

ブロック共重合体の準希薄溶液中において貧溶媒に誘起されたマイクロ相分離と秩序-秩序転移における溶媒の分配と高分子鎖の形態変化

Change of chain conformation and solvent distribution during order-disorder and order-order transitions induced by differentiating non-solvent in semi-dilute solution of block copolymers

岡本茂¹⁾、安藤幸治¹⁾、坂本直紀²⁾、小泉智³⁾、山口大輔³⁾

Shigeru OKAMOTO¹⁾, Koji ANDO¹⁾, Naoki SAKAMOTO²⁾, Satoshi KOIZUMI³⁾, Daisuke YAMAGUCHI³⁾

¹⁾名古屋工業大学 ²⁾旭化成(株) ³⁾原子力機構

(要約)

超高分子量(約100万 g/mol 程度)のブロック共重合体の準希薄溶液(10vol.%以下)の低濃度溶液は1相状態である。ここに貧溶媒を添加することにより誘起されるマイクロ相分離構造中における溶媒の分配および各相の体積分率を小角中性子散乱法により測定した。

キーワード: 超高分子量ブロック共重合体、マイクロ相分離、準希薄溶液、秩序-秩序転移

1. 目的

共通溶媒と貧溶媒との混合溶媒が強い選択溶媒として機能し、マイクロ相分離を誘起することは分かっていたが、その構造の詳細はX線に対するコントラストが非常に低い為に解析が困難であった。そこで、コントラストバリエーション法を用いて、相分離構造中における各溶媒の分配を測定し、相分離のメカニズムを明らかにしたい。

2. 方法

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。ポリマー濃度 9.7vol. %と固定し、水濃度を変化させる実験を行った。中性子小角散乱測定は SANS-J で行い、カメラ長、検出器、照射時間はそれぞれ 10m、2次元 CCD、30分である。

3. 研究成果

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。

4. 結論・考察

実験結果より、共通溶媒は添加した貧溶媒とともに相間を移動しており、単一溶媒と同等に振る舞っていることがわかった。

5. 引用(参照)文献等

Tsuchiya, K et al., *Opt. Express FIELD Full Journal Title:Optics Express* **2008**, 16, (8), 5362-5371.

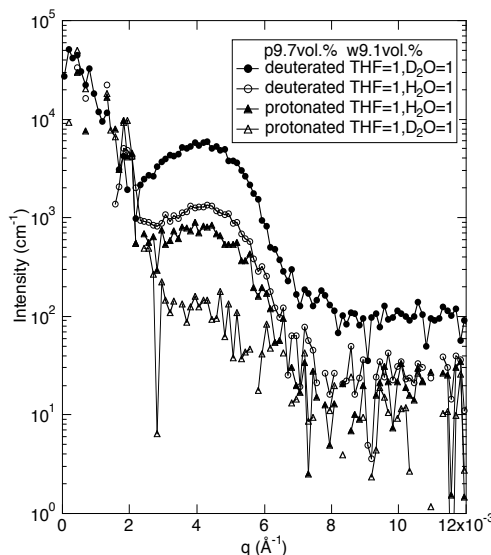


Fig. 3 水濃度 9.1vol. %におけるコントラストバリエーションによる中性子散乱プロフィール