

偏析力可変ブロック共重合体のマイクロ相分離構造 Microphase-Separated Structures of Diblock Copolymers with Variable Segregation Strength

Siti Sarah A. R., 川口大輔, 松下裕秀 (名大院工)

【緒言】 ブロック共重合体のマイクロ相分離構造を制御するためには、共重合体の組成や重合度に加え、成分間の相互作用を制御することも重要である。本研究では、加水分解により官能基の変換が可能なポリ(4-*tert*-ブトキシスチレン)(O)を成分に含む、ポリ(4-*tert*-ブチルスチレン)(B)と O からなるジブロック共重合体(BO)を調製し、O 成分の加水分解によるマイクロ相分離構造のドメイン間隔の変化を系統的に検討した。

【実験】 B 成分の体積分率がいずれも約 0.5 で、数平均分子量(M_n)が 67k、98k、148k の三種類の BO を用いた。O 成分の加水分解は、試料を THF に溶解させた後、塩酸を加えて行った。加水分解率(f_H)は、反応温度と時間で制御し、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により評価した。種々の f_H を有する試料を製膜し、その構造を小角 X 線散乱および透過電子顕微鏡観察により評価した。

【結果と考察】 加水分解をしていない BO がいずれも correlation hole ピークを示したことから、無秩序状態にあることがわかった。一方、加水分解した試料には、主にラメラ構造に由来する整数次のピークが見られ、ラメラ構造のドメイン間隔は、 f_H とともに増加した。これより、O を H に変換することで、成分間の偏析力が強くなったことが明らかである。

Correlation hole から求められる濃度揺らぎの相関長を D_0 とし、各加水分解率におけるラメラドメインの面間隔を D として、 D/D_0 を求めた。この値は、無秩序状態を基準として、ラメラ界面に対して垂直方向の分子鎖の伸びを表している。溶解度パラメーターを用いて各試料の Flory-Huggins 相互作用パラメーター χ を見積もり、偏析力の大きさを表す χN に対して D/D_0 をプロットしたものが Figure 1 である。ここで、 N は重合度である。この図より、分子量に依存せず、 D/D_0 は χN の値で整理でき、3つの領域に分けられることが明らかである。図中の領域(I)は $D/D_0=1$ となる弱偏析領域、領域(II)は $D/D_0 \sim (\chi N)^{0.34}$ となる中偏析領域、領域(III)は $D/D_0=2.3$ となる強偏析領域である。これまで中偏析領域は、 $D \propto N^{0.8}$ とされてきたが、Figure 1 のように χN で整理すると、 $\chi N^{0.34}$ に比例して分子鎖が伸びる領域であることが明らかとなった。

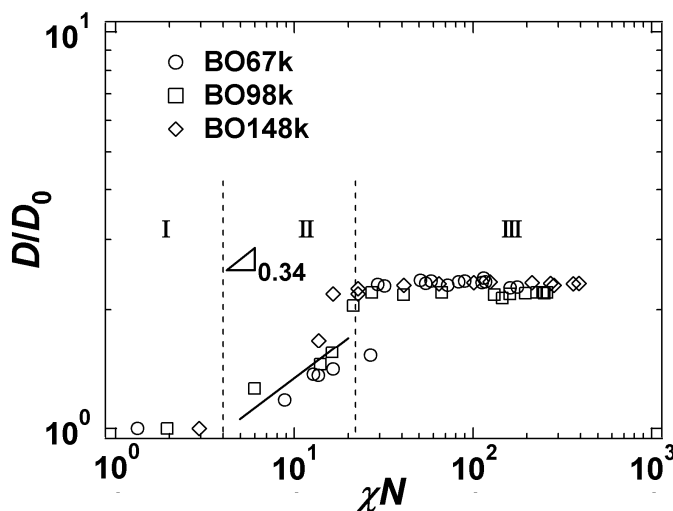


Figure 1. Relationship between D/D_0 and χN for BO67k (\circ), BO98k (\square) and BO148k (\diamond). D_0 is the correlation length obtained from the non-hydrolyzed sample.