

異常小角 X 線散乱法を利用した A 鎖-ランダム BC 鎖からなるブロック共重合体マイクロドメイン中の B セグメント分布解析

Distribution of B-segment in Microphase Separated Structure of Block Copolymer A-*b*-(B-*c*-C) revealed by Anomalous Small-angle X-ray Scattering

山本勝宏・不破良明

高名古屋工業大学 大学院工学研究科 生命・応用化学専攻

〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町

Katsuhiro YAMAMOTO and Yoashiaki FUWA

Department of Life Science and Applied Chemistry, Graduate School of Engineering,

Nagoya Institute of Technology

Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan

1 はじめに

高分子材料の高機能化に伴い、第 2、第 3 成分を加えた共重合体が幅広く合成されており、実材料においても多く使われている。しかし、多成分系材料における構造解析は複雑であり、容易ではない。そこで本研究では多成分系高分子材料の構造解析の一例として、A-*b*-(B-*r*-C)型の 3 元ブロック共重合体 (Figure 1) が形成するマイクロ相分離構造中での B セグメントの分布状態を解析した。古くからブロック共重合体の構造解析に使われてきた小角散乱法 (SAS) に、X 線に対する原子散乱因子が吸収端近傍で大きく変化する性質 (異常分散効果) を利用した異常 X 線散乱法 (AXS) を組み合わせた ASAXS によって 3 成分から成るブロック共重合体の構造解析を行った。

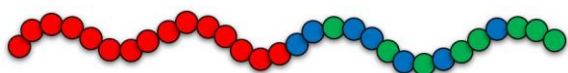


Figure 1. Schematic illustration of A-*b*-(B-*r*-C) type copolymer. A-segment (red), B-segment (blue), and C-segment (green).

2 実験

A 成分にメチルアクリレート (MA)、B 成分に 4-ブロモスチレン (BrSt)、C 成分にスチレン (St) を用いたブロック共重合体 (PMA-*b*-P(BrSt-*r*-St), $M_n = 24000$, $PDI = 1.12$, $\phi_{BrPS} = 37.8 \text{ vol.}\%$) を ATRP 法によって MA を第一ブロック成分として重合し、ポリメチルアクリレートを高分子開始剤として BC 成分を第二ブロックとして合成した。BC 成分は高分子開始剤とし、BC を反応系に所定の割合で混合し、同時にブロック共重合反応を行った。合成したブロック共重合体 PMA-*b*-P(BrSt-*r*-St) のトルエン溶液を作成し、溶媒キャスト法によりフィルムを作製した。乾燥フィルムを真空下 160°C で 48 時間熱処理を行った。マイクロ相分離構想解析のための ASAXS 測定は高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory

(BL10C) で行った。入射 X 線エネルギーは臭素の K 吸収端 (13.473 keV) 近傍を用いた。

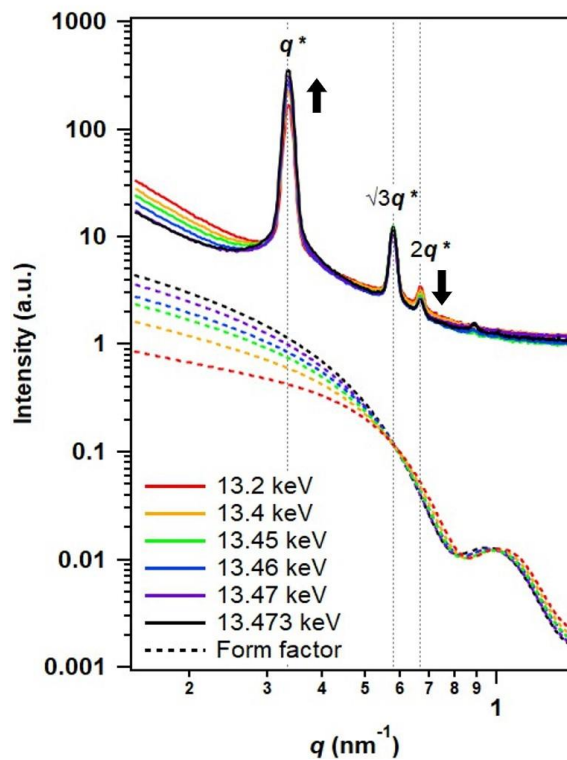


Figure 2. Energy dependent SAXS profiles of PMA-*b*-P(St-*r*-BrSt)

3 結果および考察

Figure 2 に PMA-*b*-P(BrSt-*r*-St) の臭素 K 吸収端近傍での SAXS プロファイルを示す。散乱ピーク位置よりシリンダー (BrPS-*r*-St ドメイン) 構造の形成を確認した。エネルギーが臭素の K 吸収端に近づくにつれて、1st ピークの強度が増加し、3rd ピークの強度は減

少した。もし、臭素化 BrSt が s シリンダードメインに均一に分布しているとする、全体の散乱強度の入射 X 線のエネルギー依存性があるのみで、1 次元プロファイルは相似的变化するのみである。つまり、臭素が BrPS シリンダードメイン内で偏析していることが示唆される。そこでシリンダー内で BrSt が MA との界面側に多く偏析した Core-Shell モデルの理論散乱曲線を用いて解析すると、実験結果のエネルギー依存性を定性的に説明できた。臭素がこのように界面領域に偏析している原因は、物理化学的な要因ではなく、高分子の一次構造が原因であると考えた。そこで、第 2 ブロックとなる BrSt と St の反応性比に着目した。BrSt と St の仕込み濃度を变化させて重合した共重合体の一次構造解析から、BrSt と St のモノマー反応性比が $r_1 = 0.79$ 、 $r_2 = 0.59$ (M_1 :BrSt, M_2 :St) であり、BrSt の反応性比が若干高く、第 2 成分共重合化の初期に BrSt 成分が多く導入されたことによると考えられる。つまり、高分子開始剤である PMA 末端に近いところ BrSt の導入が優先されることとなる。結果、高次構造であるミク相分離構造内で、BrSt セグメントがシリンダードメインの界面領域に濃度が高くなったと結論付けられる。

* yamamoto,katsuhirog@nitech.ac.jp