

ブロック共重合体準希薄溶液中で選択溶媒に誘起されたマイクロ相分離構造のダイナミクス

名古屋工業大学大学院工学研究科・准教授 岡本 茂
大阪大学大学院理学研究科・教授・井上正志

これまでに超高分子量ブロック準希薄溶液中で形成するマイクロ相分離構造を用いて、可視光領域にフォトニックバンドギャップを持つフォトニック結晶の創製に成功している¹⁾。強い選択溶媒を加える事でその構造周期が変化する事はわかっていた。しかしながら、その選択溶媒が実際に片方の相にどの程度選択的に溶けているかは今まで実験的に実証されておらず、詳しい定量的な評価は行われてこなかった。今回はシミュレーションソフト SUSHI²⁾を用いて、この系の再現を行い、さらに中性子散乱のコントラストバリエーション法を用いて各相の組成を明らかにした。また、選択溶媒添加に伴う、秩序-秩序転移をレオロジー法を用いて観察した。

1. 計算機シミュレーション

真空下逐次リビングアニオン重合法を用いて Poly(styrene)-*b*-Poly(*tert*-butyl methacrylate) (PS-*b*-PtBuMA) ($M_w=8.2 \times 10^5$ g/mol, PDI=1.2, $\phi_{PS}=43$ vol. %) を重合した。良溶媒としてテトラヒドロフラン (THF)、選択溶媒として水を用いた。Fig. 1 は選択溶媒を加えてマイクロ相分離構造を形成する領域を示した相図である。ポリマー濃度 9.7 vol. % と固定し、水濃度を増やした時、lamellar-gyroid-cylinder と劇的にモルフォロジーが変化する。そのため各相の各組成も劇的に変化していると考えられる。今回はポリマー濃度を 9.7 vol. % に固定し、水濃度を変化させる実験を行った。本来、2, 3次元のシミュレーションを行うべきであるが、現在のところ成功していない。1次元のシミュレーションでも溶媒分布の変化と相分離の関係の特徴は得られると考えた。

水濃度 9.1 vol. % の時の2次元シミュレーションパターン中の St ドメイン中央を通る位置における1次元プロファイルを示す(Fig. 2)。PS の平均濃度 4.2 vol. % より高いところを PS 相、同様に PtBuMA の平均濃度 4.2 vol. % より高いところを PtBuMA 相と定義した。選択的貧溶媒である水が

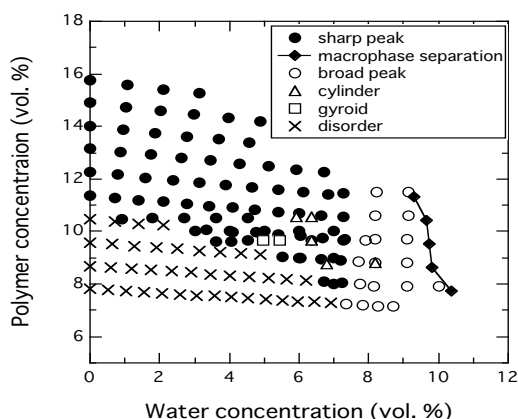


Fig. 1 高分子濃度および水濃度に対する相図

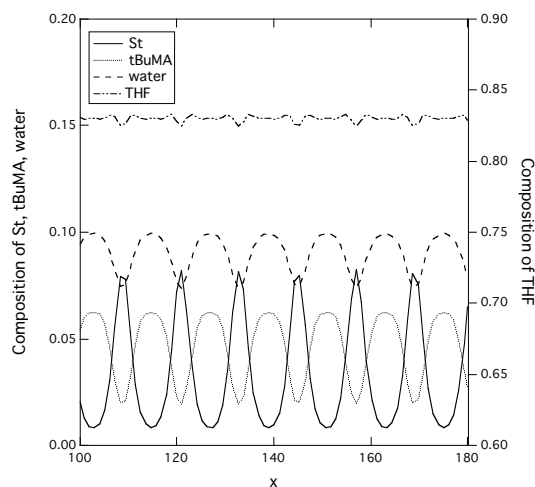


Fig.2 高分子濃度 8vol.%、水濃度 9vol.%における各成分分布の1次元シミュレーション

PtBuMA 相に選択的に溶けている事が分かった。さらに興味深いことに良溶媒である THF さえもが PtBuMA 相に選択的に存在している事がわかった。しかもこの THF は PtBuMA 相内に均一に存在するのではなく、界面付近に少し多く存在しており、水はドメインの中心付近に集中している。これは PS と PtBuMA、または PS と水との接触のエントルピーを下げるためだと考えられる。

2. 中性子散乱測定 (コントラストバリエーション)

Fig.3 は水濃度 9.1vol %の時のコントラストバリエーションの結果である。散乱強度だけが変化し、その profile の形には違いが見られなかった。これらの散乱強度比から各相の組成を求めた結果、PS 相で PS/THF/water=19/75.2/5.8 vol. %であり、PtBuMA 相では PtBuMA/THF/water=4.4/84.6/11 vol. %である事が分かった。同様の実験により、水濃度 8.2vol. %において PS 相では PS/THF/water=16/78.3/5.7 vol. %であり、PtBuMA 相では PtBuMA/THF/water =5.4/84.8/9.8 vol. %である事が分かった。いずれの水濃度でも PtBuMA 相に THF が多く存在している。水濃度が 8.2vol. %から 9.1vol. %に増えると PS 相中の固形分率はさらに高くなり、脱膨潤が進んだことが分かる。以上のことから THF が PtBuMA 相に水と共に引き込まれている事が実験的に実証できた。

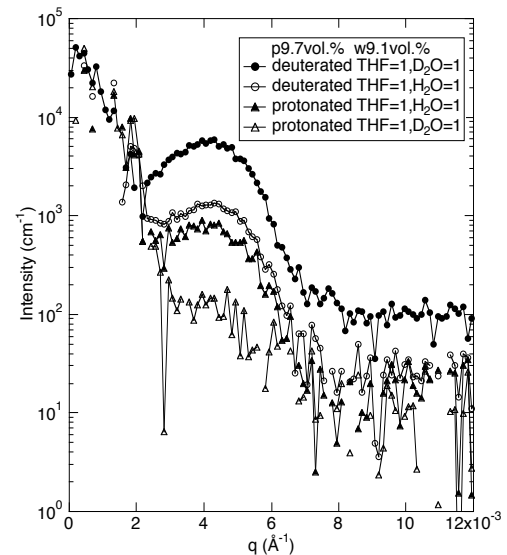


Fig. 3 水濃度 9.1vol.%におけるコントラストバリエーションによる中性子散乱プロフィール

3. 動的粘弾性測定

MCR-301(Anthon Paar 社製)を用いて、5cm φの Cone&Plate で、この溶液の動的粘弾性測定を行った。高周波数域 ($\omega > 10$) に大きな緩和、中間に平坦部、低周波数域 ($\omega \sim 0.01$) で緩和が始まっている。平坦部は、ひずみ依存性が強く、格子等の構造由来の緩和と思われる。ひずみ 1%程度から、弾性率 (みかけの弾性率) が下がっている。普通の高分子より非線形性が強めで、いわゆる分散系に近い結果である。平坦部における周波数に対するベキは Fig.4 にまとめた。水濃度変化によりラメラ、ギロイド、シリンダーと構造転移するとともにベキも大きく変化していることが分かった。

以上の結果は J. Phys.に投稿中である。

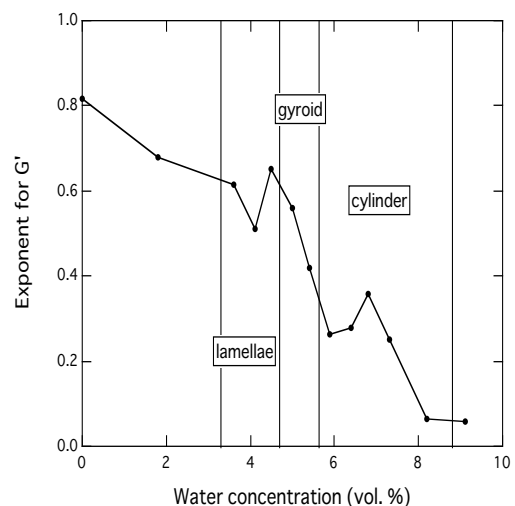


Fig.4 G' の周波数依存性 ($G' \propto \omega^a$) における指数 a の水濃度依存性 (高分子濃度: 9.7 vol. %)

<参考文献>

1. K. Tsuchiya et al., OPTICS EXPRESS, vol. 16, No. 8, pp. 5362-5371, 2008
2. http://www.octa.jp/OCTA/sushi_jp.html