

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 マイクロ相分離構造中における高分子形態の観察

Change of Conformation of a block copolymer in microphase-separated structures induced by a differentiating-non solvent in a semi-dilute solution

利用者 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⁾

所属 1)名古屋工業大学、2)旭化成(株)、3)原子力機構

概要

分子量が約100万g/molあるいはそれ以上の超高分子量ブロック共重合体を共通良溶媒に溶解させた準希薄溶液は、希釈効果により一相状態にある。そこへ、(分化誘導)貧溶媒を添加したところマイクロ相分離が誘起された。この溶液中のブロック鎖の広がりの変化を測定することを試みた。

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、分子鎖形態

1. 目的

貧溶媒が一方のブロック鎖と構造上の特徴が似ている場合は若干の親和性を有するため、ブロック共重合体の構成成分の両方の鎖と溶解できる共通溶媒と貧溶媒の混合溶媒は、ブロック共重合体に対して強い選択溶媒となる。このような混合溶媒を用いると準希薄溶液中においてもマイクロ相分離を誘起することが可能である。計算機シミュレーションによると各溶媒は相中で均一に分布せずドメイン中央付近や界面付近に局在化していることが予想された。この様な特殊な場におけるブロック鎖の形態変化を系統的に測定することを目的とした。

2. 方法

真空中逐次リビングアニオン重合法で合成したprotonatedのPoly(styrene)-*b*-Poly(methylmethacrylate) (PS-*b*-PMMA) ($M_w=4.9 \times 10^4$ g/mol, PDI=1.63, $\phi_{PS}=45$ vol. %) とPSのみdeuteratedしたdPS-*b*-PMMA ($M_w=5.5 \times 10^4$ g/mol, PDI=1.12, $\phi_{PS}=44$ vol. %) をモデルポリマーとして使用した。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。濃度はポリマー/THF/水=30/65/5 vol.%とした。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.1の上から1, 2, 3番目の3つの散乱プロファイルは d-THF, h-THF, D₂O, H₂O溶媒を用いてcontrast matchingする溶媒の組み合わせを見つけた。ポリマーにはprotonated block copolymerのPS-*b*-PMMAのみを用いた。上から順に溶媒の組み合わせは、d-THF, D₂O (赤色)、h-THF, H₂O (水色)、h-THF, D₂O (黄緑色)とした。溶媒にh-THF, D₂Oを用いたときにcontrastが最もmatchした。このh-THF, D₂O系にprotonated PS-*b*-PMMAに対してdPS-*b*-PtBMAをPS-*b*-PMMA:dPS-*b*-PtBMA=90:10 vol%の割合で加えた(図の青色)。しかし、コントラストが完全にマッチしなくなり、格子散乱が現れた。

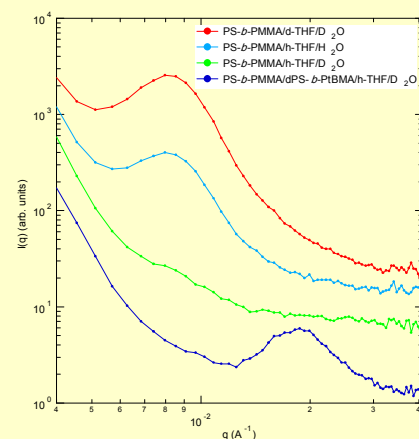


Fig.1 SANS profiles of PS-*b*-PMMA in THF/water.

4. 結論・考察

目的の研究に適した溶液系を準備することには成功した。今後はこの系でcontrast matchingさせることにより、PS鎖のみの広がりの変化を検討したい。

5. 引用(参照)文献等

Ando et al., IOP conf. ser., vol.14, 012012, 2010