

異なるキャスト溶媒から作られた  
ブロック共重合体/ホモポリマー混合系の  
球状ミセル構造

三重大学大学院 工学研究科  
博士前期課程 分子素材工学専攻  
有機素材化学研究室  
土屋 徹州

# 目次

第 1 章 緒言	1
第 2 章 実験	
2.1 試料	2
2.2 試薬	3
2.3 試料調製	4
2.4 測定装置	5
第 3 章 TEM による観察結果	
3.1 ブロック共重合体単独での観察結果	8
3.2 異なる分子量の HS と $SI_{cyl}$ のブレンド系における TEM 観察結果	11
3.3 異なる分子量の HS と $SI_{sph}$ のブレンド系における TEM 観察結果	35
第 4 章 TEM 画像解析	54
第 5 章 SAXS 測定結果	
5.1 ブロック共重合体単独での測定結果	61
5.2 異なる分子量の HS と $SI_{cyl}$ のブレンド系における SAXS 測定結果	65
5.3 異なる分子量の HS と $SI_{sph}$ のブレンド系における SAXS 測定結果	71
5.4 SAXS データ解析	75
第 6 章 考察	84
第 7 章 総括	86
今後の展望	87
参考文献	88
謝辞	89

## 第1章 緒言

近年、高分子材料はその応用性の高さから材料やデバイスとしての分野のみならず、環境、医療、バイオ、エネルギーなどの幅広い分野で研究されている。また、高分子複合材料と呼ばれる単一の高分子を用いるのではなく、高分子にクレイ、シリカ、カーボンブラック、金属などの粒子の添加した高分子ナノコンポジット材料や、高分子同士を共有結合させた共重合体の研究が進められている。中でも、ポリマーを2種類以上混ぜ合わせたポリマーアロイでは単一のポリマーよりも機能の向上性や全く異なる性質を示すことが知られている。

複合高分子の一種であるブロック共重合体は、非相溶な高分子鎖が共有結合により分子内でつながれているために、分子オーダーで規則正しくミクロ相分離構造を形成することが知られている。ブロック共重合体単独及び、その構成成分ホモポリマーとのブレンド系については高分子多成分系のモルフォロジー制御を目的として、これまでに実験、理論の両面で多くの研究が行われた<sup>(1)</sup>。ホモポリマーの分子量やブロック共重合体の組成比、ブロック共重合体とホモポリマーのブレンド比率によって相分離構造に影響することが明らかにされている<sup>(2)</sup>。少量のブロック共重合体をホモポリマー中にブレンドすることで、バルク状態でも選択溶媒中に見られる相溶成分をコロナ、非相溶成分をコアとするミセル構造を形成することが知られている<sup>(3),(4)</sup>。ブロック共重合体及びホモポリマーの共通良溶媒を用いてモルフォロジーの制御を行った研究は多くあるが<sup>(5)</sup>、溶媒性の観点から相分離構造を評価した報告は数多くない。

本研究では、分子量の異なるポリスチレンホモポリマー(HS)とポリスチレン(PS)とポリイソプレン(PI)から成る二元ブロック共重合体(SI)を異なる組成比でブレンドし、溶媒キャスト法によりキャスト膜を調製する。キャスト溶媒にはPS、PIの共通良溶媒であるトルエンと、PSの良溶媒であるが、PIの貧溶媒であるp-ジオキサンを用いる。ブロック共重合体が形成する球状ミセルの構造に対して、HSの分子量、HSとSIのブレンド比率、溶媒性の違いによる影響を、透過型電子顕微鏡(TEM)観察及び小角X線散乱(SAXS)測定により調べる。

## 第2章 実験

### 2.1 試料

#### 2.1.1 マトリックス高分子

マトリックスとなるスチレンホモポリマー(HS)は Polymer Source 社より購入し、精製などを行わずに使用した。ポリスチレンの構造式を Fig. 2.1 に分子特性を Table 2.1 に示す。

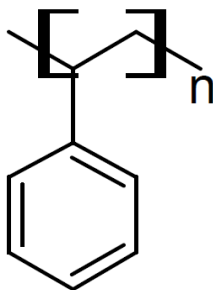


Fig. 2.1 ポリスチレンの構造式

Table 2.1 ポリスチレンの分子特性

ポリスチレン (Polymer Source)	数平均分子量	多分散度 ( $M_w/M_n$ )	回転半径 <sup>(6)</sup> (S) (nm)*
HS10k	$10 \times 10^3$	1.04	2.91
HS60k	$60 \times 10^3$	1.05	8.45
HS100k	$100 \times 10^3$	1.06	12.24
HS1050k	$1050 \times 10^3$	1.09	46.37

$$*S = (1.47 \pm 0.05) \times 10^{-8} M_w^{1.19}$$



### 2.1.2 二元ブロック共重合体

高分子マトリックス中にブレンドするための二元ブロック共重合体にはポリスチレン-*b*-1,2-ポリイソプレン(SI)を用いた。試料は Polymer Source 社より購入し、精製などを行わずに使用した。ポリイソプレンブロック鎖が 1,2-付加 rich であるものを使用した。SI の構造式と分子特性を Fig. 2.2 と Table 2.2 にそれぞれ示す。第 3 章の TEM 観察結果より、 $f_{PS}=0.745$  の SI を  $SI_{cyl}$  と表記し、 $f_{PS}=0.944$  の SI を  $SI_{sph}$  と表記する。

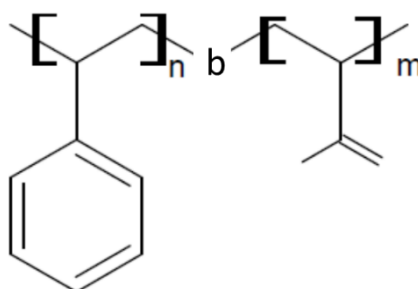


Fig. 2.2 SI の構造式

Table 2.2 SI の分子特性

	数平均分子量	多分散度	ポリスチレンの体積分率( $f_{PS}$ )
$SI_{cyl}$	$162 \times 10^3$	1.07	0.745
$SI_{sph}$	$131 \times 10^3$	1.06	0.944

## 2.2 試薬

### 2.2.1 溶媒

試料調製に用いる溶媒には、トルエンと *p*-ジオキサンを用いた。トルエンはポリスチレン、ポリイソプレンに対する共通の良溶媒である。*p*-ジオキサンはポリイソプレンに対して貧溶媒、ポリスチレンに対して良溶媒という選択溶媒である。溶媒は全て、和光純薬工業株式会社から購入し、蒸留、精製などを行わずに使用した。Table 2.3 各高分子と各溶媒の溶解度パラメーター( $\delta$ )を示す<sup>(7)</sup>。溶解度パラメーターは近い値を示すものほど溶解することを示している。

Table 2.3 各高分子と各溶媒の溶解度パラメーター

	ポリスチレン	1,2-ポリイソプレン	トルエン	<i>p</i> -ジオキサン
$\delta$ (MPa <sup>1/2</sup> )	17.5	16.9	18.2	20.5

### 2.2.2 染色剤

透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行うにあたり、5%濃度のオスミウム酸水溶液を用いた。オスミウム酸は二重結合に対して反応する。そのため TEM 写真内でコントラストが暗い領域が PI ドメイン、明るい領域が PS ドメインを示している。

## 2.3 試料調製

### 2.3.1 溶媒キャスト法による試料調製

試料調製方法には、前述の溶媒を用いて、溶媒キャスト法により調製した。HS と SI のブレンド比率は体積比(vol%)で HS/SI=90/10、83/17、70/30、59/41、39/61 で調製した。秤量した高分子溶液を恒温槽内(25℃)で一昼夜静置した後に、テフロン製のビーカーにゆっくりと注ぎ入れ、各キャスト溶媒の飽和蒸気に満たしたデシケーター内で室温にて溶媒をキャストさせた。キャストはゆっくり行い、一週間以上かけて行った。得られたキャスト膜の半分を as-cast 膜として使用し、残りを annealed サンプルとして真空条件にてポリスチレンのガラス転移温度( $T_g$ )よりも高い 150℃で 24 時間真空加熱乾燥を行った。

### 2.3.2 エポキシ樹脂による包埋とマイクロトームによる超薄切片の作成

エポキシ樹脂はサンプル瓶にグリセロールポリグリシジルエーテル(Quetol 812)、ドデセニルコハク酸無水物(DDSA)、無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸(MNA)を秤量し 30 分間ゆっくり攪拌し、その後 2,4,6-トリスジメチルアミノメチルフェノール(DMP-30)を加え、さらに 20 分間攪拌した。キャスト膜をセットした包埋板に樹脂を流し込み、60℃のオーブンで 72 時間加熱した。

Table 2.3 エポキシ樹脂の調製

Quetol 812(主成分)	DDSA(硬化剤)	MNA(硬化剤)	DMP-30(加速剤)
6.06g	1.54g	4.34g	0.25g

TEM 観察用の超薄切片は、ガラスナイフを用いたウルトラマイクロトーム EM UC7(Leica)にて 80nm の超薄切片を切り出した。超薄切片を銅グリッド製のメッシュにて回収し、オスミウム酸で約 70℃にて 20 分間ほど染色を行った。

## 2.4 測定装置

### 2.4.1 透過型電子顕微鏡(TEM)観察

#### (1)概要

電子顕微鏡は、電子の流れ(電子線)が荷電粒子であるため、引き起こす電場あるいは磁場の屈折によって、試料を通過した電子線を拡大結像する装置である。光学顕微鏡は像が形成するのに可視領域の電場を用いるのに対して、電子顕微鏡は電子流を用いる。

#### (2)使用装置と測定条件

透過型電子顕微鏡は三重大学電子顕微鏡センターの JEOL1011(日本電子社)を使用した。TEM 観察における加速電圧は 80kV で行った。

### 2.4.2 小角 X 線散乱(SAXS)測定

#### (1)概要

小角 X 線散乱(Small Angle X-ray Scattering:SAXS)測定は、物質の数～数百 nm サイズスケールのメソ構造を評価する手法で、高分子材料の機能性及び物性と密接に関係する階層構造を調べることができる。放射光の高輝度 X 線を利用する SAXS 法に基づき、希薄溶液中の分子鎖の広がり、ミセルの大きさ、ゲルの網目構造、ブロック共重合体のミクロ相分離構造、結晶性高分子のラメラ積層構造などの詳細な情報がわかる。

#### (2)原理

物質に X 線が入射すると電磁波である X 線の振動磁場により物質中の電子の持つ電荷によって振動が誘起され、入射波と同じ振動数を持つ電磁波が球面波状に放射(散乱)される。この散乱波の重ね合わせにより散乱 X 線が生じる。任意の減点 O より  $|\mathbf{r}|$  だけ離れた点 A にある微小体積要素(電子もしくは電子集合体)に X 線が入射する場合、入射波及び散乱波の単位ベクトル  $\mathbf{s}_0$  及び  $\mathbf{s}'$  とすると、 $2\theta$  方向で検出される O 及び点 A を通る波の間には行路差  $\Delta(\Delta=(\mathbf{s}_0-\mathbf{s}')\cdot\mathbf{r}=\mathbf{s}\cdot\mathbf{r})$  が生じる。2つの波の位相差  $\varphi$  は  $\varphi=2\pi\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}=\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}$  と表されるが、 $\varphi$  は直接観測されず、干渉波の強度が観測される。ここで  $\mathbf{q}$  は散乱ベクトルで、

$$|\mathbf{q}| = q = 2\pi|\mathbf{s}| = 4\pi/\lambda(\sin\theta) \quad (2.1)$$

と定義される。ここで  $2\theta$  は散乱角、 $\lambda$  は波長である。点 A の微小体積要素  $dv$  中にある

る電子集合体  $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{v}$  から  $s$ (及び  $\mathbf{q}$ ) 方向に散乱される波の振幅  $dF(\mathbf{q})$  は、

$$dF(\mathbf{q}) = \rho(\mathbf{r})d\mathbf{v} \exp\{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})\} \quad (2.2)$$

と表される。実際に観測される散乱強度  $I(\mathbf{q})$  は、次の式で与えられる。

$$I(\mathbf{q}) = E_0^2 F(\mathbf{q}) F^*(\mathbf{q}) = I_e \{F(\mathbf{q})\}^2 \quad (2.3)$$

ここで  $E_0$  は電場の振幅、 $F^*(\mathbf{q})$  は  $F(\mathbf{q})$  の複素共役、 $|F(\mathbf{q})|^2$  は構造因子、 $I_e$  は Thomson 散乱(電子一個からの散乱)強度である。

一方、電子密度分布  $\rho(\mathbf{r})$  の自己相関関数  $\gamma(\mathbf{r})$  は次の式で与えられる。ここで  $*$  はたたみこみの演算子である。

$$\gamma(\mathbf{r}) = \{\rho(\mathbf{r}) \cdot \rho(-\mathbf{r})\} \quad (2.4)$$

したがって散乱強度  $I(\mathbf{q})$  は  $\gamma(\mathbf{r})$  のフーリエ変換として表される。

$$I(\mathbf{q}) = 4\pi \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \quad (2.5)$$

### (3) 使用装置と測定条件

SAXS 測定は高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設(PF)X 線小角散乱実験ステーション BL-6A 及び、大型放射光施設 SPring-8 のフロンティアソフトマター専用開発ビームライン(FSBL)BL03XU にて行った<sup>(2)</sup>。SAXS 測定の概略図を Fig.2.3 に示す。PF での検出器には DECTRIS 社製の PILARUS 1M を使用し、SPring-8 での検出器にはリガク社製の RAXISVII のイメージングプレート(IP)を用いた。測定における標準試料には PF ではベヘン酸銀、SPring-8 ではコラーゲンをを用いた。それぞれの標準試料のピーク位置から詳細なカメラ長  $L$  を求めた。ピーク位置は Bragg ピークを基に算出した。

$$q = 4\pi/\lambda(\sin\theta) \quad (2.6)$$

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.7)$$

$$q = 2n\pi/d \quad (2.8)$$

ここで、 $d$  はベヘン酸銀の恒等周期(5.853nm)、及びコラーゲンの恒等周期(65.3nm)を表し、 $n$  は回折の次数、 $\lambda$  は X 線の波長、 $2\theta$  は散乱角を表す。PF での測定条件は X 線の波長が 1.5nm、カメラ長が 2552mm と求められた。SPring-8 での測定条件は X 線の波長が 1.0nm、カメラ長が 1803mm と求められた。測定はキャスト膜の膜面に対して垂直な方向から X 線を照射する through view 測定をすべてのサンプルに対して行

った。

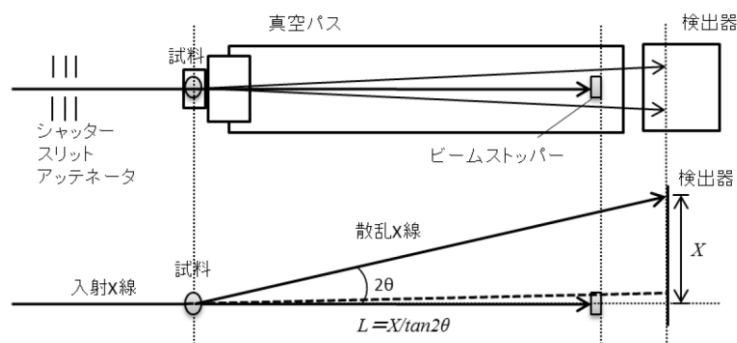


Fig. 2.3 SAXS 測定 の 概略 図

SXAS 測定 の 解析 に は Igor pro の マクロ 機能 で ある Igor nika<sup>(8)</sup> 及 び Fit2D<sup>(9),(10)</sup> を 用 い た。 Fig. 2.4 に 観 測 さ れ た 典 型 的 な 2D の SAXS パ タ ー ン を 示 す。 Fig. 2.4 は マ ト リ ッ ク ス 分 子 量 が HS100k で、 ブ レ ン ド 比 率 が HS/SI=83/17 の 結 果 で あ る。 す べ て の サ ン プ ル で 円 環 状 の 散 乱 パ タ ー ン を 示 し た の で、 円 環 平 均 を 行 う こ と で、 散 乱 強 度  $I(q)$  を 散 乱 ベ ク ト ル  $q$  の 関 数 と し て 得 た。

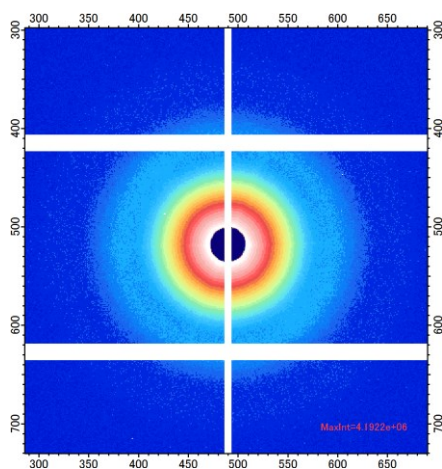


Fig. 2.4(a) トルエン

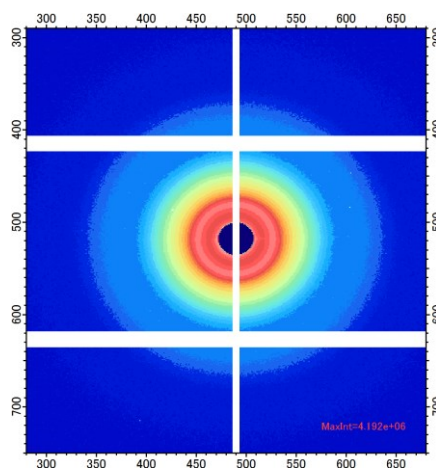


Fig. 2.4(b) p-ジオキサン

### 第3章 TEMによる観察結果

#### 3.1 ブロック共重合体単独での観察結果

SI<sub>cyl</sub>(f<sub>PS</sub>=0.745)におけるブロック共重合体単体での TEM 観察結果

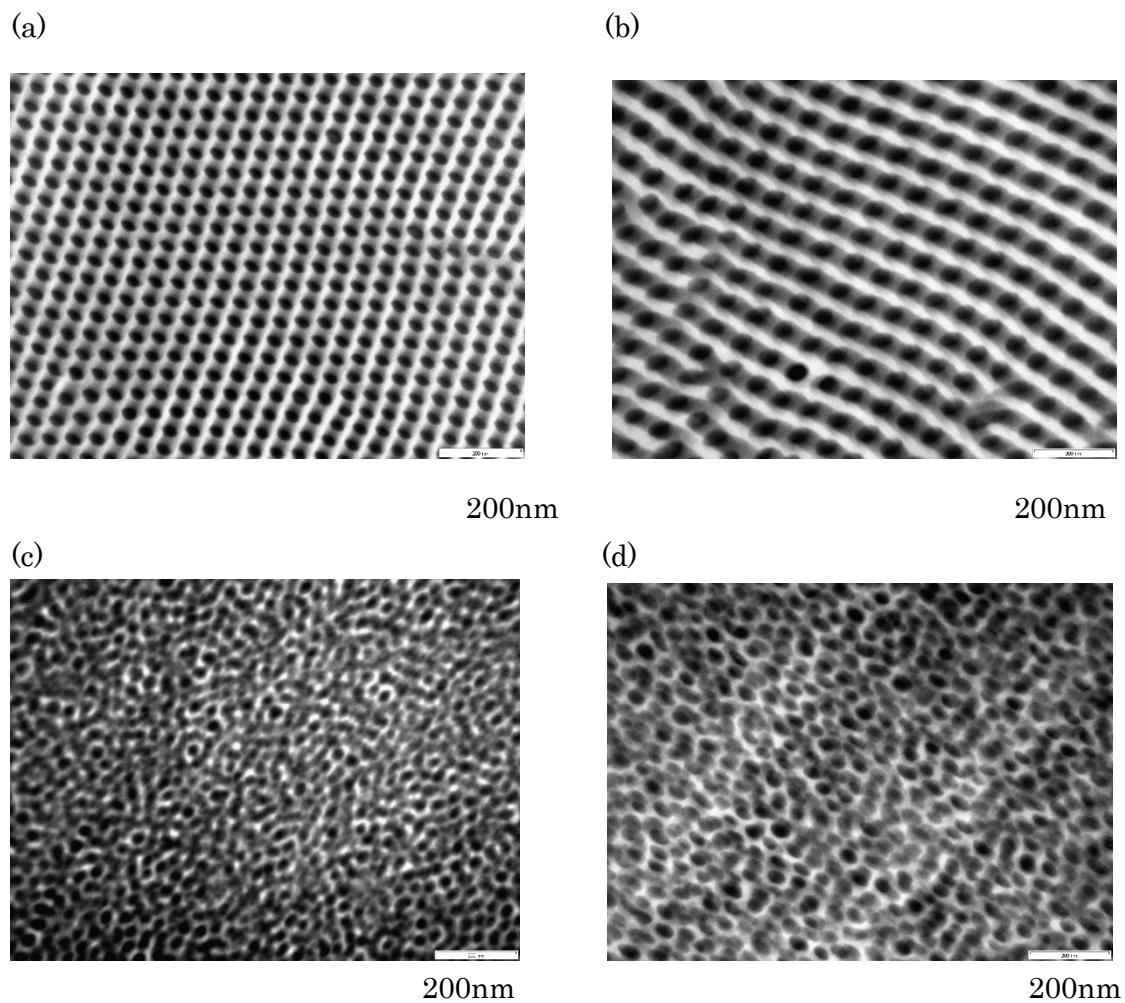


Fig. 3.1.1 (a) 溶媒：トルエン as-cast、(b) 溶媒：トルエン annealed  
(c) 溶媒：p-ジオキサン as-cast、(d) 溶媒：p-ジオキサン annealed



$SI_{\text{sph}}(f_{\text{PS}}=0.944)$ におけるブロック共重合体単独での TEM 観察結果

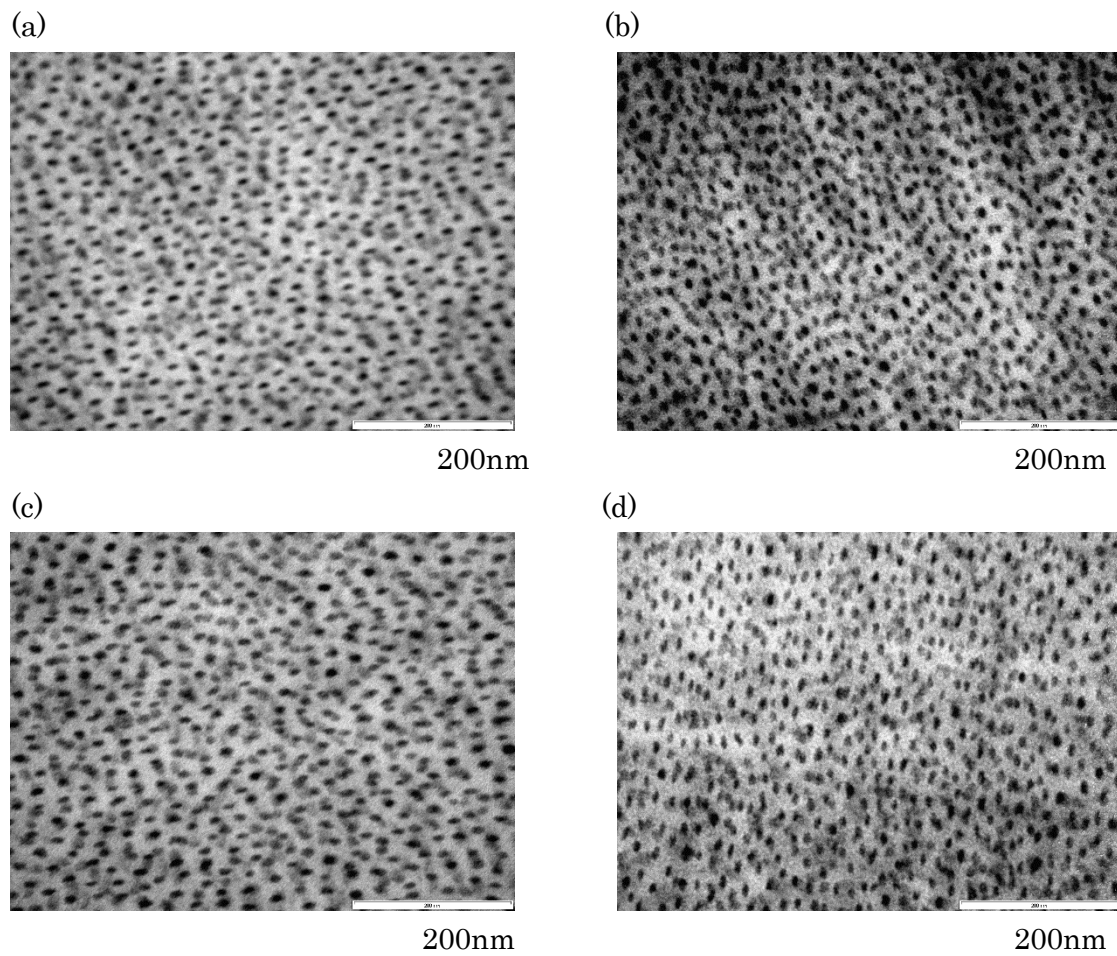


Fig. 3.1.2 (a) 溶媒：トルエン as-cast、(b) 溶媒：トルエン annealed  
(c) 溶媒：p-ジオキサン as-cast、(d) 溶媒：p-ジオキサン annealed

Fig. 3.1.1(a)、(b)より、トルエンでキャストした系では、SIはシリンダー構造をとっていた。Fig. 3.1.1(c)、(d)より、選択溶媒である  $p$ -ジオキサンの影響でブロック共重合体が秩序的な構造をとっていなかった。 $p$ -ジオキサンはPSに対して良溶媒であり、PIに対して貧溶媒であるため、PSをコロナ、PIをコアとする構造が形成した。加熱によるモルフォロジーの変化は観察できなかった。以下、 $f_{PS}=0.745$  のSIを  $SI_{cyl}$  と表記する。

Fig. 3.1.2 より、溶媒によらず球状構造をとっていると考えられる。また、加熱によるモルフォロジーの変化は観察できなかった。以下、 $f_{PS}=0.944$  のSIを  $SI_{sph}$  と表記する。



## 3.2 異なる分子量の HS と SI<sub>cyl</sub> のブレンド系における TEM 観察結果

Fig. 3.2.1~3.2.12 にトルエンを用いてキャストした HS/SI=90/10、83/17、77/23、70/30、59/41、39/61(vol%)の結果を示す。Fig. 3.2.13 にトルエンでキャストした場合の低倍率における TEM 写真を示す。Fig. 3.2.14~3.2.21 に p-ジオキサンを用いてキャストした HS/SI=83/17、70/30、59/41、39/61(vol%)の結果を示す。Fig. 3.2.12 に p-ジオキサンのキャストした場合の低倍率における TEM 写真を示す。

### トルエンでキャストした結果

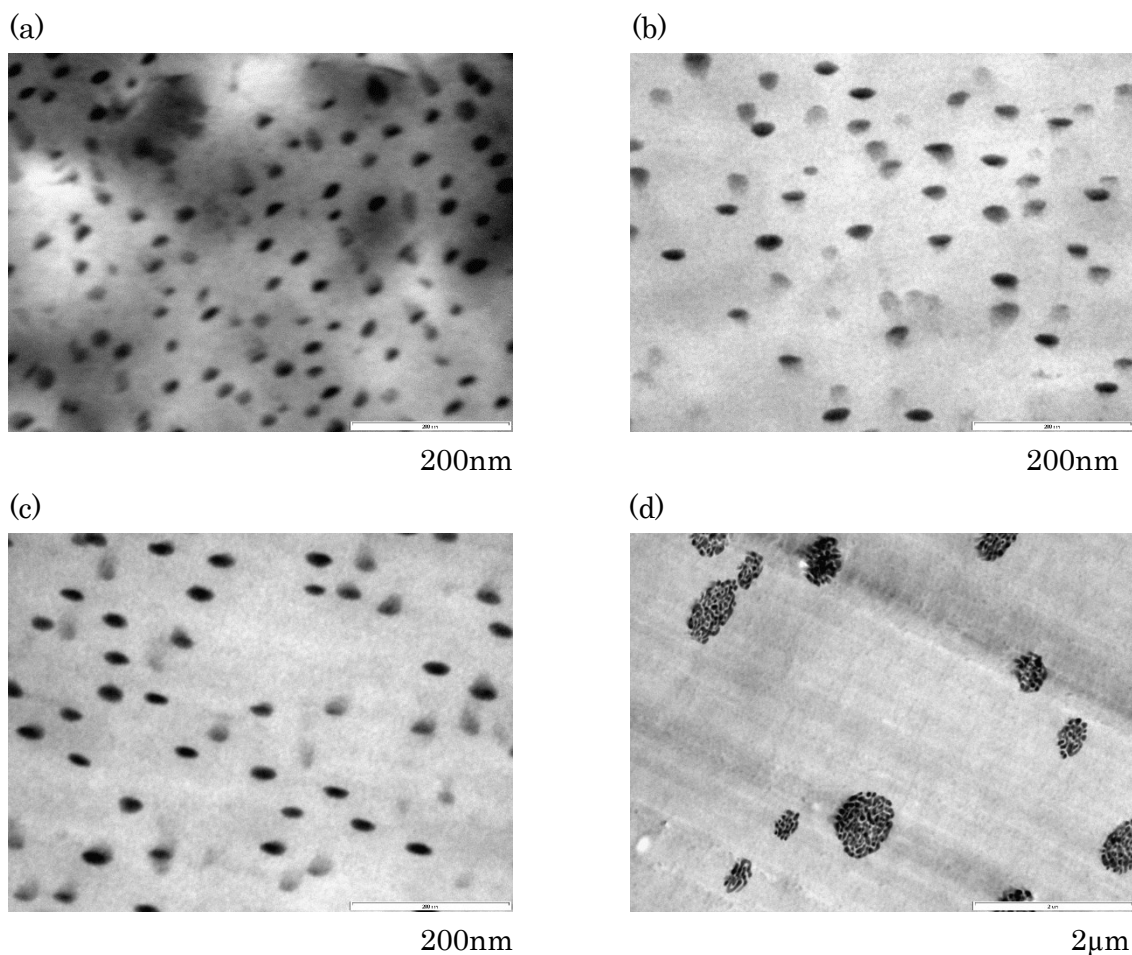


Fig. 3.2.1 HS/SI=90/10 における TEM 観察結果(as-cast)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k

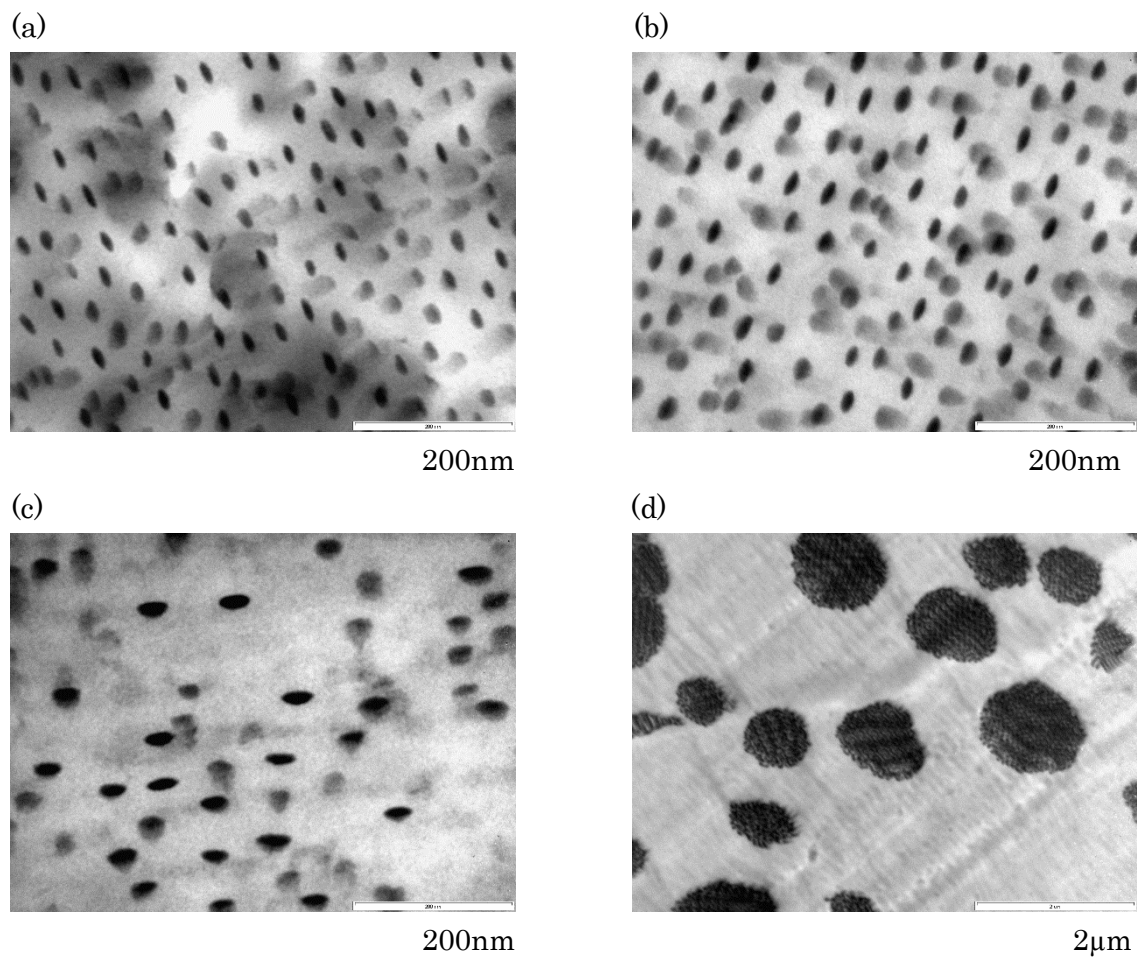


Fig. 3.2.2 HS/SI=83/17 における TEM 観察結果(as-cast)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k

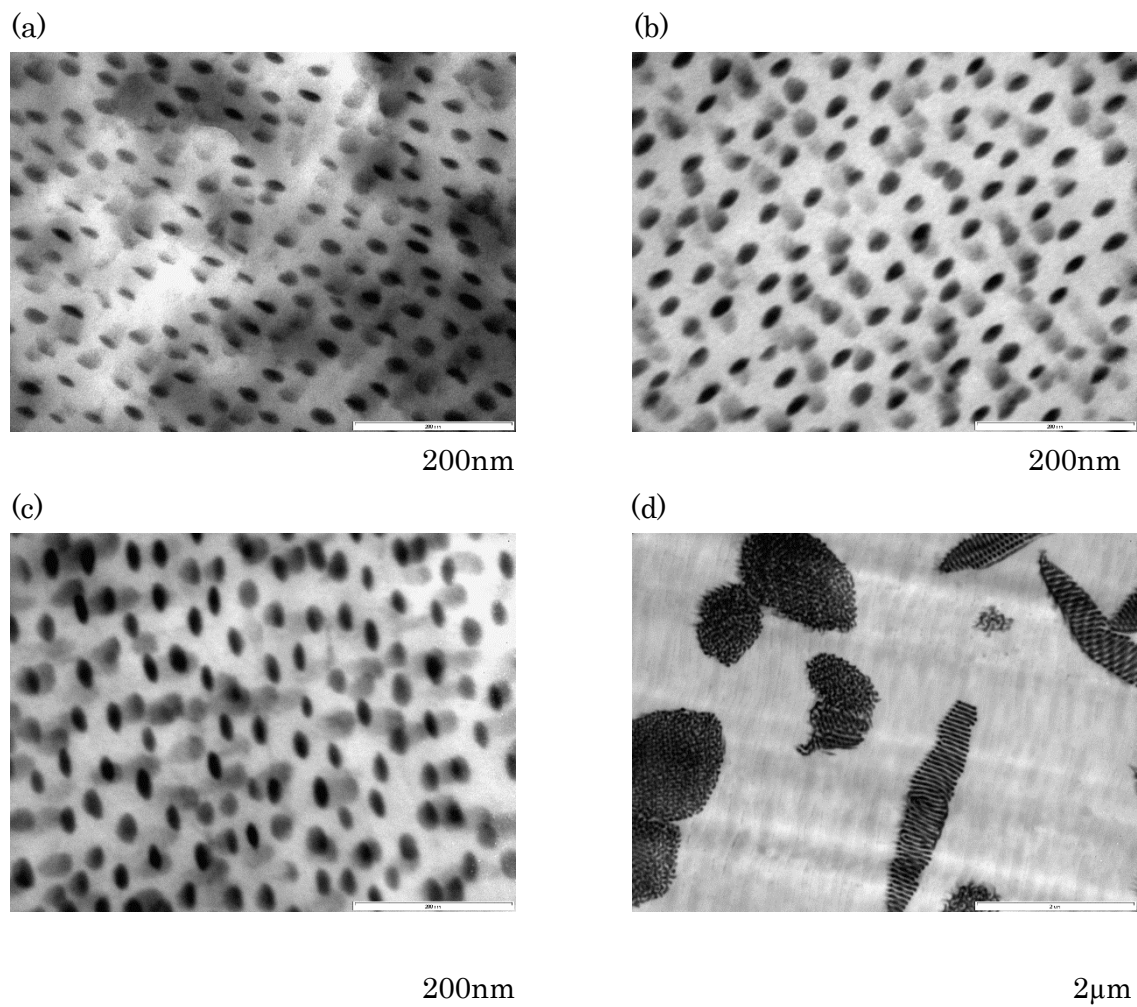


Fig. 3.2.3 HS/SI=77/23 における TEM 観察結果(as-cast)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k



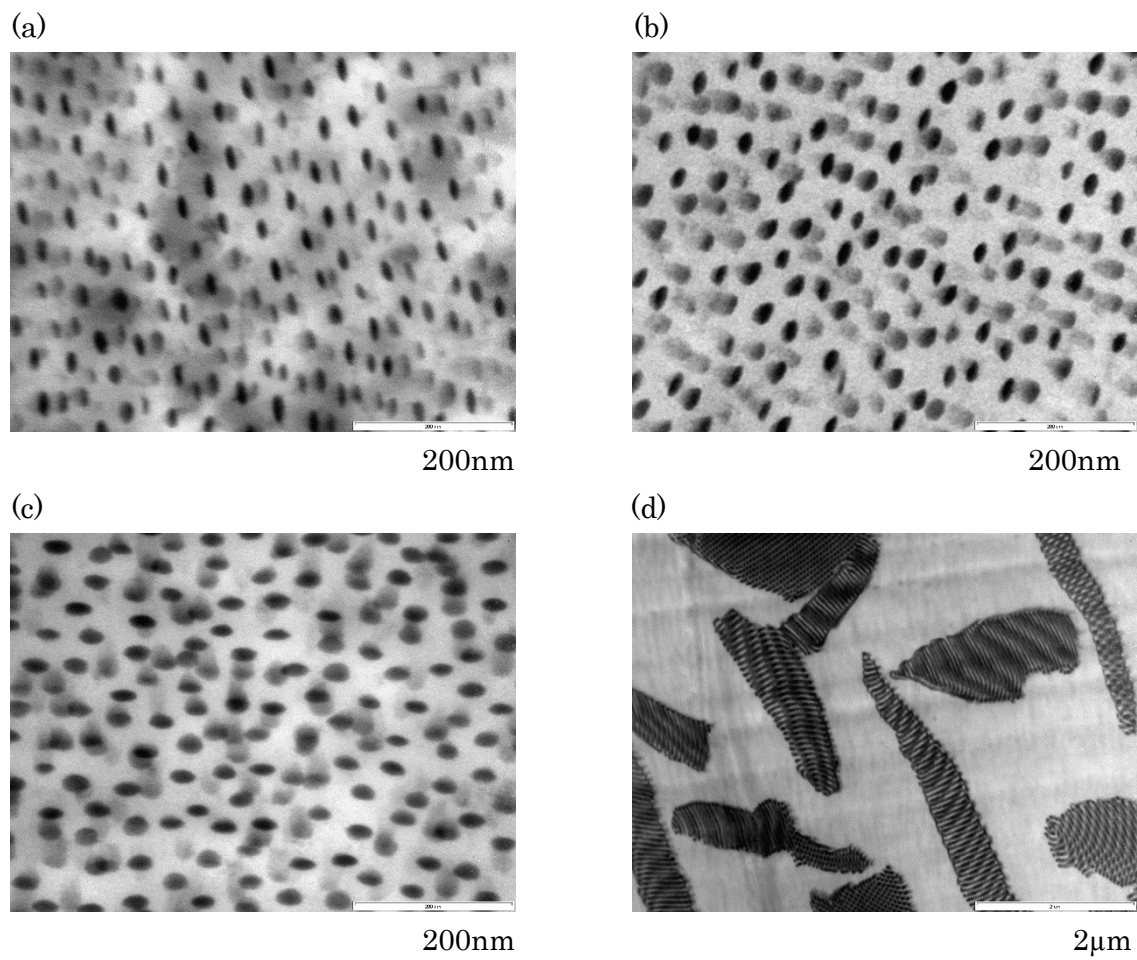


Fig. 3.2.4 HS/SI=70/30 における TEM 観察結果(as-cast)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k

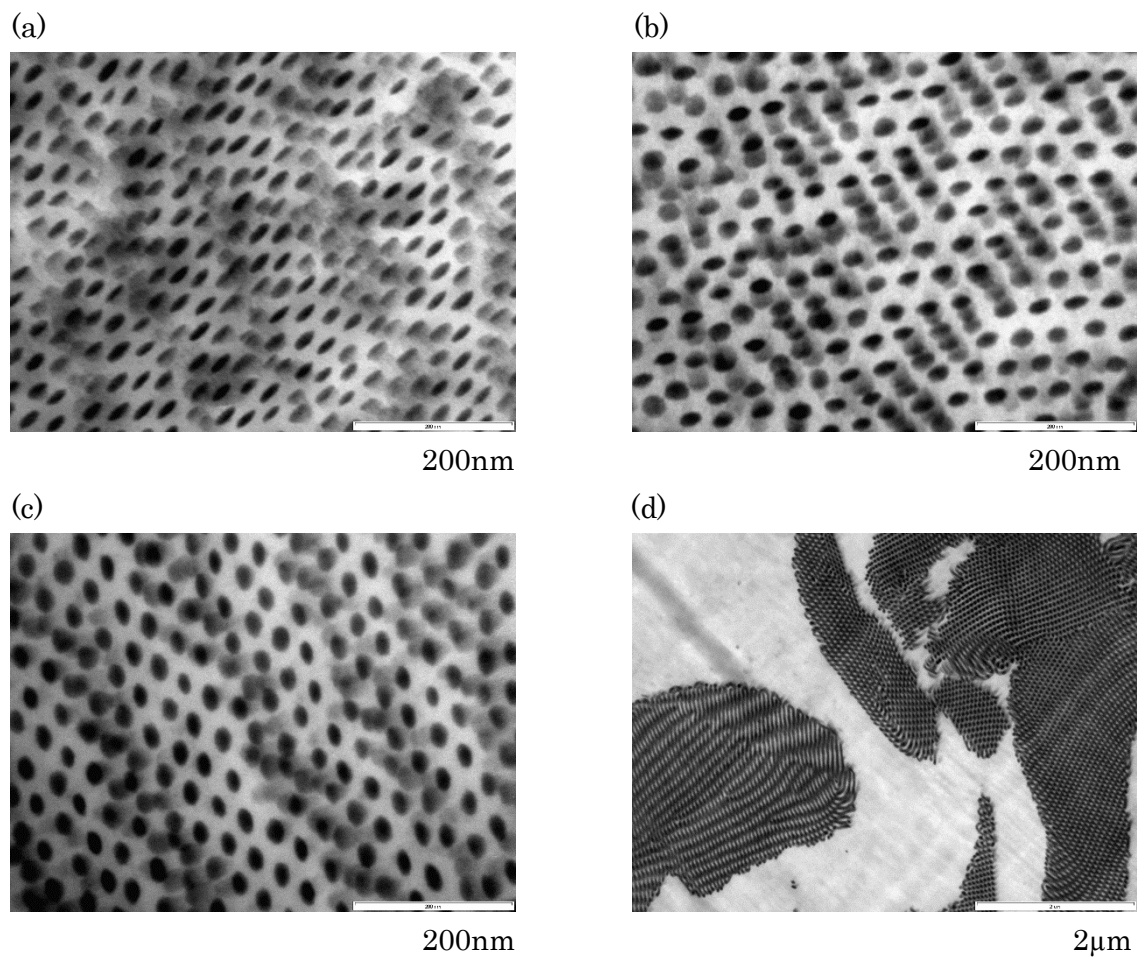


Fig. 3.2.5 HS/SI=59/41 における TEM 観察結果(as-cast)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k

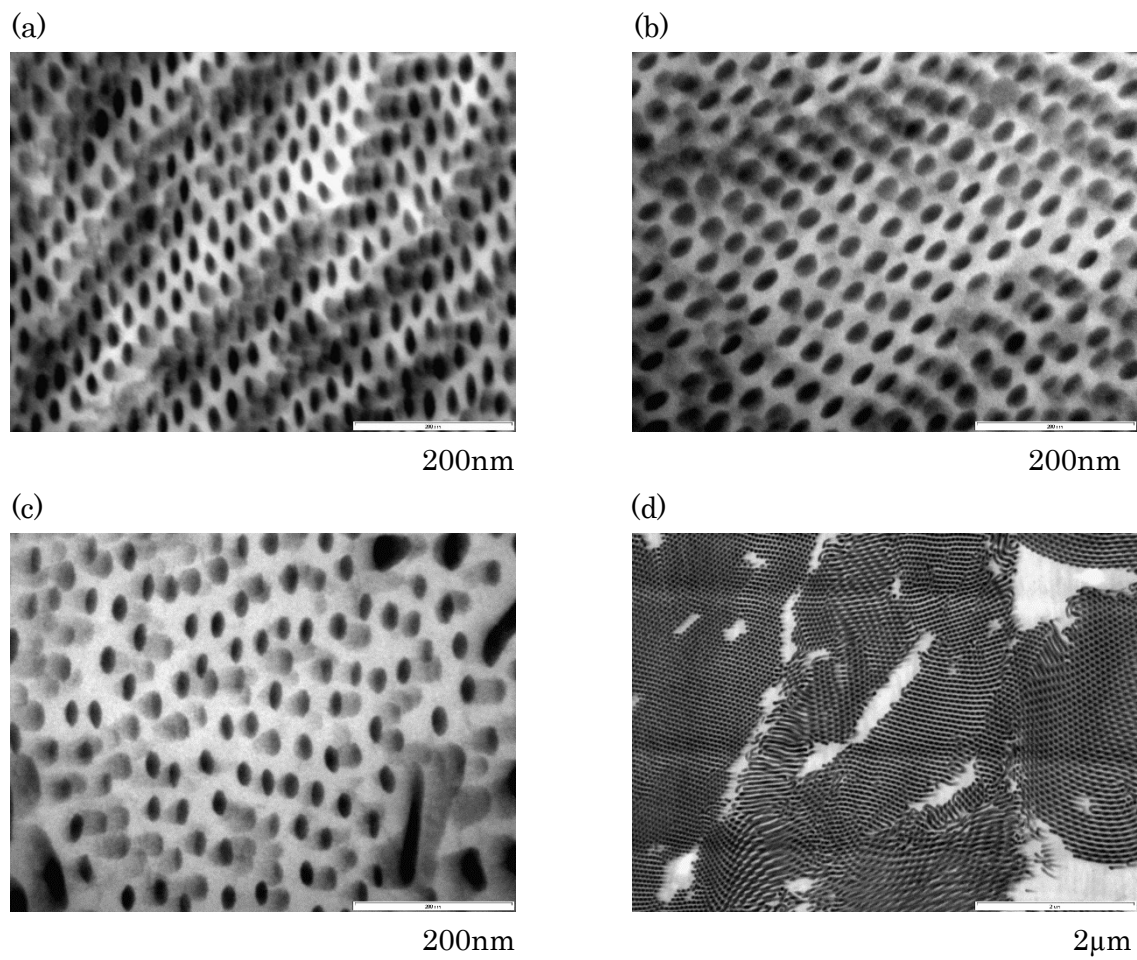


Fig. 3.2.6 HS/SI=39/61 における TEM 観察結果(as-cast)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k



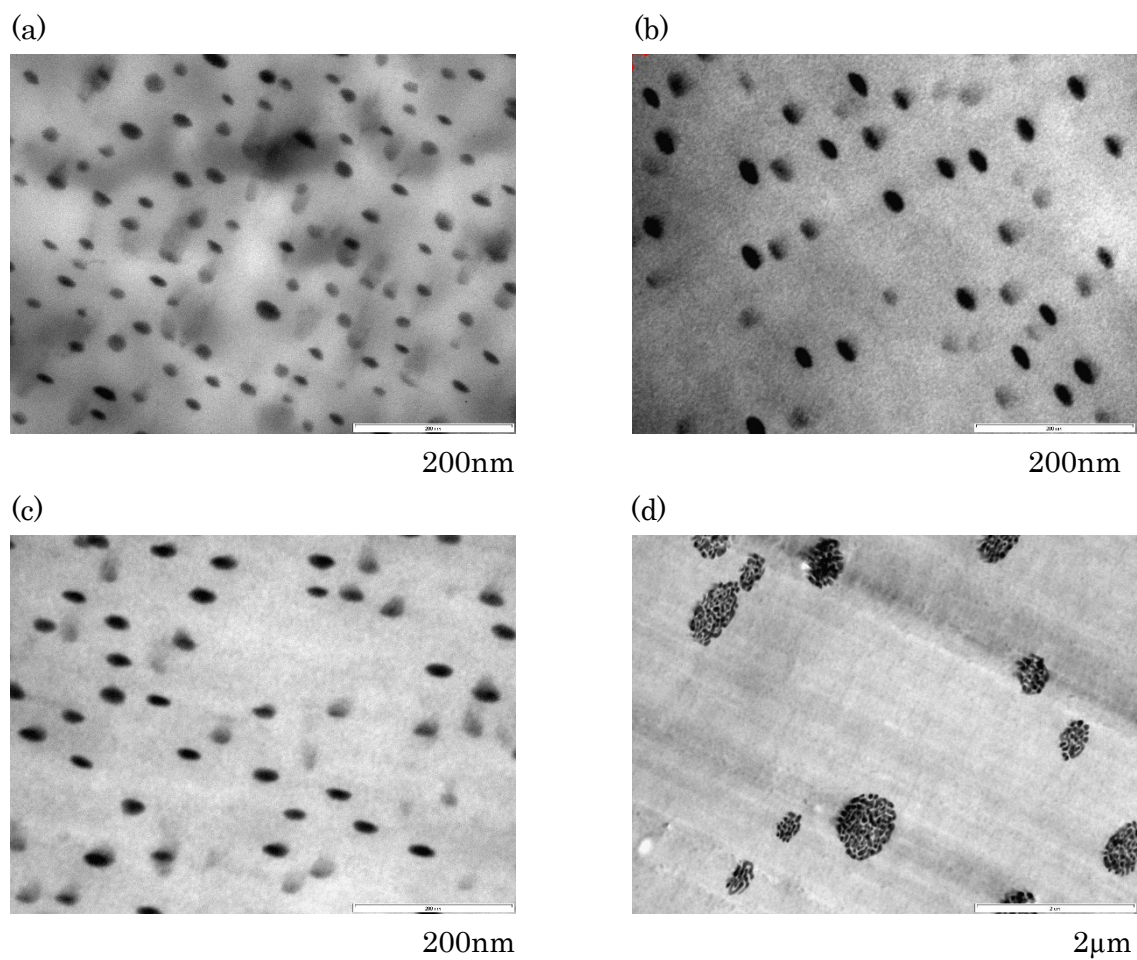


Fig. 3.2.7 HS/SI=90/10 における TEM 観察結果(annealed)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k

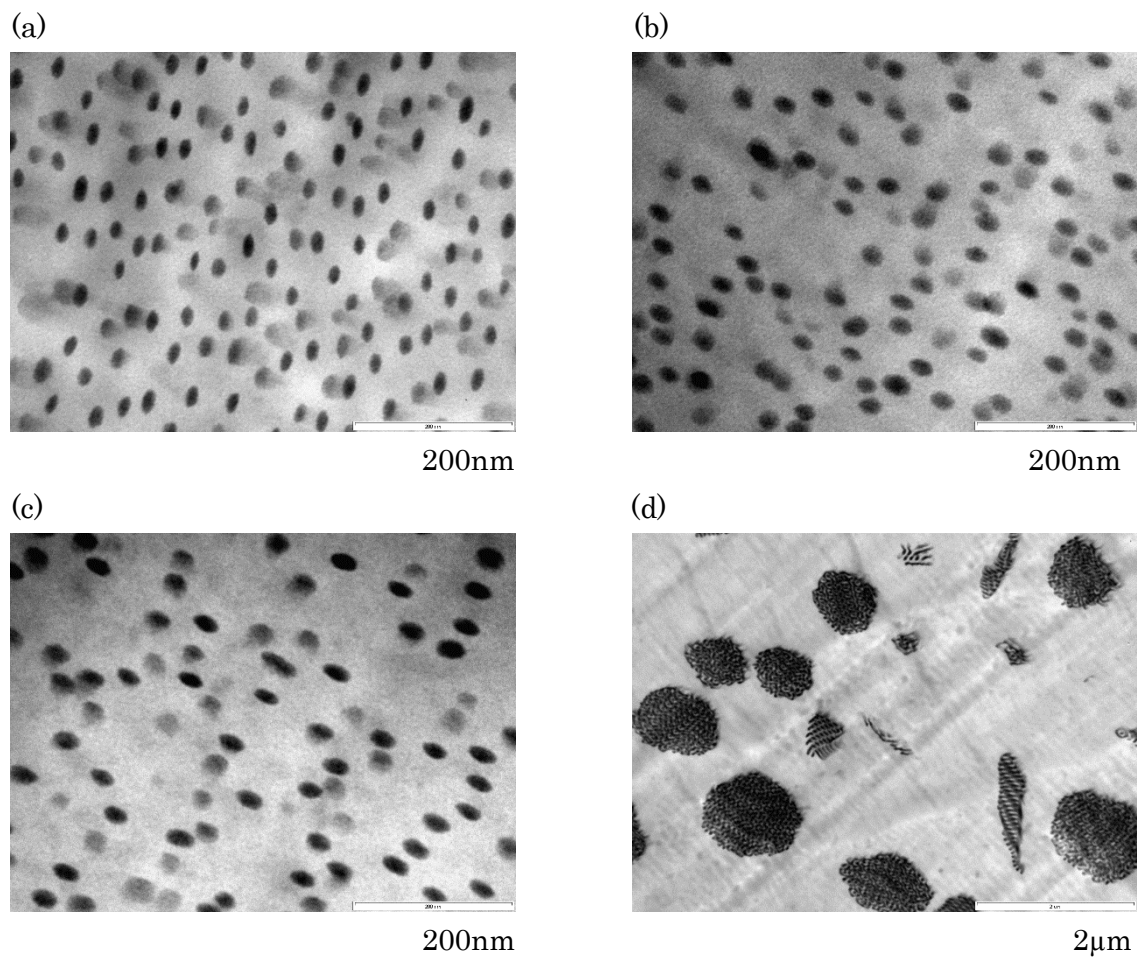


Fig. 3.2.8 HS/SI=83/17 における TEM 観察結果(annealed)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k



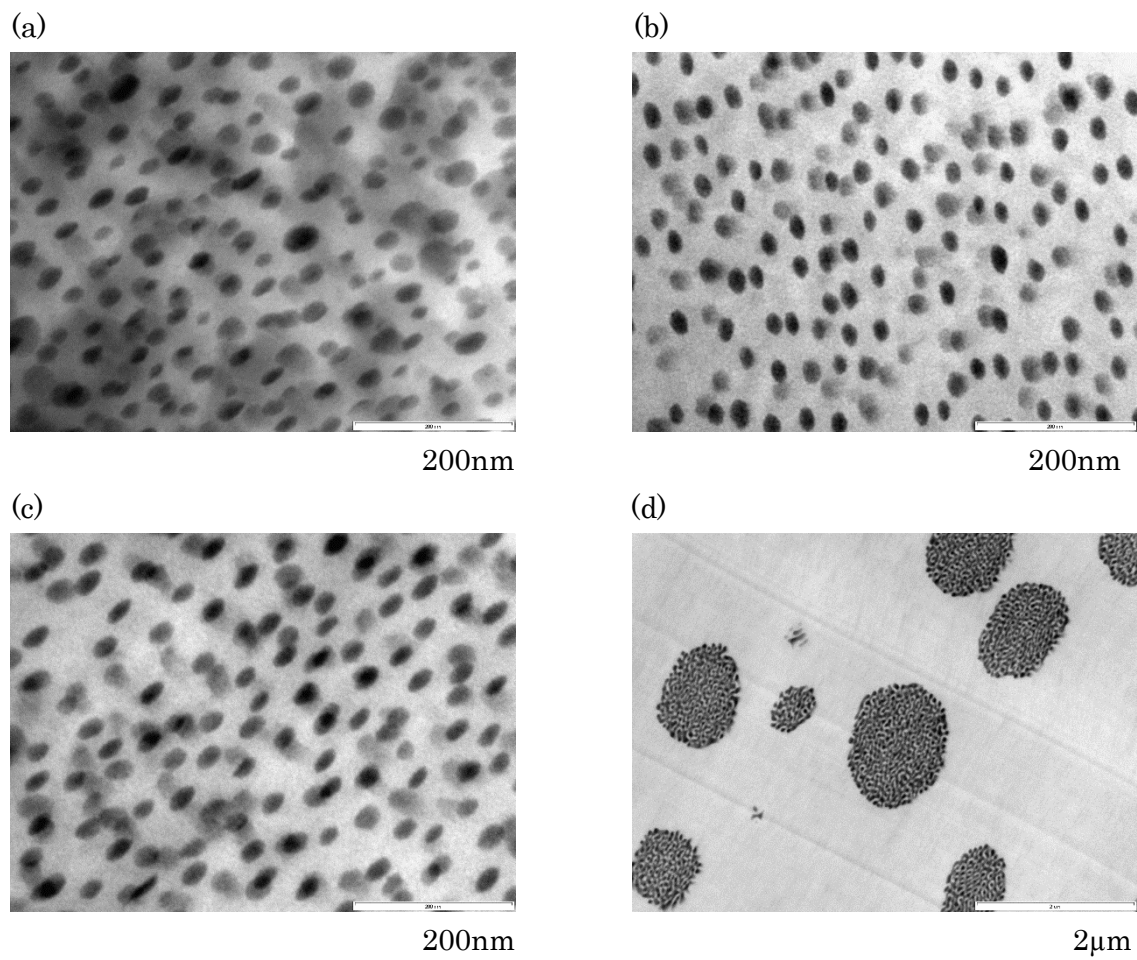


Fig. 3.2.9 HS/SI=77/23 における TEM 観察結果(annealed)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k

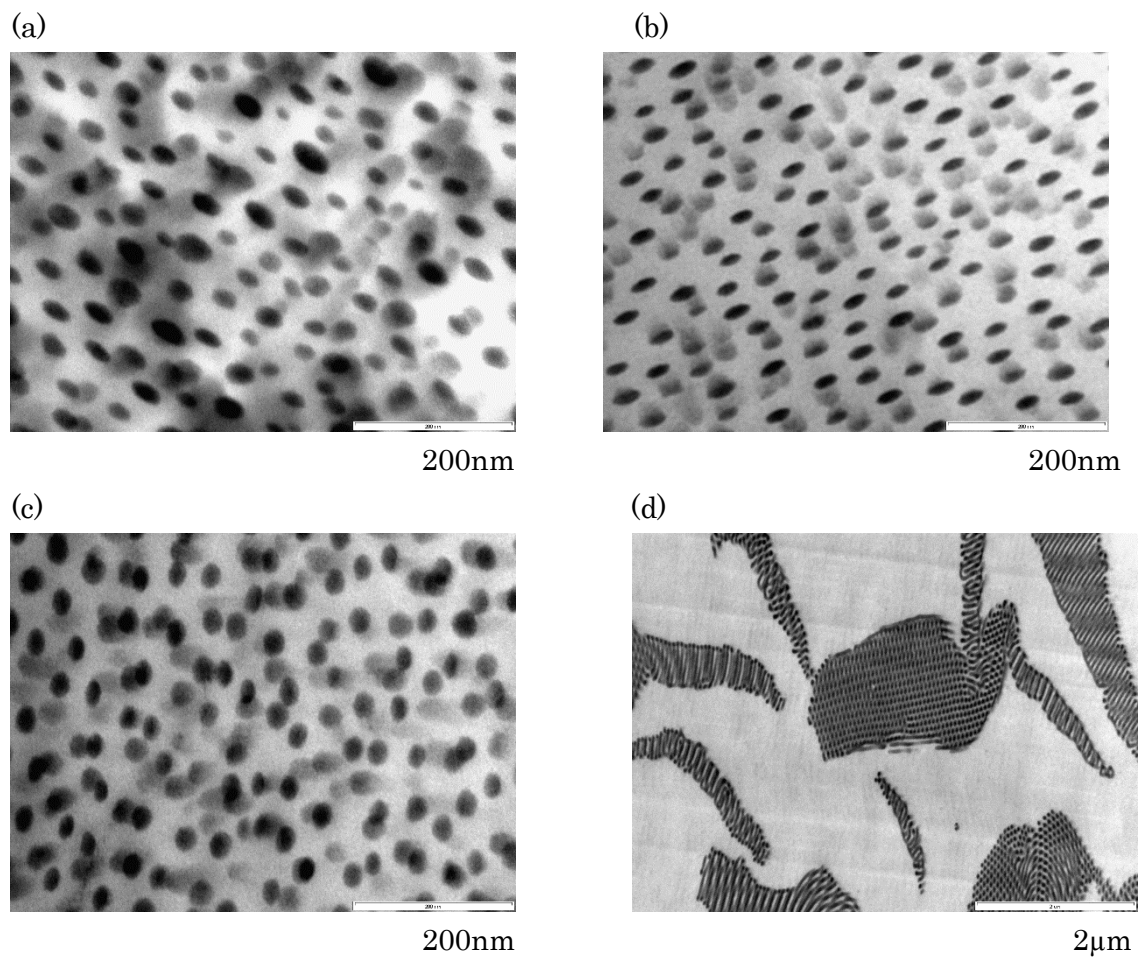


Fig. 3.2.10 HS/SI=70/30 における TEM 観察結果(annealed)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k

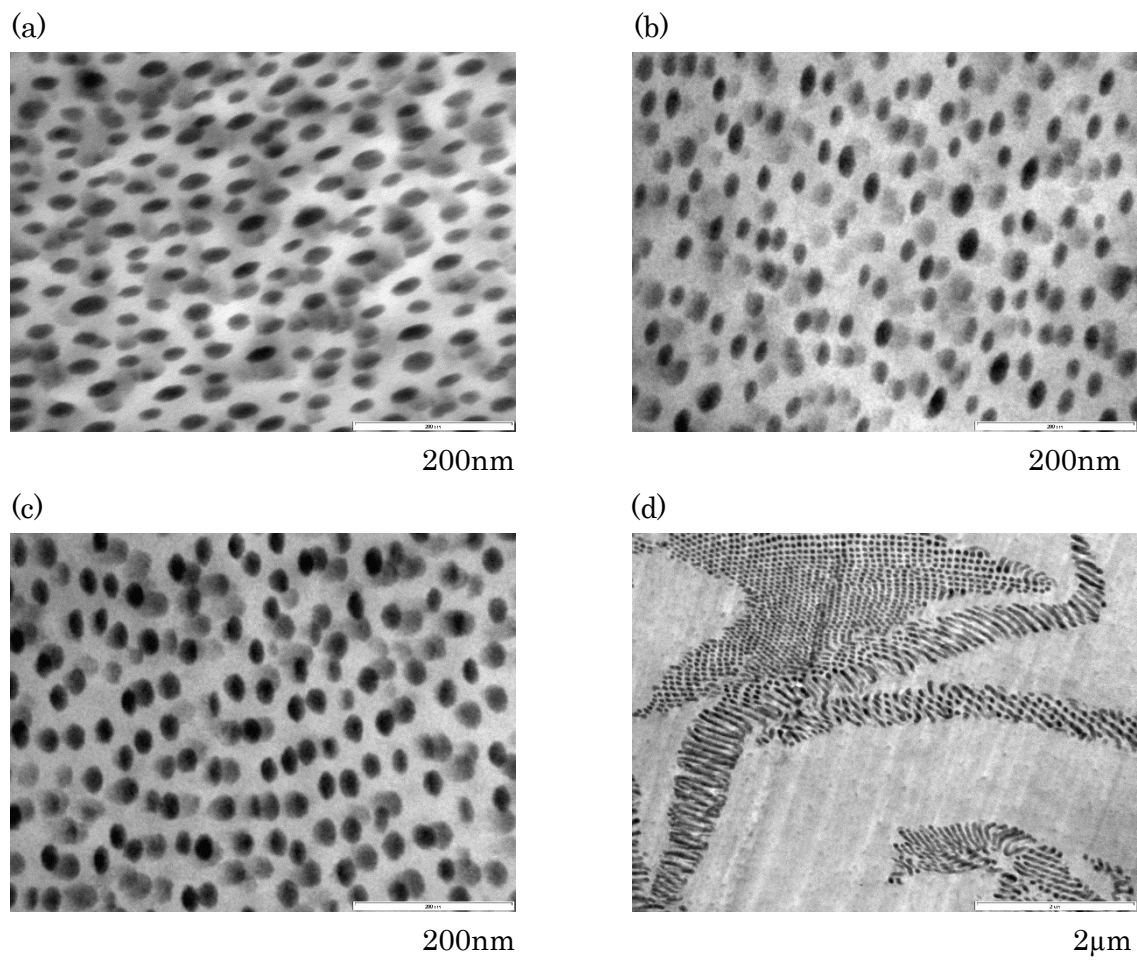


Fig. 3.2.11 HS/SI=59/41 における TEM 観察結果(annealed)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k



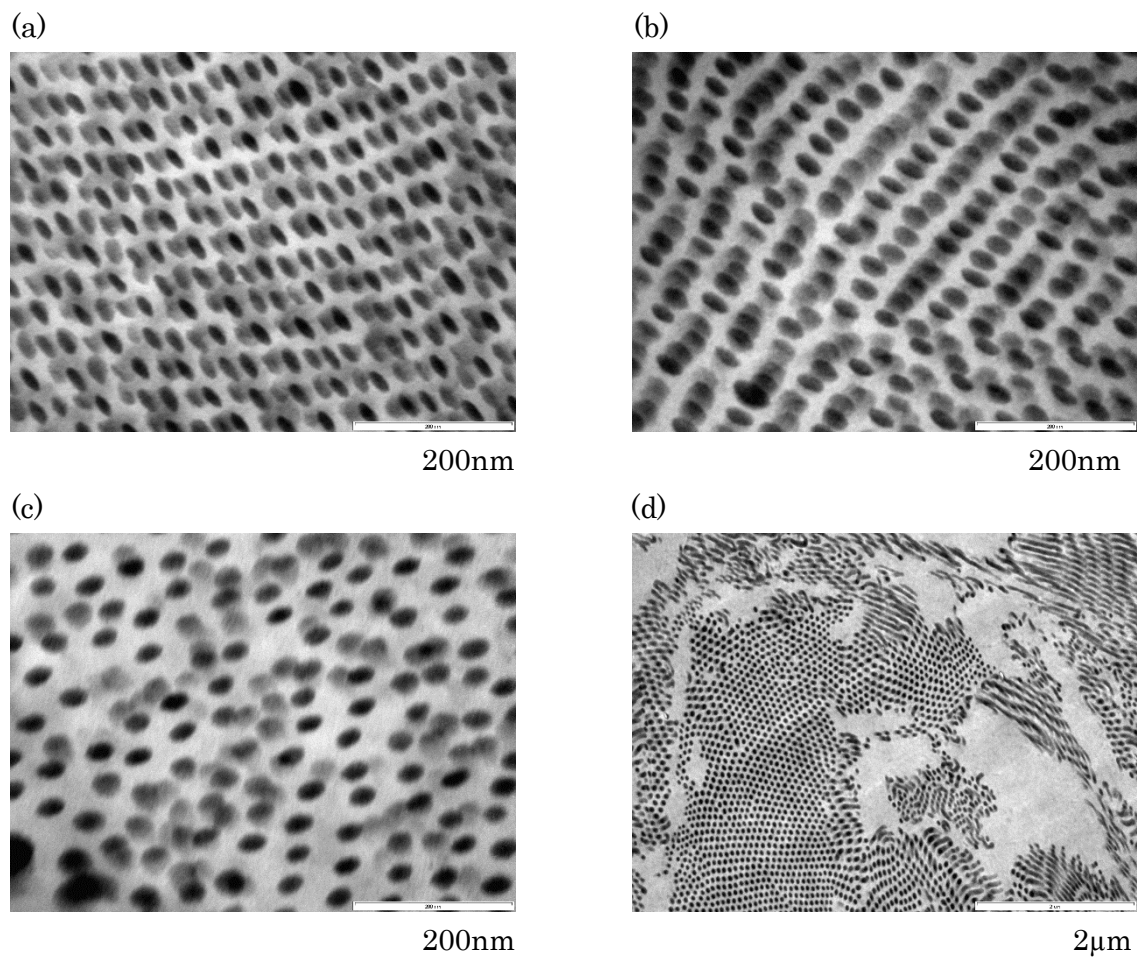


Fig. 3.2.12 HS/SI=39/61 における TEM 観察結果(annealed)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k

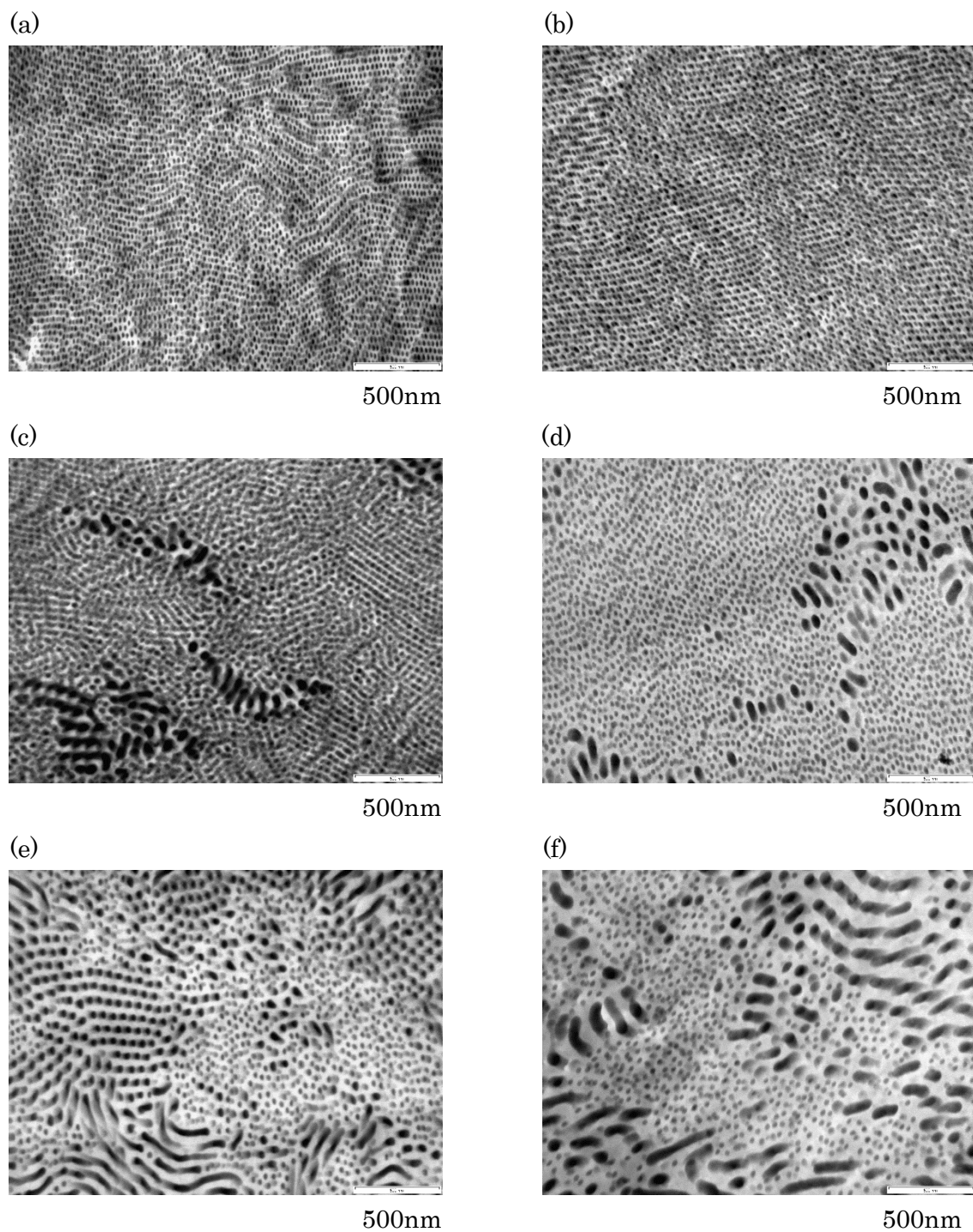


Fig. 3.2.13 HS/SI=39/61 における TEM 観察結果(低倍率)

(a) HS10k as-cast、(b) HS10k annealed、(c) HS60k as-cast、  
(d) HS60k annealed、(e) HS100k as-cast、(f) HS100k annealed

オスミウム酸の染色により、TEM 画像中においてコントラストが暗い領域が PI 相を示し、明るい領域が PS 相を示している。HS10k、HS60k、HS100k の系では、ブレンド比にかかわらず、SI の球状ミセルを観察することができた。このミセルは PI をコア、PS をコロナとして形成していると考えられる。しかし、HS1050k の系ではマクロ相分離が起こり、数百 nm～数  $\mu\text{m}$  の SI の凝集体が観察できた。これはマトリックス HS の分子量がブロック共重合体の PS ブロック鎖の分子量に比べて、はるかに大きく、両者の均一な混合による形態エントロピーの損失を避けるためにマクロに相分離したと考えられる。加熱処理の有無によるモルフォロジーの変化は観察することができなかった。

また、SI のブレンド比率が高い系において、ミセル同士が密につまりパッキングが生じた。中でも HS10k の系では規則的なミセルの配列が観察できた。Fig. 3.2.13 より、広い視野の TEM 画像を見ると HS の分子量が大きくなるにつれて、部分的にミセルが形成しておらず、マクロに相分離していると考えられる。



p-ジオキサンでキャストした結果

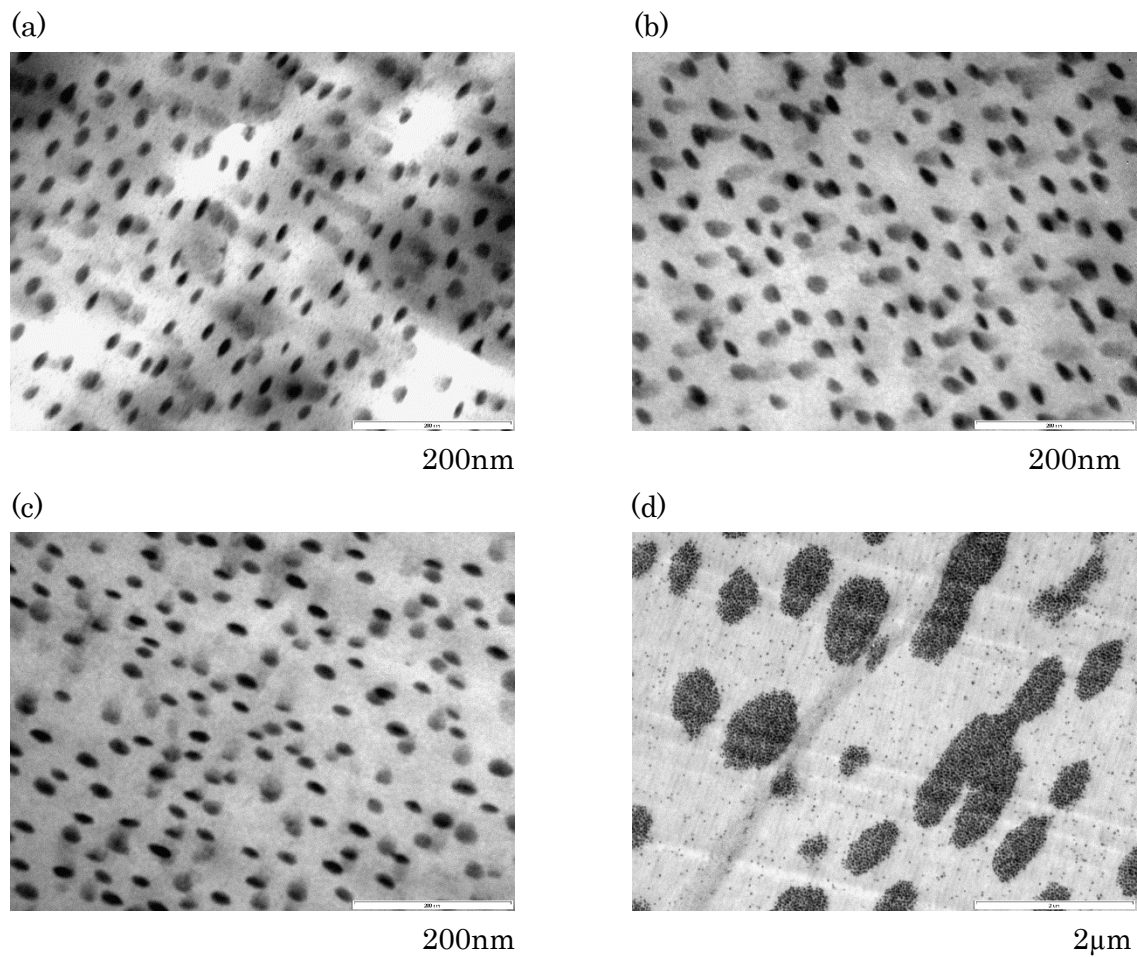


Fig. 3.2.14 HS/SI=83/17 における TEM 観察結果(as-cast)

(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k

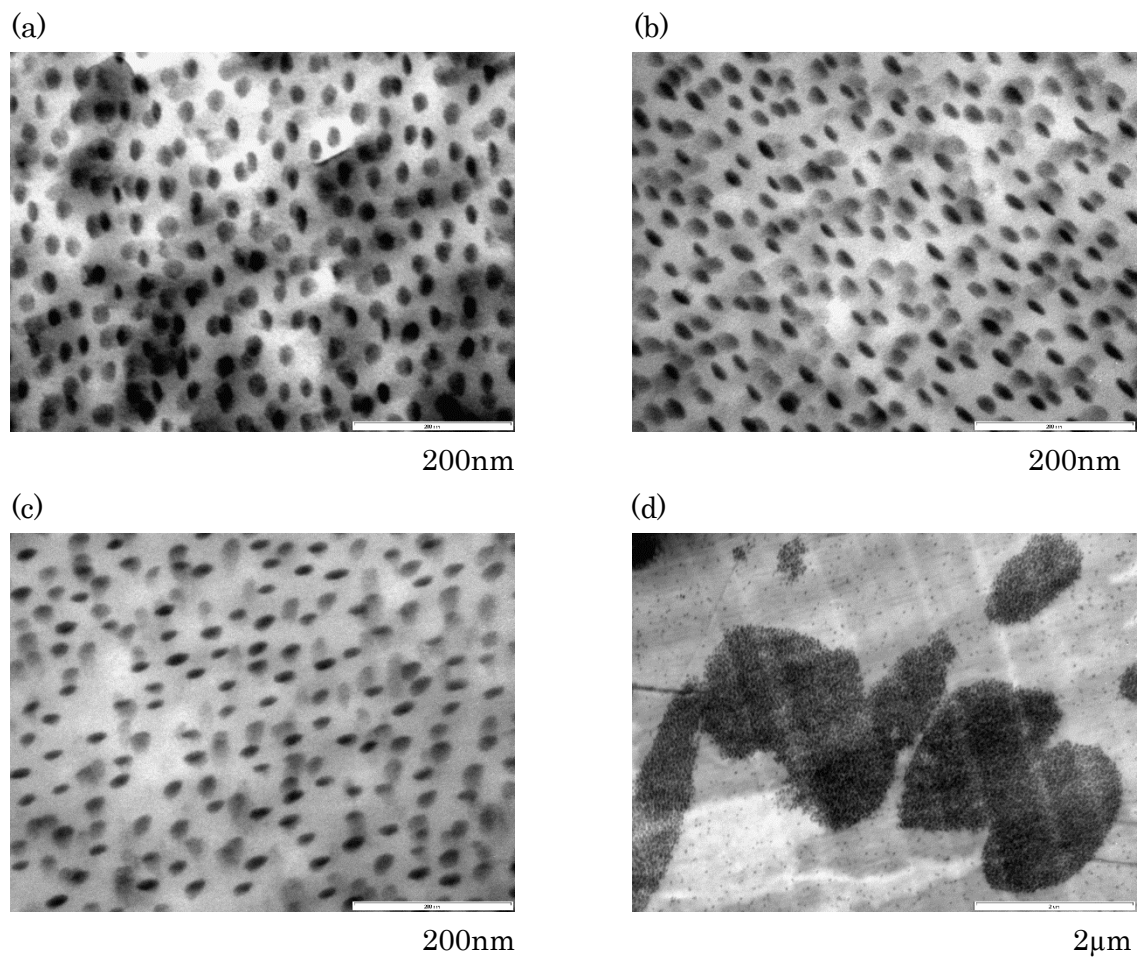


Fig. 3.2.15 HS/SI=70/30 における TEM 観察結果(as-cast)

(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k



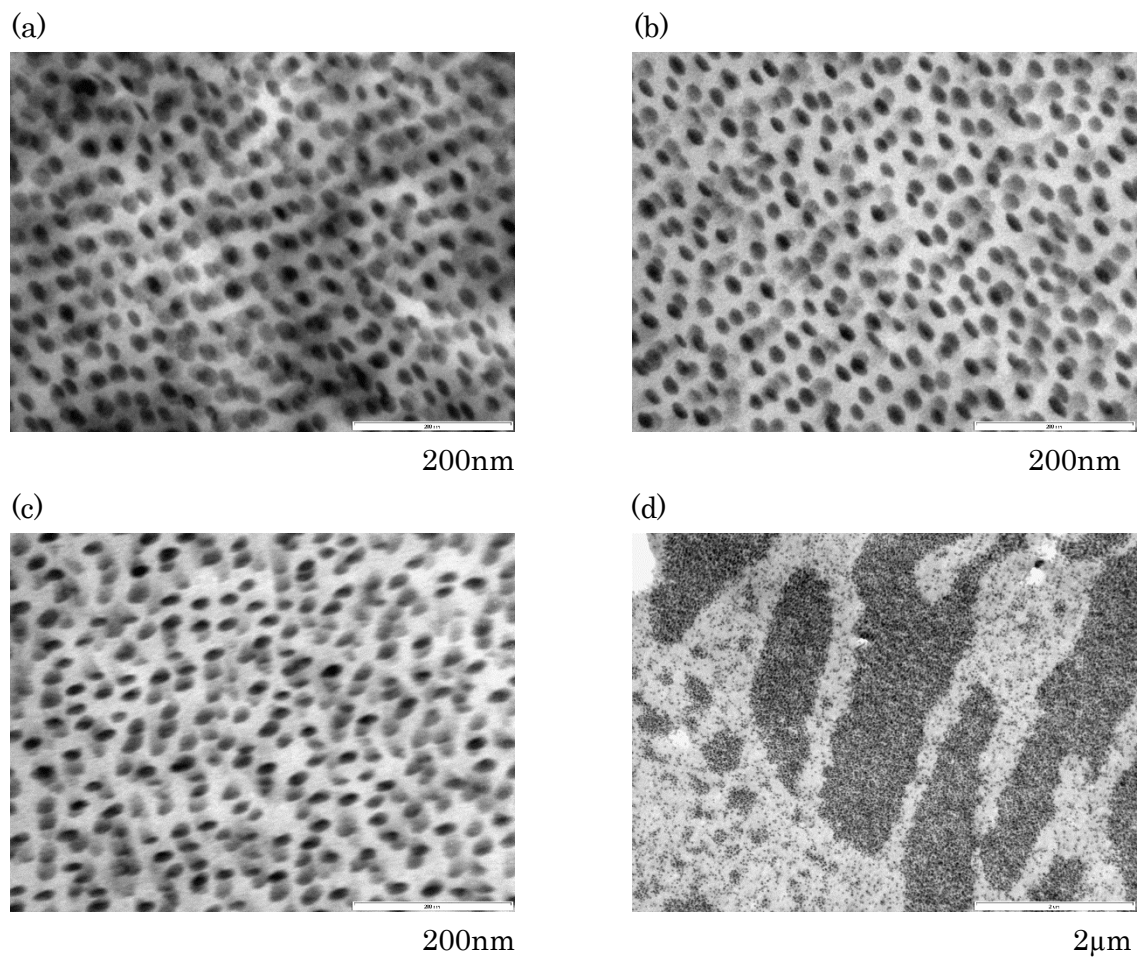


Fig. 3.2.16 HS/SI=59/41 における TEM 観察結果(as-cast)

(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k

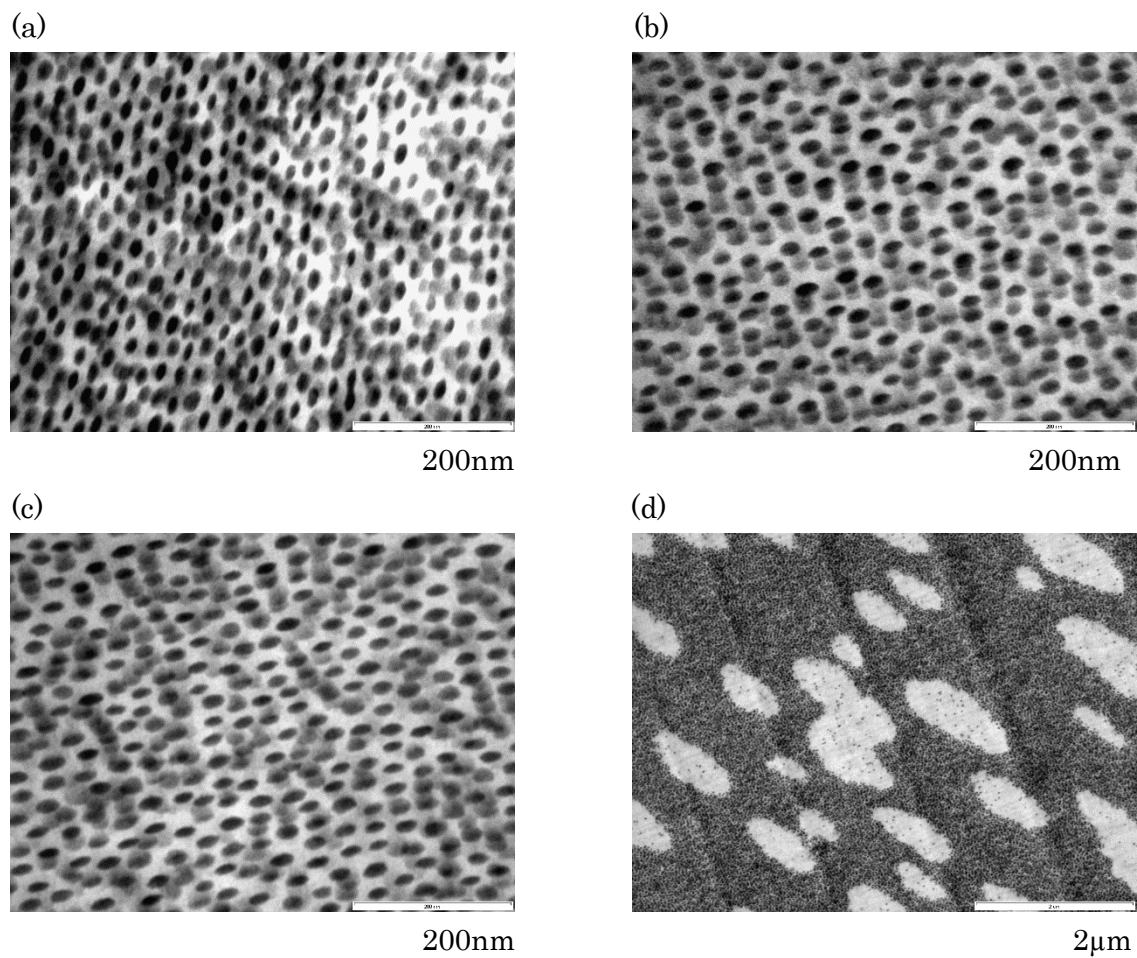


Fig. 3.2.17 HS/SI=39/61 における TEM 観察結果(as-cast)

(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k

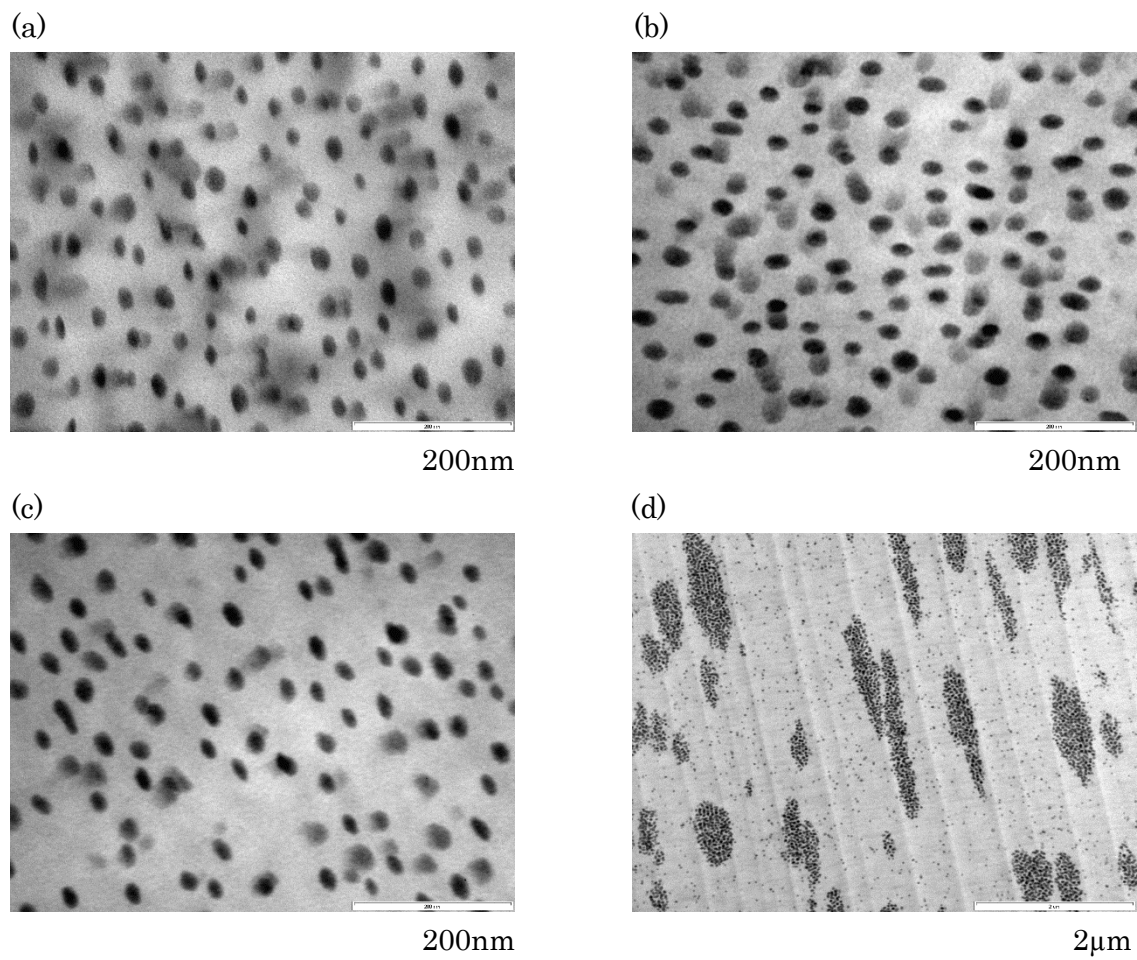


Fig. 3.2.18 HS/SI=83/17 における TEM 観察結果(annealed)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k



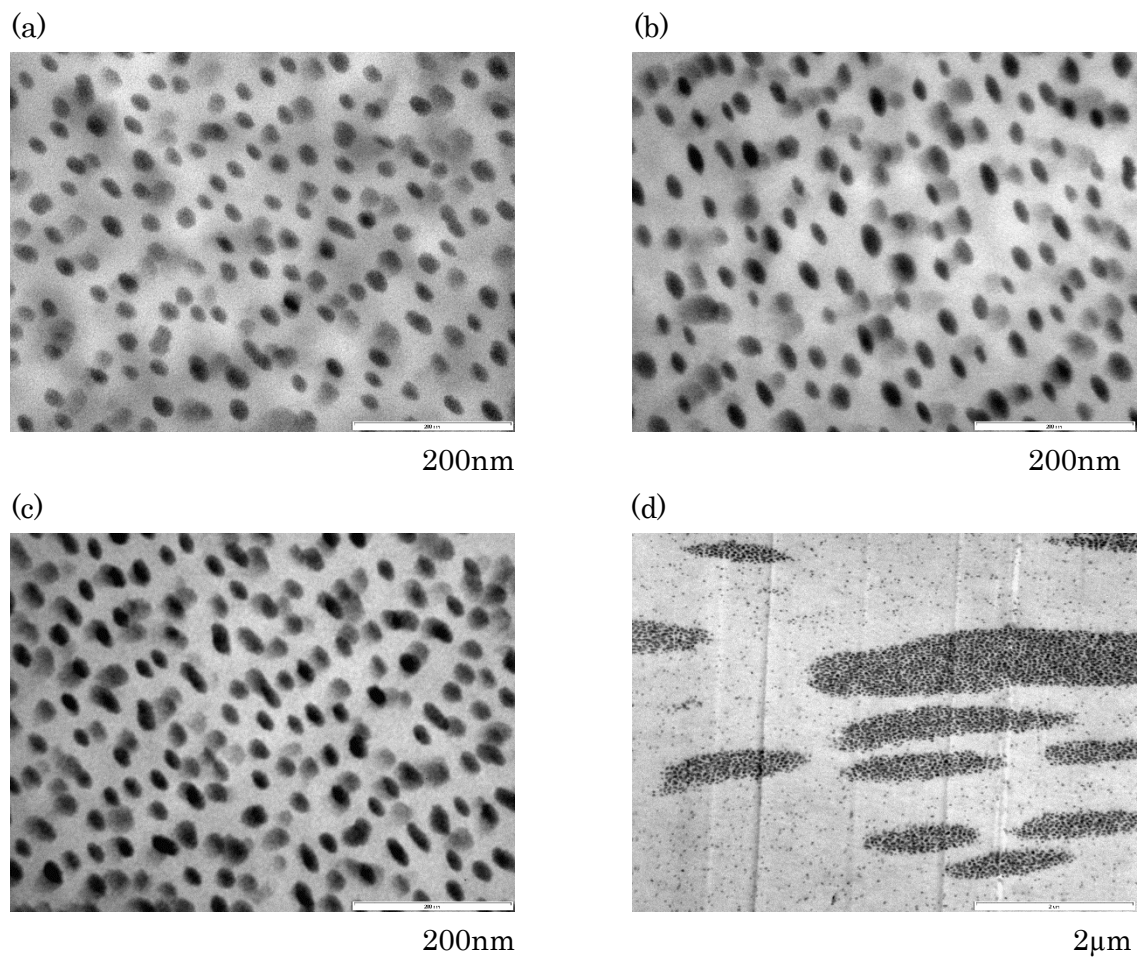


Fig. 3.2.19 HS/SI=70/30 における TEM 観察結果(annealed)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k

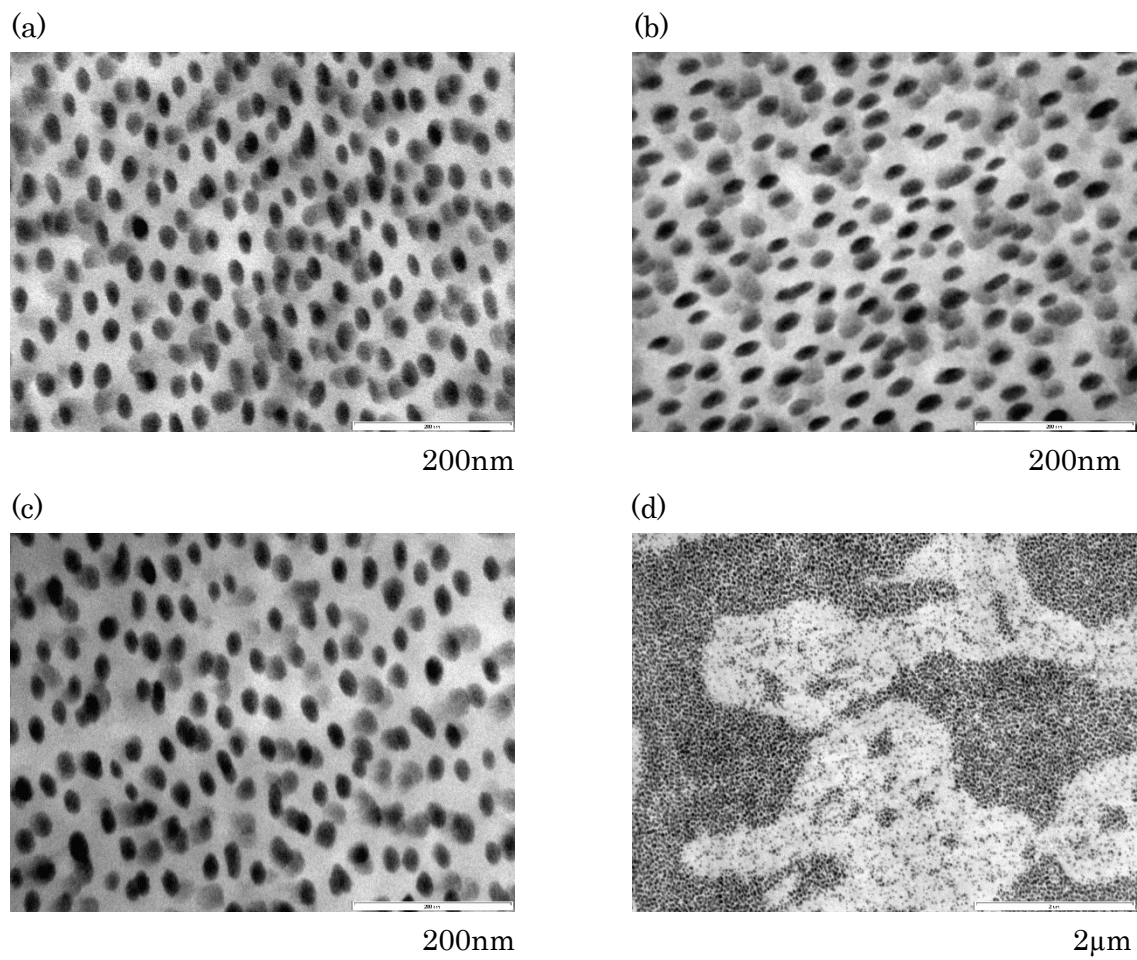


Fig. 3.2.20 HS/SI=59/41 における TEM 観察結果(annealed)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k

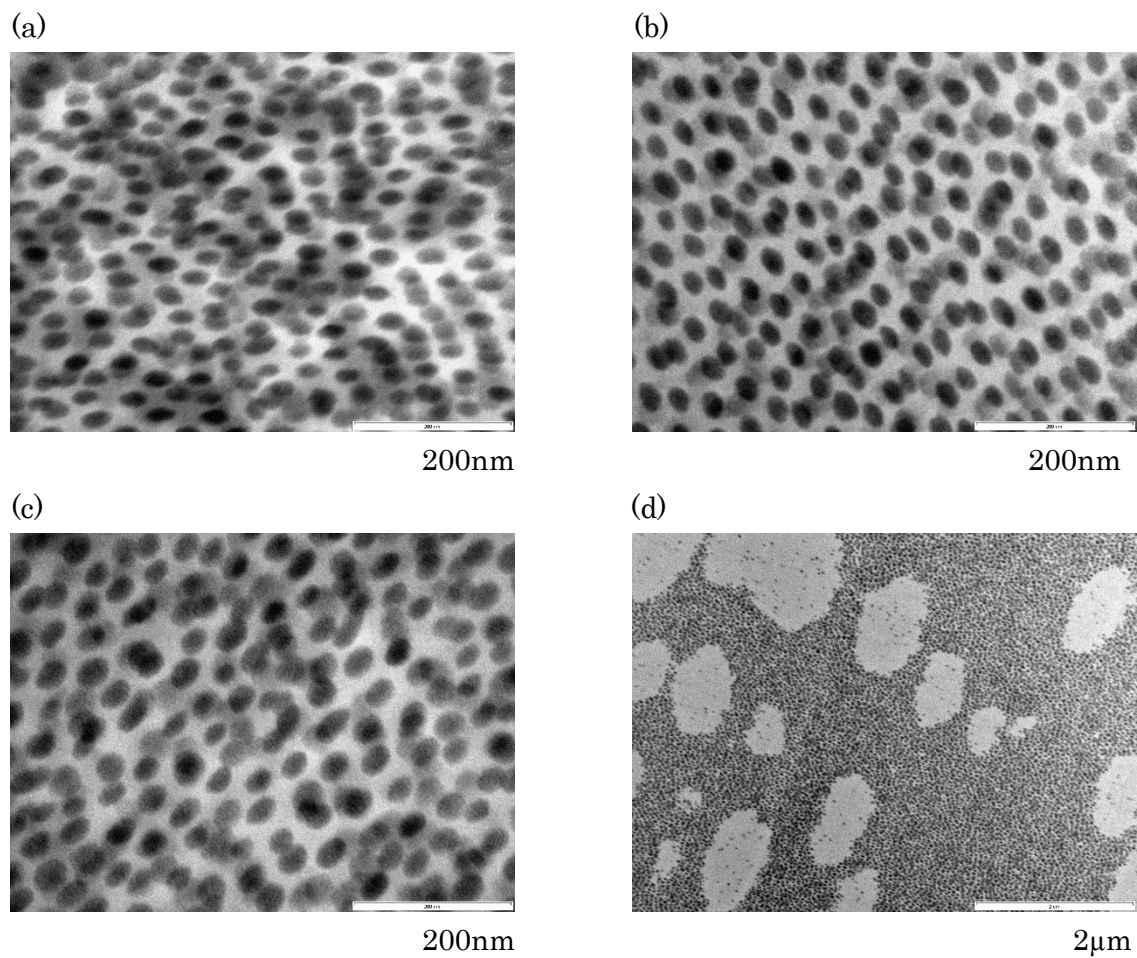


Fig. 3.2.21 HS/SI=39/61 における TEM 観察結果(annealed)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k



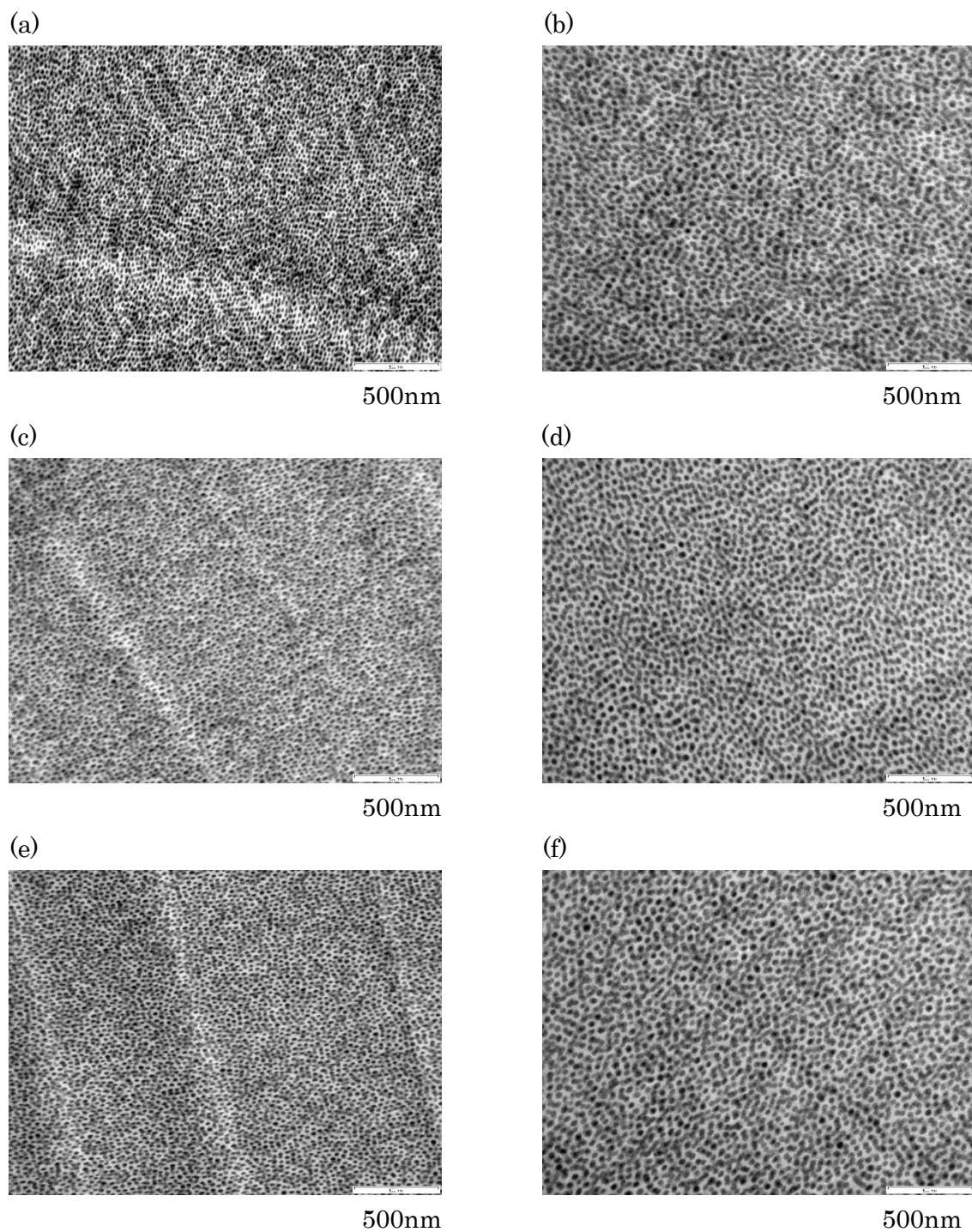


Fig. 3.2.22 HS/SI=39/61 における TEM 観察結果(低倍率)  
(a) HS10k as-cast、(b) HS10k annealed、(c) HS60k as-cast、  
(d) HS60k annealed、(e) HS100k as-cast、(f) HS100k annealed

p-ジオキサンで溶媒キャストした系では、HS10k、HS60k、HS100k の系においてトルエンの系と同様にマトリックス中にランダムに分散した球状ミセルが観察できた。一方、HS1050k の系ではトルエンの系とは異なり、球状ミセルが凝集している様子が観察された。これは p-ジオキサンが PS に対する選択溶媒であるため、溶液中で形成された球状ミセルを維持したままキャストが完了したためであると考えられる。

Fig. 3.2.22 より、SI のブレンド比率を増やした場合でも、トルエンの場合とは異なり、ミセルが均一に分散し、相分離を引き起こしていないことがわかった。熱処理によるモルフォロジーの明らかな変化は観察できなかった。



### 3.3 異なる分子量の HS と $SI_{sph}$ のブレンド系における TEM 観察結果

Fig. 3.3.1~3.3.10 にトルエンを用いてキャストした HS/SI=90/10、83/17、70/30、59/41、39/61(vol%)の結果を示す。Fig. 3.3.11~3.3.18 に p-ジオキサンを用いてキャストした HS/SI=83/17、70/30、59/41、39/61(vol%)の結果を示す。

トルエンでキャストした場合

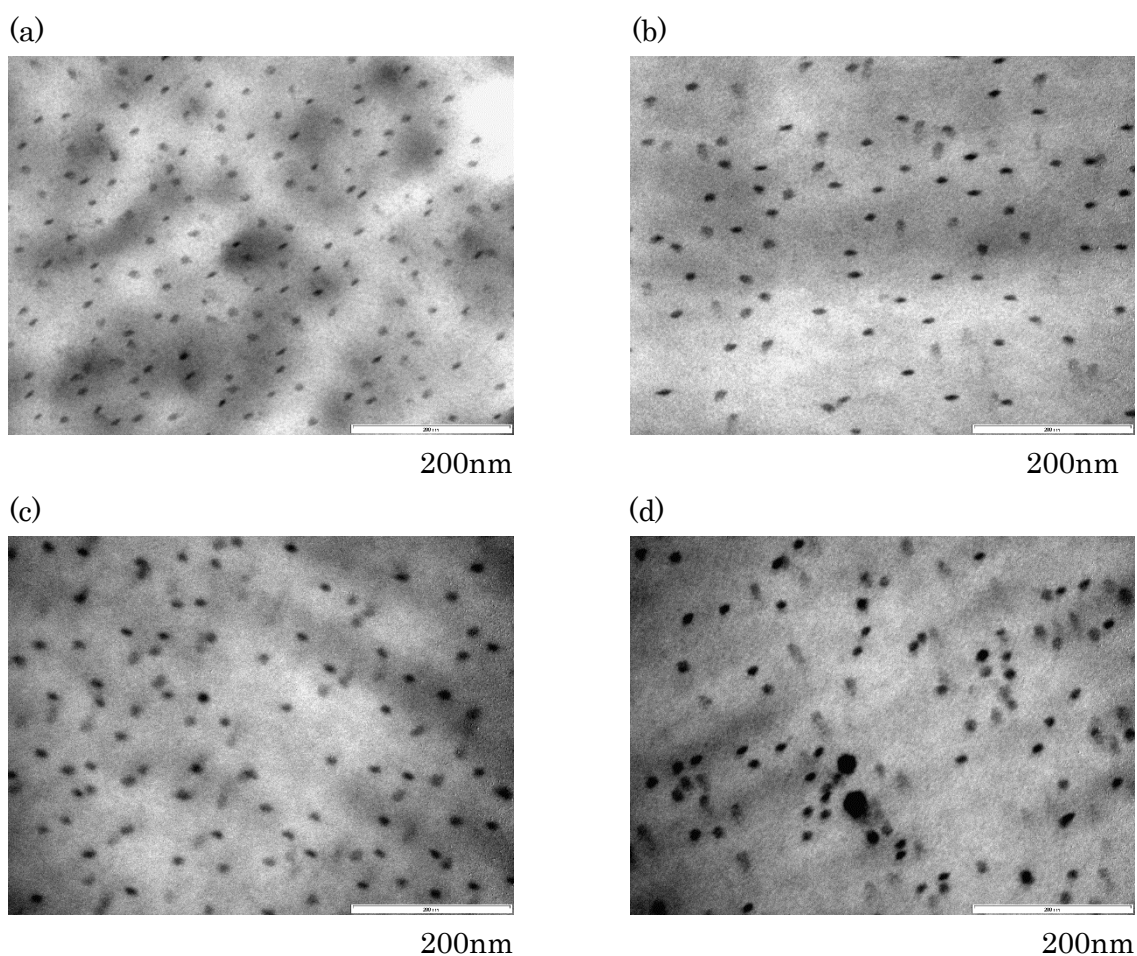


Fig. 3.3.1 HS/SI=90/10 における TEM 観察結果(as-cast)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k

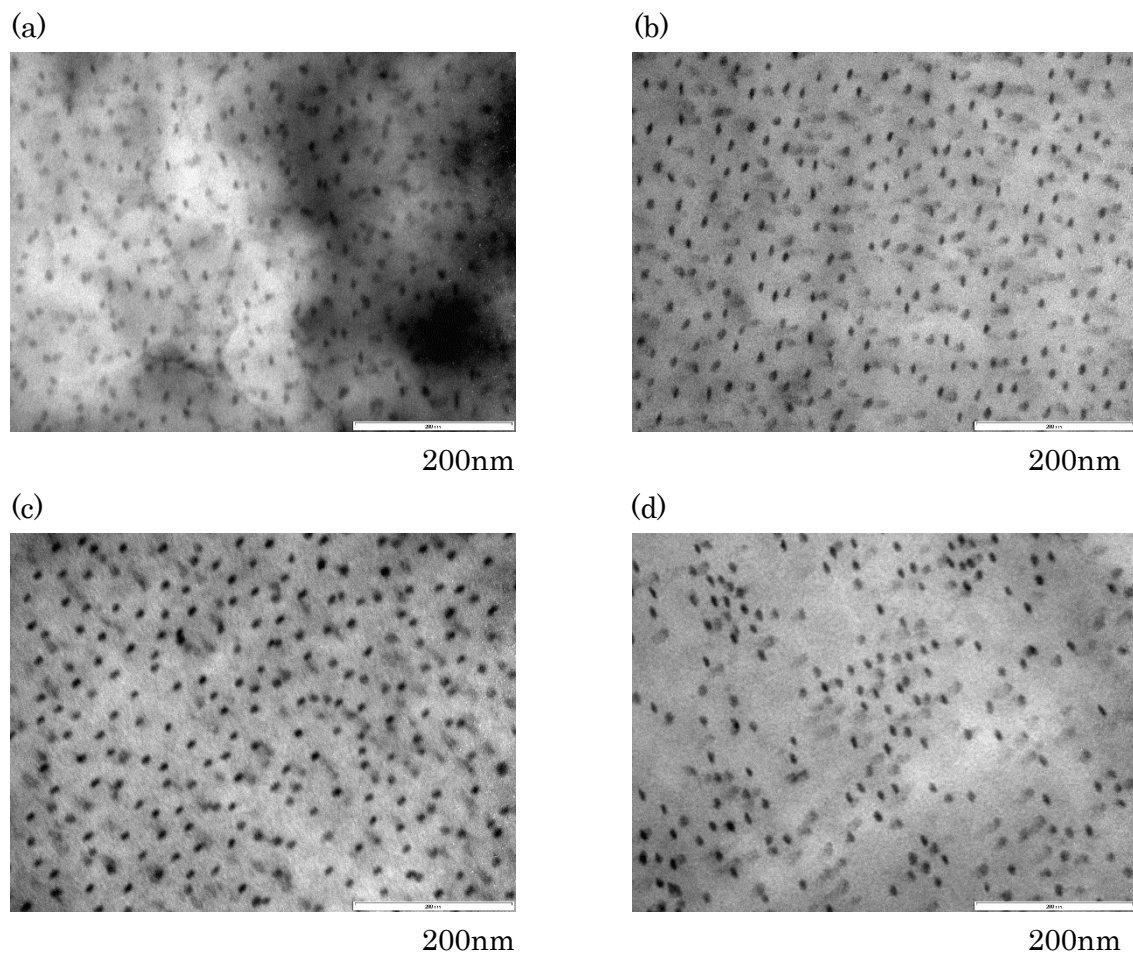


Fig. 3.3.2 HS/SI=83/17 における TEM 観察結果(as-cast)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k

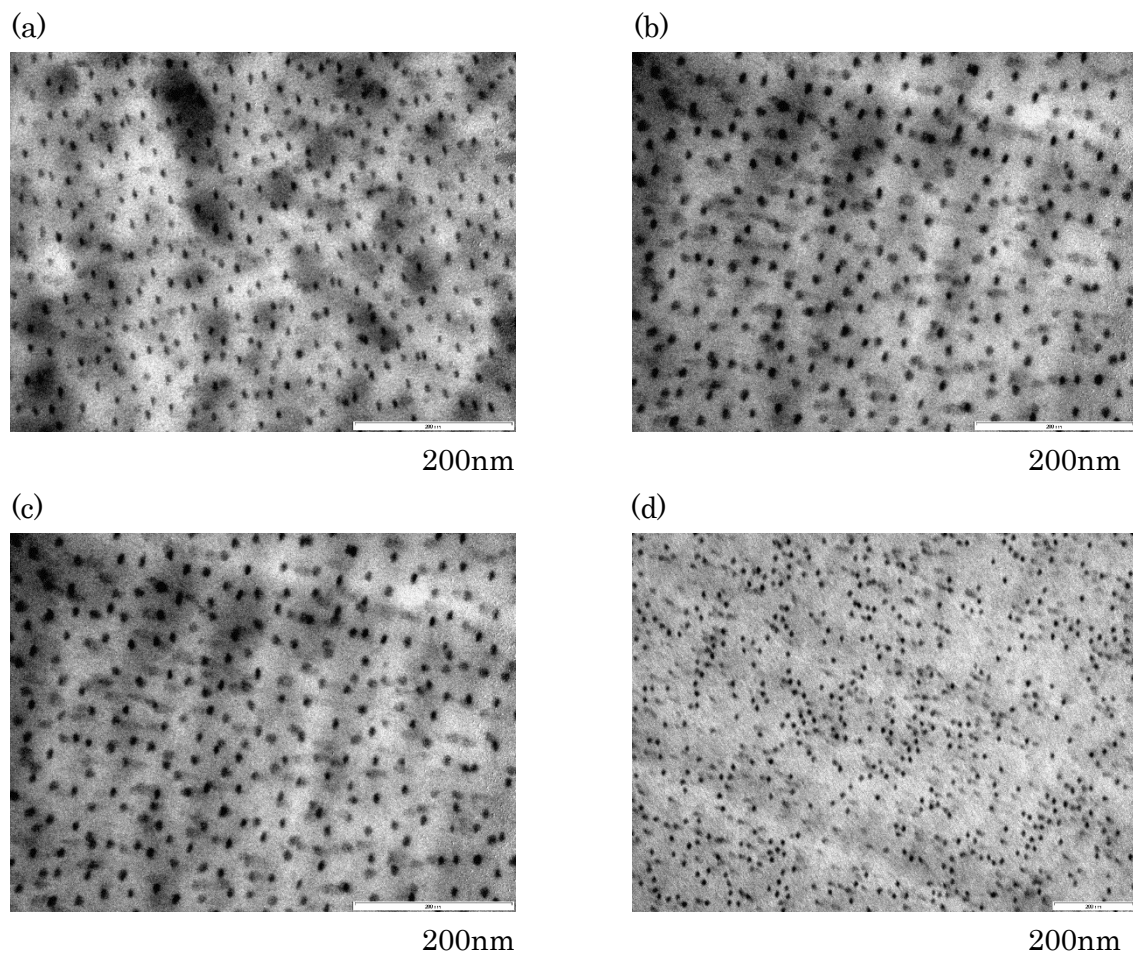


Fig. 3.3.3 HS/SI=70/30 における TEM 観察結果(as-cast)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k



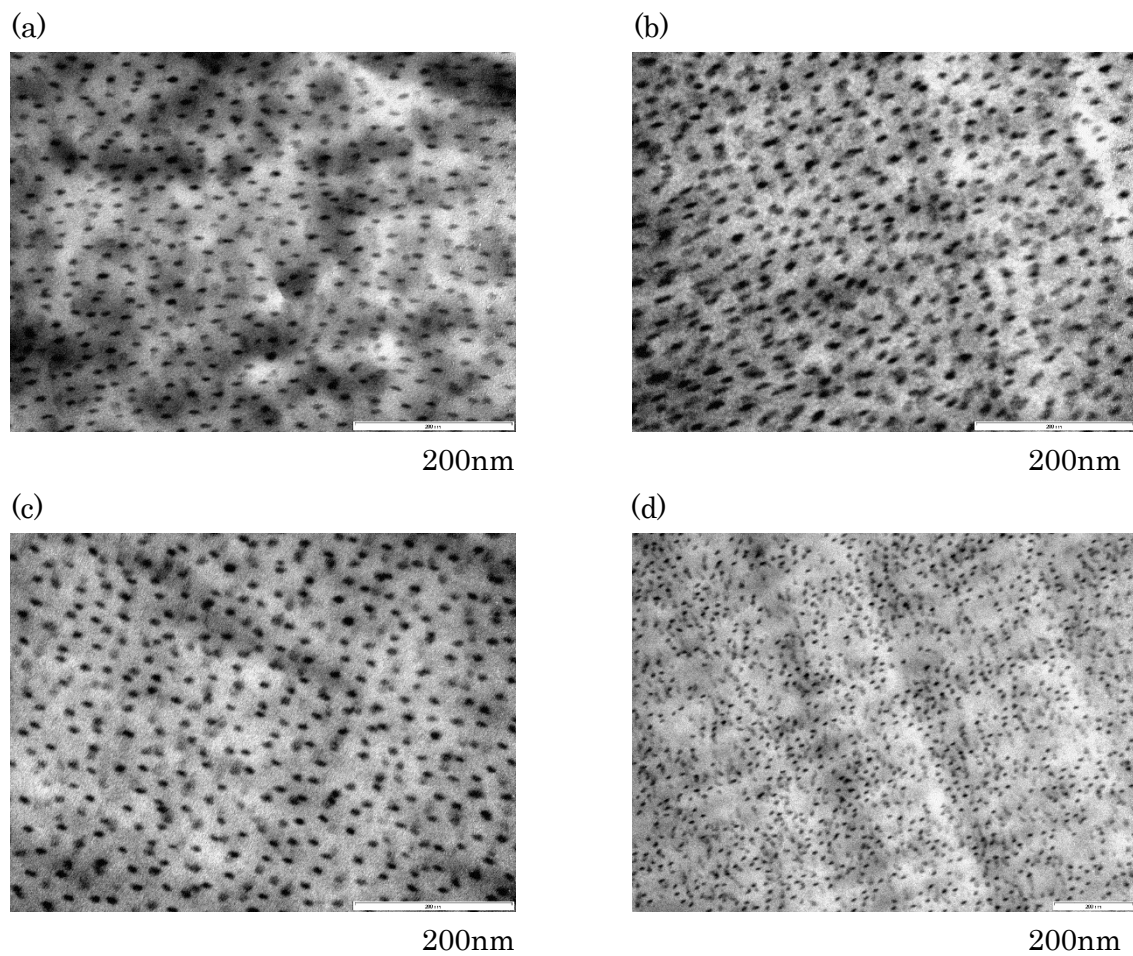


Fig. 3.3.4 HS/SI=59/41 における TEM 観察結果(as-cast)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k



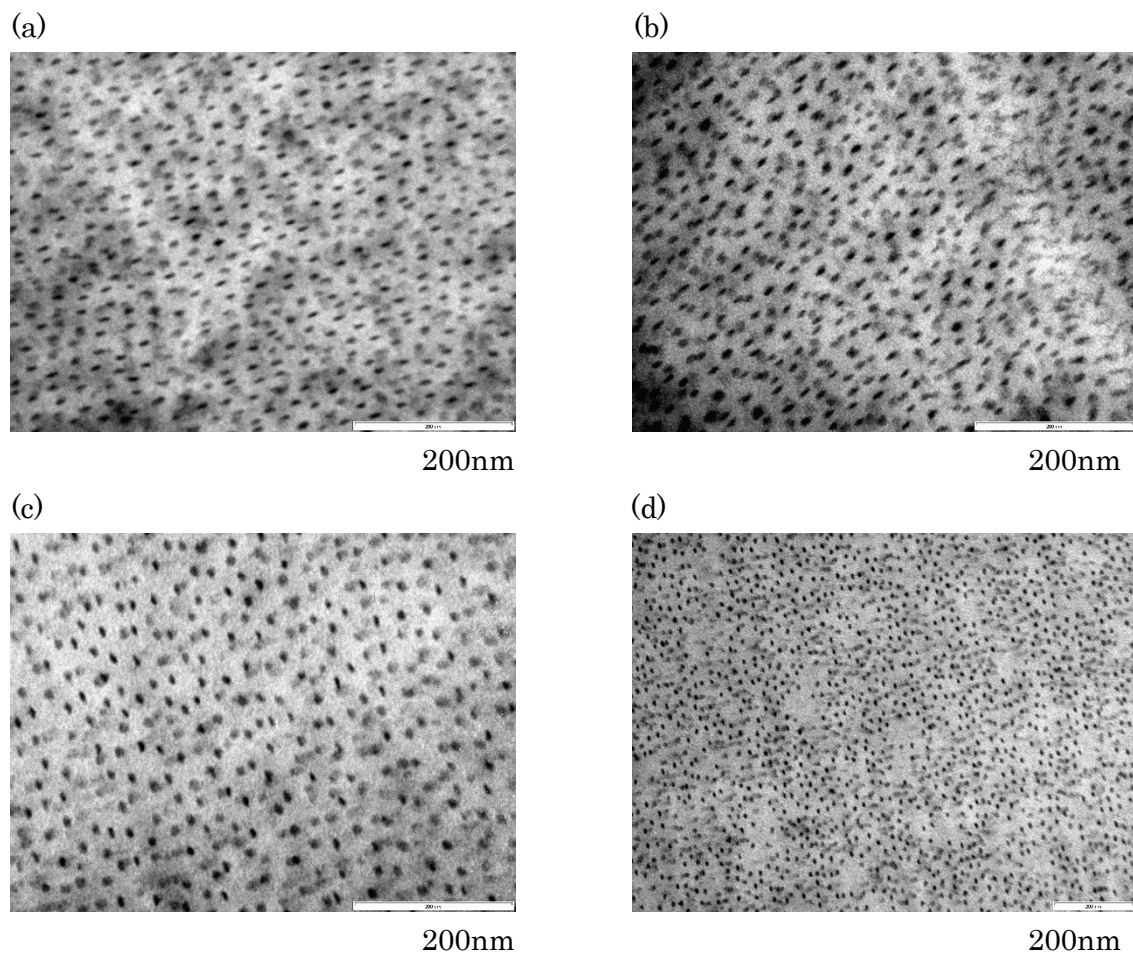


Fig. 3.3.5 HS/SI=39/61 における TEM 観察結果(as-cast)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k

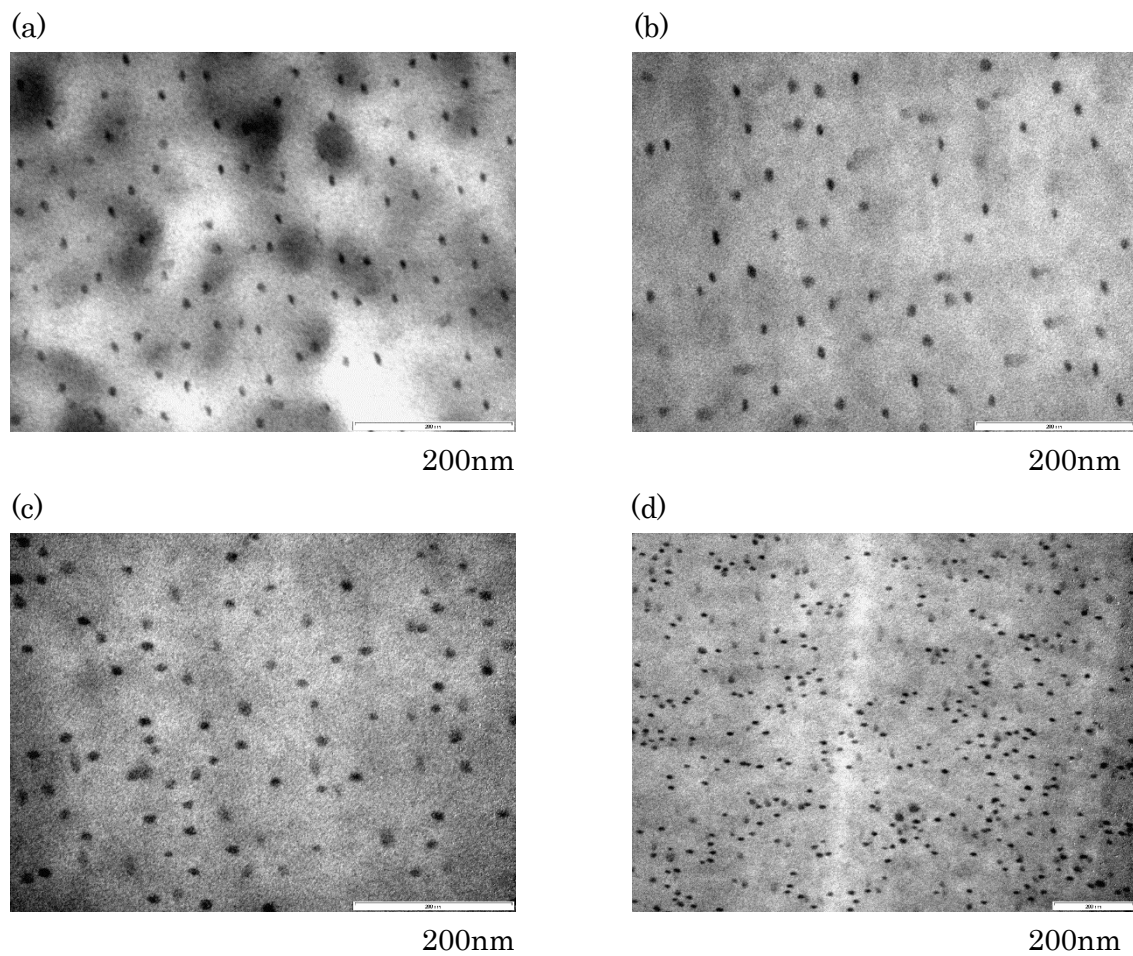


Fig. 3.3.6 HS/SI=90/10 における TEM 観察結果(annealed)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k

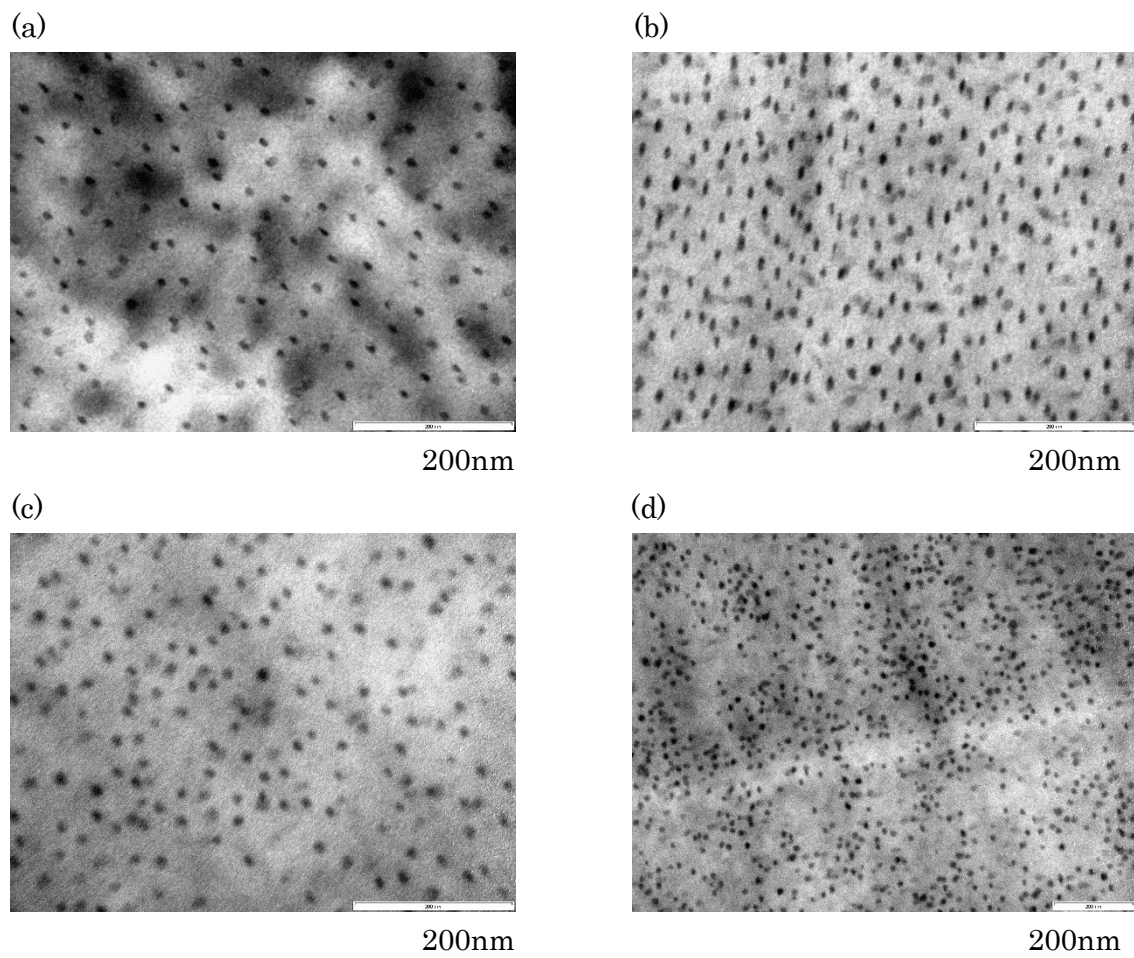


Fig. 3.3.7 HS/SI=83/17 における TEM 観察結果(annealed)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k



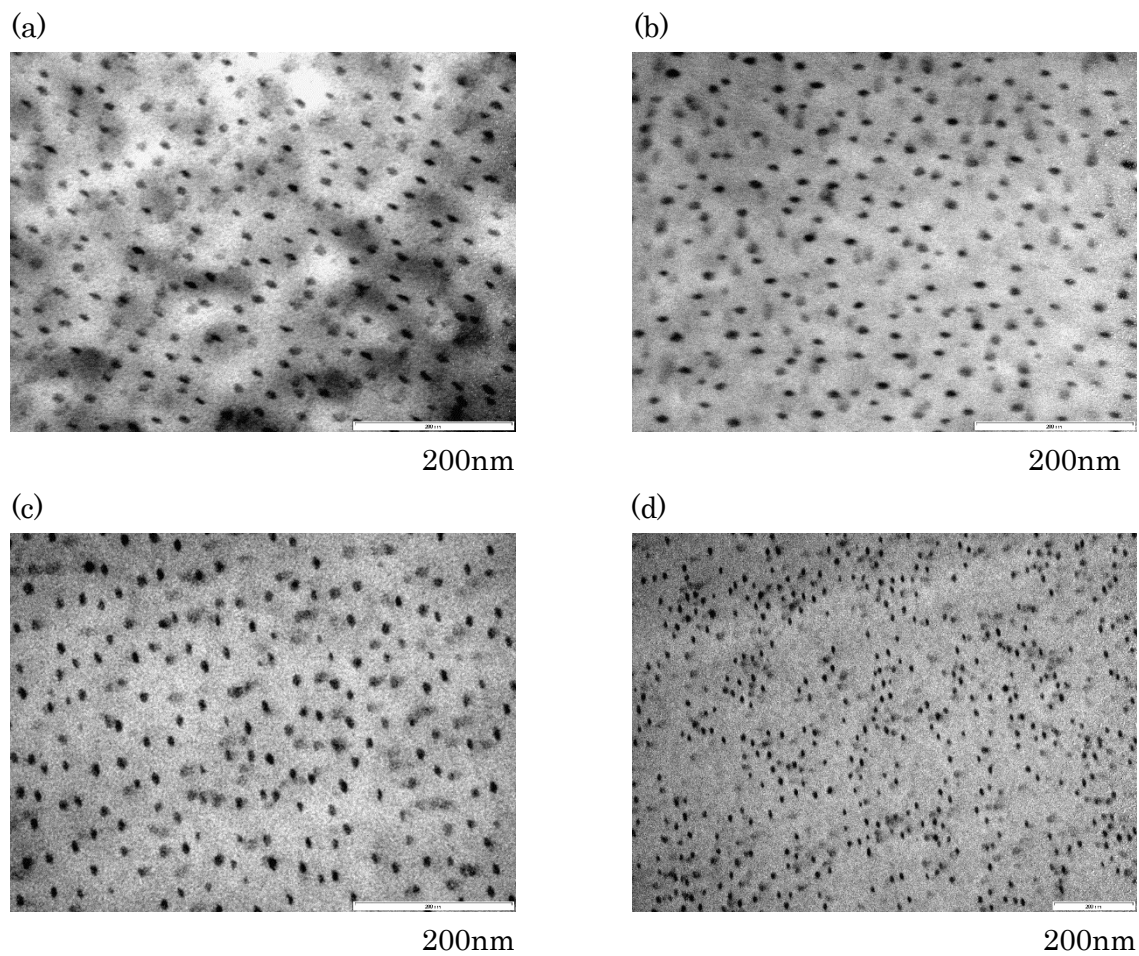


Fig. 3.3.8 HS/SI=70/30 における TEM 観察結果(annealed)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k



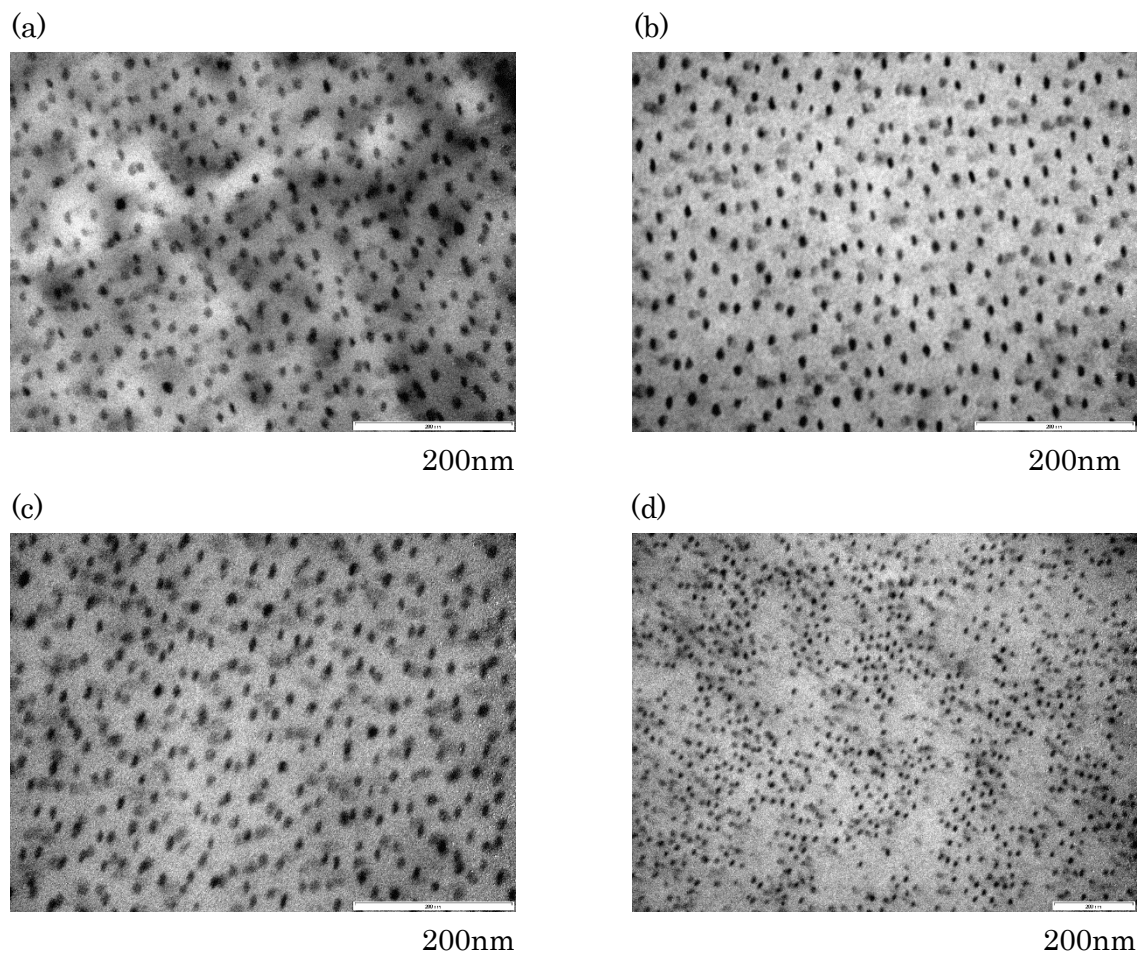


Fig. 3.3.9 HS/SI=59/41 における TEM 観察結果(annealed)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k

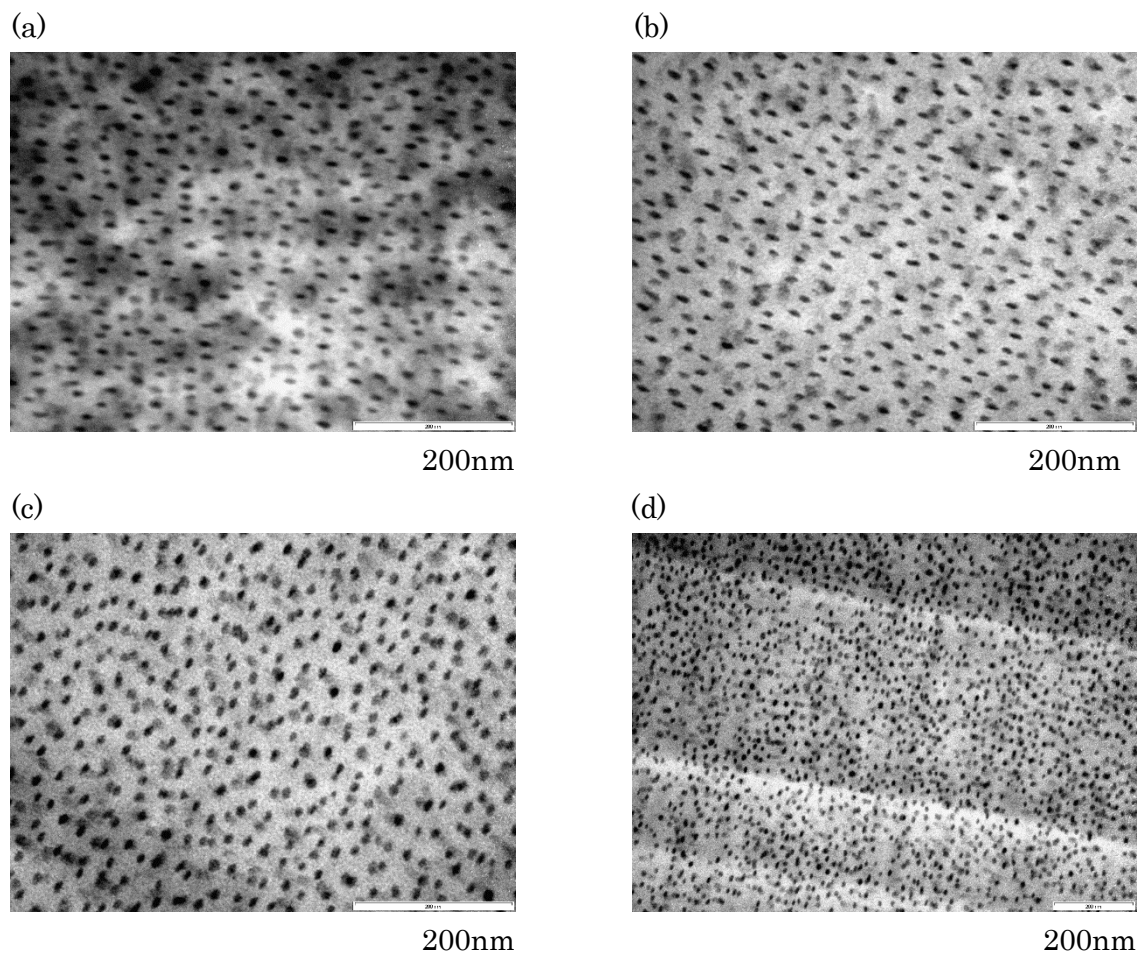


Fig. 3.3.10 HS/SI=39/61 における TEM 観察結果(annealed)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k

p-ジオキサンでキャストした場合

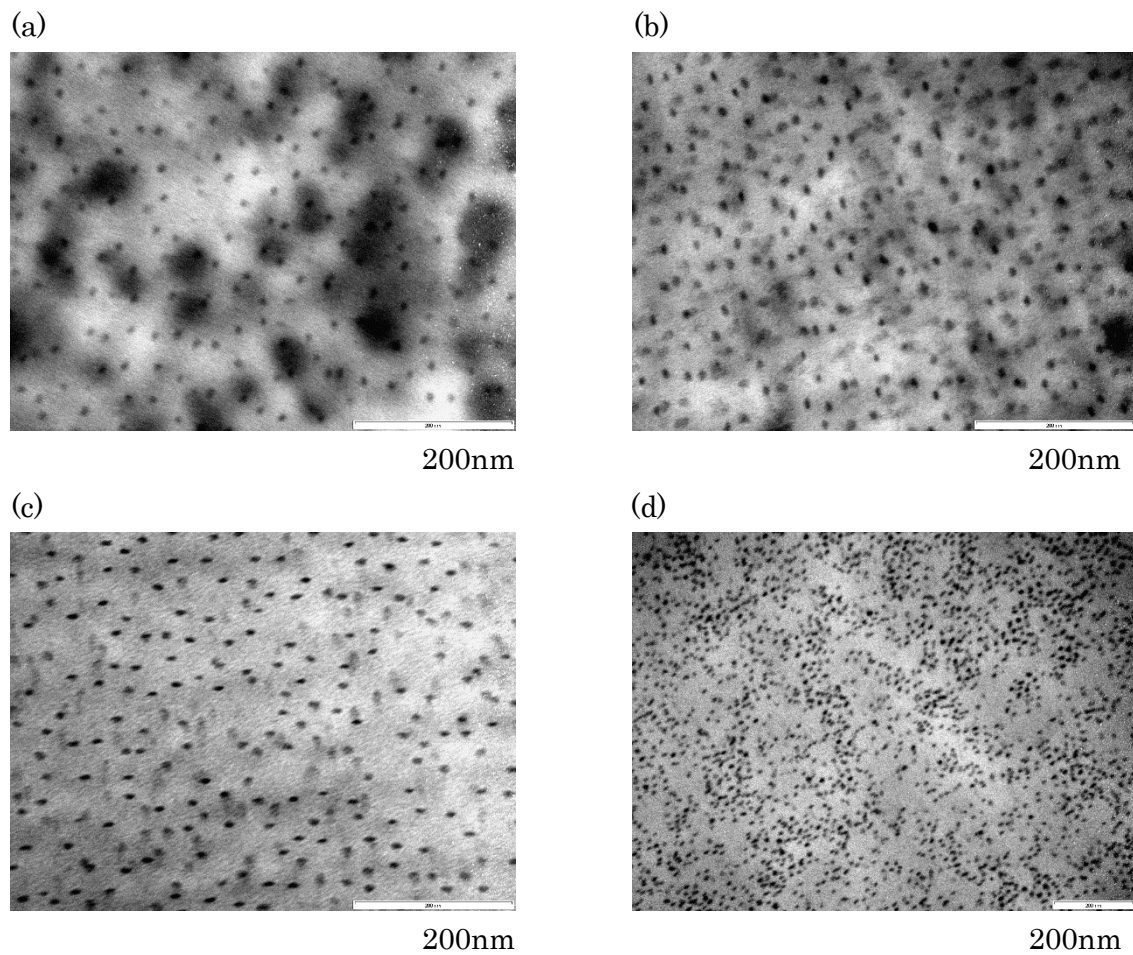


Fig. 3.3.11 HS/SI=83/17 における TEM 観察結果(as-cast)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k



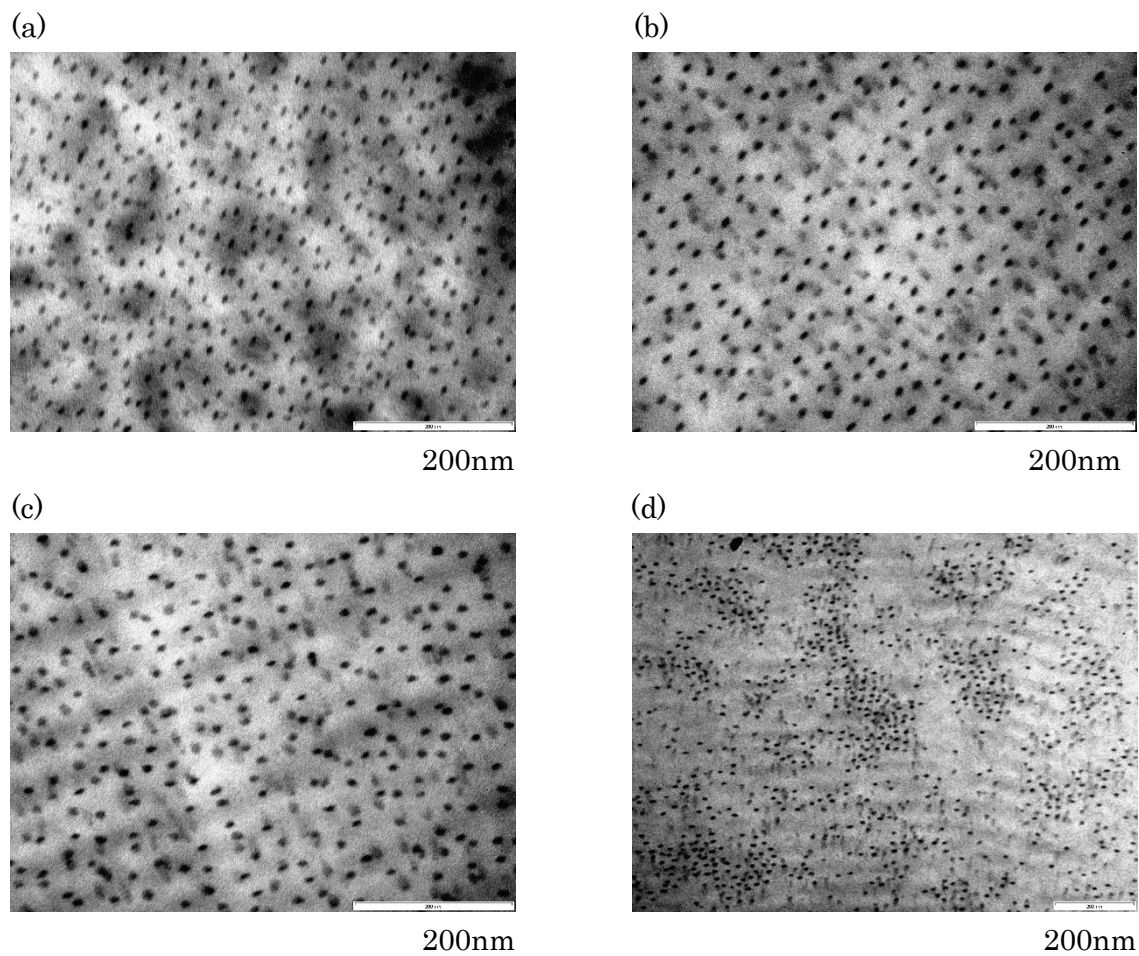


Fig. 3.3.12 HS/SI=70/30 における TEM 観察結果(as-cast)

(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k



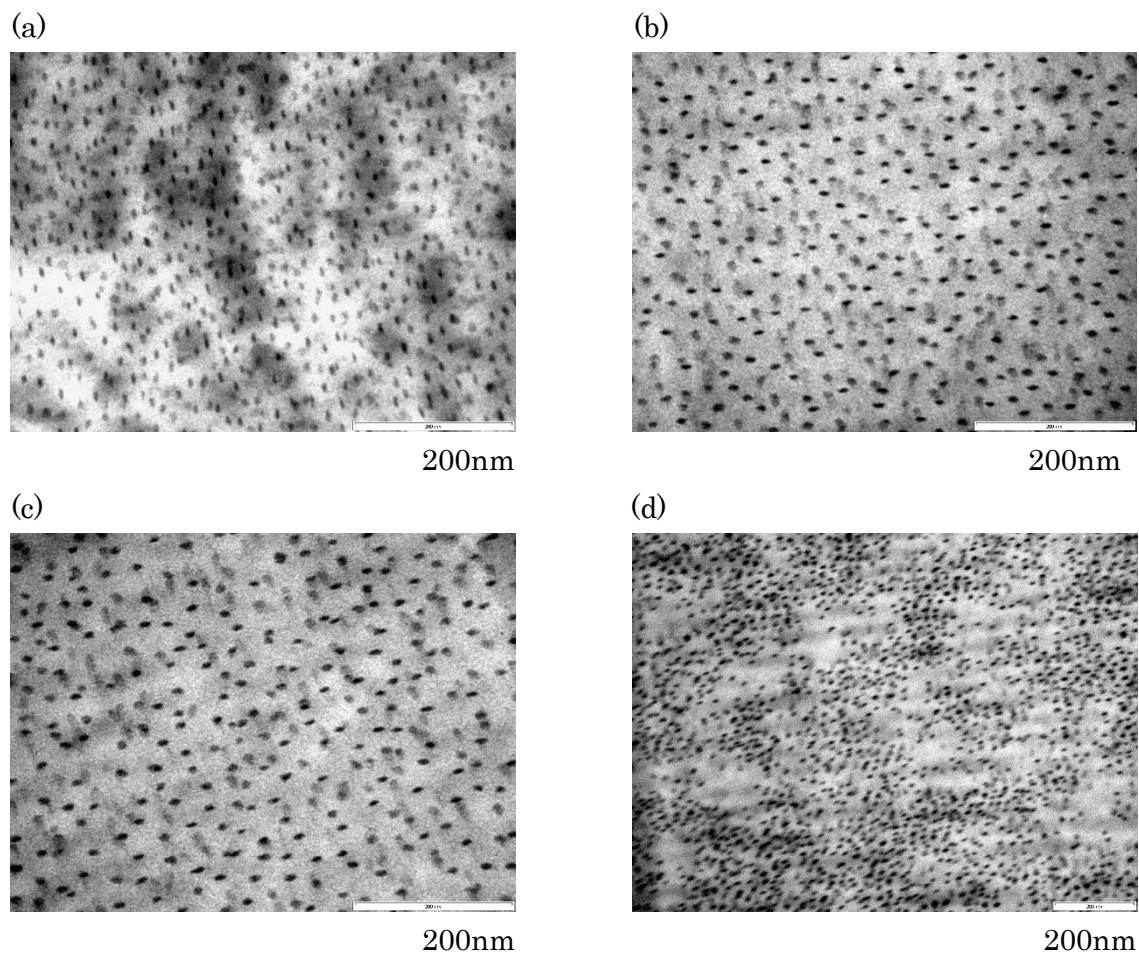


Fig. 3.3.13 HS/SI=59/41 における TEM 観察結果(as-cast)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k

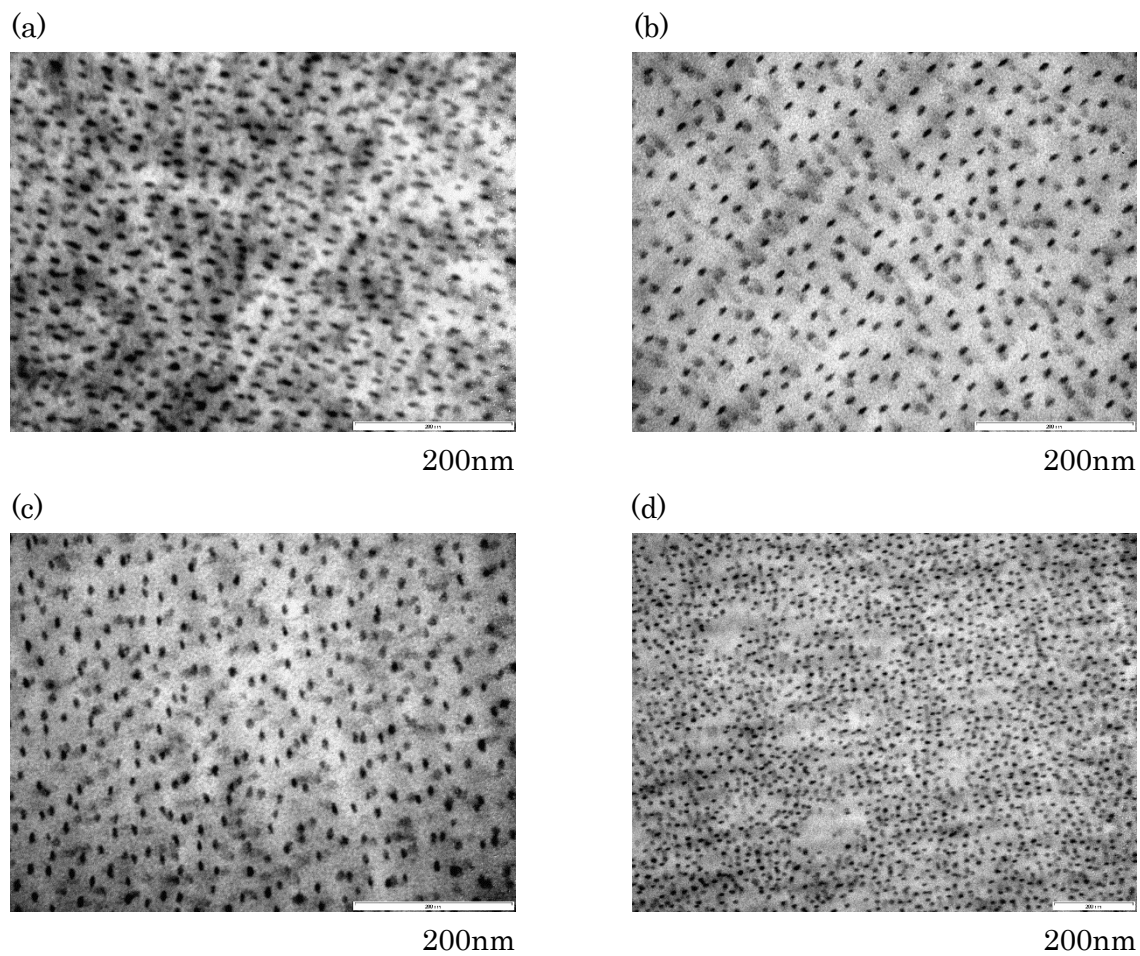


Fig. 3.3.14 HS/SI=39/61 における TEM 観察結果(as-cast)

(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k



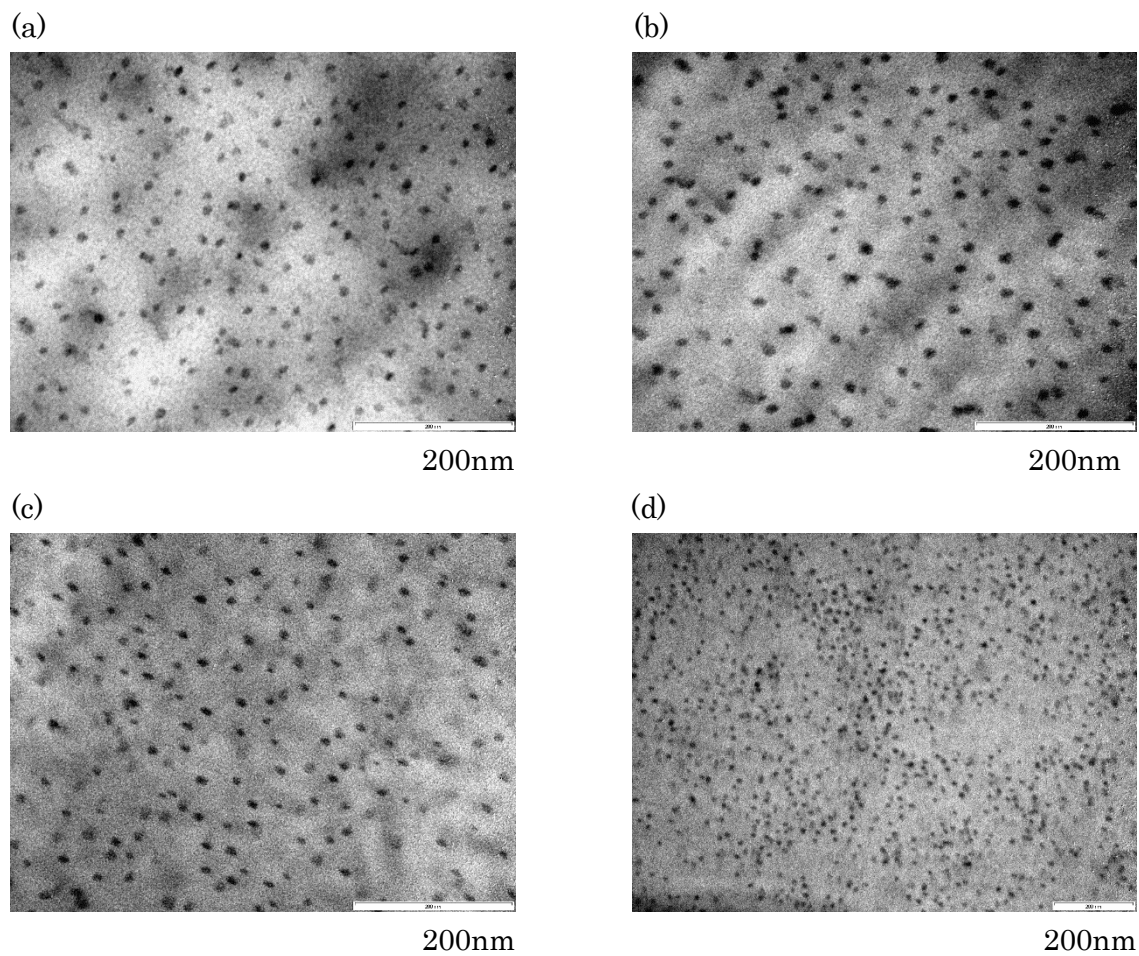


Fig. 3.3.15 HS/SI=83/17 における TEM 観察結果(annealed)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k

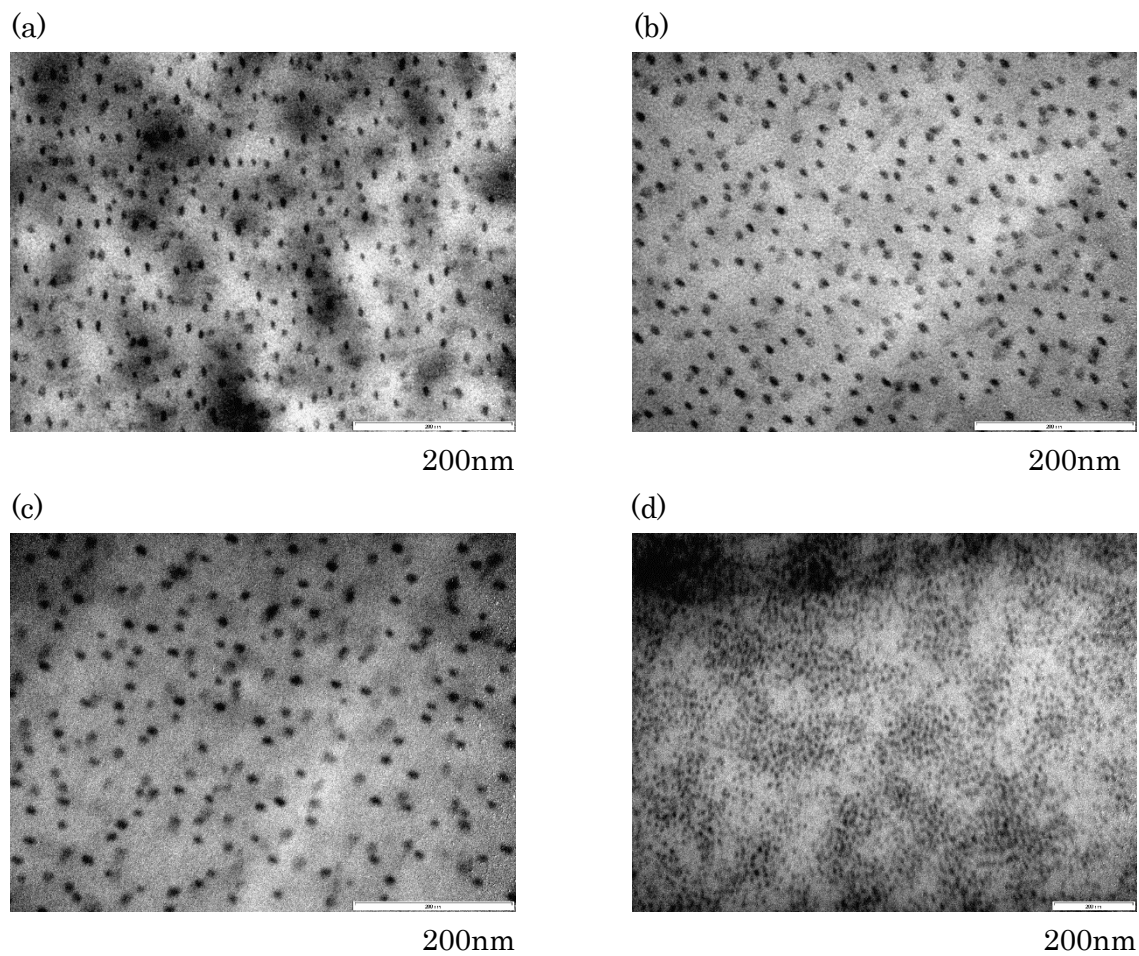


Fig. 3.3.16 HS/SI=70/30 における TEM 観察結果(annealed)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k



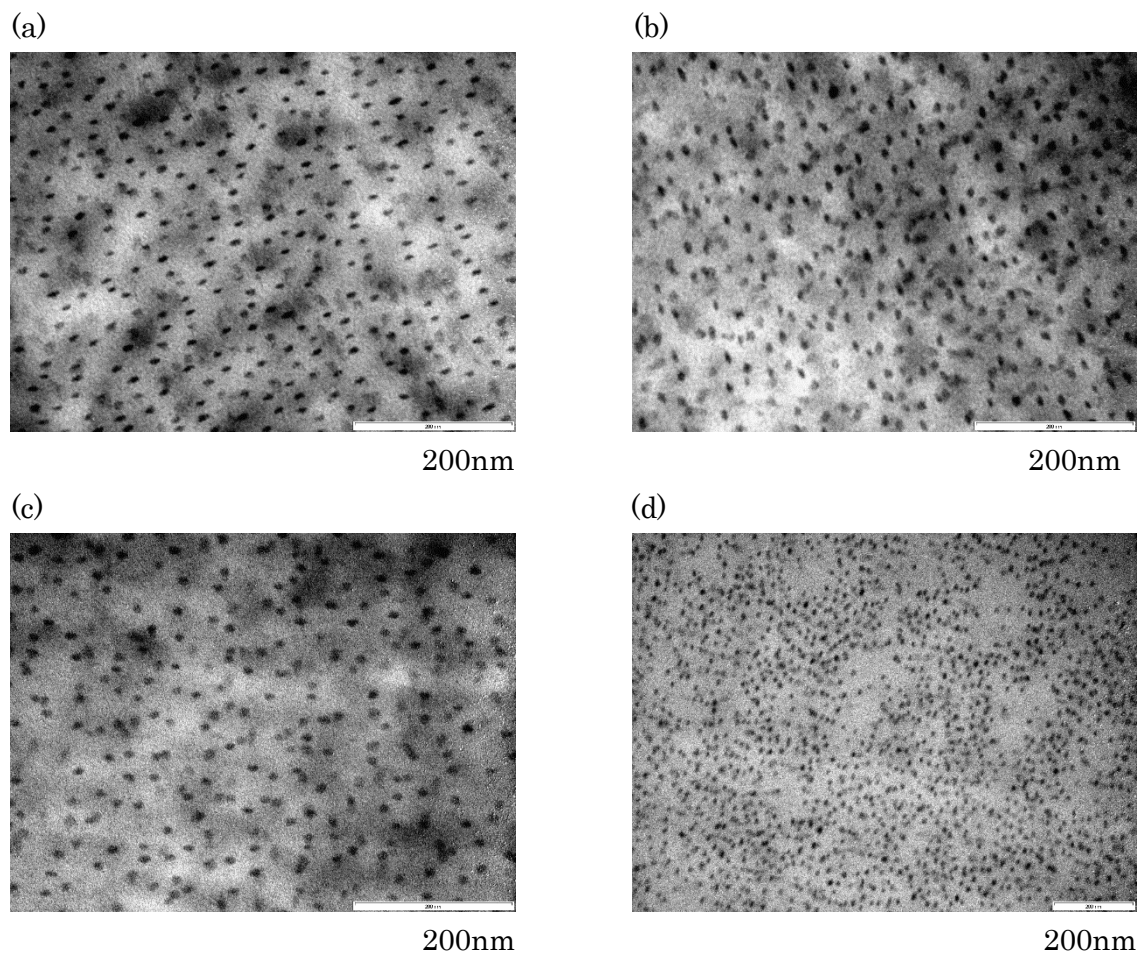


Fig. 3.3.17 HS/SI=59/41 における TEM 観察結果(annealed)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k

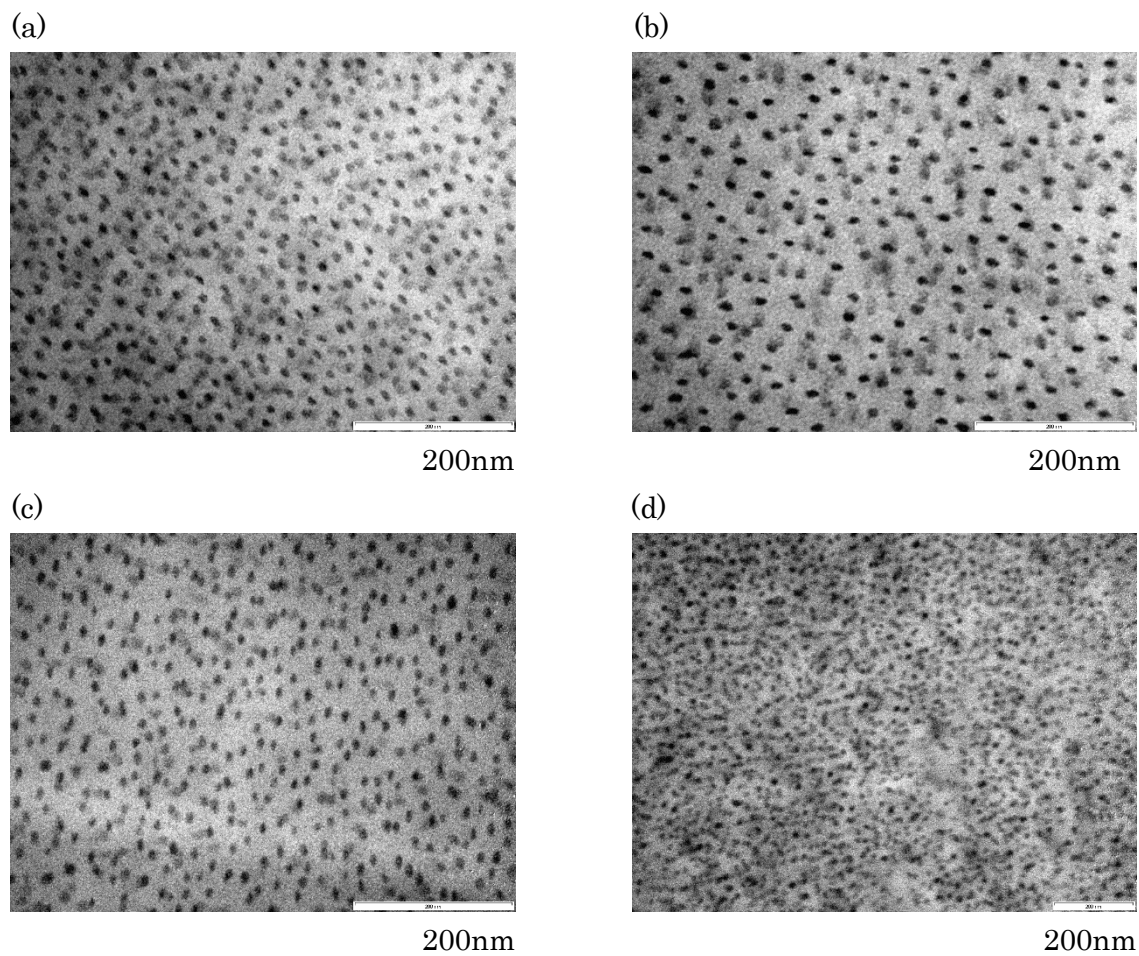


Fig. 3.3.18 HS/SI=39/61 における TEM 観察結果(annealed)  
(a) HS10k、(b) HS60k、(c) HS100k、(d) HS1050k

すべての系で球状のミセルが形成した。溶媒性、熱処理によるモルフォロジーの大きな変化は観察できなかった。HS1050k の系では、他の HS の系と比較して SI が部分的に凝集した様子が観察できた。

## 第4章 TEM 画像解析

TEM の解析には ImageJ<sup>(11)</sup> を用いて SI によって形成されたミセルのコア部分を二値化することで平均面積を求めた。また、二値化して検出できたコアの数もカウントした。

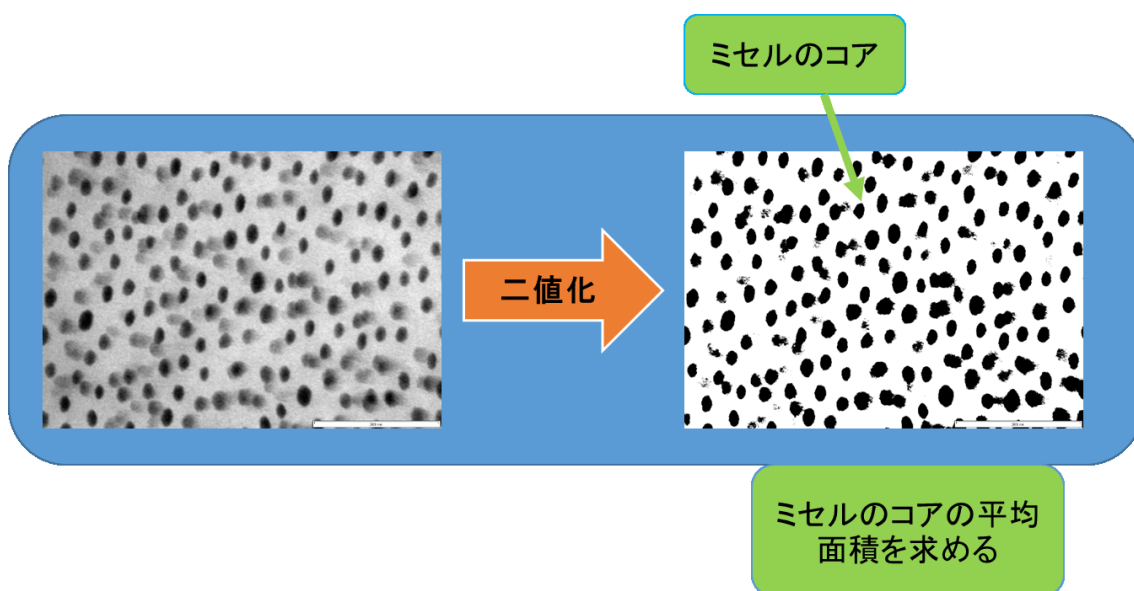


Fig. 4.1 ImageJ による二値化の模式図

ここでポリイソプレンの分子サイズは以下の式で求められる<sup>(12)</sup>。

$$\frac{\langle R^2 \rangle_0}{M} = 5.63 \times 10^{-3} \text{ (nm}^2\text{mol/g)} \quad (4.1)$$

$R$  は両末端間距離、 $M$  は分子量を表しており、 $M$  にブロック共重合体のポリイソプレンの分子量である 38.9k、6.5k を代入すると、 $R_{\text{cyl}}=14.8\text{nm}$ 、 $R_{\text{sph}}=6.05\text{nm}$  となる。



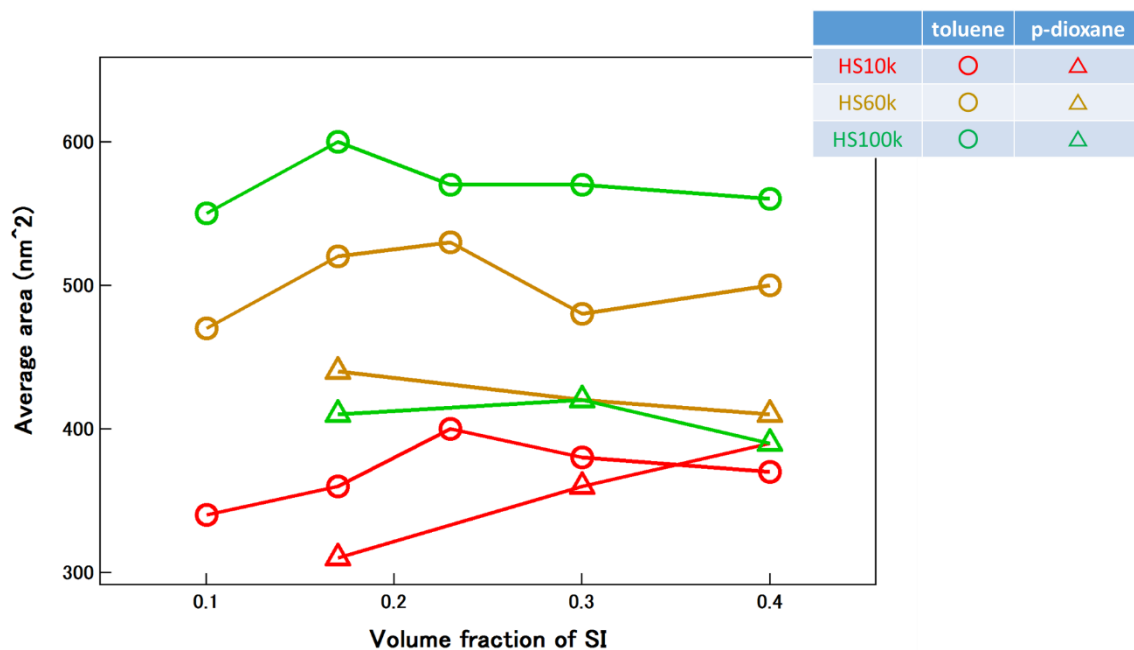


Fig. 4.2 TEM 画像から見積もられる  
ミセルのコア部分の平均面積(as-cast)(SI<sub>cyl</sub>)

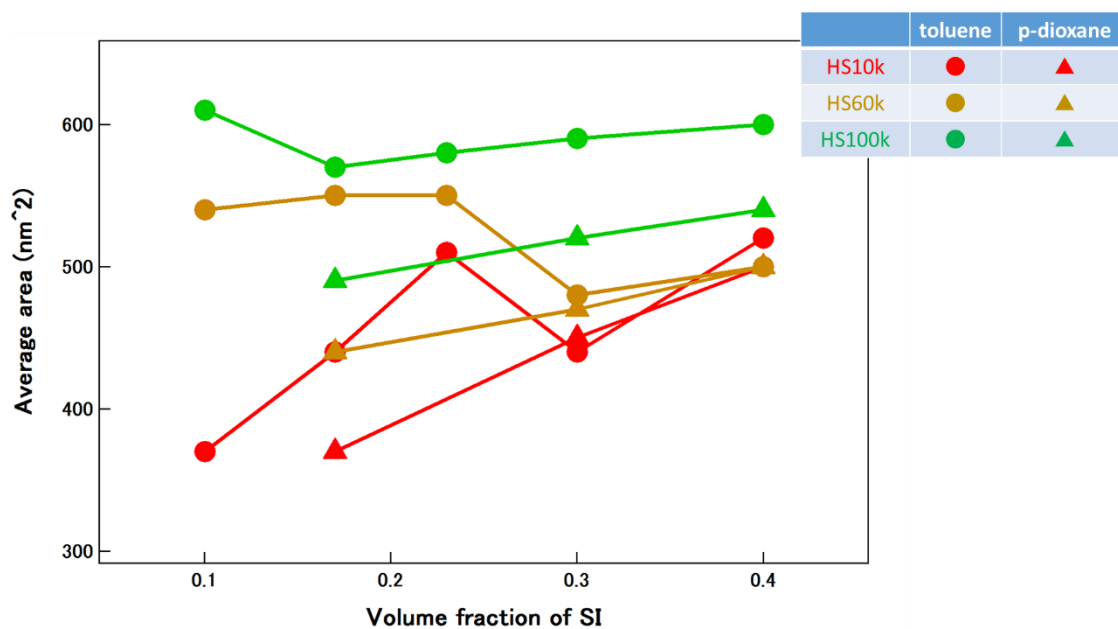


Fig. 4.3 TEM 画像から見積もられる  
ミセルのコア部分の平均面積(annealed) (SI<sub>cyl</sub>)

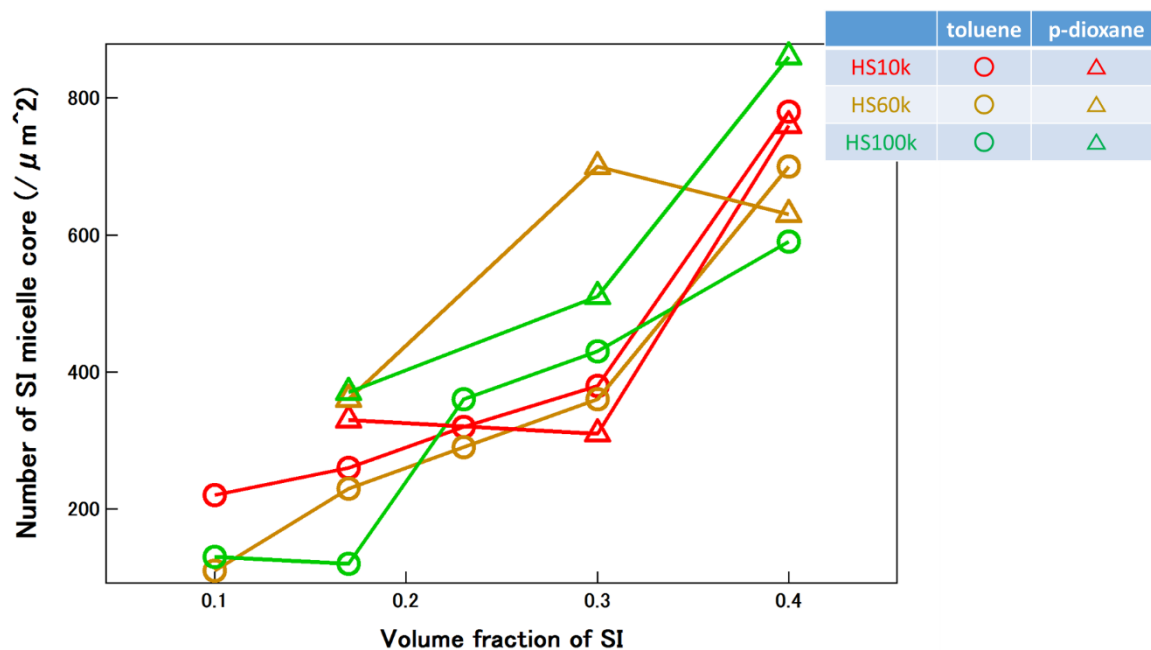


Fig. 4.4 TEM 画像から見積もられる  
面積当たりのミセルのコア数(as-cast) ( $SI_{cyl}$ )

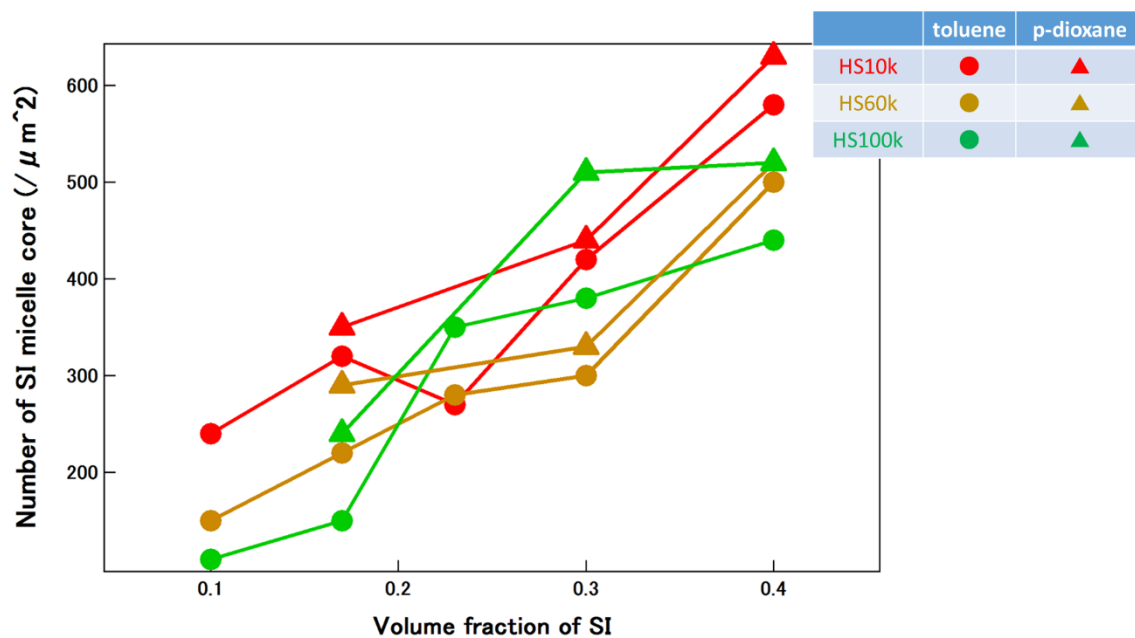


Fig. 4.5 TEM 画像から見積もられる  
面積当たりのミセルのコア数(annealed) ( $SI_{cyl}$ )

Fig. 4.2、4.3 より、 $SI_{cyl}$  と HS とのブレンド系での PI コアの平均面積を求めた。ミセルの粒径は PI 鎖二分子の大きさに相当するので、(4.1)式で求めた値より SI によってミセルが形成されているという結果を得た。溶媒がトルエンの場合、マトリックスの分子量が大きくなるとブロック共重合体ミセルのコア部分の大きさが大きくなり、やがてマクロ相分離した。HS の分子量が低いほどコロナを形成する SI の PS ブロック鎖とより均一に混ざること、PS ブロック鎖が広がり、ドメイン界面上でのブロック鎖の結合点間の距離が広がる。一方、PI ドメインはその密度を保つために、半径方向に縮むためと考えられる<sup>(3)(13)</sup>。それゆえ、混合エントロピーが小さくなり、エネルギー的に不安定になり、二相に分かれマクロ相分離を起こしたと考えられる。

溶媒が p-ジオキサンの場合、溶媒がトルエンの系と比較して、粒径が全ての系で小さくなっていることが分かった。これはジオキサンの溶媒性が原因だと考えられる。ジオキサンはポリスチレンに対して良溶媒、ポリイソプレンに対して貧溶媒である。そのため、ポリスチレンがコロナ、ポリイソプレンがコアというミセルを形成し、且つ溶媒性によってコア部分が鎖の広がりを示すことができないため、TEM 観察で小さな平均面積を得たと考えられる。また、HS の分子量依存性についてはトルエンの場合と比較すると、コアサイズの平均面積の差は小さく、溶媒性が影響していると考えられる。

溶媒によらず as-cast よりも annealed サンプルのほうがコア面積が大きいということがわかった。ガラス転移温度以上の温度で熱処理を行うことで、高分子鎖が動きやすい状況にしたためだと考えられる。

Fig. 4.5 及び 4.6 より HS の分子量が小さいほどコアの検出数が多いことがわかった。このことからコア平均面積が小さくなった場合でも、コアの数が多いため、全体での SI の比率が変わっていないことがわかった。



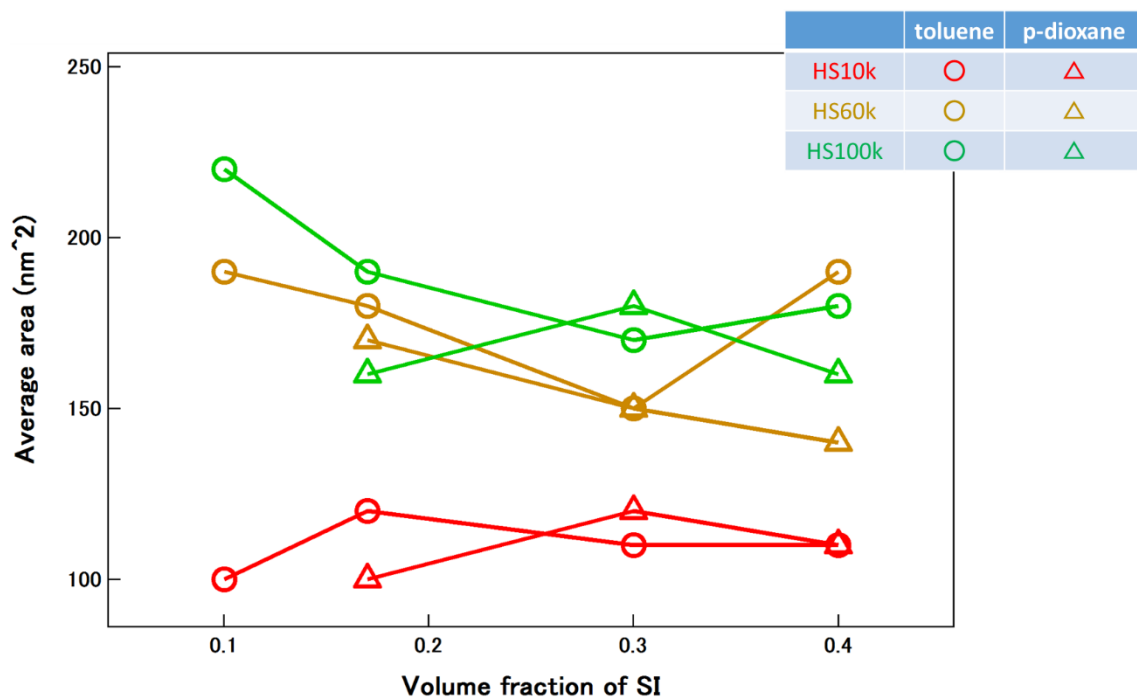


Fig. 4.6 TEM 画像から見積もられる  
ミセルのコア部分の平均面積(as-cast)( $SI_{sph}$ )

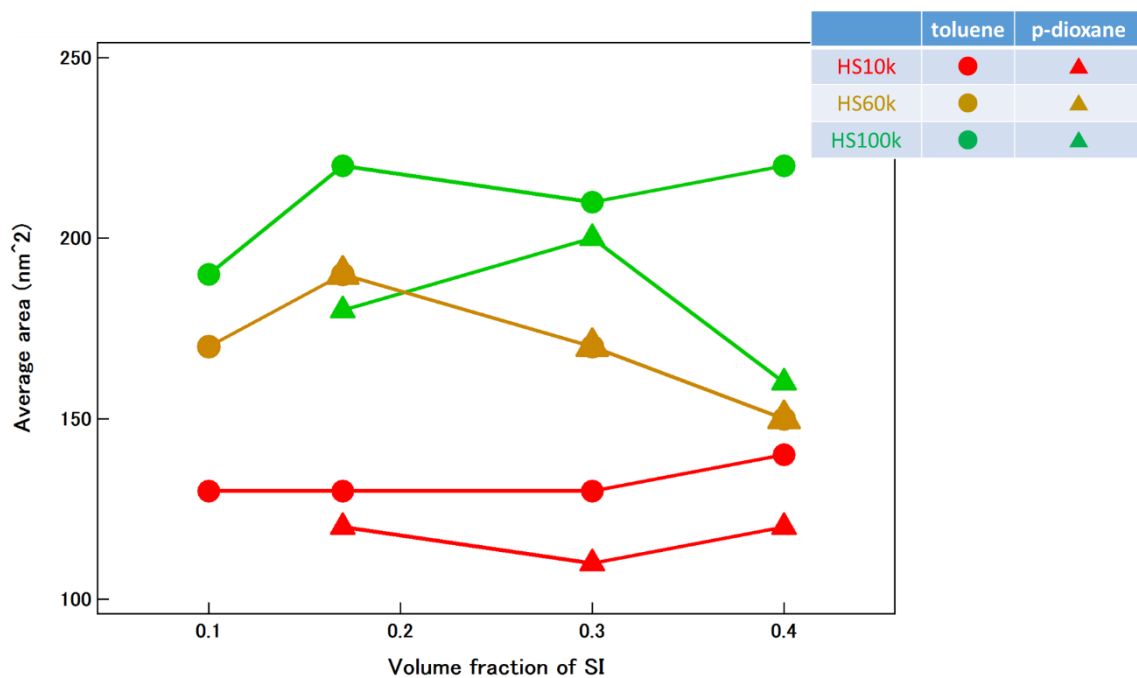


Fig. 4.7 TEM 画像から見積もられる  
ミセルのコア部分の平均面積(annealed)( $SI_{sph}$ )

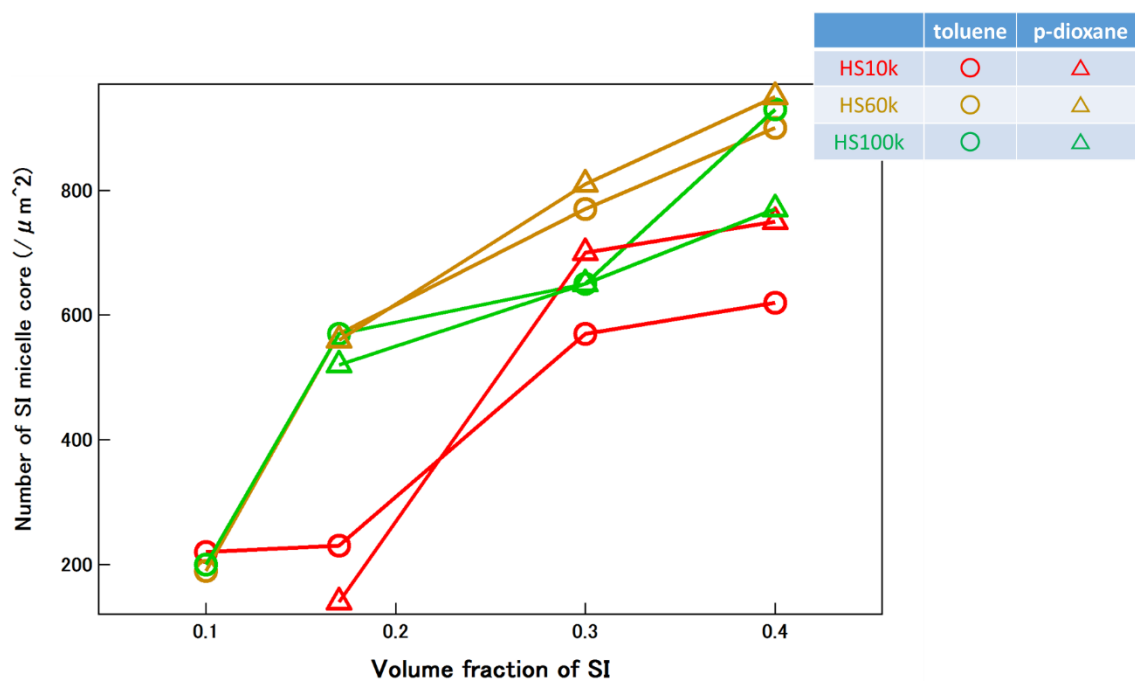


Fig. 4.8 TEM 画像から見積もられる  
面積当たりのミセルのコア数(as-cast) ( $SI_{sph}$ )

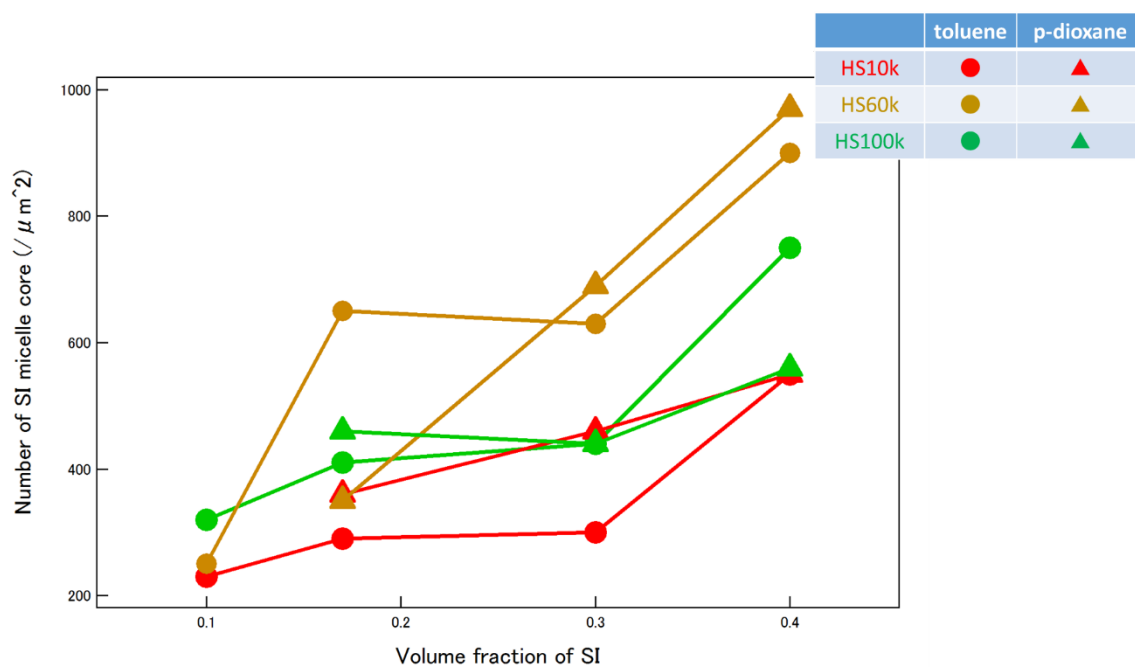


Fig. 4.9 TEM 画像から見積もられる  
面積当たりのミセルのコア数(annealed) ( $SI_{sph}$ )

Fig. 4.6 及び Fig. 4.7 より、 $SI_{sph}$  と HS とのブレンド系での PI コアの平均面積を求めた。 $SI_{cyl}$  のミセルコア平均面積と比較すると PI のブロック鎖が短いため、ミセルのコア平均面積が小さいことがわかった。しかしながら HS の分子量と溶媒との関係性は  $SI_{cyl}$  の系と同じ傾向を示した。

Fig. 4.8 及び Fig. 4.9 より検出された面積当たりのミセルのコアの数求めた。全体的に HS10k の系ではコアの検出数が少なかった。これは HS10k の分子量が小さく非常に脆いので、ガラスナイフで超薄切片を切り出す際に試料中で凹凸ができ、試料の一部が分厚くなってしまい、きれいな TEM 写真が取れなかったためだと考えられる。



## 第5章 SAXS 測定結果

### 5.1 ブロック共重合体単独での測定結果

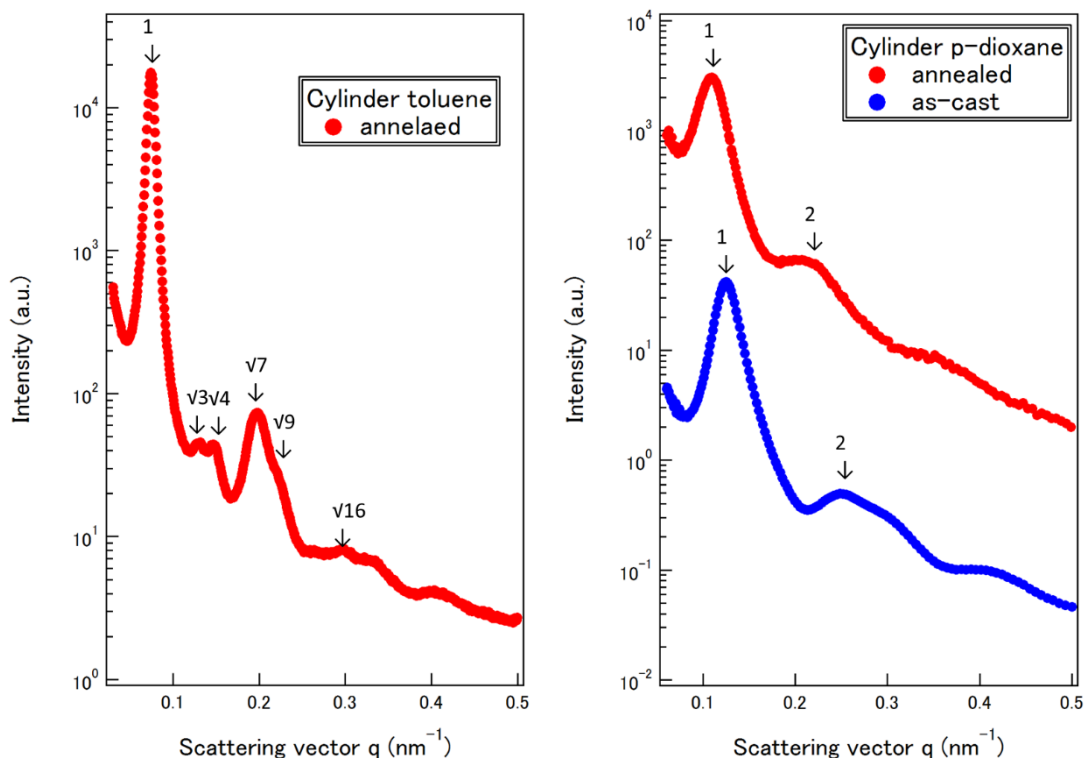


Fig. 5.1 ブロック共重合体 ( $SI_{cyl}$ ) の SAXS 測定結果

Fig. 5.1 はブロック共重合体( $SI_{cyl}$ )での SAXS プロファイルを示した。縦軸に散乱強度、横軸は散乱ベクトル  $q$  を表している。縦軸を対数表示で示し、横軸を線形表示で示す。矢印で示した位置が SAXS で得られたピーク位置を示している。トルエンのプロファイルでは、↓1 で示した位置は一次のピーク位置をしめしており、 $0.0741\text{nm}^{-1}$ であった。二次以降のピーク位置は一次ピークを基準として、相対比を示してある。面間隔  $d$ 、格子定数  $a$ 、格子面のミラー指数( $hk$ )で表す。一次のピークを  $d_{hk}=d_{10}=q^*$ とする。ミラー指数( $hk$ )における面間隔  $d$  は、

$$d_{hk} = \frac{\sqrt{3}a}{2\sqrt{h^2+hk+k^2}} \quad hk=10,11,20,21,30,22\cdots \quad (5.1)$$

と表され、 $\frac{\sqrt{3}a}{2}$ は定数であるから、

$$d_{hk} \propto \frac{1}{\sqrt{h^2+hk+k^2}} \quad hk=10,11,20,21,30,22\cdots \quad (5.2)$$

となる。一次ピークから見積もられる $d_{10}$ との比でピーク位置を表すと、

$$\frac{d_{hk}}{d_{10}} = 1, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{4}}, \frac{1}{\sqrt{7}}, \frac{1}{\sqrt{9}}, \frac{1}{\sqrt{12}}, \dots \quad (5.3)$$

Table 5.1 トルエンでキャストした場合の  $SI_{cyl}$  の

ピーク位置と一次ピーク位置との相対比

ピーク位置[nm <sup>-1</sup> ]	一次番目のピークとの比
0.0741	—
0.129	$\sqrt{3}$
0.146	$\sqrt{4}$
0.196	$\sqrt{7}$
0.223	$\sqrt{9}$
0.296	$\sqrt{16}$

TEM の結果と SAXS の結果からトルエンでキャストした場合、 $SI_{cyl}$  は六方配列したシリンダー構造をとっていると考えられる。

p-ジオキサン中ではブロック共重合体が球状ミセルを形成し、凝集した様子が TEM 写真からわかっている。しかし、SAXS 測定では高次のピークは見えているが、構造を同定することはできなかった。Table 5.2 に溶媒ジオキサンにおけるブロック共重合体のピーク次数とピーク位置を示す。

Table 5.2 p-ジオキサンでキャストした場合の  $SI_{cyl}$  の

ピーク位置と一次ピーク位置との相対比

as-cast		annealed	
ピーク位置[nm <sup>-1</sup> ]	一次ピークとの比	ピーク位置[nm <sup>-1</sup> ]	一次ピークとの比
0.1252	—	0.1086	—
0.2515	2	0.20072	2

また、面間隔を

$$d=2\pi/q^* \quad (5.4)$$

で求めた。結果を Table 5.3 に示す。

Table 5.3 SI<sub>cyl</sub> の一次ピークとドメイン間距離

	toluene	p-dioxane_as-cast	p-dioxane_annealed
$q^*(\text{nm}^{-1})$	0.0741	0.1252	0.1086
$2\pi/q^*(\text{nm})$	84.79	50.19	57.86

シリンダー構造のドメイン間距離は  $D_{\text{cyl}} = \frac{2}{\sqrt{3}}d$  で表されるので、SI<sub>cyl</sub> の  $D_{\text{cyl}}$  は 97.91 (nm) となる。

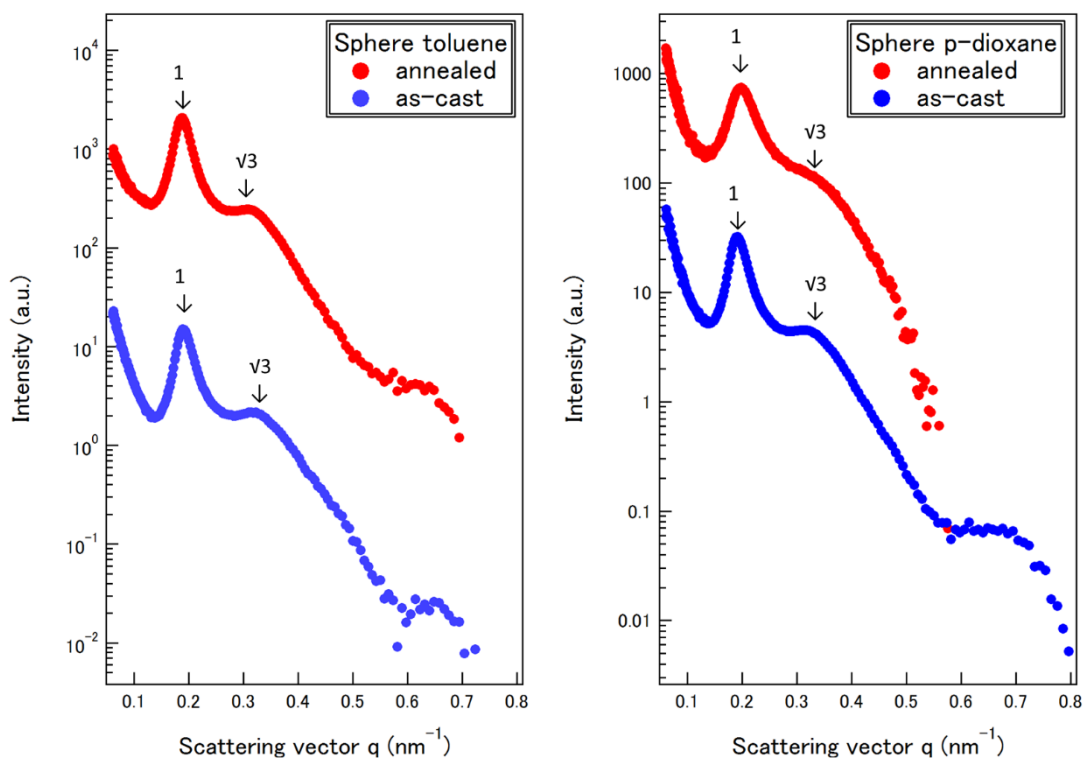


Fig. 5.2 ブロック共重合体 (SI<sub>sph</sub>) の SAXS 測定結果

Fig. 5.2 はブロック共重合体単独(SI<sub>sph</sub>)での SAXS プロファイルである。Table 5.4 及び Table 5.5 に各溶媒での SAXS プロファイルから見積もられた一次ピーク位置とのピークの相対比を示す。

Table 5.4 トルエンでキャストした場合の  $SI_{sph}$  の

ピーク位置と一次ピーク位置との相対比

as-cast		annealed	
ピーク位置[nm <sup>-1</sup> ]	一次ピークとの比	ピーク位置[nm <sup>-1</sup> ]	一次ピークとの比
0.1888	—	0.1868	—
0.03135	$\sqrt{3}$	0.03093	$\sqrt{3}$

Table 5.5 p-ジオキサンでキャストした場合の  $SI_{sph}$  の

ピーク位置と一次ピーク位置との相対比

as-cast		annealed	
ピーク位置[nm <sup>-1</sup> ]	一次ピークとの比	ピーク位置[nm <sup>-1</sup> ]	一次ピークとの比
0.1914	—	0.1974	—
0.3179	$\sqrt{3}$	0.3392	$\sqrt{3}$

Table 5.6  $SI_{sph}$  の一次ピーク位置と面間隔

	Toluene as-cast	Toluene Annealed	p-dioxane as-cast	p-dioxane annealed
$q^*(nm^{-1})$	0.1888	0.1868	0.1914	0.1974
$2\pi/q^*(nm)$	33.40	33.63	32.95	31.94

体心立方格子構造(単純格子構造)の結晶面に対して回折ピークは  $q$  値によって以下の式で与えられる<sup>(14),(15)</sup>

$$\frac{qD}{2\pi} = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (5.5)$$

$$\frac{q}{q^*} = 1, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{5} \quad (5.6)$$

以上の式から  $SI_{sph}$  は体心立方格子もしくは単純格子構造を溶媒によらず、形成していると考えられる。また、熱処理による影響でピークの次数が変化することもないことがわかった。



## 5.2 異なる分子量の HS と SI<sub>cyl</sub> のブレンド系における SAXS 測定結果

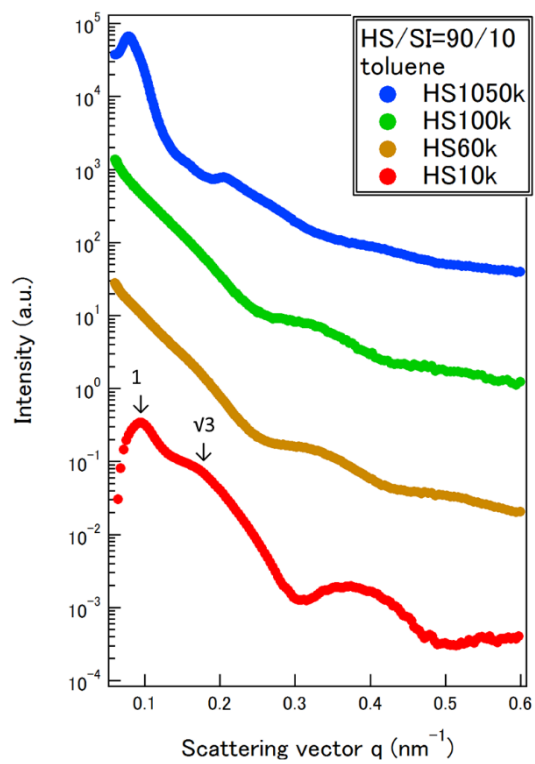


Fig. 5.3 HS/SI=90/10 における SAXS 測定結果(annealed)

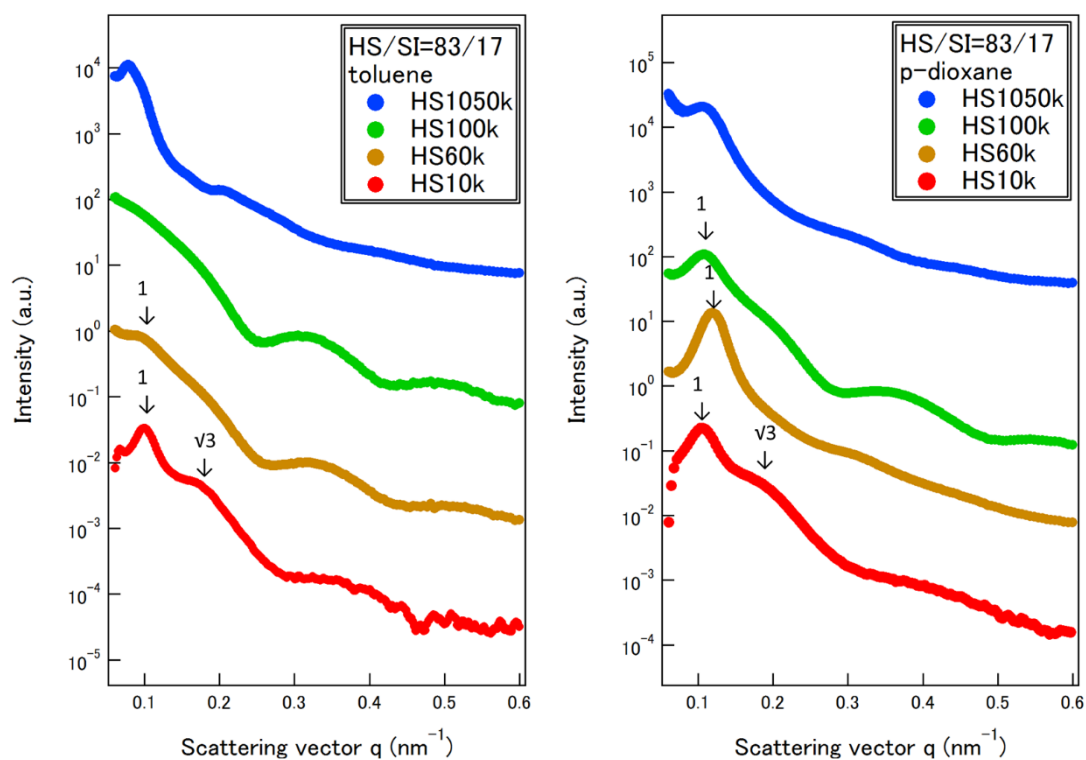


Fig. 5.4 HS/SI=83/17 における SAXS 測定結果(annealed)

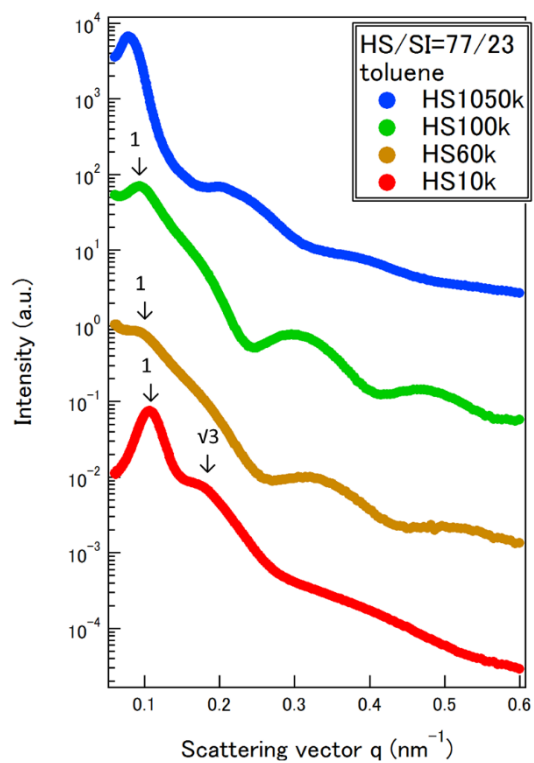


Fig. 5.5 HS/SI=77/23 における SAXS 測定結果(annealed)

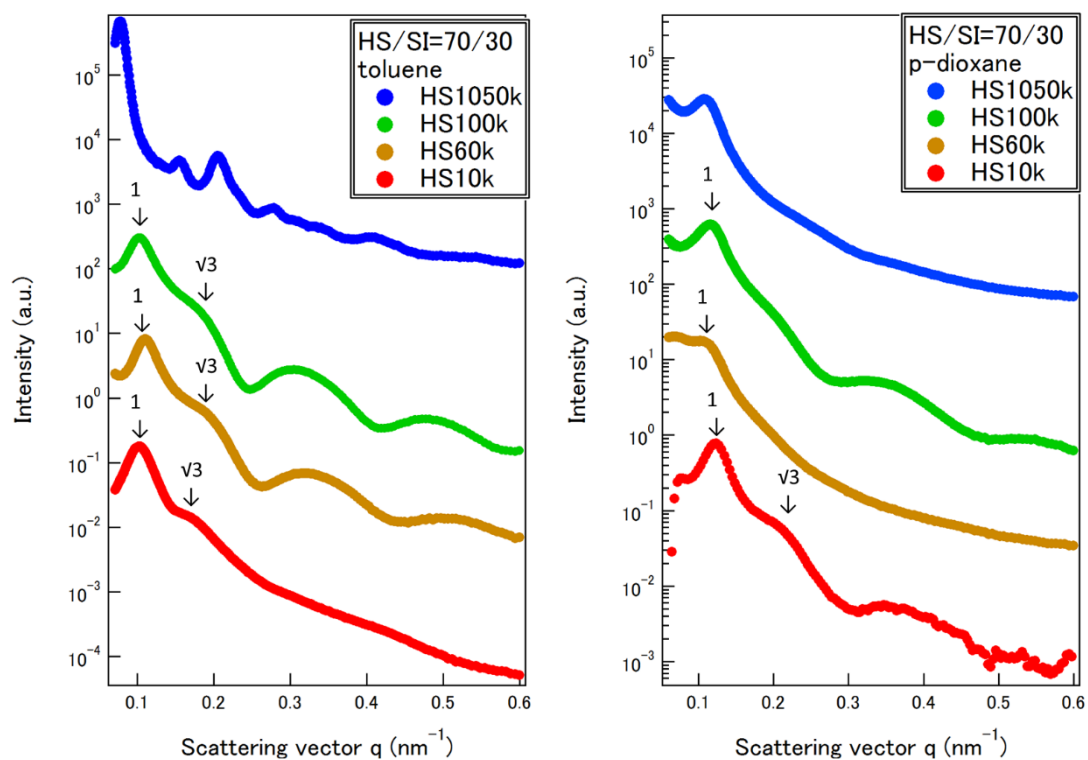


Fig. 5.6 HS/SI=70/30 における SAXS 測定結果(annealed)

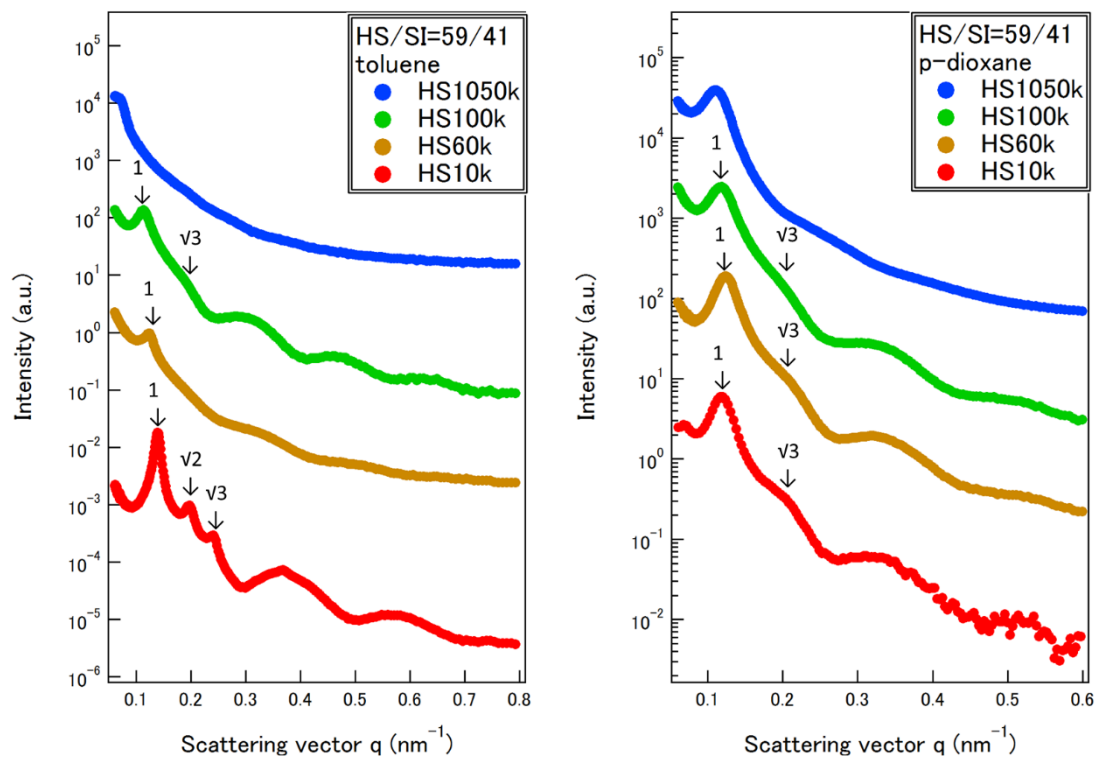


Fig. 5.7 HS/SI=59/41 における SAXS 測定結果(annealed)

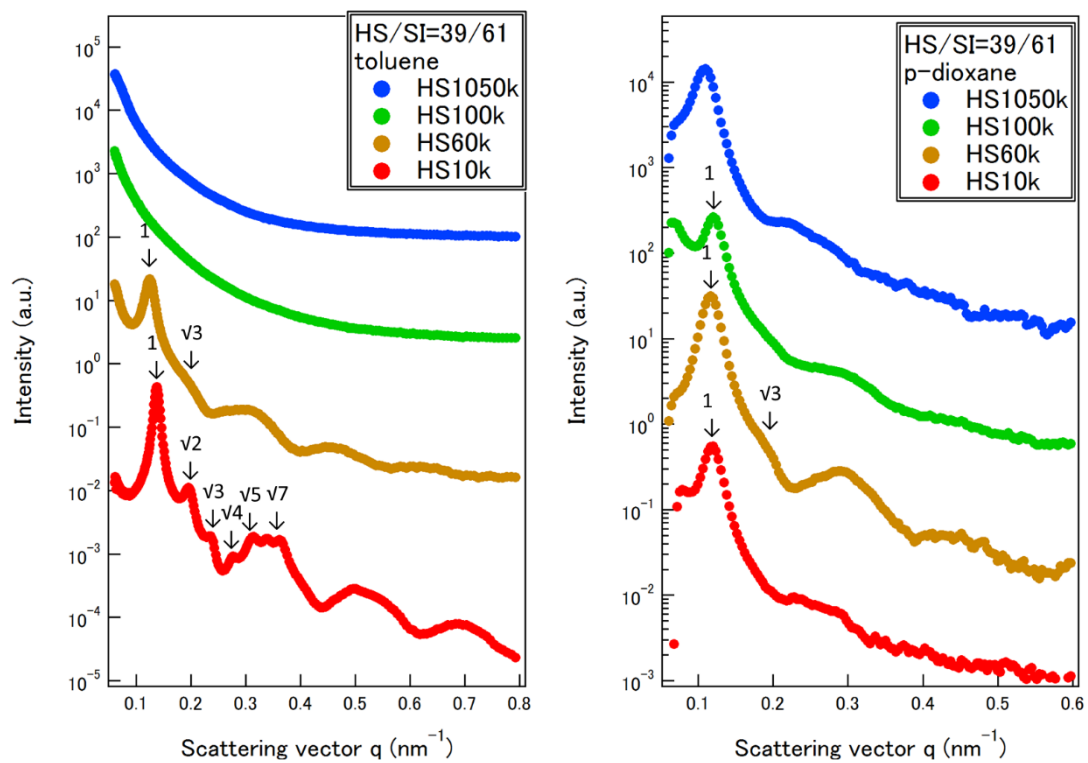


Fig. 5.8 HS/SI=39/61 における SAXS 測定結果(annealed)



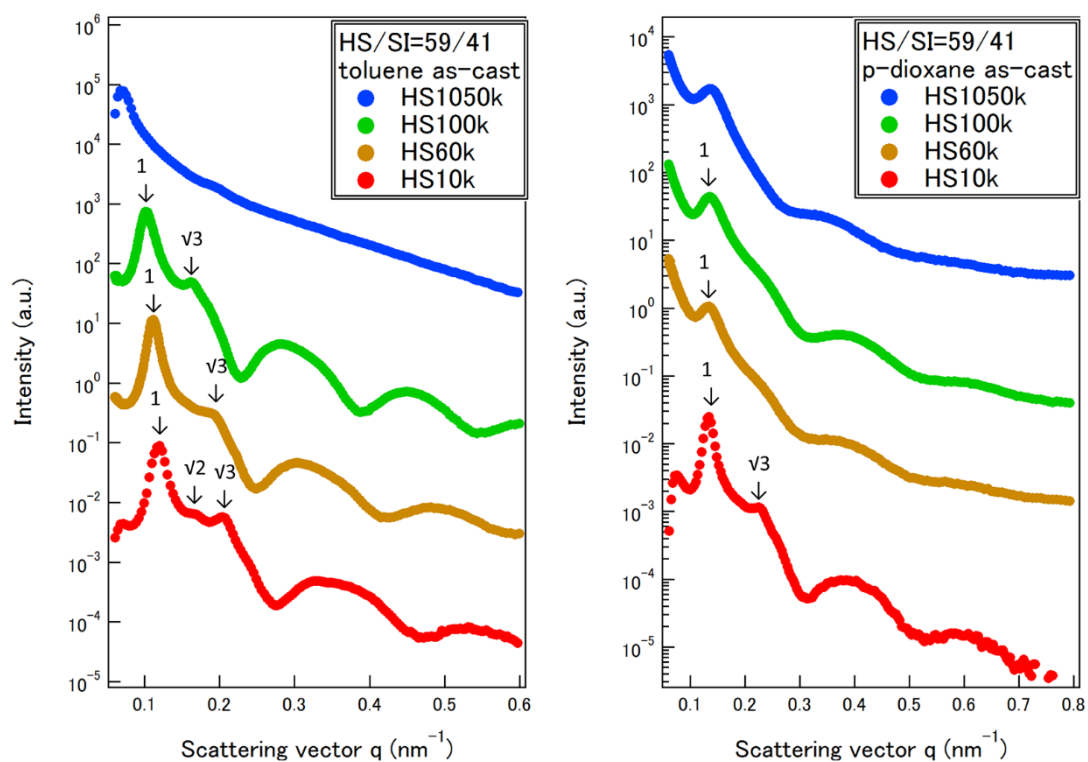


Fig. 5.9 HS/SI=59/41 における SAXS 測定結果

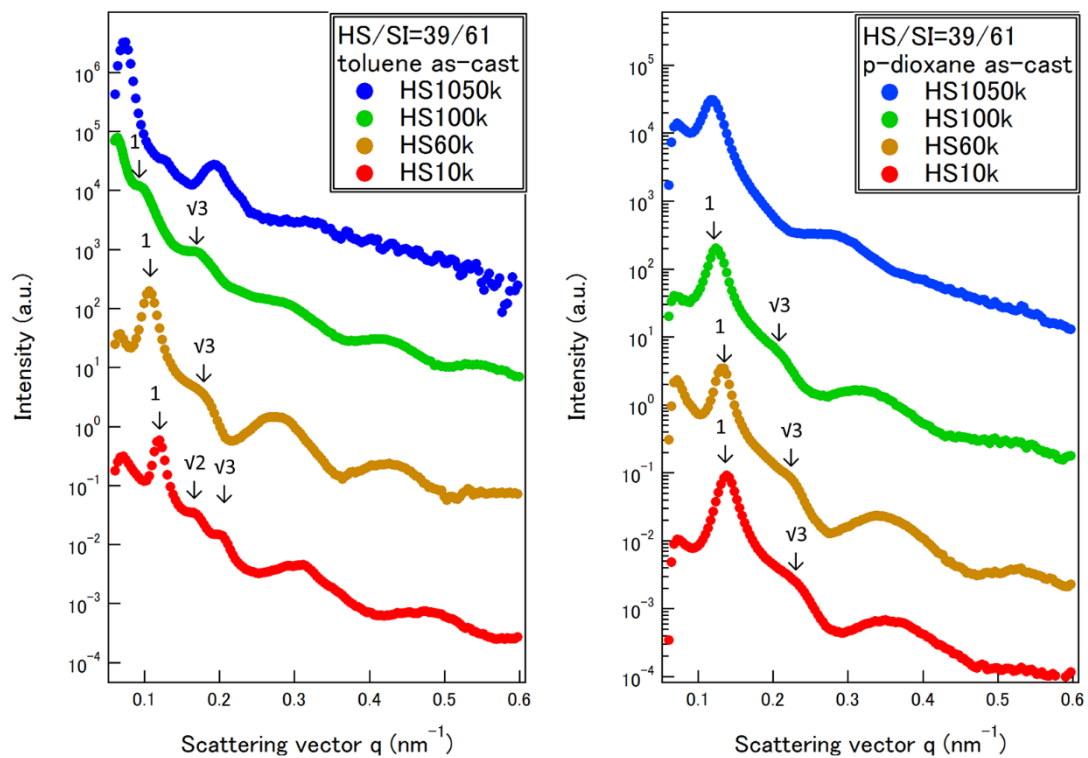


Fig. 5.10 HS/SI=39/61 における SAXS 測定結果

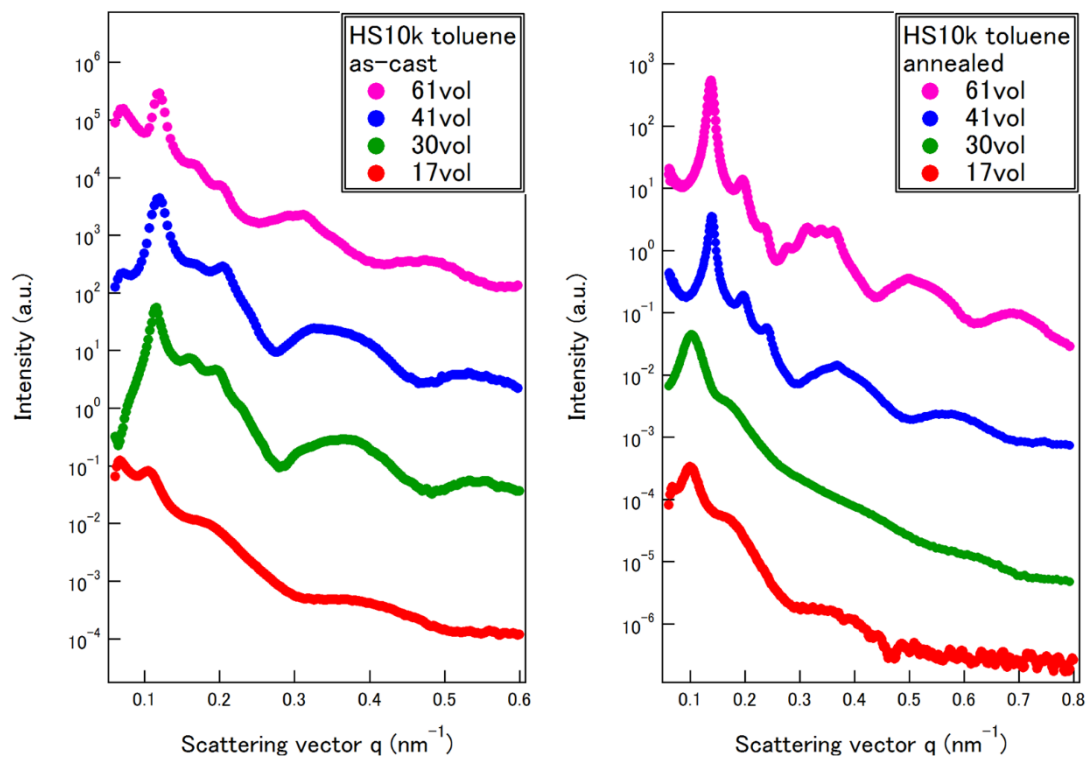


Fig. 5.11 マトリックス HS10k における熱処理の影響

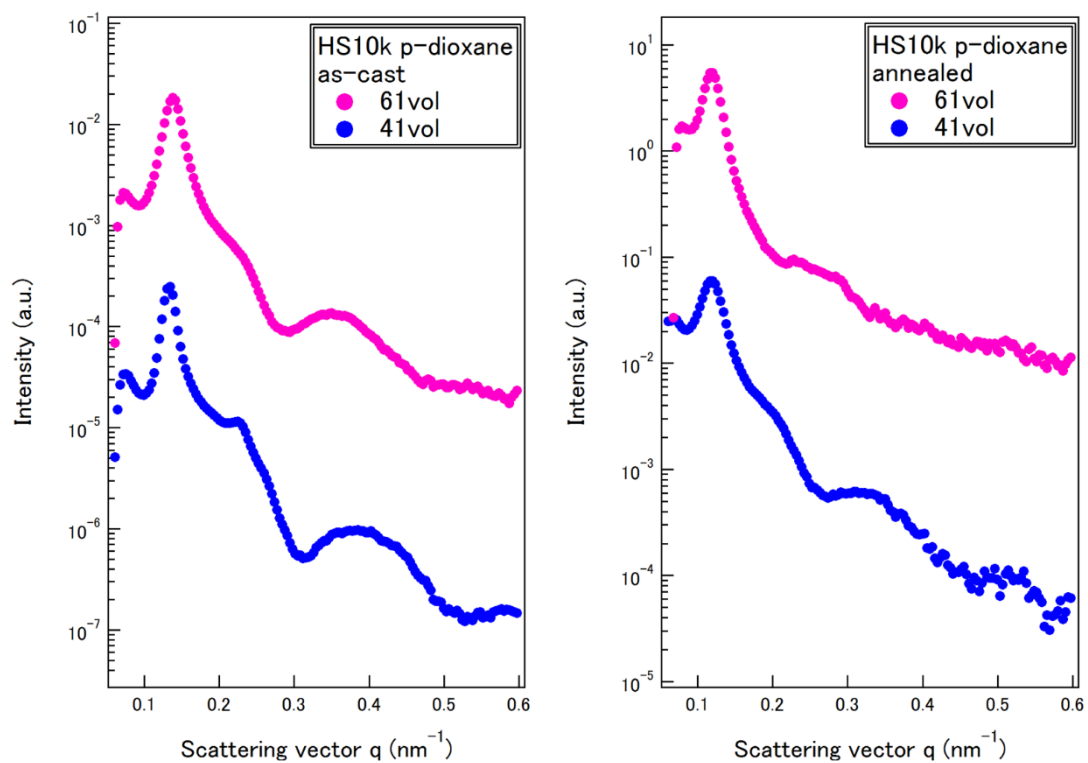


Fig. 5.12 マトリックス HS10k における熱処理の影響

### 5.3 異なる分子量の HS と $\text{SI}_{\text{sph}}$ のブレンド系における SAXS 測定結果

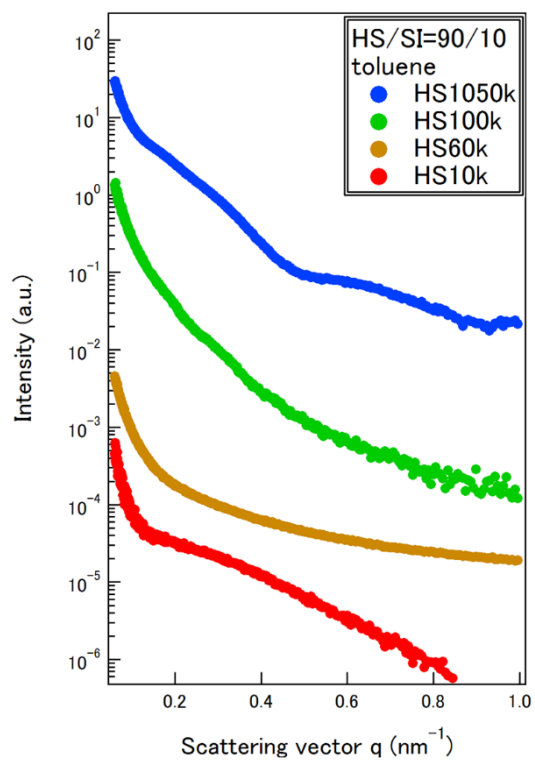


Fig. 5.13 HS/SI=90/10 における SAXS 測定結果(annealed)

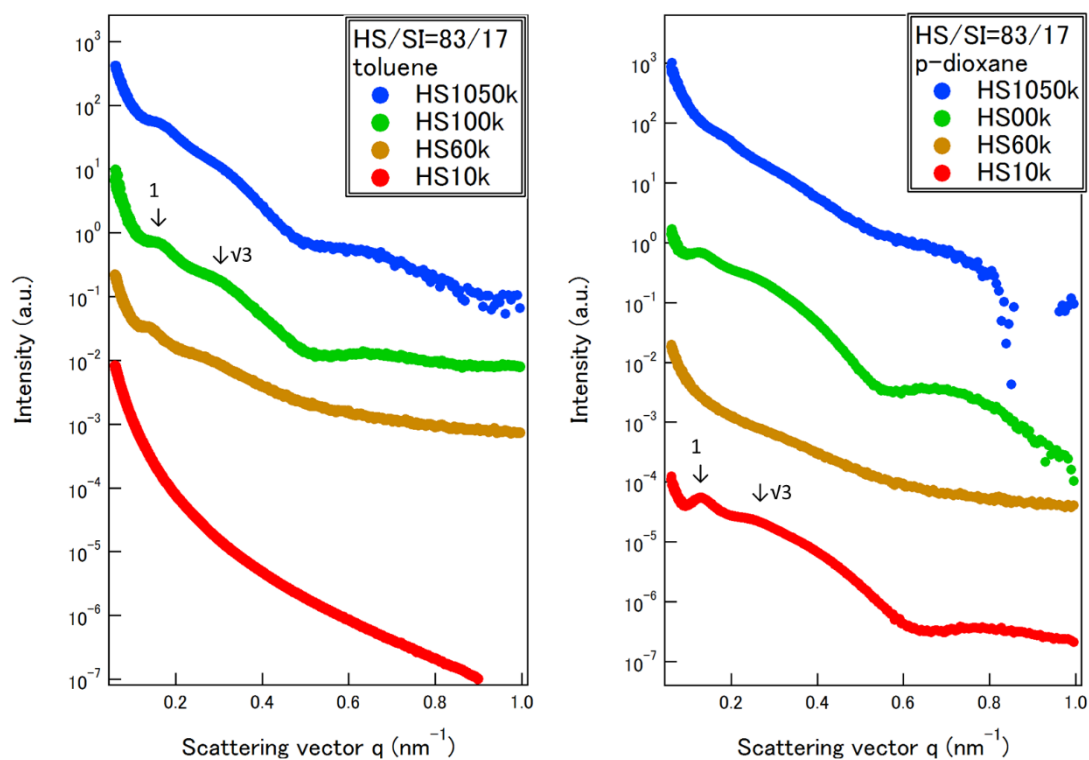


Fig. 5.14 HS/SI=83/17 における SAXS 測定結果(annealed)

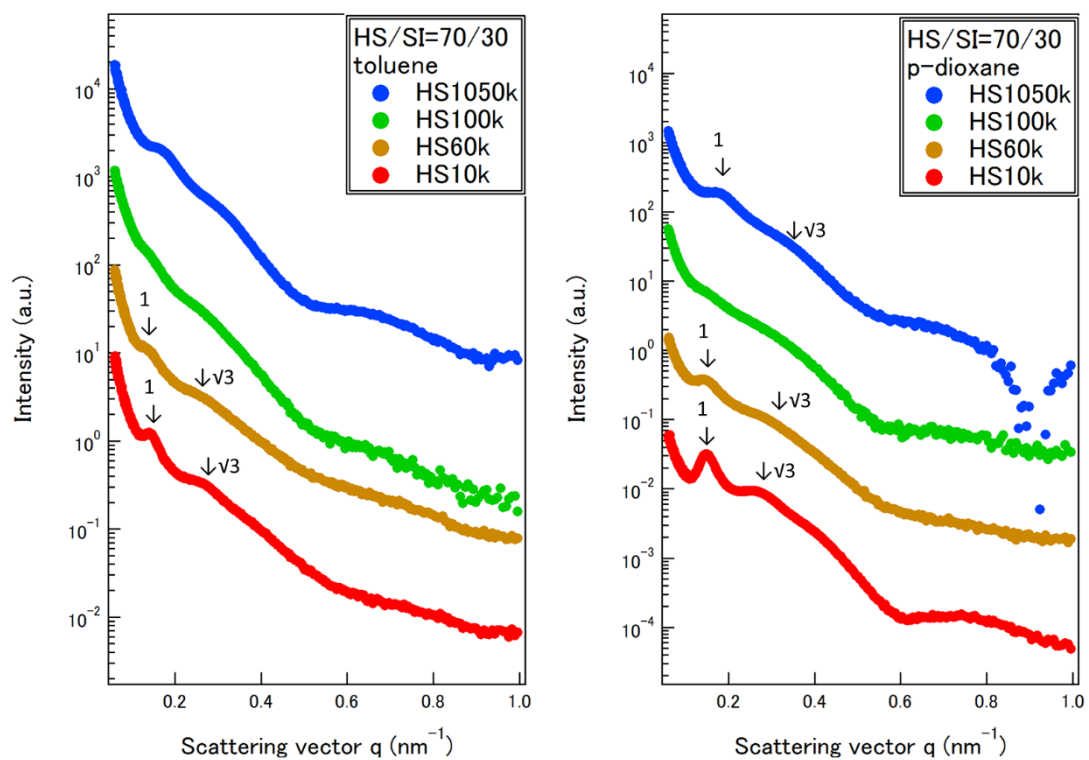


Fig. 5.15 HS/SI=70/30 における SAXS 測定結果(annealed)



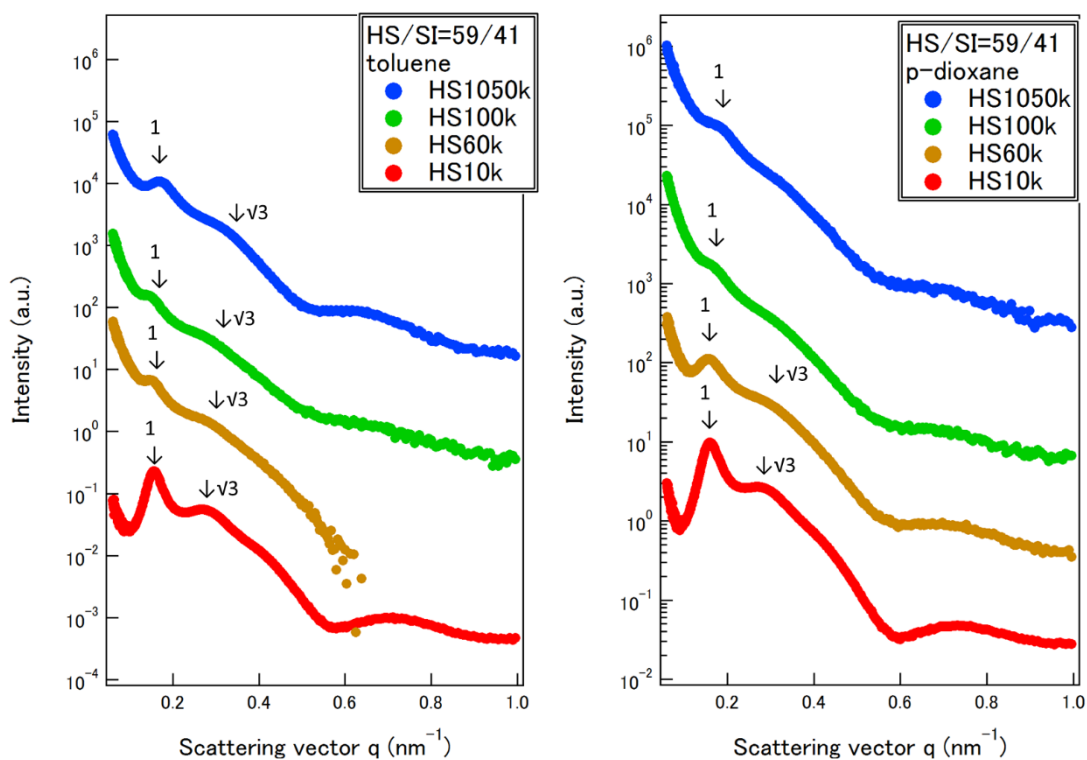


Fig. 5.16 HS/SI=59/41 における SAXS 測定結果(annealed)

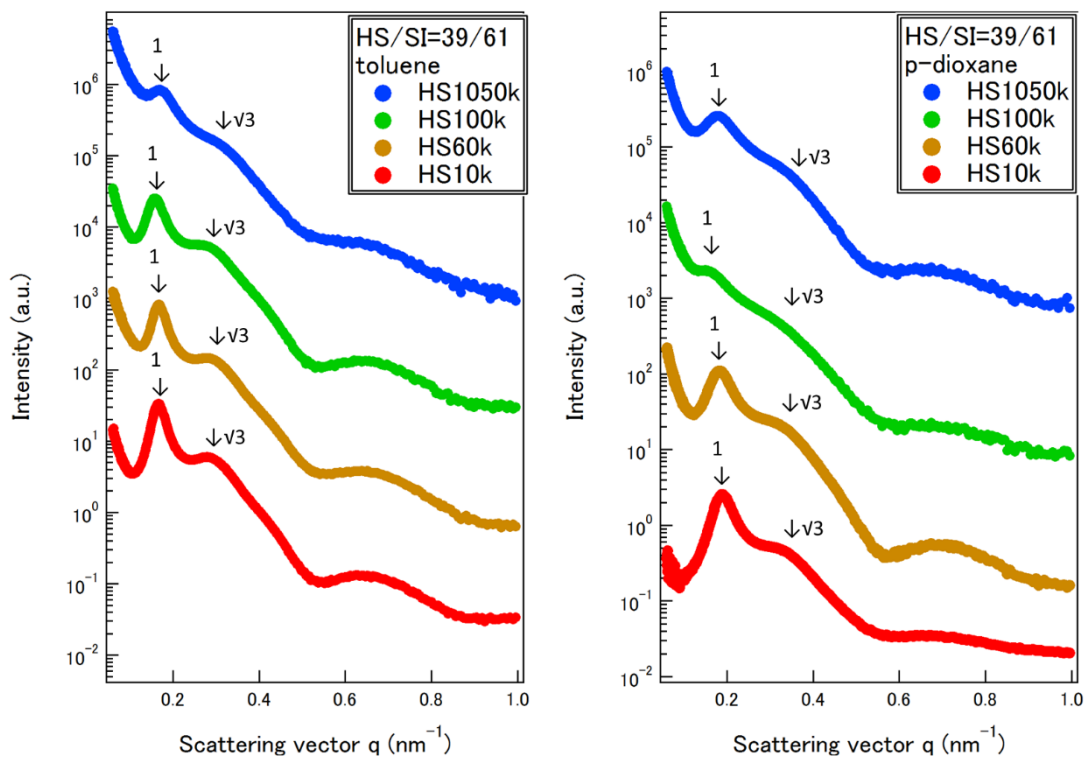


Fig. 5.17 HS/SI=39/61 における SAXS 測定結果(annealed)

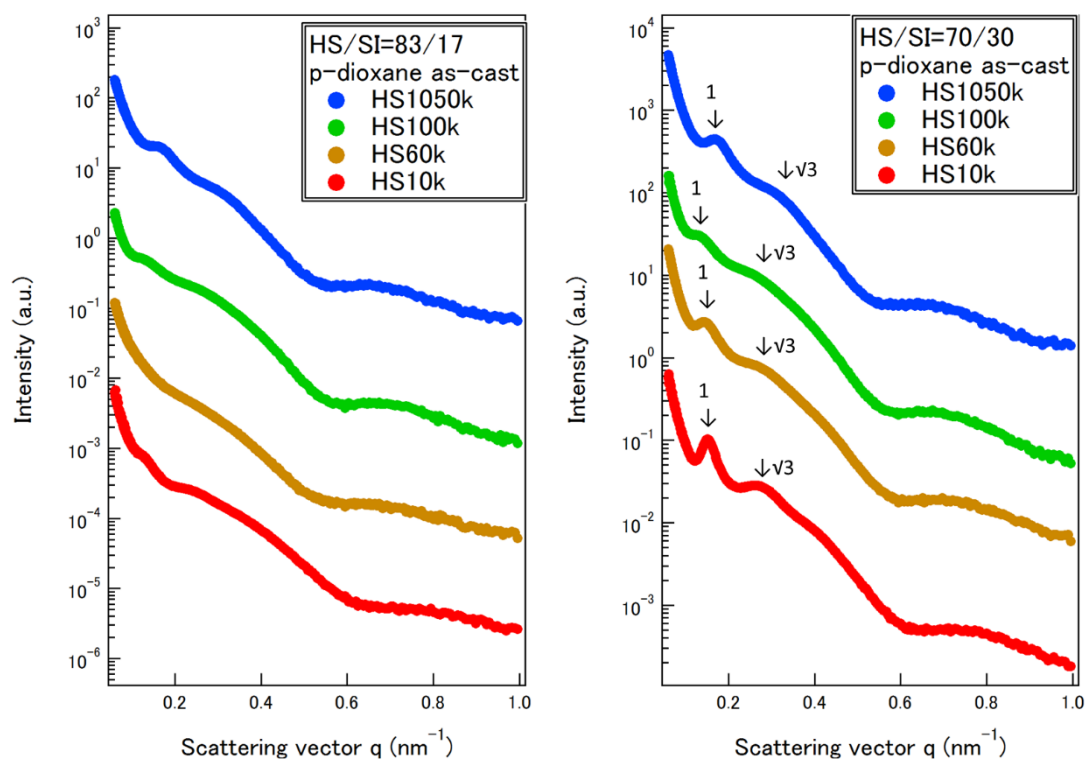


Fig. 5.18 HS/SI=83/17、70/30 における SAXS 測定結果

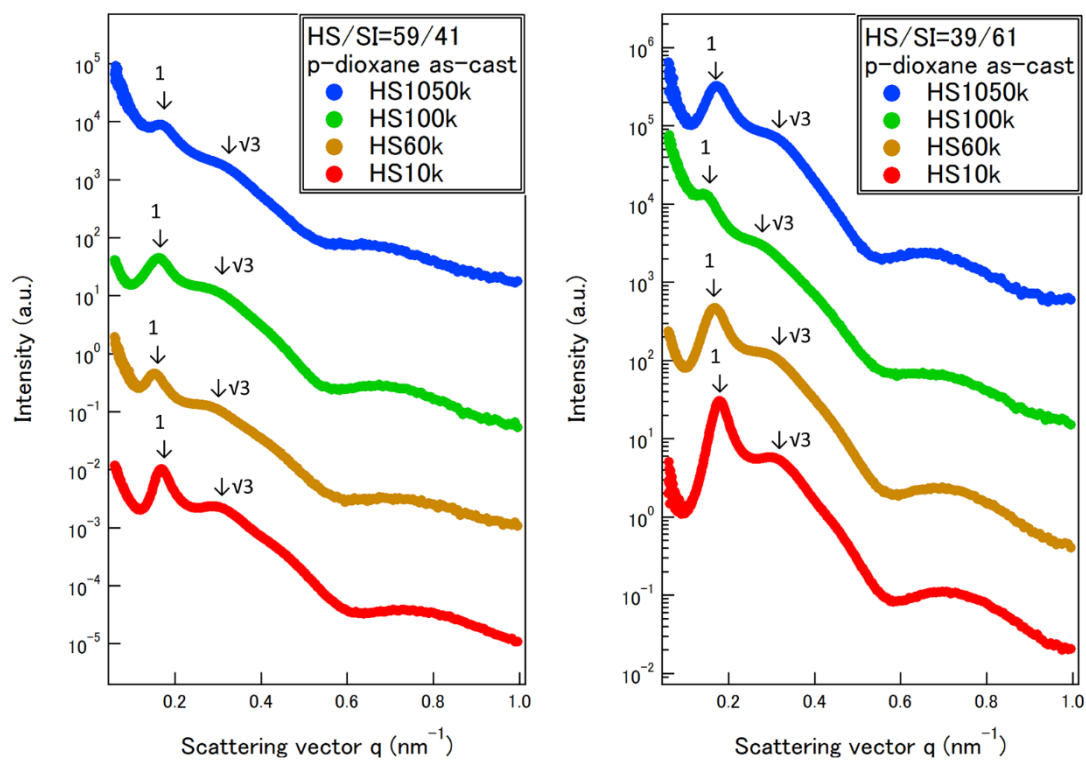


Fig. 5.19 HS/SI=59/41、39/61 における SAXS 測定結果

Fig. 5.3~5.19 に HS マトリックス中のブロック共重合体の SAXS プロファイルを示した。縦軸に散乱強度を、横軸に散乱ベクトル  $q$  を表した。縦軸、横軸ともに対数表示で示した。as-cast と表記された系以外は真空加熱乾燥を行った系である。SAXS プロファイルで見られるピークは PS と PI との電子数密度の差によるものであり、SAXS プロファイルは SI により形成されるミセルのコア部分を反映していると考えられる。

## 5.4 SAXS データ解析

一般に、(5.7)に示すように、粒子分散系の散乱強度  $I(q)$  は、球の形状因子  $P(q)$  と球の相関に由来する構造因子  $S(q)$  の積に比例する。ここで、形状因子  $P(q)$  について、ミセルのコアサイズがガウス分布を持つと仮定し、球の形状因子から測定できる(5.8~5.10 式)によって SI が形成しているコア部分の半径( $R$ )を見積もった<sup>(16)</sup>。

$$I(q) = S(q) * P(q) \quad (5.7)$$

$$P(q) \propto \int_0^\infty f(R) R^2 F^2(qR) dR \quad (5.8)$$

$$F(qR) = \frac{3[\sin(qR) - (qR)\cos(qR)]}{(qR)^3} \quad (5.9)$$

$$f(R) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}(R - R_{avg})^2\right] \quad (5.10)$$

$q$  は散乱ベクトル、 $R$  は球の半径を表している。 $p$  は多分散度、 $\sigma$  は標準偏差、 $R_{avg}$  は半径の平均値を表している。Fig. 5.20、5.21 に代表的なフィッティングの例を挙げる。シンボルで示したものが測定値であり、黒い実線がフィッティングしたプロファイルである。

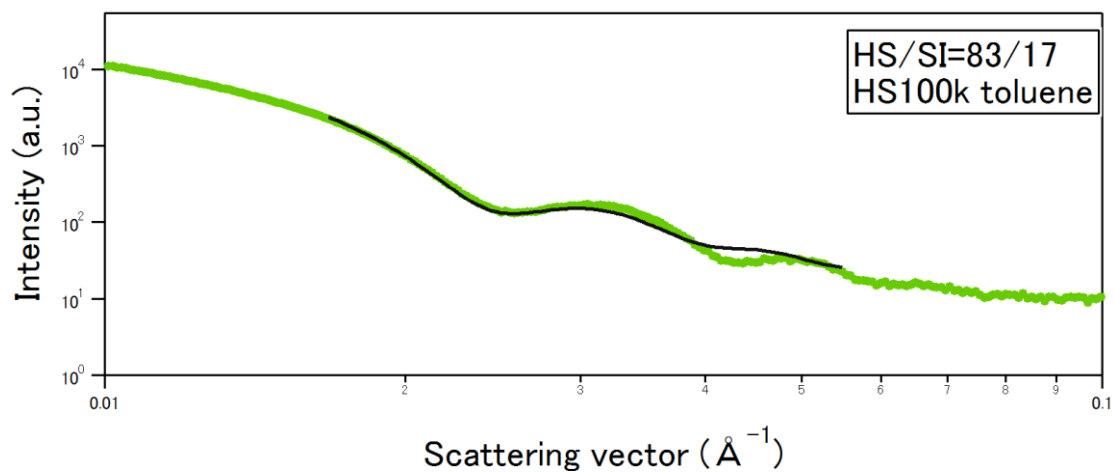


Fig. 5.20 HS100k における SAXS プロファイルとそのフィッティング結果

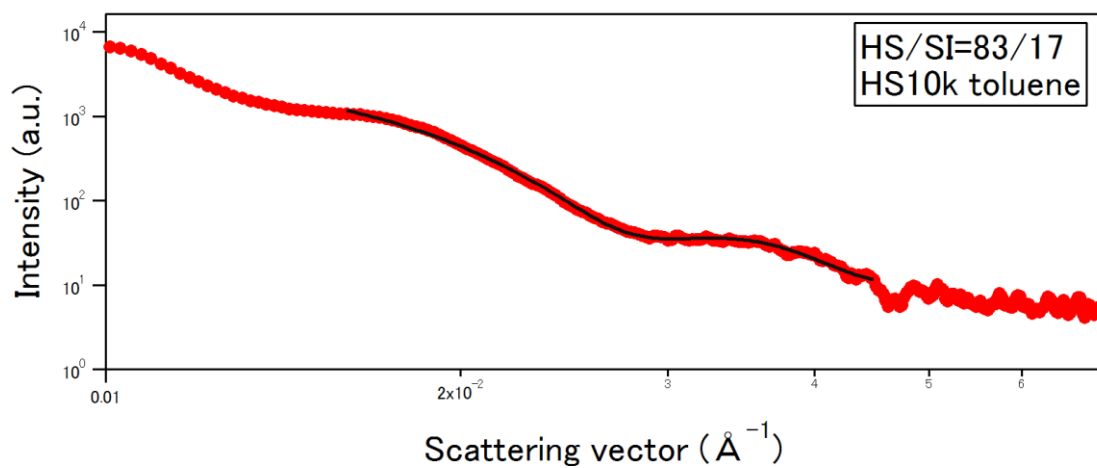


Fig. 5.21 HS10k における SAXS プロファイルとそのフィッティング結果

形状因子より得られたコア半径をまとめたものを Fig.5.22～5.24 に示す。



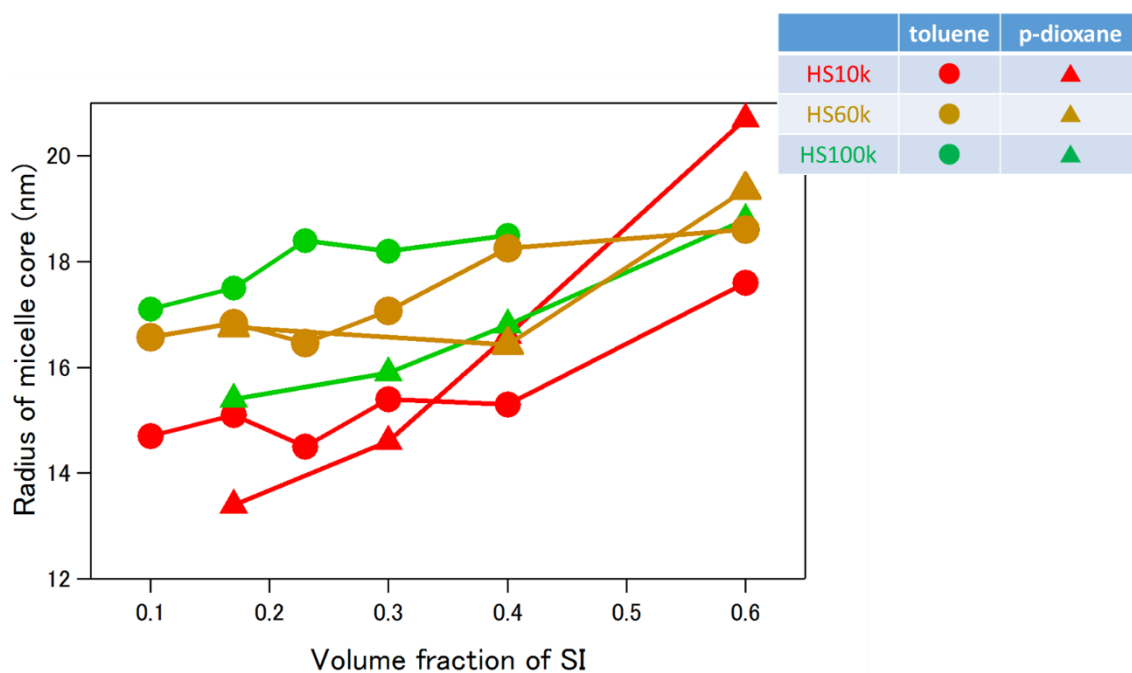


Fig. 5.22 球の形状因子より見積もられたミセルのコア半径 (annealed) ( $SI_{cyl}$ )

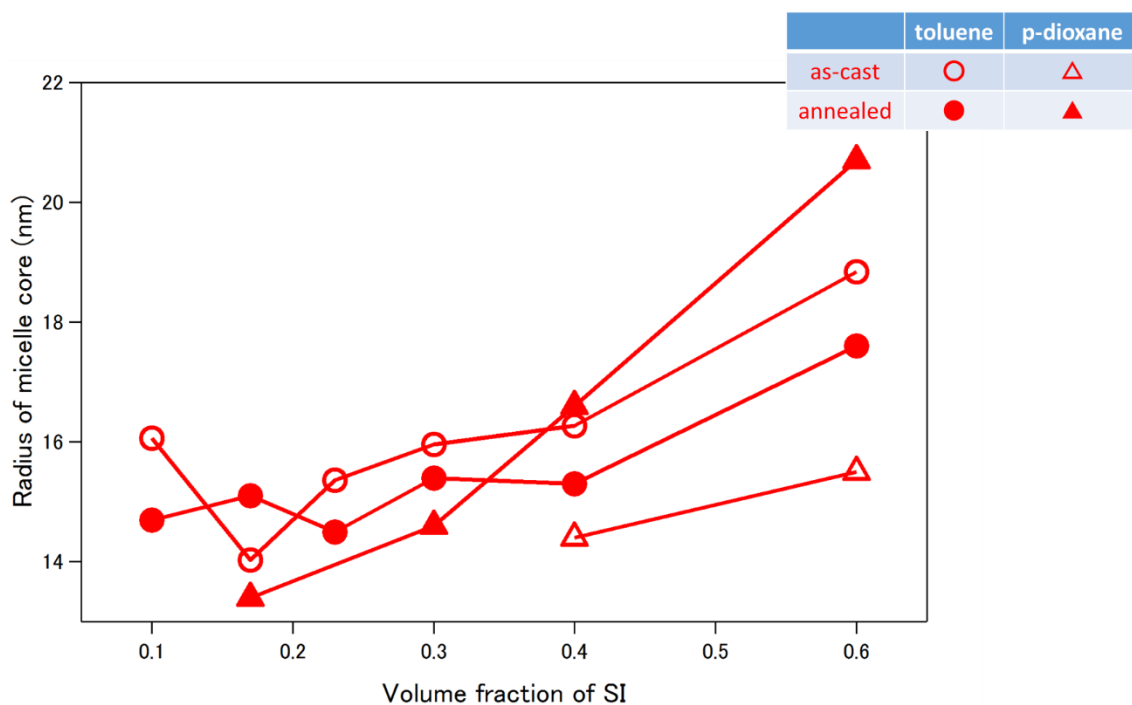


Fig. 5.23 マトリックス HS10k における熱処理の影響( $SI_{cyl}$ )

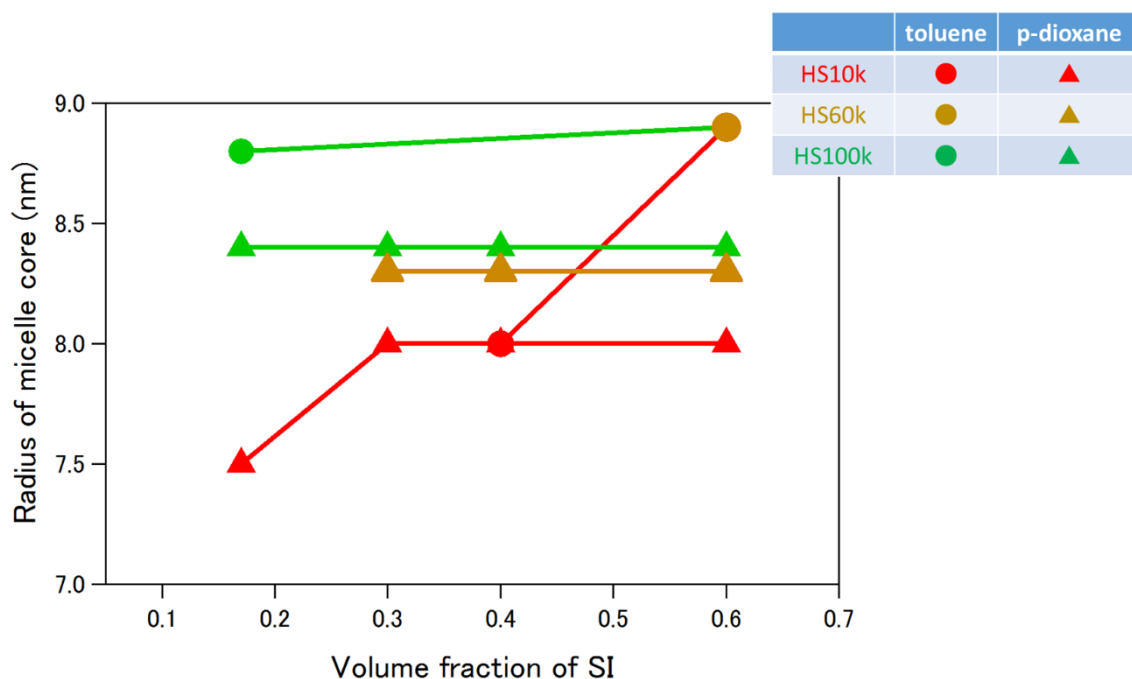


Fig. 5.24 球の形状因子より見積もられたミセルのコア半径 (annealed) ( $SI_{sph}$ )

HS マトリックスの分子量が大きくなるとコア半径が大きくなり、キャスト溶媒がトルエンでの系よりもジオキサンでの系の方がコア半径は小さくなるということが分かった。これは TEM の観察結果と定性的に同じ傾向を示した。

SI のブレンド比率が高くなるにつれてミセル同士の相関から由来するピークが観察された。構造因子  $S(q)$  の一次のピークを  $q^*$  とし、見積もられた球状ミセル同士の相関距離を(5.4)式と同じ式で見積もった。結果を Fig. 5.25~5.33 に示す。

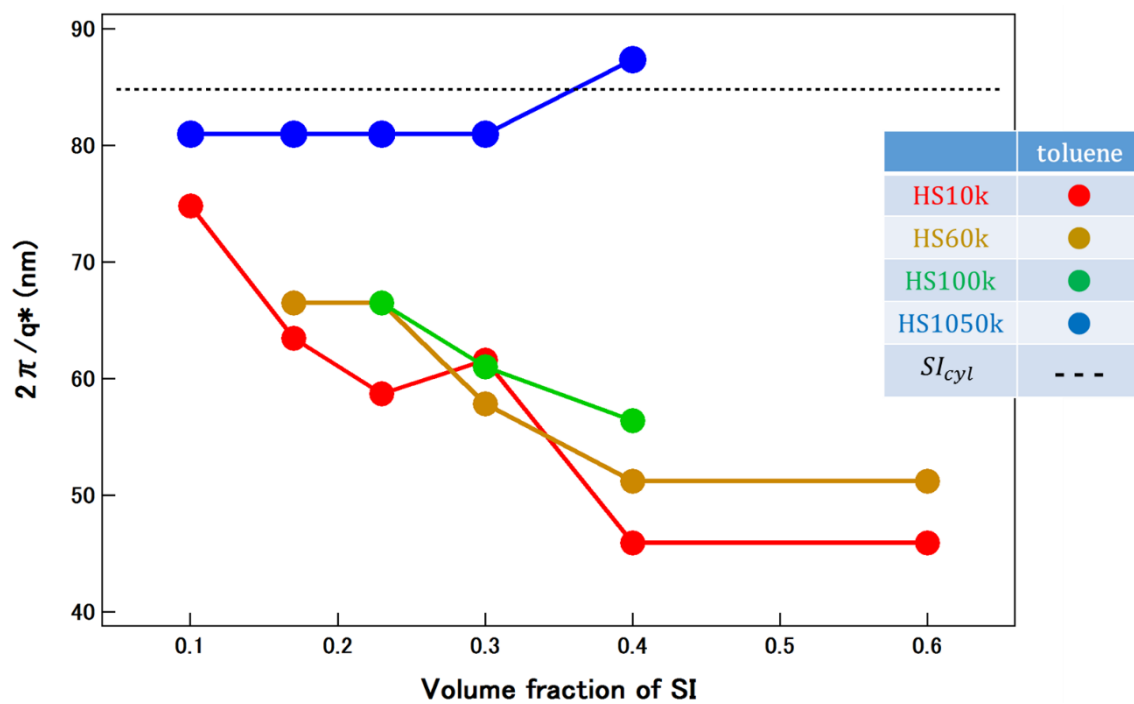


Fig. 5.25 構造因子に由来する一次ピークから  
見積もられたミセル間の相関距離 (annealed) ( $SI_{cyl}$ )

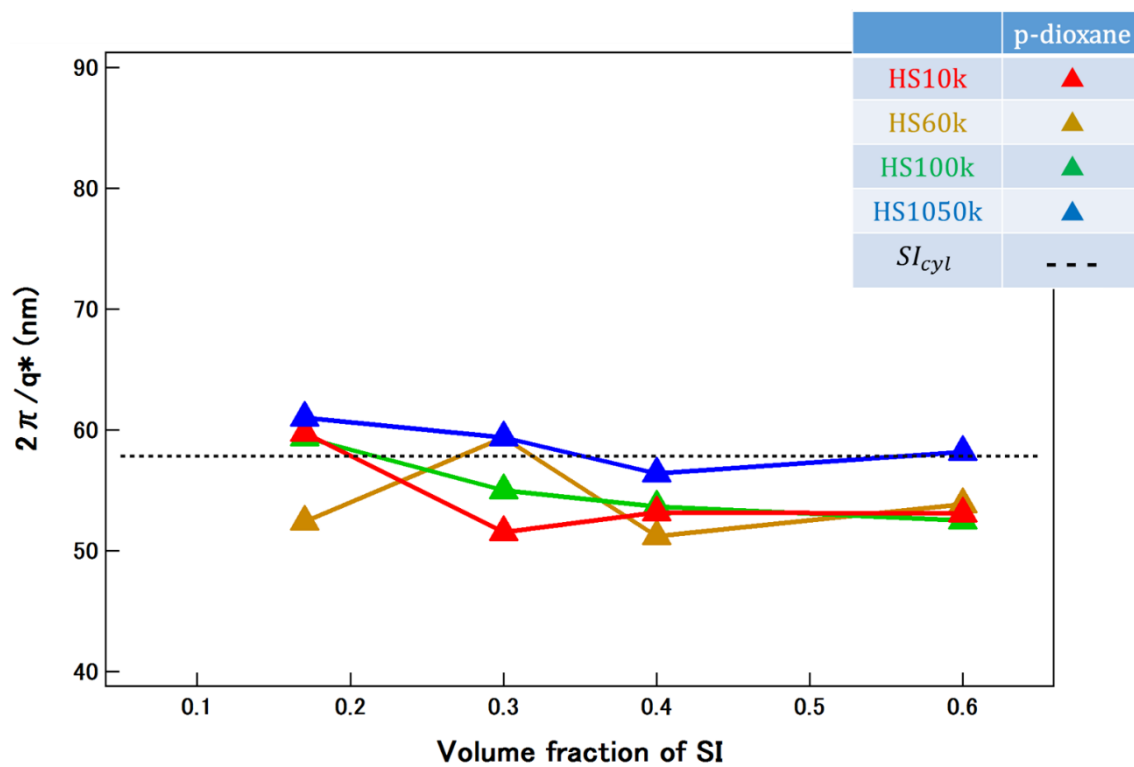


Fig. 5.26 構造因子に由来する一次ピークから  
見積もられたミセルの相関距離 (annealed) ( $SI_{cyl}$ )

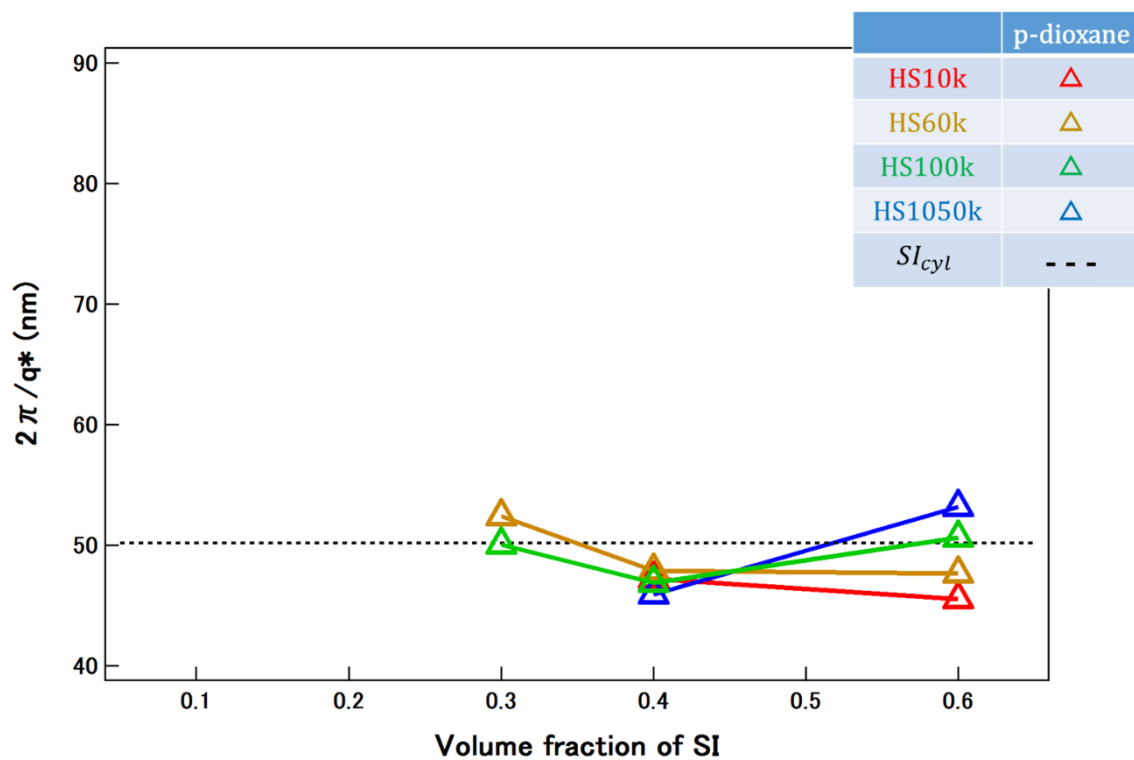


Fig. 5.27 構造因子に由来する一次ピークから見積もられたミセルの相関距離 (as-cast) ( $SI_{cyl}$ )

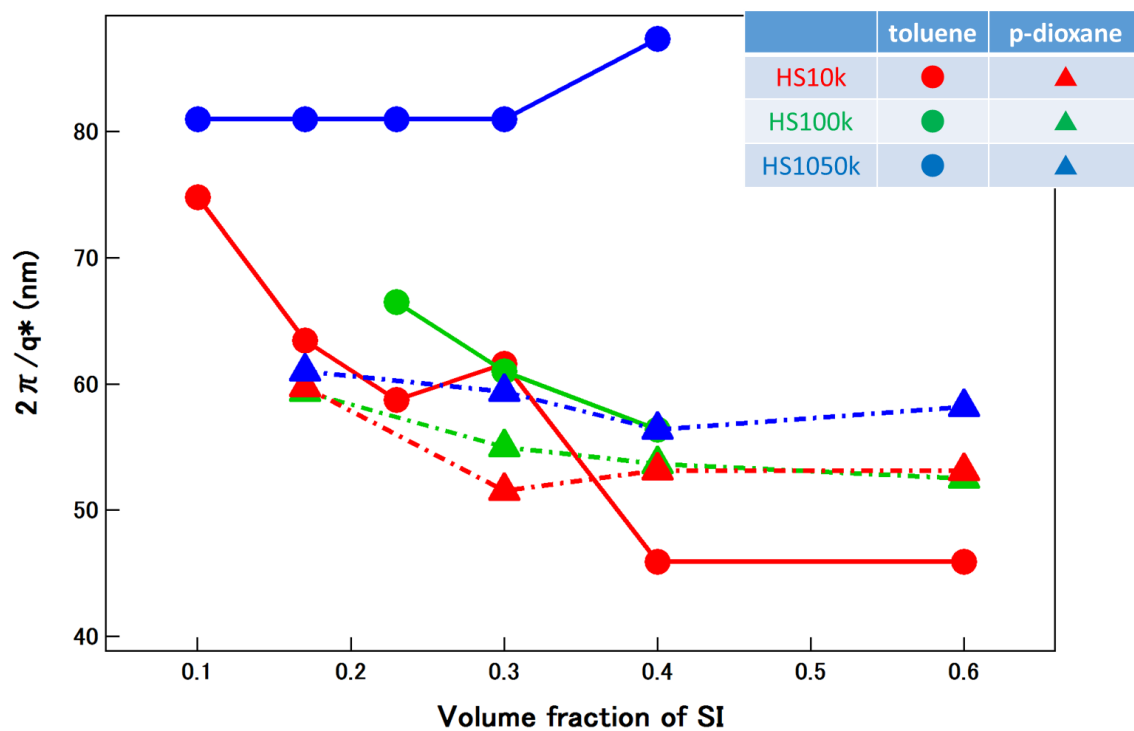


Fig. 5.28 構造因子に由来する一次ピークから見積もられたミセルの相関距離 (annealed) ( $SI_{cyl}$ )



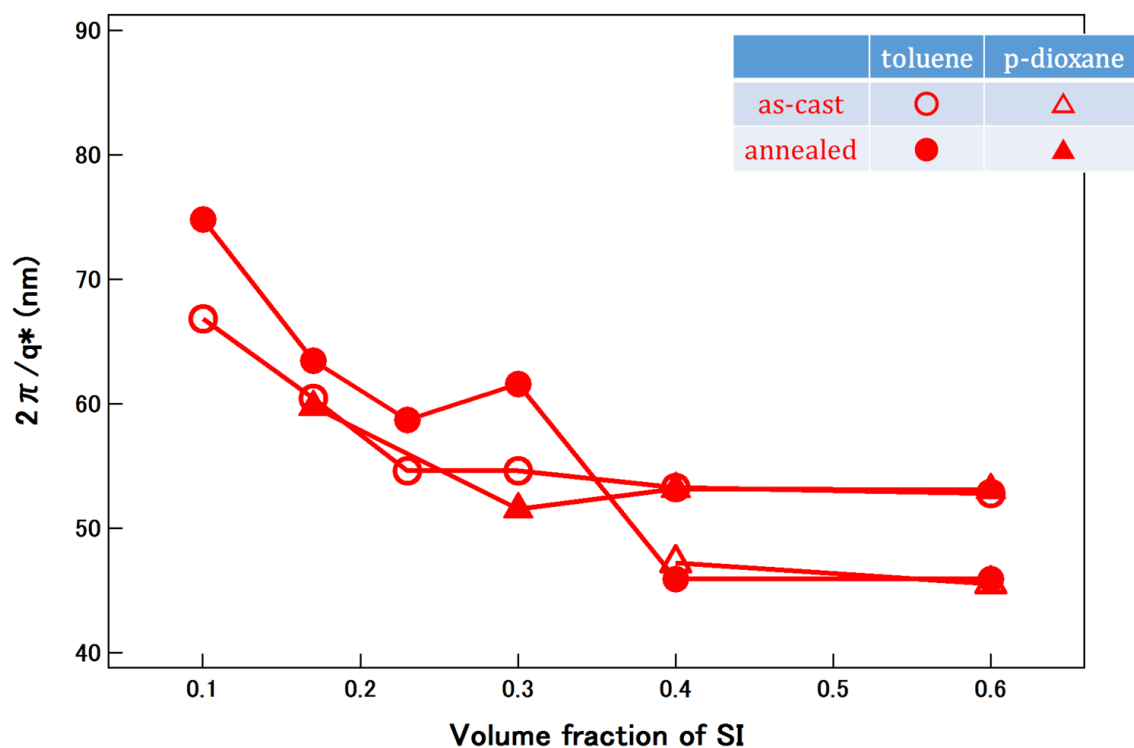


Fig. 5.29 HS10k マトリックスにおける構造因子に由来する一次ピークから見積もられたミセルの相関距離と熱処理の影響( $SI_{cyl}$ )

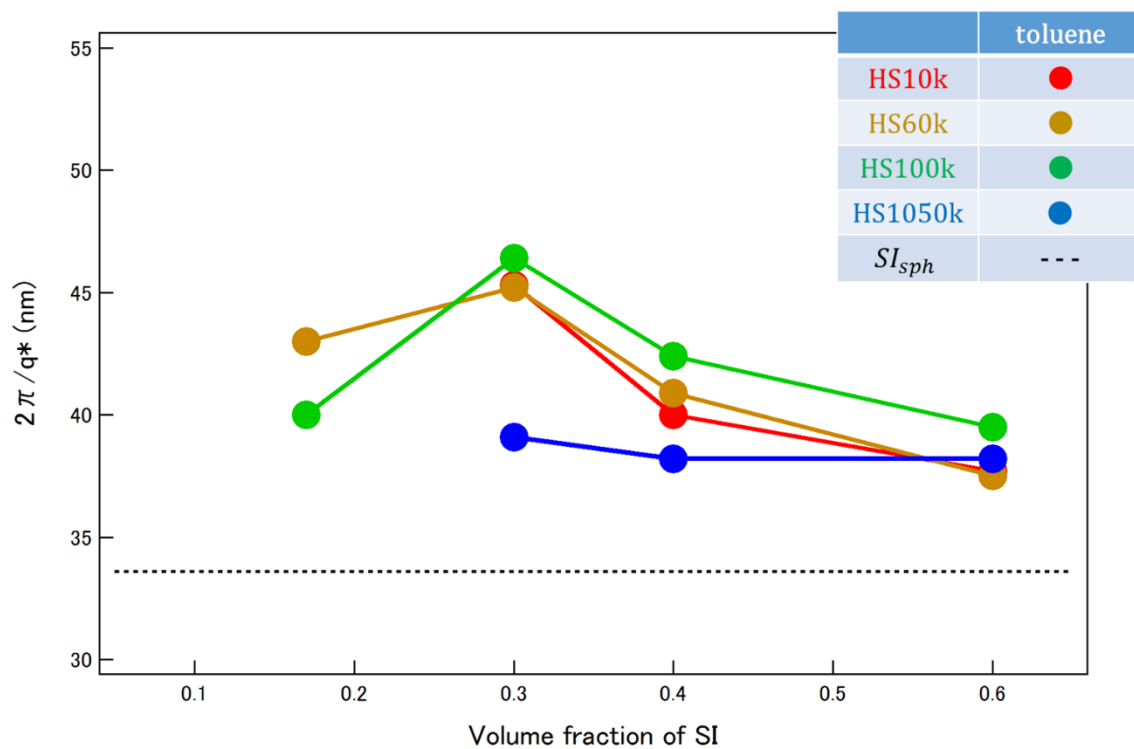


Fig. 5.30 構造因子に由来する一次ピークから見積もられたミセルの相関距離 (annealed) ( $SI_{sph}$ )

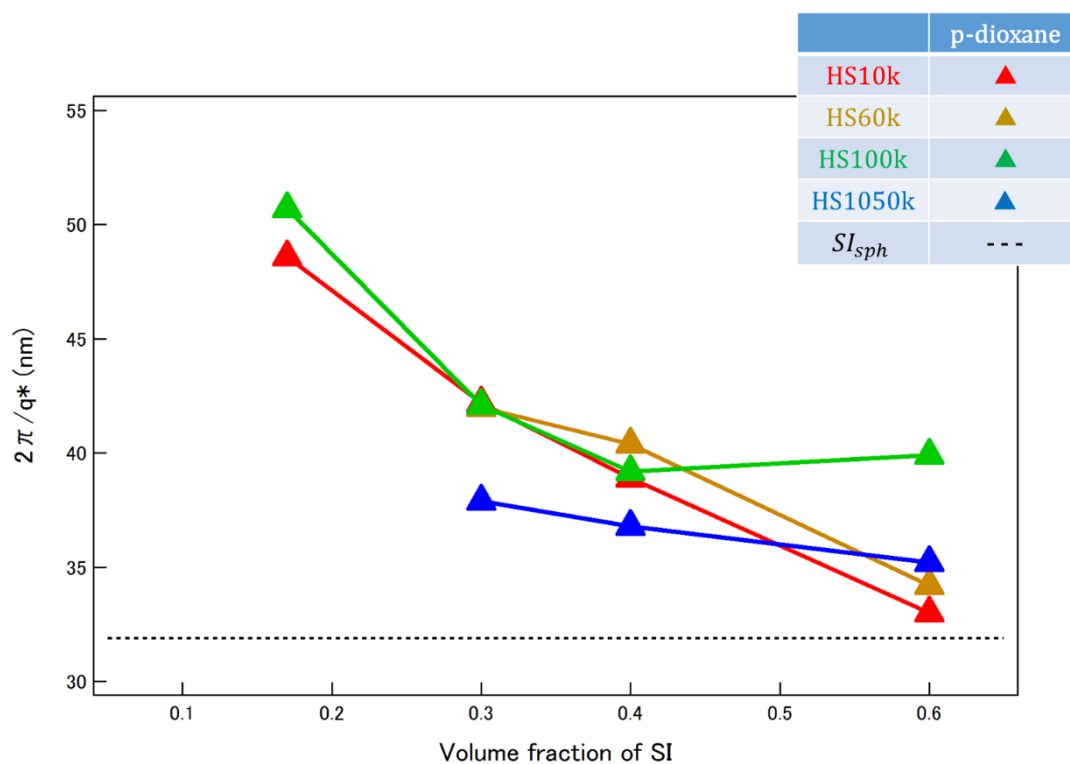


Fig. 5.31 構造因子に由来する一次ピークから見積もられたミセルの相関距離 (annealed) ( $SI_{sph}$ )

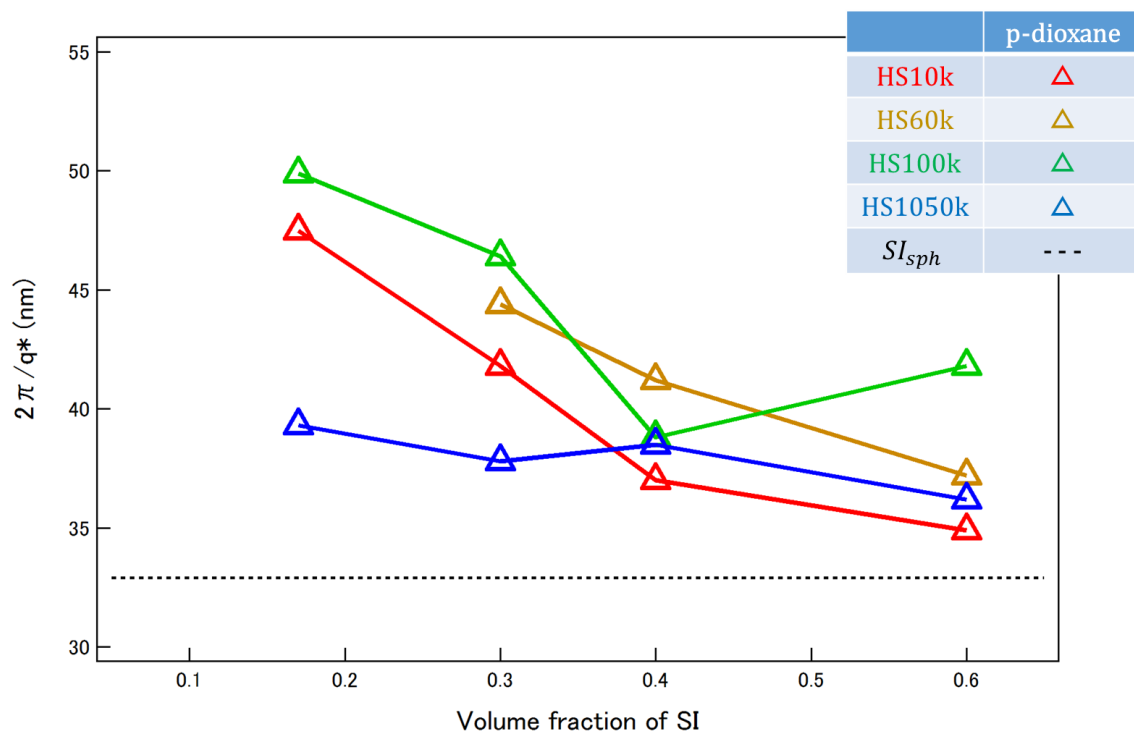


Fig. 5.32 構造因子に由来する一次ピークから見積もられたミセルの相関距離 (as-cast) ( $SI_{sph}$ )

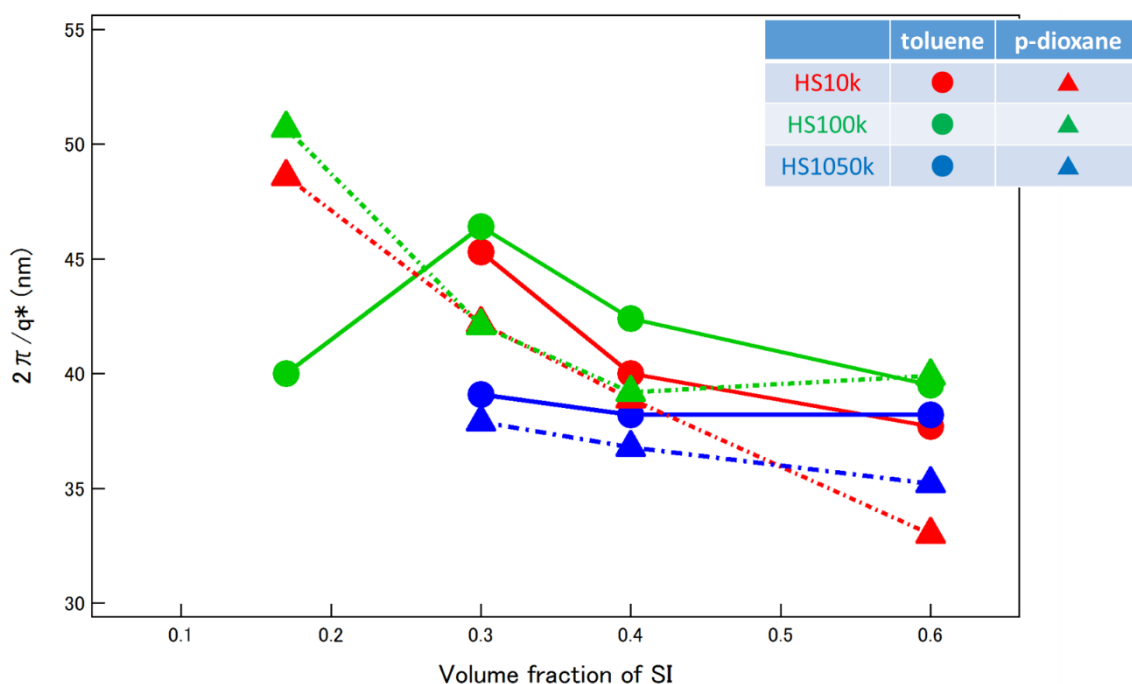


Fig. 5.33 構造因子に由来する一次ピークから見積もられたミセルの相関距離 (annealed) ( $SI_{sph}$ )

すべての系で  $SI$  のブレンド比率の増加に伴い、ミセル間の相関距離が短くなることがわかった。 $SI$  の系では、トルエンのほうが  $p$ -ジオキサンに比べて、 $2\pi/q^*$  の値が大きく変化することがわかった。

$SI_{cyl}$  のブレンド比率が増加するに伴い  $HS10k$  の系では、トルエンからキャストした場合、球状構造の体心立方 (単純立方) 配列に由来する高次の鋭いピークが複数観察され、ミセルが高い秩序性を示した。しかしながら  $p$ -ジオキサンの系では、高次のピークは観測されず、秩序性が低いことが判った。 $HS100k$ 、 $HS1050k$  の系では、トルエンでキャストした場合、TEM で観察されたように、マクロに相分離しミセルが均一な形状を示さなかったために、SAXS プロファイル中にピークは見られなかった。 $p$ -ジオキサンでキャストした場合には、 $HS100k$  の系では球状ミセルに由来する形状因子が観測された。熱処理を行うことにより  $p$ -ジオキサンの系では、SAXS プロファイルが無秩序な方向にシフトし、ピークが観測できなかった。これは  $p$ -ジオキサンが  $PS$  に対する選択溶媒であるため、熱を加えることで、高分子鎖が動きやすくなり、溶媒性が失われたためであると考えられる。

$SI_{sph}$  のブレンド比率が増加するに伴い、徐々に  $SI_{sph}$  自身の SAXS プロファイルに近づくという結果になった。 $PI$  の比率が少なくミセルのコアが小さいため、 $R_{sph}$  は high- $q$  側にシフトしている

## 第6章 考察

以上の測定から、異なる分子量の高分子マトリックス中でのブロック共重合体が形成するミセルの分散・凝集構造を TEM 観察及び、SAXS 測定で調査した。

SI<sub>cyl</sub> の系については、TEM 観察において、溶媒がトルエンの系では HS マトリックスの分子量が 10k、60k、100k の場合、ブロック共重合体が球状ミセルを形成していた。また、ミセルのコア部分の平均面積が第 4 章の TEM 解析より分かった。しかし、HS マトリックスの分子量が 1050k の場合、数百 nm~数  $\mu\text{m}$  のサイズの凝集体を形成しており、マクロ相分離を起こしていた。HS マトリックスの分子量が大きいと、マトリックスのポリスチレンの分子量とブロック共重合体のポリスチレンの分子量の比である、(HS)/(PS)が大きくなる。それゆえ、混合エントロピーが小さくなり、エネルギー的に不安定になる。また、両者が混ざり合うと、大きく形態をかえることになり、混合による形態エントロピーの損失が生じる。そして、ホモポリマーとブロック共重合体という異種のポリマーをブレンドしているので、エンタルピー的にも高いと考えられ、エネルギーが高くなったと考えられる。そのため、高分子の鎖同士が接触することを嫌い合うようになり、二相に分かれマクロ相分離を起こしたと考えられる。

p-ジオキサンを溶媒として用いると、HS マトリックスの分子量が 1050k の系でもブロック共重合体は球状ミセルを形成していた。p-ジオキサンは PS に対して良溶媒、PI に対して貧溶媒である。そのため、溶液中でブロック共重合体がミセル化し、そのまま HS マトリックスに分散したと考えられる。しかしながら、ほとんどのミセルは HS マトリックス中で凝集していた。これは枯渇作用が働いていると考えられる。枯渇作用とは、1958 年に朝倉・大沢氏により提案された理論である<sup>(17)</sup>。コロイド分散系において全く、もしくはほとんど吸着しない高分子を添加したときに、粒子同士が互いに接近することで高分子が粒子の隙間から排除されることがあり、高分子が存在しない領域、つまり枯渇領域ができる。枯渇領域が存在すると浸透圧の為に粒子の凝集を引き起こす、この効果を枯渇作用と呼ぶ。HS1050k の系では、SI<sub>cyl</sub> の添加量を高くするにつれてミセルが凝集している領域が多くなっていった。トルエンの系と比較して、ブロック共重合体によるミセルのコア面積が小さくなるのが TEM 解析よりわかった。これは p-ジオキサンが PI に対して貧溶媒であるため、PI が溶媒に閉じ込められる状態になり、コア面積が小さくなったと考えられる。

また、SI<sub>cyl</sub> のブレンド比率を高くすることでミセルがパッキングすることがわかった。HS の分子量によってもパッキングのしやすさに違いが生じていると考えられる。

SI<sub>sph</sub> の系についてはすべての HS の分子量によらず球状ミセルが形成したことが TEM 観察よりわかった。溶媒性や熱処理によって大きくモルフォロジーが変化することはない。また PI の比率が SI<sub>cyl</sub> と比べて低いため、ミセルのコアが小さく溶媒の影響を受けにくかったのではないかと考えられる。



小角 X 線散乱(SAXS)測定ではミセルのコア半径を見積もった。TEM の結果とほぼ同じ結果を示したと考えられる。マトリックスの分子量が大きくなるとミセルのコア部分が大きくなることがみつもりで分かった。また、溶媒によってミセルのコア部分が p-ジオキサンの方がトルエンよりもコア半径が小さくなることが SAXS でも分かった。

SI<sub>cyl</sub> の系では、SI のブレンド比率の増加に応じて、ミセルは徐々にパッキングしていくことがわかり、構造因子 S(q)と形状因子 P(q)を得た。HS10k の系にてトルエンでキャストした場合、高次のピークまで観測でき、秩序的な構造を形成していると考えられる。これは、体心立方格子もしくは単純格子構造をとっていると考えられる。しかし p-ジオキサンのキャストした場合、高次まではピークが見えず、トルエンよりも不規則な構造を形成していると考えられる。また HS の分子量が大きくなるとトルエンでキャストした場合、TEM で観察されたように、マクロに相分離しミセルが均一な形状を示さなかったために、SAXS プロファイル中にピークは見られなかった。p-ジオキサンのキャストした場合には、HS100k の系では球状ミセルに由来する形状因子が観測された。

SI<sub>sph</sub> の系では SI のブレンド比率を高くしていくことで SI 自身に由来する SAXS プロファイルに徐々に近づいていく結果となった。また HS1050k の系において、球の形状因子に由来するピークが観察できた。これは SI 自身が球状構造を形成するため、その構造を反映していると考えられる。

## 第7章 総括

本研究では、ポリスチレンとポリイソプレンのブロック共重合体を用いて、異なる溶媒から作られたブロック共重合体/ホモポリマー混合系の球状ミセル構造を評価した。

トルエンで HS のマトリックス中にて溶媒キャストを行うとマトリックスの分子量が HS10k、HS60k、HS100k の系ではブロック共重合体はミセルを形成したが、HS1050k の系ではマクロ相分離を起こしてしまった。これは混合による形態エントロピーの損失を避けるためにマクロ相分離したと考えられる。p-ジオキサンで HS のマトリックス中で溶媒キャストを行うと HS1050k の系でもブロック共重合体はミセルを形成した。これは溶媒中でブロック共重合体がミセルを形成しその構造が維持されたままマトリックスに分散したためだと考えられる。ミセルのコアの直径を TEM で解析したところマトリックスの分子量が大きい方がコアの面積が大きいという結果であった。これはマトリックスの分子量が大きくなったために、ブロック共重合体同士が凝集しコアの直径が大きくなったと考えられる。

また、SI の組成を変えることでパッキング様式にも差が出ることがわかった SAXS 測定でブロック共重合体が形成したと考えられるミセルのコア半径を見積もった。またミセルが秩序的な配列を形成していることも分かった。TEM で観察されたマトリックスの分子量依存性、溶媒性による違いを示すような結果となった。

## 今後の展望

今後の方針としては SI の組成を PI が多いものに変更することで溶媒性の違いが出るのではないかと考えられる。また、キャストする溶媒が共通良溶媒と選択溶媒でミセルの形成過程が異なると考えられる。そのため、高分子溶液中で SAXS 測定を行う溶液散乱実験をすることでミセルの形成過程についても考える必要がある。

また本研究では、マトリックスの高分子にポリスチレンを用いたが、非相溶な高分子であるポリ-2-ビニルピリジン(P2VP)や PS と相溶性を示すポリビニルメチルエーテル(PVME)を用いることでモルフォロジーが変化するかということも考えられる。

## 参考文献

- (1) I. W. Hamley: The Physics of Block Copolymers, Oxford Univ. Press (1998)
- (2) T. Hashimoto et al., Macromolecules, 1990, 23, 4378
- (3) D. J. Kinning et al., J. Chem. Phys., 1989, 90 5806
- (4) S. Koizumi et al., Macromolecules, 1994, 27, 4371
- (5) Hsiao-Fang Wang et al., Macromolecules, 2014, 47 , 7993
- (6) Y.Miyaki et al, Macromolecules, 1978, 11, 1180
- (7) POLYMER HANDBOOK FOUR EDITHION, WILEY-INTERSCIENCE
- (8) <http://usaxs.xray.aps.anl.gov/staff/ilavsky/nika.html>
- (9) <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/>
- (10) <http://beamline.harima.riken.jp/bl45xu/image/Fit2d.pdf>
- (11) <http://rsb.info.nih.gov/ij/>
- (12) L. J. Fetters et al., Macromolecule, 27, 4639
- (13) D. J. Kinning et al., Macromolecules 24, 3893
- (14) Hideki Matsuoka et al., Physical Review B, 1987, 36, 1754
- (15) Hideki Matsuoka et al., Physical Review B, 1990, 41, 3854
- (16) Kline, S. R. J Appl. Cryst. 2006, 39, 895
- (17) Asakura, S.; Oosawa, F. J. Polymer Sci. 1958, 33, 183

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、御助言いただきました川口正美招聘教授、鳥飼直也教授および野村伸志元助教、昨年度まで研究室のサポートをしていただいた山本みどり元技術職員、今年度の研究室をサポートしていただいた吉田智恵子事務職員に厚く御礼申し上げます。特に鳥飼直也教授には実験のディスカッションをしていただき多くのご指導をいただきました。また小角 X 線散乱測定の際は、泊まり込みの実験にご一緒いただきありがとうございました。

透過型電子顕微鏡およびマイクロトームの使用法をご指導いただきました三重大学医学部医学研究科電子顕微鏡センターの小川覚技術専門員に感謝致します。

小角 X 線散乱測定において高エネルギー加速器研究機構、物質構造科学研究所、放射光科学研究施設、清水伸隆博士に厚く御礼申し上げます。また SPring-8 での SAXS 測定では貴重なビームタイムを割いていただきました株式会社クラレの浅田光則氏、鎌田洋平氏に厚く御礼申し上げます。

研究室では先輩や同期、後輩にとってもお世話になりました。4 年生で初めてまともにしゃべった人たちがばかりで最初は緊張していましたが、皆良い人たちがばかりでとても楽しかったです。サッカーや講座旅行、3 大学対抗ソフトボール大会、冬のスノーボードなどイベント盛りだくさんでした。違う研究室に配属されていたらもっとデブになっていたかもしれません…。最後のソフトボール大会で優勝できたのはとても良い思い出です。

最後に、大学生活を支えてくれた家族と、祖父母に感謝して本修士論文を締めくくらせていただきます。

ありがとうございました。