



# 溶媒キャスト法により形成されるブロック共重合体 マイクロ相分離構造の形成過程の構造解析

高野敦志, 草野杏佳, 北原綾音  
名古屋大学

キーワード：ブロック共重合体, ミクロ相分離構造, 形成過程, SAXS

## 1. 背景と研究目的

非相溶な高分子から構成されるブロック共重合体は、凝集状態で自己組織化して「マイクロ相分離構造」と呼ばれる周期構造を形成する。この規則構造を形成させる代表的な方法として「溶媒キャスト法」がある。ブロック共重合体の希薄溶液から溶媒を蒸発させ、ポリマー濃度が増加していく過程で、ブロック共重合体の同一成分同士が集まり、異種ブロック鎖間の結合点を界面とする相分離構造が形成される。その際、溶媒、温度、蒸発速度など条件により、形成される相分離構造、配向、グレインの大きさが影響を受けることが知られている。まずは本研究ではその溶液測定における基礎データの取得を試みた。

## 2. 実験内容

試料はポリスチレン(S)、ポリ(2-ビニルピリジン)(P)からなる PSP トリブロック共重合体 (分子量  $M_w = 78,000$ 、ポリスチレンの体積分率=0.496) であり、リビングアニオン重合法により合成した。この共重合体試料のテトラヒドロフラン (THF) 溶液を調製し、直径 3mm  $\phi$  の円筒型ガラスキャピラリー中に封管した。(ポリマー濃度：15%、22%、34%、44%、47%) これら共重合体試料溶液の SAXS 測定をあいしんクロトロン光センターの BL8S3 にて行った。

## 3. 結果および考察

Figure 1 に様々な濃度の試料溶液、およびバルク試料の SAXS 測定結果を示す。まず(a)の 15%溶液では全く散乱ピークは現れず、規則構造は形成されていない。(b)の 22%溶液になるとブロードな散乱ピーク、すなわち濃度揺らぎが現れている。さらに(c)~(e)の濃度30%以上の溶液になると高次にわたるシャープなピークが現れ、マイクロ相分離構造が明確に形成されることが確認された。さらに、バルク試料ではマイクロ相分離構造に起因するピークが高次まで現れていると共に、偶数次ピークがほとんど消滅しており、ブロック共重合体の体積分率比がほぼ 1 : 1 であることが確認された。一方、濃度 34%~47%の試料ではバルク試料のように偶数次ピークは消えていないことがわかる。このことは溶液状態ではバルク状態のような体積分率比が 1 : 1 ではなく、2 相に対する溶媒の分配状態が異なることが示された。

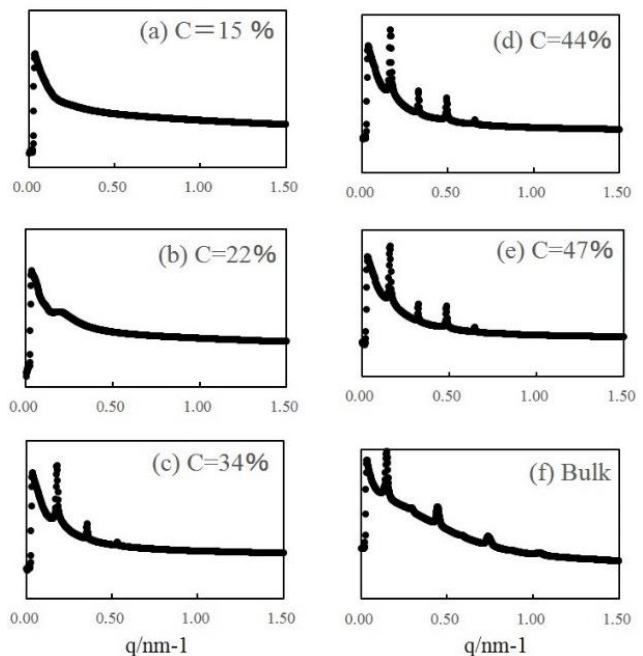


Figure 1 SAXS profiles for SP diblock copolymer of (a)-(e) THF solutions and (f) bulk.