

SAXS and anomalous SAXS study on phase-separated structure induced by addition of iron bromide and the distribution of iron and bromine elements of polystyrene-*b*-poly (2-vinylpyridine) in THF solution

Katsuhiro Yamamoto^{1,2} and Shiho Kanie¹

¹Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology

²Frontier Research Institute for Materials Science, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan

1 Introduction

ブロック共重合体は偏斥力や体積分率に応じて様々なモルフォロジーを形成する。また、どちらか一方の成分に選択的に相互作用する添加物を加えることで、モルフォロジー転移あるいはその制御が可能である。特に金属を導入して形成される相分離構造（周期構造を有する）はリソグラフィ、記録媒体などの機能性材料としての応用が期待されている。過去の研究において、ポリスチレン (PS) とポリ (2-ビニルピリジン) (P2VP) から成るジブロック共重合体 (S2VP) /THF 溶液（相溶状態）に塩化鉄 (III) を添加すると、P2VP の窒素原子と鉄イオンが配位結合を形成し、ミクロ相分離構造形成が誘起されることを見出した。さらに、塩化鉄(III)の添加量に応じて球構造からシリンダー構造へのモルフォロジー転移が確認された。これは配位結合による架橋によって偏斥力が大きくなり、さらに鉄イオンの静電反発によって P2VP の体積が増加し転移に至ったと考えられる。このモルフォロジー転移のメカニズムを解明するためには、金属塩の分布状態を調べる必要があると考え、本研究では、金属塩の両イオンの分布状態を観察するために臭化鉄 (III) を用いて、ポリマードメイン中に、鉄および臭素原子がどのように分布しているかを調査することを目的とした。

2 Experiment

分子量分布の異なる S2VP を高真空下リビングアニオン重合により二種類を合成した(S2VP_B: $M_n = 7.85 \times 10^4$, PDI = 1.9, S2VP_N: $f_{PS} = 0.807 \text{ vol}\%$, $M_n = 4.23 \times 10^4$, PDI = 1.15, $f_{PS} = 0.730 \text{ vol}\%$)。分布の広い試料は P2VP 鎖の分子量分布が狭く、PS 部分の分布が広い試料である。S2VP と臭化鉄 (III) を共通溶媒であるテトラヒドロフラン (THF) にそれぞれ溶解させ、臭化鉄 (III) /THF 溶液を S2VP/THF 溶液に滴下することによってポリマー濃度 10wt.%、溶液中の Fe³⁺ と 2VP の化学量論比 $X=0.2$ および 0.9 の溶液を調製した。溶液の異常小角 X 線散乱 (ASAXS) 測定による構造解析を行った。なお、X 線エネルギーは鉄の K 吸収端 (7.131keV) 付近の 7keV, 7.05keV, 7.09keV, 7.11keV, 7.13keV, 7.135keV と臭素の K 吸収端 (13.483keV) 付近の 13.2keV, 13.4keV, 13.44keV, 13.46keV, 13.48keV, 13.485keV で測定した。

3 Results and Discussion

まず、鉄と臭素の吸収端から一番離れている 7keV で SAXS 測定を行った。Fig.1 に臭化鉄 (III) を添加した S2VP_B($X=0.9$)溶液の散乱プロファイルを示す。7keV では異常分散効果が小さく、電子密度差から P2VP/Fe 相の構造を観測できると考えられる。シリンダー構造の理論散乱と比較すると、半径が 16.2nm のシリンダー構造を形成していることが分かった。X = 0.2 では球状モルフォロジーを形成することを確認した。FeBr₃ 添加量によって球状構造からシリンダー構造へと転移した。この転移メカニズムを考察するため、各イオンの分布構造を明らかにすることを目指した。

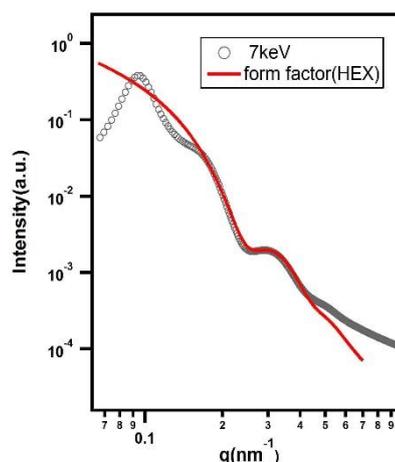


Fig. 1: SAXS profile of S2VP including FeBr₃ (7keV) and the theoretical curve calculated for a hexagonally packed cylindrical structure

ASAXS 測定では、測定結果から特定元素の分布した構造からの散乱を表す散乱関数 $V_2(q)$ を得ることができ、吸収端付近の最低三つエネルギーでの散乱プロファイルから連立方程式によって求められる [1]。

ASAXS 測定から得られた鉄および臭素の吸収端付近の一次元プロファイルを Fig.2 に示す。鉄の吸収端付近の結果から、シリンダー状構造の Particle 散乱（形状因子）のピーク部分を拡大して示す。この結果、エネルギー変化による散乱強度の増減はほとんどみられなかった。これは、鉄イオンが P2VP 相に

均一に混ざり合っているために形状因子に与える因子がなく、散乱強度に変化がなかったと考えられる。次に臭素の吸収端付近の結果では、形状因子の散乱ピークが臭素の吸収端に近づくにつれて散乱強度が低下し、ピークが右にシフトしている。この変化の原因は、吸収端に近づくにつれて臭素の寄与が小さくなるため、見かけ上のドメインサイズが小さくなったことが挙げられる。よって、臭素イオンの分布状態が散乱プロファイルに影響を与えたと考えられる。そこで、臭素の分布状態を表す散乱関数 $I^2(q)$ を算出したところ Fig.3,4 の○で示す散乱プロファイルを得た。 $I^2(q)$ は元の ASAXS 測定結果と比べて Particle 散乱ピークがはっきりとみられた。また、ピークが左にシフトしていることも確認できた。シリンダー構造の理論散乱と比較した結果を Fig.4 に示すとおり、臭素イオンはシリンダー領域に存在していることがわかった。しかし、半径が 18nm で計算した結果が最も $I^2(q)$ に近いプロファイルであったことから、P2VP/Fe 相が形成するシリンダー構造よりも大きい領域であることが明らかになった。

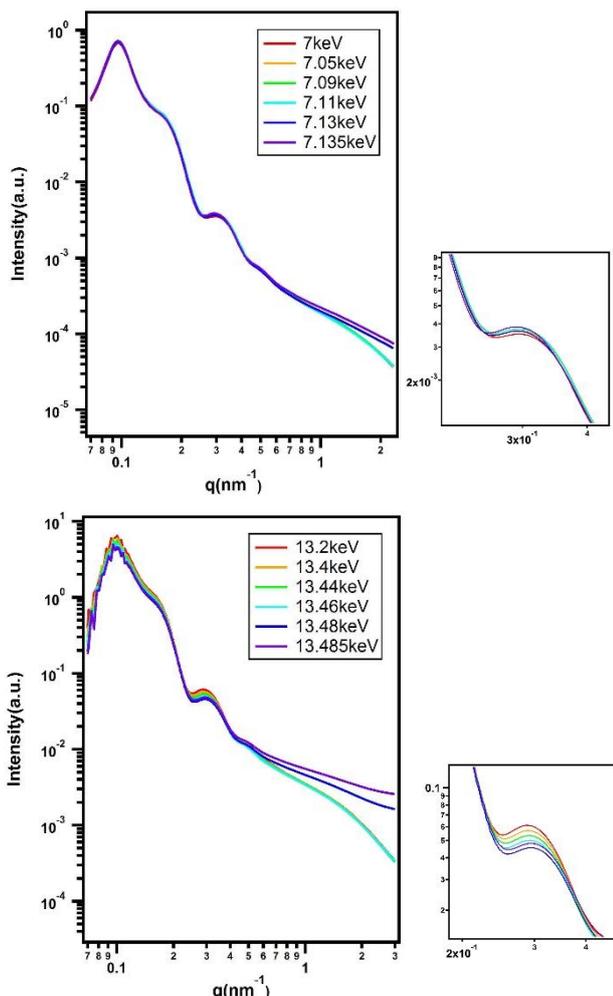


Fig. 2: Energy dependent SAXS profiles of S2VP_B including FeBr₃ near the absorption edge of Fe (upper) and the absorption edge of Br (lower).

以上のことから、鉄イオンは P2VP 相に均一に分布しているのに対し、臭素イオンは P2VP/Fe 相が形成するシリンダー構造よりも半径が大きいシリンダー領域に分布していることが明らかとなった。この結果は、臭化鉄 (III) を添加した S2VP は高分子電解質のような特徴を示しており、臭素イオンが対イオン凝集層を形成していることを示したと考えられる。また鉄添加量が多くなるとドメイン内のプラス電荷同士の静電反発によりドメインが大きくなることでシリンダー構造へと転移したと考えられる。

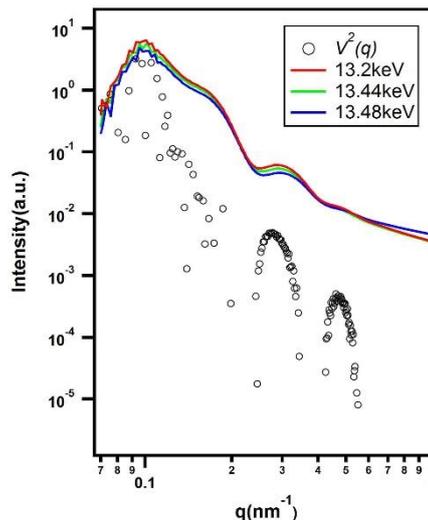


Fig.3: 1D-ASAXS profile of S2VP including FeBr₃ (13.2keV, 13.44keV, 13.48keV) and obtained $I^2(q)$ from Br.

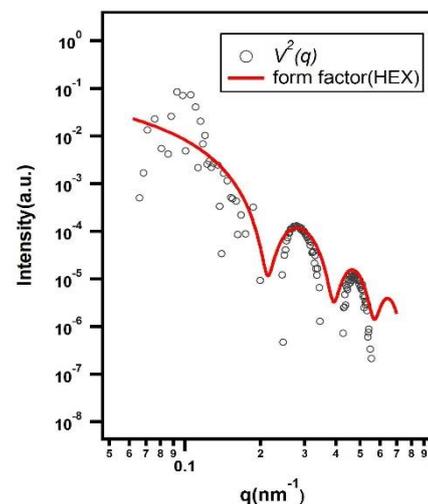


Fig.3: $I^2(q)$ contributed from Br and the theoretical curve calculated for a cylindrical structure.

一方、分子量分布の狭い系(S2VP_N)では、X = 0.2,0.9 においてもどちらも球状モルフォロジー (BCC 格子に配列) であった。ただし、鉄添加量

増加に伴い、球状ドメインの半径の増大を確認した。球サイズの増大は静電反発によると考えられるが、モルフोजー転移に至らなかった。この理由は分子量分布が狭いことに起因する。相分離構造の分子量分布依存性とは理論的[2]にも予測されておりその結果と一致することが分かった。

References

- [1] I.Akiba et al. *Macromolecules*, 2012, 45, 6150-6157
- [2] D.M.Cooke et al. *Macromolecules*, 2006, 39, 6661-6671
- [3] M.W.Matsen et al. *Macromolecules*, 2011, 44, 6209-6219

* yamamoto.katsuhiko@nitech.ac.jp