

ブロック共重合体/金属塩ハイブリッドの調製と そのナノ相分離構造解析

Preparation of block copolymer/ metal salt hybrids and their nanophase-separated structure

提嶋佳生、野呂篤史、松下裕秀（名大院工）

[緒言] 今日の高分子材料に対する高機能化要求を受けて複合高分子が盛んに研究されている。なかでもブロック共重合体が形成するナノ相分離構造の特定相に、金属成分が選択分散したハイブリッドは新規機能性材料となると期待されている。そこで本研究では、ブロック共重合体と金属塩を混合し、配位結合によって簡便に周期性の高いハイブリッドを構築する方法を試みた。

[実験] RAFT 重合法より合成した Poly(styrene-*b*-2-vinylpyridine) (S2P) ($M_n=54k$, $\phi_s=0.62$, PDI=1.20)と塩化鉄(III)FeCl₃とを、溶媒クロロホルム或いはピリジン中で様々な比でブレンドし、溶媒キャスト・熱アニールを施して構造観察用試料とした。S2P と分子量・組成が等しく、化学構造のみが異なる Poly(styrene-*b*-4-vinylpyridine) (S4P) ($M_n=54k$, $\phi_s=0.61$, PDI=1.13)を用いたブレンド試料も調製した。FT-IR スペクトル測定、DSC 測定、透過型電子顕微鏡観察(TEM)、小角 X 線散乱測定(SAXS)より評価した。

[結果と考察] クロロホルムを用いた場合、溶液混合時に沈殿が形成された。一方ピリジンを用いた場合は均一な膜が得られた。これは溶媒ピリジン分子の存在によって S2P(あるいは S4P)と FeCl₃ の急速な錯形成が阻害されたためと考えられる。

S2P、S4P ブレンドそれぞれについて FT-IR、DSC 測定より、FeCl₃ が配位結合によって P 相に選択的に分散していることを確認した。図 1 に S2P、S4P ブレンドの 1D-SAXS パターンと TEM 観察像を示す。いずれのブレンドでも FeCl₃ 添加後にナノ相分離構造が形成されており、目的のハイブリッド構築を

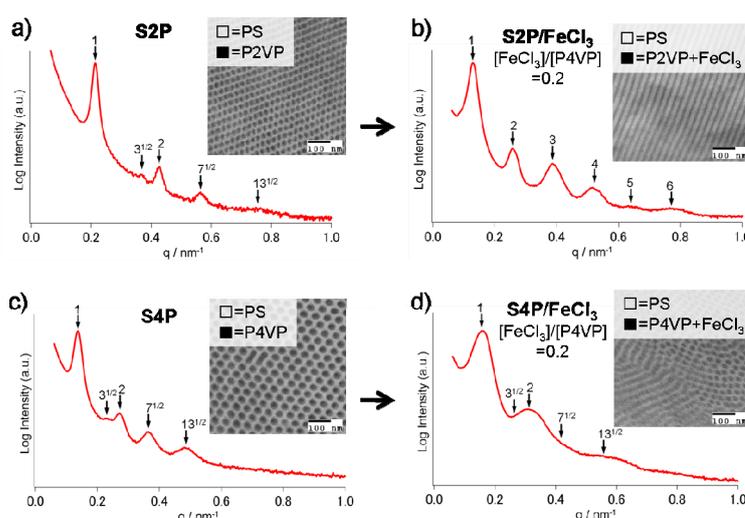


図1 S2P、S2P/FeCl₃とS4P、S4P/FeCl₃の1D-SAXSパターンとTEM像

確認した。¹⁾さらに S2P ブレンドは S4P ブレンドよりも少ない FeCl₃ 添加量で構造転移する傾向にあった。S4P は分子間結合を形成しやすいのに対して、S2P は分子内結合を形成しやすく、鎖が剛直になるためだと考えられる。

1) A. Noro, Y. Sageshima, S. Arai, Y. Matsushita *Macromolecules* **2010**, *43*, 5358-5364