインの収縮・ドメイン間隔の減少が起こったと推測される。そして分子間架橋によって分

子の拡がり制限されることで、構造転移を生じにくくなったものと考えられる。これに対し、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、同一分子鎖内で近傍のピリジン基間で結合を形成することができる(Fig. 6b)。もし、PS-P2VP/FeCl<sub>3</sub>中のP2VP鎖が同一鎖内の近接するピリジン基間でこのような結合を形成すると、主鎖の回転自由度が下がることによってより剛直な鎖になることが考えられる。一般的に分子鎖の拡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上昇したために、その拡がりが大きくなり構造転移を起こしやすい傾向にあったと予想される。分子の剛直性が上昇することによって、分子鎖がより伸長したコンフォメーションをとりやすくなり、ドメイン間隔が顕著に増大したと考えられる。

#### 4. まとめ

本研究では、ブロック共重合体/金属塩ハイブリッドのナノ構造にポリビニルピリジンブロックの構造異性が与える影響について調査した。具体的には分子量・組成の等しいPS-P4VPとPS-P2VPと金属塩FeCl<sub>3</sub>を用いてハイブリッドを調製し、電子顕微鏡観察と小角X線散乱測定によって、その構造を調査した。その結果ブロック共重合体の化学構造がハイブリッドの構造形成に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった[13]。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は分子量・組成が等しいにもかかわらず、成分間の偏析力が異なるために構造周期が著しく異なっていた。

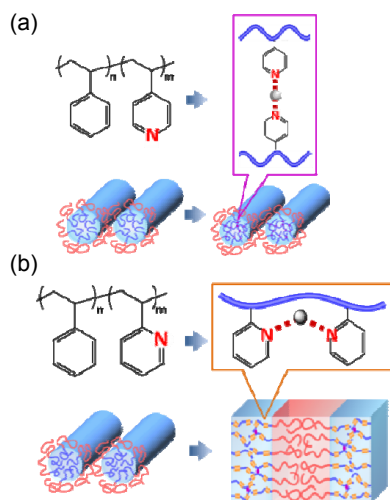
(2) PS-P4VP/FeCl<sub>3</sub>は金属塩添加量を変えても構造周期の変化が比較的緩慢であり、構造転移を起こしやすいのに対して、PS-P2VP/FeCl<sub>3</sub>はより少ない金属塩添加量で構造転移を起こやすく、かつ大きなドメイン周期を持つ構造を形成しやすいことがわかった。これは、P4VP鎖は金属塩と配位結合を形成する際に、遠距離のピリジン基間での架橋構造形成をしやすいのに対して、P2VP鎖は隣接ピリジン基間で近距離での架橋構造を形成することで、分子鎖の剛直性が増すためである。

#### 5. 謝辞

SAXS測定に際して多大なる支援を頂いたKEKの清水伸隆准教授ならびに五十嵐教之准教授に深く感謝致します。本研究は課題番号2012G176において行われた。

#### 引用文献

- [1] Y. Matsushita, A. Takano, N. Torikai, and A. Noro, *Kobunshi Ronbunshu* **63**, 205 (2006).
- [2] C. Park, J. Yoon, E. L. Thomas, *Polymer* **44**, 6725 (2003).
- [3] C. J. Hawker, T. P. Russell, *MRS Bull.* **30**, 952 (2005).
- [4] J. K. Kim, S. Y. Yang, Y. Lee, Y. Kim, *Prog. Polym. Sci.* **35**, 1325(2010).



**Figure 6** Schematic illustrations of morphological transition from neat PS-PVP diblock copolymers to hybrids with X=0.2: (a) PS-P4VP/FeCl<sub>3</sub> hybrids; (b) PS-P2VP/FeCl<sub>3</sub> hybrids.

- [5] A. Sidorenko, I. Tokarev, S. Minko, M. Stamm, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 12211 (2003).
- [6] A. S. Zalusky, R. Olayo-Valles, J. H. Wolf, M. A. Hillmyer, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 12761 (2002).
- [7] Y. Kang, J. J. Walish, T. Gorishnyy, E. L. Thomas, *Nat. Mater.* **6**, 957 (2007).
- [8] K. Ueda, T. Dotera, T. Gemma, *Phys. Rev. B* **75**, 19 (2007).
- [9] A. Noro, Y. Sageshima, S. Arai, Y. Matsushita, *Macromolecules* **43**, 5358 (2010).
- [10] A. N. Semenov, *Macromolecules* **26**, 6617 (1993).
- [11] W. Zha, C. D. Han, D. H. Lee, S. H. Han, J. K. Kim, J. H. Kang, C. Park, *Macromolecules* **40**, 2109 (2007).
- [12] L. Leibler, *Macromolecules* **13**, 1602 (1980).
- [13] Y. Sageshima, A. Noro, Y. Matsushita, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **52**, 377 (2014).

(原稿受付日：2014年6月20日)

### 著者紹介

提嶋佳生 Yoshio SAGESHIMA

名古屋大学大学院工学研究科 博士研究員

〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町

TEL: 052-789-3211

FAX: 052-789-3210

E-mail: sageshima.yoshio@h.mbox.nagoya-u.ac.jp

略歴：2014年名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程修了。博士（工学）。

最近の研究：非共有結合を利用した複合高分子の調製と機能性ナノ構造体の構築。

野呂篤史 Atsushi NORO

名古屋大学大学院工学研究科 助教

〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町

TEL: 052-789-4587

FAX: 052-789-3210

E-mail: noro@nagoya-u.jp

略歴：2007年名古屋大学大学院工学研究科助教。博士（工学）。

最近の研究：非共有結合を組み込んだポリマーナノ材料の設計と特性評価。

松下裕秀 Yushu MATSUSHITA

名古屋大学大学院工学研究科 教授

〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町

TEL: 052-789-4604

FAX: 052-789-3210

E-mail: yushu@apchem.nagoya-u.ac.jp

略歴：1999年名古屋大学大学院工学研究科教授。工学博士。

最近の研究：複合高分子からの周期・準周期構造構築と高機能材料への応用。