



# 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。この規則構造の代表的な形成方法として「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は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。本研究では分子量約 10 万、組成比約 1 : 1 (ラメラ構造) のポリスチレン (S)、ポリ(2-ビニルピリジン) (P) からなる SP ジブロック共重合体のテトラヒドロフラン (THF) 溶液を利用して、その濃度変化に伴う構造変化を SAXS により追跡した。

## 2. 実験内容

試料は SP ジブロック共重合体 (分子量  $M_w = 98,600$ ) であり、リビングアニオン重合法により合成した。この共重合体試料を直径 3 mm  $\phi$  の円筒型ガラスキャピラリー中に入れ、さらに THF、ならびに鉄球を入れ、封菅した (ポリマー濃度：13.5%、14.9%、20.4%、26.4%、30.4%、49.7%、57.4%)。封菅後、溶液中の鉄球を繰り返し移動させることにより、溶液濃度を均一にしたうえで、試料溶液の SAXS 測定を 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の SAXS 測定結果を示す。13.5% 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のに対して、14.9% 溶液になるとブロードな散乱ピーク、すなわち揺らぎが明確に現れていることがわかる。さらに濃度 30% 以上の溶液になると明らかにピークが先鋭化され、高次ピークが出現し、明確なマイクロ相分離構造が形成されることが確認された。さらに濃度 30% 以上の溶液において、測定直前にガラスキャピラリー中の鉄球を動かし、ポリマー溶液の攪拌を十分に行った直後に SAXS 測定しても高次にわたるピークは同様に確認された。すなわち、溶液中で生成したマイクロ相分離構造は溶液のマクロな攪拌に伴う変形を加えてもほとんど乱されていないことが明らかになった。このことはある濃度以上で溶液中に形成されたマイクロ相分離構造ドメインはマクロな溶液攪拌によっても壊されないことを示している。今後、分子量、組成の異なるジブロック共重合体を用いてその形成過程を追いかけると共に、例えば超音波照射により、溶液中のマイクロ相分離構造が乱されるのかについても検討を行う予定である。

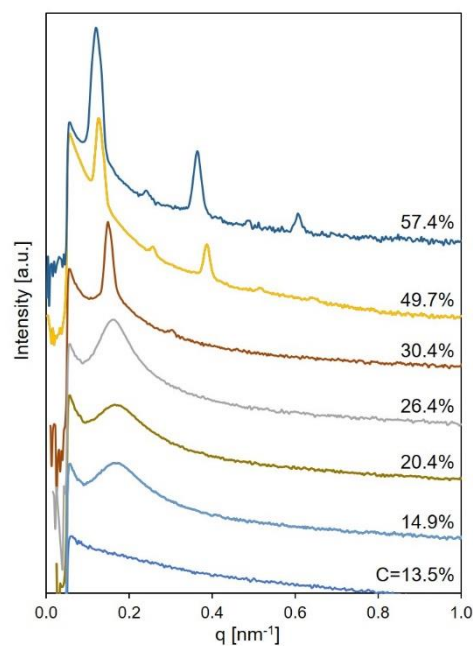


Figure 1 SAXS profiles for SP diblock copolymer of THF solutions.