

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・准教授 岡本 茂

大阪大学・教授 井上 正志

1. 初期の研究目標と実際の研究推進

超高分子量のブロック共重合体を共通溶媒に溶解して準希薄状態にすると無秩序状態にいたる。しかし、ここに適切な非溶媒（分化誘導非溶媒）を添加するとマイクロ相分離や秩序-秩序転移が誘起されることを発見していた。このマイクロ相分離や、マイクロ相転移点近傍で巨大なグレインが形成されるメカニズムを小角中性子散乱法や自己無撞着場に基づく計算機シミュレーションおよび粘弾性測定により明らかにすることを目標とした。

2. 研究成果

2-1. 中性子小角散乱測定

試料には真空下逐次リビングアニオン重合法を用いて合成した 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. %) を用いた。共通溶媒としてテトラヒドロフラン (THF)、分化誘導非溶媒として水を用いた。高分子濃度は 9.7 vol.% で固定した。水濃度の増加とともに、Lamella (3.6 - 5.1 vol.%) - gyroid (5.2-5.8 vol.%) - cylinder (5.9 vol.% ~) と劇的にモルフォロジーが変化した。Fig. 1 は、Fig.5 は水濃度 9.1 vol. % の時のコントラストバリエーションの結果である。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 8.2 vol. % 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 8.2 vol. % から 9.1 vol. % に増えると PS 相中の固形分分率はさらに高くなり、脱膨潤が進んだことが分かる。以上の結果は計算機シミュレーション結果とも良く一致し、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。

2-2. 動的粘弾性測定

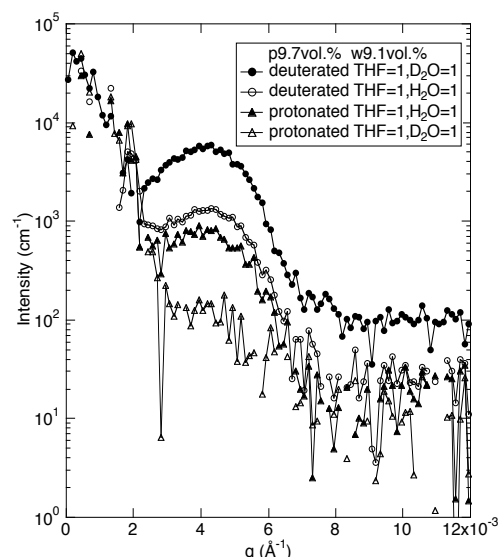


Fig. 1 水濃度 9.1 vol.% におけるコントラストバリエーションによる中性子散乱プロファイル

MCR-301(Anthon Paar 社製)を用いて、5cm ϕ の Cone&Plate で、前項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。平坦部における周波数に対するベキは Fig.2 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。

2-3. 巨大グレイン成長のメカニズム

試料には Polystyrene-*b*-Poly(ethyl-*alt*-propylene)を用いた試料を PEP に強い選択性を持つイソノナン酸イソトリデシルに溶解した (高分子濃度 10 wt.%)。この溶液を 130度において10分間熱処理をした後に、60度に温度ドロップした。この試料の小角 X 線散乱測定および粘弾性測定結果を Fig.3 にまとめた。

温度ドロップ後、約20分間の間にドメイン周期(d)が約53nmから55nmに大きくなり、散乱ピークの半値幅(FWHM)も急激に小さくなった。20分頃から散乱がスポット状となりグレインが形成され始めたことが分かった。それに伴い、平坦部領域付近の周波数(約0.3 sec⁻¹)における G' が急激に上昇しはじめ、FWHM も再度大きく低下し始めた。これらの変化は約1時間後には終了した。以上の結果から、グレイン成長は温度変化(偏斥力変化)による構造周期の変化が終了するとともに開始し、粘弾性測定における平坦部領域が広い周波数領域で観測され始める事が分かった。このように、グレイン成長の過程は図の点線で示す3つの領域に分けられるものと考えられる。

これらの変化は約1時間後には終了した。以上の結果から、グレイン成長は温度変化(偏斥力変化)による構造周期の変化が終了するとともに開始し、粘弾性測定における平坦部領域が広い周波数領域で観測され始める事が分かった。このように、グレイン成長の過程は図の点線で示す3つの領域に分けられるものと考えられる。

<参考文献>

1. K. Ando, et. al, "SCFT simulation and SANS study on spatial distribution of solvents in microphase separation induced by a differentiating non-solvent in a semi-dilute solution of an ultra-high- molecular-weight block copolymer", Journal of Physics: Conference Series 247 (2010) 012040
2. K. Ando, et. al, "Microphase separation induced by differentiating non-solvent in a semi-dilute solution studied by rheometry and SANS", IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 14 (2010) 012012

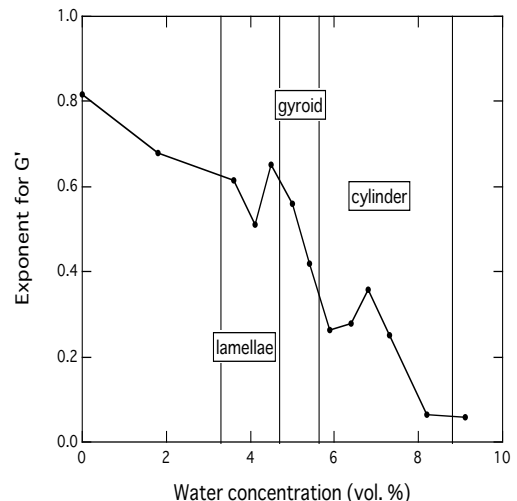


Fig.2 G'の周波数依存性 ($G' \propto \omega^a$) における指数aの水濃度依存性 (高分子濃度: 9.7 vol. %)

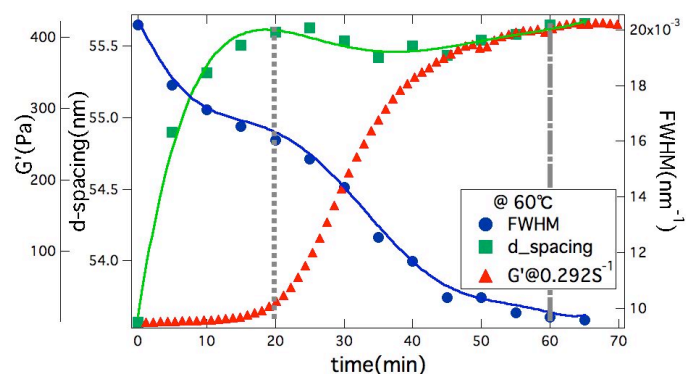


Fig.3 60°C におけるグレイン形成時の SAXS ピーク幅、ドメインサイズ、0.3 sec⁻¹ における G'の時間変化