

ブロック共重合体ブレンド系における新規ネットワーク型相分離構造の形成メカニズムに関する研究

山本 勝宏 高井裕介 濱口大翔

Katsuhiko YAMAMOTO Yusuke TAKAI Hiroto HAMAGUCHI

名古屋工業大学 大学院工学研究科

(概要)

互いに非相溶の高分子 A、B を末端で結合させたジブロックコポリマーはその組成に応じて規則的なナノスケールの周期構造（マイクロ相分離構造）を形成する。その構造には Lamella、Gyroid、*fddd*、Cylinder、Sphere などがある。近年、ジブロックコポリマーにホモポリマーを混合したブレンド系において、ジブロックコポリマー単体では形成させることが困難な共連続ダブルネットワーク構造が形成することが報告されている。これまでの研究では、ジブロックコポリマーのマイナー成分と同じホモポリマーをドライブラシの条件でブレンドすることで、共連続ダブルネットワーク構造であるダブルダイヤモンド構造（OBDD）が発現することがわかっている¹⁾。しかし、ブレンド系の理論予測で形成するといわれる P-surface の発現はこれまで確認できてない。本研究では AB ブロック共重合体に A ホモポリマーをブレンドした系、および ABA トリブロック共重合体の A 成分を親水化した系での新規ネットワーク型相分離構造の形成とその形成機構を理解することを目指し、詳細な構造解析として、フィルム状試料に対して、重水素低分子添加によってそれぞれの構造における不均一性の発現からネットワーク型相分離構造におけるブレンドホモポリマーの分布状態についての考察ができないか検討を進めた。

キーワード：

共連続構造、マイクロ相分離構造、小角中性子散乱

1. 目的

共連続構造をはじめ、マイクロ相分離構造中における局所的な不均一性を調べる目的で構造中に低分子成分を含侵させることで小角 X 線散乱（SAXS）プロファイルの小角中性子散乱（SANS）プロファイル乱パターンの相違から低分子の分布領域とマイクロ相分離構造の関係を理解することでネットワーク構造の形成機構を考察するヒントを得たいと考えている。つまり、ブレンド系によって生まれるわずかな不均一性および親水処理によって構造形成に与える影響を考察する。

2. 方法

ATRP 法を用い、ポリスチレン（PS）とポリアクリル酸メチル（PMA）のブロック共重合体 SMA（数平均分子量 $M_n=16500$ 、分子量分布 $M_w/M_n=1.13$ 、PS の体積分率 $\text{fps} = 36 \text{ vol.}\%$ ）と PS（ $M_n=6200$ 、 $M_w/M_n=1.12$ ）を合成した。これらの試料をブレンド（ホモ PS のブレンド量を変化させた）し溶媒キャスト法によりフィルムを作成した。この試料を重水素化メタノールに浸漬させ、小角中性子散乱（JRR-3 SANS-J）を測定した。

一方、トリブロック共重合体の試料は同じく、ATRP 法で合成し、部分スルホン化 PS-b-ポリメトキシエチルアクリレート（sSMS 数平均分子量 34000、分子量分布 1.2、ポリスチレンの体積分率 $\text{fps} = 20.4 \text{ vol.}\%$ ）とし、同様に溶媒キャスト法フィルムを作成し、こちらの試料に関しては重水に浸漬し小角中性子散乱測定（JRR-3 SANS-J）を実施した。スルホン化試料に対して、さらに NaOH で中和することでイオン化した試料も準備した。イオン化率をスルホン酸に対して、30、60、90mol% としそれぞれ、iSMS30、iSMS60、iSMS90 とよぶ。

3. 結果及び考察

図 1 の SAXS プロファイルから乾燥状態において、散乱ピークが散乱ベクトル q の相対位置が $1 : 1.5 : 1.73 : 1.98$ であることからブロック共重合体 SMA は共連続のネットワーク型相分離構造であるダブル Gyroid 構造を形成していることが確認できる。この試料を重水素化メタノール浸漬し得られた SANS プロ

ファイルを示す。メタノールはブロック共重合体の PMA 成分の選択溶媒であり、選択的に PMA 側に吸収されると考えている。ブロック共重合体は軽水素からなる試料であるため、相分離をしていてもほとんどコントラストはつかないが、SANS プロファイルにおいて、明瞭なピークが観測されていることが分かる。SAXS プロファイルに比べ、1 次ピークは小角側にシフトしたことからメタノールによって試料が膨潤し構造となっていると考えられる。予想通り選択的に PMA ドメインを膨潤させ、コントラストが付与されたことが理解できる。残念ながら、回折ピークの分解能が低いことから、明確なピークが区別できないが、おおよそ 1 : 1.5 : 1.7 : 2 近傍にピークがあるように見受けられる。従って Gyroid 構造を保ったまま膨潤したものと考えられる。現状では、SANS プロファイルからメタノール存在領域の詳細な解析を行うことは難しい。

図 2 は SAXS および重水を含浸させた SANS プロファイルを示す。上から sSMS, iSMS30, iSMS60, iSMS90 となる。点線は SAXS、実線が SANS をあらわす。sSMS はネットワーク構造ではなく、シリンダー構造であることが分かる。シリンダードメインは SP 成分であり部分的にスルホン化されている領域となる。水に浸した状態で SANS 測定を行ったが、ほぼ散乱強度は増大せず、弱い回折ピークが観測された(赤実線)。これは、シリンダードメイン内に水が入り込まず、マトリックスとの散乱長のコントラストがついていないことを意味する。一方、イオン化された試料においては、SAXS プロファイルを見ると、イオン化率の上昇に伴い、マイクロ相分離構造からの散乱ピークがブロードになっていき、構造が乱れるとともに、より小角側に不均一な乱れた構造からの散乱がブロードに観測され始めた。イオン化試料の含水状態での試料の SANS 測定結果は、マイクロ相分離構造からの散乱は明確ではなく、どちらかという乱れた構造からの散乱の寄与が大きい。すなわちイオン化することで、フィルム形成時にイオンによる凝集によってマイクロ相分離構造が形成される前に全体として乱れた構造が形成されてしまったと考えられる。目的としたネットワーク型の相分離構造の形成ができていないこと、およびマイクロ相分離構造が乱れてしまったことにより、申請時の目的達成には至っていないが、これらの試料の材料特性(力学特性)は、スルホン化によって強靱エラストマー材料になることが分かった。

4. 引用(参照)文献等

- 1) H.Takagi, K.Yamamoto, *Macromolecules* **2021**, 54(11), 5136-5143
- 2) Francisco J. Martinez-Veracochea and Fernando A. Escobedo, *Macromolecules* **2009**, 42(22), 9058-9062

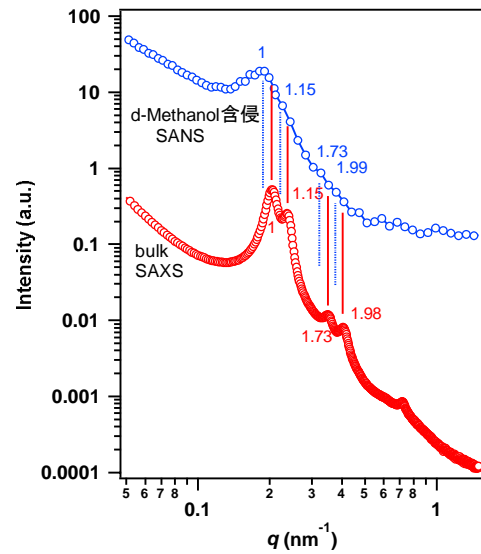


Figure 1. SAXS (red) and SANS (blue) profiles of SMA (dry) and SMS in d-methanol.

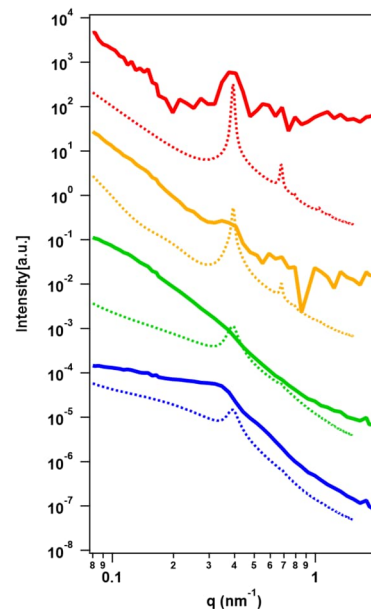


Figure 2. SAXS (dotted lines) and SANS (solid lines) profiles of sSMS (red), iSMS30 (orange), iSMS60 (green), and iSMS90 (blue). SAXS profiles were obtained from fry films. For SANS measurement, samples were immersed in heavy water.