

スルホン化ブロック共重合体の含水状態におけるモルフォロジーと水分布状態

Morphology and Distribution of Water in Microphase Separated Structure of Sulfonated Block Copolymer

山本 勝宏

Katsuhiko YAMAMOTO

1)〇名古屋工業大学

(概要)

部分スルホン化ポリスチレン(PSSA)-b-ポリアクリル酸メチルブロック(PMA)共重合体フィルムにおいて、乾燥状態と含水状態(重水)におけるマイクロ相分離構造を小角X線散乱および小角中性子散乱法により観測した。乾燥状態ではジャイロイド構造が主であったが、含水状態では、モルフォロジーはシリンダー構造へと変化した。これは含水によるポリスチレン系ドメインの体積分率の増大によると考えられる。また含水状態における形状因子によるピーク位置が、SAXSで得られた位置に比べ、SANSで得られた位置は、広角側にシフトした。重水はドメインに均一分布しているとすれば、変化はないはずであるが、広角シフトの要因は水の分布が局在していることを意味していると考えられる。

キーワード：小角中性子散乱、スルホン化ブロック共重合体、水分布

(1行あける)

1. 目的

異種高分子の末端が結合したブロック共重合体(BCP)は、分子量、Flory-Huggins相互作用パラメーター、構成成分の体積分率によって形成するマイクロ相分離構造が変わることはよく知られている。また線状BCPに限らず星形BCPなど分子アーキテクチャーが変化すると形成するマイクロ相分離構造の相図も大きく変化することが予測されている。部分イオン化ブロック共重合体においても、イオン凝集によりモルフォロジーがイオン化のない試料とは異なる。さらにスルホン化ブロック共重合体は吸水することで、そのモルフォロジーを変化させる。その際、水はマイクロ相分離ドメイン内にどのように分布しているのかを知ることが、イオン交換膜、プロトン伝導膜等の機能性との相関を理解するうえで重要であると考えられる。

2. 方法

PSSA-b-PMA (PS:PSSA:PMA = 46.7:8.6:44.7 mol%, 分子量 48,000, PMA の体積分率 43vol%) を小角X線散乱(SAXS)法、小角中性子散乱(SANS)法によりマイクロ相分離構造を確認する。乾燥状態における構造と、更に乾燥したフィルムを重水に浸漬した時の構造変化を同様にSAXS,SANS測定からコントラストを変化させることで得られる散乱プロファイルの解析から水の分布状態を解析する。

3. 結果及び考察

図に乾燥状態と含水状態のSAXS(左)およびSANS(右)プロファイルを示す。乾燥状態のSAXSが示すモルフォロジーは第1ピークに対して1.15倍の位置に第2ピークが観測されることからGyroid構造が形成していることが示唆される。体積分率的にはPMAが約43%程度であり、ラメラ構造が推測される範囲であるがGyroid構造が形成されたということは、イオン凝集体による見掛け上の星型ブロック様構造を形成したためであると考えられる¹。含水すると、構造はシリンダー状構造へと変化したことが分かる。これはPS系高分子が形成するドメインに含水されることにより、その体積分率が増大したためである。SANSプロファイルにおいては、乾燥状態では、ドメイン間の散乱長密度差が小さいため顕著な散乱ピークは観測されなかった。一方、試料が含水すると、明確な散乱ピークが観測され、そのピーク比は1:31/2dであり、シリンダー構造の形成を確認した(SAXS結果に一致)。さらに注目すべきは、桃色の太矢印で示す、形状因子が示

す散乱ピーク位置に注目すると、含水状態での SAXS プロファイルの形状因子と SANS プロファイルのピーク位置が異なる。SANS プロファイルにおける形状因子のピークは広角側に観測された。つまりシリンダーの半径が小さいことを意味する。SAXS と SANS では、構造が異なるわけではない。SAXS では PS 系ドメインと PMA ドメイン間のコントラストを観測しているのに対し、SANS では重水とそれ以外のコントラストを観測していることになる。つまり、重水の存在領域が PS 系高分子全域に均一に分布していないことを意味している。今後より詳細な解析を進めていく。

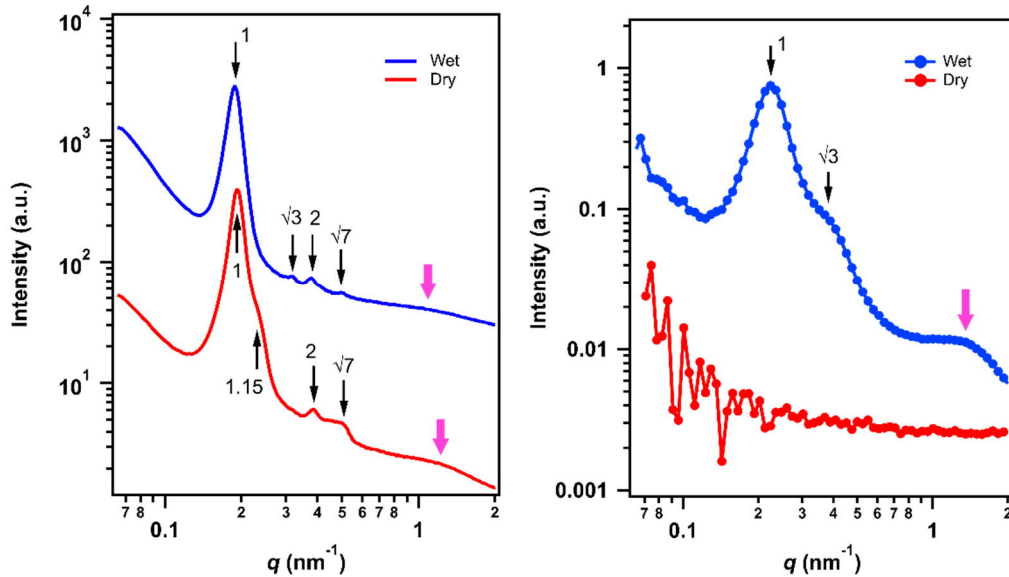


Figure SAXS and SANS profiles of PSSA-b-PMA film in dry (red) and wet conditions (blue). The black thin arrows and pink solid arrows indicate diffraction peak positions and form factor of domain, respectively.

4. 引用(参照)文献等

1. Matsen, M. W. et al. *Macromolecules* **1994**, 27, 6761.