

# 選択溶媒を用いたブロック共重合体のミクロ相分離構造の モルホロジー・コントロール

## Morphology Control of Block Copolymer Microdomains by Utilizing Selective Solvent

伊藤悠真<sup>1</sup>, 高木秀彰<sup>2</sup>, 清水伸隆<sup>2</sup>, 五十嵐教之<sup>2</sup>, 櫻井伸一<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> 京都工芸繊維大学大学院バイオベースマテリアル学専攻, 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎

<sup>2</sup> 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光実験施設

〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Yuma ITO<sup>1</sup>, Hideaki TAKAGI<sup>2</sup>, Nobutaka SHIMIZU<sup>2</sup>, Noriyuki IGARASHI<sup>2</sup>  
and Shinichi SAKURAI<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Biobased Materials Science, Kyoto Institute of Technology, Kyoto 606-8585, Japan

<sup>2</sup> Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research  
Organization, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

### 1 はじめに

ブロック共重合体はラメラ、ジャイロイド、シリンダー、球状ミクロ相分離構造を形成し、そのモルホロジーは2種類のブロック鎖間の偏斥力の大きさ、分子量、組成に依存して変化する。また、ブロック鎖の片方の成分に選択的に良溶媒であるような選択溶媒を用いた溶液系においては、モルホロジーは溶媒の選択性にも依存する。そこで、ブロック共重合体溶液の選択溶媒含有量を変化させることでモルホロジーが変化するかどうか、さらに、昇温させることによっても、モルホロジーが変化するかどうかを検討するために、選択溶媒の割合を変化させて複数のブロック共重合体溶液を作製し、さらに、種々の温度で熱処理した試料を作製し、形成されたモルホロジーを小角 X 線散乱測定(SAXS)によって解析した。

### 2 実験

用いたブロック共重合体はスチレン-エチレンブチレン-スチレントリブロック共重合体(SEBS16)である。その数平均分子量は  $M_n = 6.6 \times 10^4$ 、分子量分布の多分散度は  $M_w/M_n = 1.03$ 、ポリスチレン(PS)成分の体積分率は 0.16 であり、バルク状態では PS 成分がシリンダー相を形成する。また、示差走査熱量(DSC)測定によって決定された PS リッチ相のガラ

ス転移温度は 55.9°C であり[1]、用いた溶媒は PS 相に対して選択的に良溶媒のフタル酸ジオクチル(DOP)である。SEBS16/DOP 混合試料は重量比が 70/30、60/40 になるように混合した。その後、塩化メチレンを用いて溶解させ、混合試料の濃度が 5wt% となるように溶液を調製した。さらにその後、室温にて塩化メチレンを蒸発させて、厚さが約 1mm の混合試料を作製した。試料のモルホロジーを解析するために、2次元 SAXS 測定を高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設 Photon Factory の BL-10Cで行った。カメラ長は 1.5m、波長は 0.150nm である。

試料の膜面の法線方向に対して平行に X 線を入射して 2次元 SAXS パターンのスルー像を 2次元検出器 PILATUS3 2M (Dectris, Switzerland) によって測定した。すべての試料で、測定された散乱パターンは等方的であったので、円環平均を行なって、1次元 SAXS プロフィールを作成した。

### 3 結果と考察

SEBS16/DOP (70/30) の熱処理試料の SAXS 測定の結果を Fig. 1 に示す。ここで  $q$  は散乱ベクトルの大きさであり、 $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$  で定義される。 $\lambda$  は X 線の波長、 $\theta$  は散乱角である。室温と 60°C の結果は、1:2 の相対比で示される  $q$  の値の位置にピークが出現していることから、モルホロジーはラメラで

あることが結論できる。一方、70 ~ 120°Cの高温で熱処理した結果では、一次ピークの位置の $\sqrt{3}$ 倍と、場合によっては $\sqrt{7}$ 倍の $q$ の位置にピークが見られた。このことからシリンダーが形成されていると結論づけられる。つまり、60°Cと70°Cの間でモルホロジーが転移したことを明確に示している。同様に、SEBS16/DOP (60/40) の熱処理試料の SAXS 測定の結果 (Fig. 2) からも、60°Cと70°Cの間でモルホロジーが転移したことを明確に示している。SEBS16/DOP の混合比率が異なるにもかかわらず、同じ転移温度を示したことは興味深い。通常、共通溶媒を用いた場合には、ポリマー濃度の減少にともなって、転移温度は低下するため、上記の結果は、選択溶媒を用いたことによる特徴的な結果と考えることができるが、その理由は現時点では明らかではない。今後の継続的な研究によって、明らかにする予定である。

参考文献

[1] S. Tomita, L. Lei, Y. Urushihara, S. Kuwamoto, T. Matsushita, N. Sakamoto, S. Sasaki, S. Sakurai, *Macromolecules*, **50**, 677-686 (2017).

\* shin@kit.ac.jp

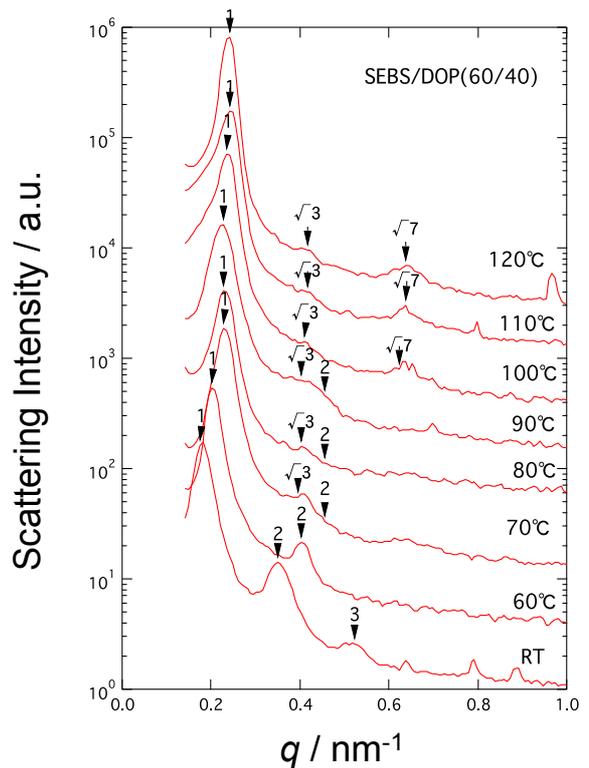
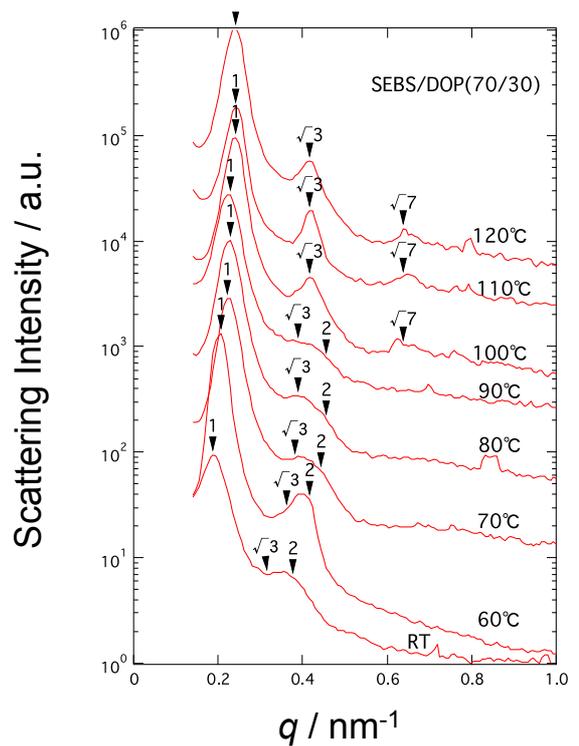


Fig. 2. 1d-SAXS profiles for the annealed SEBS/DOP (60/40) specimens.