

B-14 PS-*b*-PB/PS および PS-*b*-PMMA/PMMA ブレンド膜のマイクロ相分離構造とホモポリマーの膜内分布

Micro-phase-separated structures and vertical distribution of homopolymers in PS-*b*-PB/PS and PS-*b*-PMMA/PMMA blend films.

応用化学専攻 滝口 聡志
TAKIGUCHI Satoshi

1. 緒言

非相溶性ポリマー同士を共有結合させたブロック共重合体は、数 nm から数十 nm スケールで相分離し、規則正しいマイクロ相分離構造を形成する。その構造は条件により変化し、例えば 2 成分の体積比によってラメラ(lam)、シリンダー(hex)、ドット(bcc)、一相状態と変化する[1]。ブロック共重合体はナノ構造を自発的に形成するという特性から、新機能性材料への応用が期待される。構造制御に関する試みの一つとして、ブロック共重合体にホモポリマーをブレンドし、一方の成分の領域を広げることが行なわれているが、膜内でのホモポリマーの垂直分布については研究が進んでいない[2]。

本研究では PS(ポリスチレン)-*b*PB(ポリブタジエン)/PS および PS-*b*-PMMA(ポリメチルメタクリレート)/PMMA ブレンド膜を、ブレンド比(体積分率)や溶媒の種類を変えて溶媒蒸発法で製膜した。膜表面の相分離構造やホモポリマーの垂直分布の変化を原子間力顕微鏡 (AFM) 観察と赤外分光法 (FT-IR/ATR)で明らかにした。

2. 実験方法

PS-*b*-PB(PS の体積分率 $\phi_b(\text{PS})=0.32$, 重量平均分子量 $M_w \times 10^{-3}=38-87$)に PS ホモポリマー($M_w \times 10^{-3}=35$)を $\phi_b(\text{PS})=0.35, 0.45, 0.55$ になるようにブレンドし、PS,PB の共通良溶媒であるトルエン 20 ml に溶解した。同様に PS 貧溶媒、PB 良溶媒である *n*-ヘキサン 20 ml にも溶解した。

また、PS-*b*-PMMA ($\phi_b(\text{PS})=0.67, M_w \times 10^{-3}=140-75$)に PMMA ホモポリマー($M_w \times 10^{-3}=15$)を加えて $\phi_b(\text{PS})=0.35, 0.45, 0.55$ になるようにブレンドし、共通良溶媒であるトルエン 20 ml に溶解した。

これらのポリマー溶液を上層、純水を下層とし、

室温・大気圧下で溶媒を揮発させることにより、純水/有機溶媒二相界面で水面上にポリマー薄膜を製膜した。ブレンド膜の表面を硬さの差を検出できる AFM の位相検出モードで観察した。

また、 $\phi_b(\text{PS})=0.55$ となる PS-*b*-PB/PS ブレンド膜と $\phi_b(\text{PS})=0.35$ となる PS-*b*-PMMA/PMMA ブレンド膜の表面(有機溶媒側を org 面、水側を wat 面とする)および内部を含めた平均組成を FT-IR/ATR および透過スペクトルにより評価した。

3. 結果と考察

3-1 PS-*b*-PB/PS ブレンド膜(トルエン溶媒)

3-1-1 AFM を用いた org 面の観察結果

図 1(a)-(c)は PS-*b*-PB/PS ブレンド膜の AFM 位相像である。PS の体積分率はそれぞれ $\phi_b(\text{PS}):0.35, 0.45, 0.55$ である。弾性率のより高い PS 成分が明るく見えるように位相を設定した。(a)では PS のシリンダー構造、(b),(c)ではラメラ構造が確認できる。また、膜表面上の PS の露出面積の割合(表面体積分率 $\phi_s(\text{PS})$)、シリンダー周期(D)、シリンダー直径(d)、PS、PB のラメラ相の厚み($L(\text{PS}), L(\text{PB})$)を表 1 にまとめた。 $\phi_b(\text{PS}) \neq \phi_s(\text{PS})$ なので、膜内部に均一に PS ホモポリマーが分布していると推定できる。PS-*b*-PB の PS 部分に PS ホモポリマーが溶け込み、PS の体積分率が増加するのに伴い、PS シリンダーからラメラ構造に変化している。

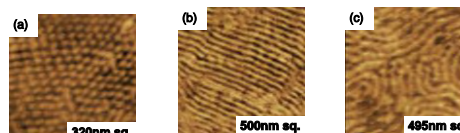


図1 PS-*b*-PB/PSブレンド膜のAFM位相像(トルエン溶媒)
(a) $\phi_b(\text{PS})=0.35, \phi_s(\text{PS})=0.31$, PSシリンダー (b) $\phi_b(\text{PS})=0.45, \phi_s(\text{PS})=0.48$ (c) $\phi_b(\text{PS})=0.55, \phi_s(\text{PS})=0.56$
表1 PS-*b*-PB/PSブレンド膜(トルエン溶媒)の ϕ_b, ϕ_s , 相の大きさ

$\phi_b(\text{PS})$	0.35	0.45	0.55
$\phi_s(\text{PS})$	0.31	0.48	0.56
相の大きさ(nm)	$D=24$ $d=15$	$L(\text{PS})=13$ $L(\text{PB})=14$	$L(\text{PS})=14$ $L(\text{PB})=18$

D :シリンダー周期, d :シリンダー直径, L :ラメラ厚さ

3-1-2 FT-IR/ATR 測定結果

org 面でも wat 面でも PS 固有のピーク(700cm⁻¹)と PB 固有のピーク(965 cm⁻¹)が検出された。org 面、wat 面、透過(平均組成)ではそれぞれ PS:PB のピーク強度比が 1:1.3, 1:1.2, 1:1.3 とほぼ一定であった。このことから共通良溶媒のトルエンで製膜するとほぼ均一に PS が分布することが明らかになった。

3-2 PS-*b*-PB/PS ブレンド膜(*n*-ヘキサン溶媒)

3-2-1 AFM を用いた org 面の観察結果

PB 選択溶媒の *n*-ヘキサンを用いると $\phi_b(PS)=0.35, 0.45, 0.55$ の全てでラメラ構造が確認できた。結果を表 2 にまとめた。 $\phi_b(PS) < \phi_s(PS)$ となっていることから、添加された PS は内部より org 面に偏って分布している。

表2 PS-*b*-PB/PSブレンド膜(ヘキサン溶媒)の ϕ_b, ϕ_s 相の大きさ

$\phi_b(PS)$	0.35	0.45	0.55
$\phi_s(PS)$	0.48	0.55	0.62
相の大きさ(nm)	L(PS)=14 L(PB)=13	L(PS)=16 L(PB)=13	L(PS)=18 L(PB)=11

3-2-2 FT-IR/ATR 測定結果

org 面、wat 面、透過ではそれぞれ PS:PB のピーク強度比が 1:2.1, 1:3.3, 1:1.1 となった。このことから、ヘキサン溶媒では膜の org 面と wat 面の両方に PS が多く存在していることが明らかになった。

3-2-3 製膜過程

溶媒蒸発法でポリマー薄膜を作成する際、ポリマー溶液が上相に、純水が下相に存在する(図 2(a))。溶媒蒸発が始まると最初に有機溶媒/空気界面でポリマー濃度が高くなり、固化が始まる(図 2(b))。その後、wat 側の界面でも固化が始まる(図 2(c))。このため、溶けにくい PS が先に有機溶媒層の上端、下端で固化し、中間部では PS-*b*-PB が溶媒を保持しつつ、最後に固化したと考えられる。

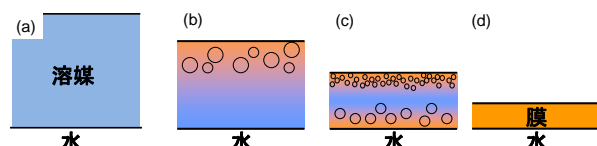


図2 PS-*b*-PB/PSブレンドの *n*-ヘキサン中での製膜過程

3-3 PS-*b*-PMMA/PMMA ブレンド膜

3-3-1 AFM を用いた org 面の観察結果

PS-*b*-PMMA($\phi_b(PS)=0.67$)に PMMA ホモポリマーを加えて作製したブレンド膜の AFM 位相像を

図 3(a)-(c)に示す。PS の体積分率はそれぞれ $\phi_b(PS)=0.55, 0.45, 0.35$ である。(a)では PMMA のシリンダー構造であるが、PMMA の割合が増えるに従い、(b)では PMMA のワーム(worm)構造、さらに(c)ではラメラ構造が確認できる。結果を表 3 にまとめた。 $\phi_b(PS) < \phi_s(PS)$ となっていることから、添加された PMMA は org 面には現れにくいことが明らかになった。これらの相分離構造の変化やラメラ幅の増加は、PS-*b*-PB と同様に PMMA ホモポリマーが PS-*b*-PMMA の PMMA 部分に溶け込んだことによるためと考えられる。

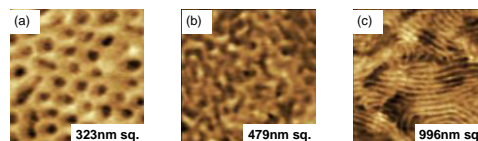


図3 PS-*b*-PMMA/PMMAブレンド膜のAFM位相像
(a) $\phi_b(PS)=0.55, \phi_s(PS)=0.64$, PMMAシリンダー
(b) $\phi_b(PS)=0.45$ (c) $\phi_b(PS)=0.35, \phi_s(PS)=0.50$

表3 PS-*b*-PMMA/PMMAブレンド膜の ϕ_b, ϕ_s 相の大きさ

$\phi_b(PS)$	0.55	0.45	0.35
$\phi_s(PS)$	0.64	—	0.50
相の大きさ(nm)	D=60 d=35	—	L(PS)=35 L(PB)=35

3-3-2 FT-IR/ATR 測定結果

org 面、wat 面、透過の PS:PMMA のピーク強度比はそれぞれ 1:0.9, 1:1.7, 1:1.1 であった。このことから極性のある PMMA は wat 面に偏って分布していることが明らかになった。

4. 結言

溶媒蒸発法では共通良溶媒を用いて製膜するとホモポリマーは均一に分布するが、選択溶媒を用いたり、極性のあるポリマーを用いることで、偏った分布を作ることができる。

学会発表

滝口 他, 日本化学会第 91 回春季年会 (2011, 3, 横浜) 2E2-41
滝口 他, 第 60 回高分子学会(2011, 5, 大阪) Pd08

参考文献

- [1] I. W. Hamley “Developments in BLOCK COPOLYMER Science and Technology”(Wiley 2004, Oxford)pp.4-6.
- [2] D. Katarzyna *et al.*, *Macromol.* **41** (2008) 7695-7698.