

硫黄含有高分子ブロック共重合体の含水環境下における
テンダーX線を利用した構造解析
Structural analysis using tender X-rays in a hydrous environment of sulfur-containing
polymer block copolymers

小野祐暉¹, 山本勝宏¹, 高木秀彰²

¹名古屋工業大学 大学院工学研究科

〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町

²高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

Yuki ONO¹, Katsuhiko YAMAMOTO¹ and Hideaki Takagi²

¹Nagoya Institute of Technology, Graduate School of Engineering, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya
466-8555, Japan

²Institute of Materials Structure Science,
High Energy Accelerator Research Organization,
1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

一般に、高分子材料は多成分である。機能性を理解するためにも、多成分の詳細な構造解析が望まれている。多成分系材料において、構成する各成分がどのように分布をしているのかを知ることは、構造中での機能性部位の空間分布を制御するために重要な問題である。そこで本研究では、多成分系のモデルとなる高分子への適応として、高分子 B 成分に成分 C を加えた A-b-(B-co-C)型の三元ブロック共重合体を合成し、X線・中性子散乱法を利用してマイクロ相分離構造中での C 成分の分布について評価することを目的とする。特に機能性材料に重要な元素である硫黄に着目するため、通常の散乱法では利用の少ないテンダーX線領域での異常小角散乱法 (ASAXS) による解析を進めた。さらに含水環境での散乱実験へ発展させ、実環境に使い状態での構造解析を目指すこととした。

2 実験

A成分にメチルアクリレート (MA)、B成分にスチレン (St)、C成分にスチレンスルホン酸 (SSA) から成るブロック共重合体 (BCP) を合成し、小角X線散乱法により構造解析からマイクロ相分離構造の形態を決定した。本研究では、硫黄元素の分布状態解析に着目し、硫黄の吸収端近傍(硫黄の吸収端 2472eV)で X 線のエネルギーを変化させながら小角散乱測定を行い、散乱プロファイルのエネルギー依存性を評価することで、その元素がどのように分布しているのかを評価した (ASAXS)。テンダー小角散乱測定は高エネルギー加速器研究機構 放射光研究施設の BL15A2 で行った。

3 結果と考察

三元ブロック共重合体は、まず第一成分として MA を重合し、その後、St を第二成分として添加して鎖延長することで BCP (A-b-B) を合成した。本研究で用いる三元ブロック共重合体は、ジブロック共重合体に対して部分的 (ランダム部位) にスルホン化することにより第二ブロック成分とした。BC成分の体積分率が 54 %で、スチレンスルホン酸のモル分率が約 20 %のブロック共重合体のフィルムを作製し、硫黄原子の吸収端近傍 (2472eV) で小角 X 線散乱を行ったところ、ラメラ構造を形成していることが分かった。散乱プロファイルのエネルギー依存性 (図 1) を見ると、散乱強度が X 線エネルギーに対して単純に減少した。硫黄元素が BC 成分がつくるマイクロドメイン中で、分布に空間的の偏りがあると、SAXS プロファイルの形状がエネルギーに依存して異なるはずである。今回の系ではエネルギー依存は見られなかったため、ドメイン中に硫黄原子は均一に分布していると考えられる。また、相分離ドメイン間の散乱コントラストを計算すると、図に示すようにピーク強度比と理論散乱強度の挙動は一致する。このことから硫黄が BC 成分ドメイン内に均一に存在していることを示唆している。

さらに本実験では、含水状態でのテンダーX線の散乱実験 (通常高真空下に試料を置く) を行うための試料セル (図 2) を設計し、実際、真空チャンバー内 (約 10Pa) に試料セルを設置し SAXS 測定を行った。試料セルの窓材は Si₃N₄ (ウインドサイズ 2 mm 平方で厚みが 250nm) を用いたが、窓が割れることなく、散乱プロファイルを得ることができた。親水性のスルホン酸が含水した状態で、水および硫黄元素が相分離構造中の分布状態についての解析を進めている。線散乱法に加えて中性子散乱法を用い

重水を含んだ状態での構造解析として X 線・中性子の相補利用による構造解析を合わせて行い、テンダー X 線の有効性を評価していく。さらに、MA 分を重水素化したものを合成しており、それぞれ用いて中性子散乱測定と X 線散乱法の結果と合わせて構造解析を行った。

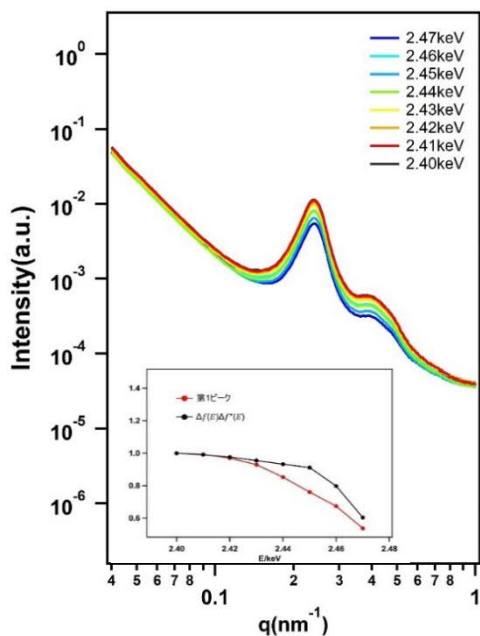


Figure 1. Energy dependent SAXS profiles and peak intensity.

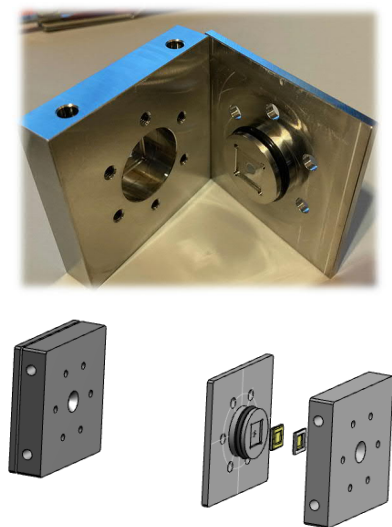


Figure 2. Sample cell

* yamamoto.katsuhiko@nitech.ac.jp