

構成成分ホモポリマーの添加による 二成分三元ブロック共重合体の相分離構造制御

平成 28 年年度 修士論文

三重大学大学院 地域イノベーション学研究科

博士前期課程 地域イノベーション学専攻

茂苅 佳祐

目次		
第1章	緒言	1
第2章	実験	3
	2.1	試料
	2.2	試薬
	2.3	試料調製
	2.4	測定装置
第3章	透過型電子顕微鏡察の結果	12
	3.1	ブロック共重合体単独
	3.2	ブロック共重合体/ホモポリマー混合系
第4章	小角 X 線散乱測定の結果	23
	4.1	データの解析条件
	4.1	ブロック共重合体単独
	4.2	ブロック共重合体/ホモポリマー混合系
第5章	考察	41
	5.1	ブレンド系のドメインサイズに関する考察
	5.2	混合モデル
	5.3	共連続構造について
	5.4	SMS-L ブレンド系について
第6章	総括	48
参考文献		49
謝辞		51

第1章 緒言

高分子材料は、金属に比べて強度・透明性・軽量などの利点を持つ。そのため、自動車産業を初めとする様々な産業で使用されている。近年、材料に求められている高い性能は単一ポリマーでは満たすことが難しいため、複数の高分子材料の組み合わせからなる複合ポリマーの研究がなされている。⁽¹⁻⁵⁾ 非相溶な高分子を共有結合で繋いで得られるブロック共重合体は、周期をもった数 nm～数十 nm 程度の規則正しい様々な構造を持つ。分子量・組成などの分子パラメーターを変えることで、相分離構造の大きさやモルフォロジーが交互ラメラ構造・共連続構造・シリンダー構造・球状構造と変化する。

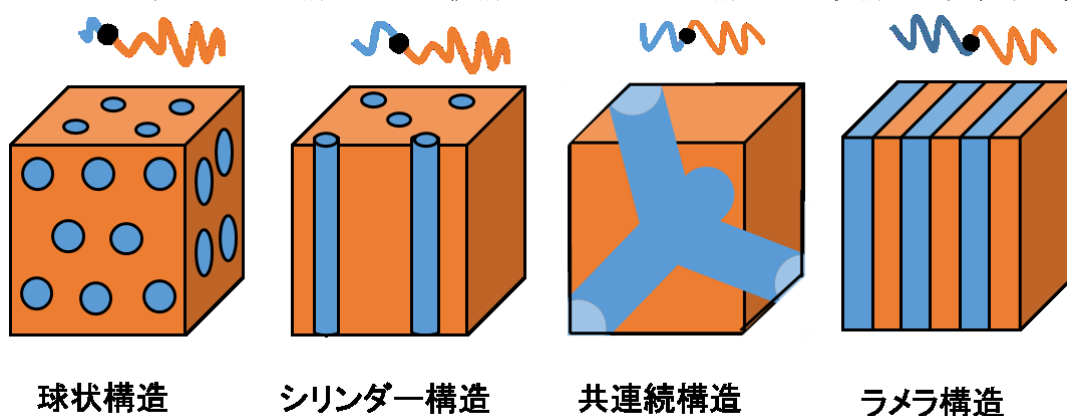


Figure.1.1 ブロック共重合体の組成に伴うマイクロ相分離構造の模式図

ブロック共重合体はエラストマーや半導体などの製品の機能は適切なサイズ・構造を用いることで向上することが知られている。ブロック共重合体のサイズ・構造を制御した合成は、高度な専門技術と精度が必要不可欠で大量生産に適していない。ブロック共重合体にホモポリマー等の別分子を加えて製品に適したドメインサイズ・構造になるように制御の方が安価でできるという利点がある。

ジ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モルフォロジー制御を目的として、これまで実験、理論の両面で多くの研究が行われてきた。⁽⁶⁻¹⁰⁾ 混合系のマイクロ相分離構造はホモポリマーの添加だけではなく、分子量によっても影響することが明らかにされている。二成分トリブロック共重合体には、異種ブロック鎖をつなぐ結合点が二つあるため、マイクロドメイン中で中央ブロック鎖はその結合点が異なる界面上に位置する **Bridge** 型と同一界面上に位置 **Loop** 型のジブロック共重合体では取り得ない分子形態を示す。エラストマーに使用されるトリブロック共重合体は、中央ブロック鎖がゴム状で両末端が非ゴムの球状を持つことでゴムの性質を向上させている。このように分子配列の違いにより物性が変化するが、構成成分ホモポリマーを加えた時に起こる分子配列の違いの観点から相分離構造を評価した報告は少ない。

本研究では、ポリスチレン (PS)、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) からなる 2 成分トリブロック共重合体を使った。中央ブロック鎖の分子形態の違いを比較するために、トリブロック共重合体の中央ブロックと両末端ブロックが入れ替わった Fig.1.2 に示す分子構造の異なる 2 種類のトリブロック共重合体、ABA 型トリブロック共重合体 (SMS:PS-PMMA-PS) と BAB 型トリブロック共重合体 (MSM:PMMA-PS-PMMA) を用いて、2 種類のトリブロック共重合体にブロック鎖より小さいものとブロック鎖と同程度のものとブロック鎖より大きくトリブロック共重合体の分子量の PMMA ホモポリマーを混合し、それらのモルフォロジー変化、ドメイン間距離の変化、分子構造の違い等を透過型電子顕微鏡 (TEM)・小角 X 線散乱装置 (SAXS) を用いて検討した。

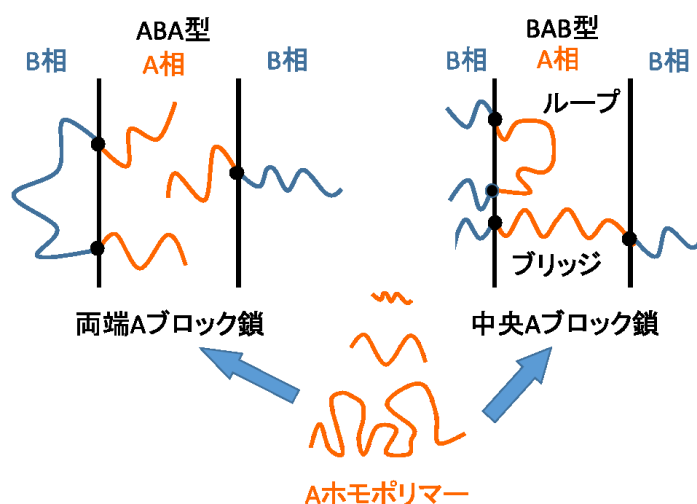


Fig. 1.2 ABA 型と BAB 型の違い

第2章 実験

2.1 試料

2.1.1 トリブロック共重合体

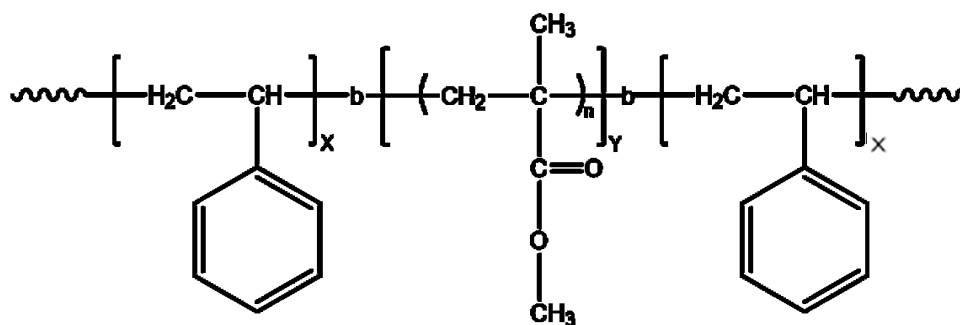
試料にはトリブロック共重合体を用いた。比較のために、ポリスチレン (PS) 及びポリメタクリル酸メチル (PMMA) から成る2成分3元ブロック共重合体 SMS 型トリブロック共重合体 (PS-*b*-PMMA-*b*-PS)、MSM 型トリブロック共重合体 (PMMA-*b*-PS-*b*-PMMA) を Polymer Source 社から購入し使用、精製等を行わず、そのまま使った。試料選択の条件は以下とした。

透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察し易くするために PMMA を含むトリブロック共重合体を選択した。また、同様の理由で PS の組成比を大きくした。

ポリスチレン (PS)、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) のガラス転移温度 (100℃、105℃) と近いものを選択した。

各物性値と化学式は以下の表 (Table 2.1.1、Table 2.1.2) と図 (Figure 2.1.1) の構造式に示す。

(a)



(b)

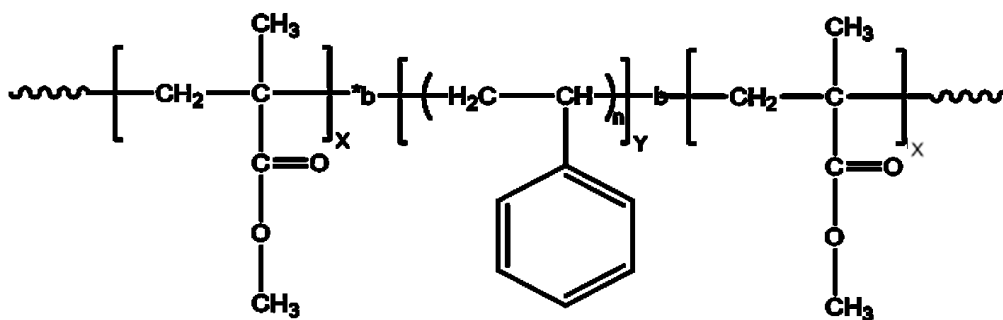


Fig.2.1.1 (a) PS-*b*-PMMA-*b*-PS 及び (b) PMMA-*b*-PS-*b*-PMMA の構造式

Table 2.1.1 A-B-A トリブロック共重合体の分子特性

sample code PS- PMMA- PS	分子量 $M_n \times 10^3 [\text{g/mol}]$	総分子量 $M_n \times 10^3 [\text{g/mol}]$	多分散度 M_w/M_n	PMMA の体積分率 f_{PMMA}
SMS-L	63-55-63	181	1.18	0.28
SMS-N	45-50-45	140	1.60	0.34
SMS-C	45-140-45	230	1.18	0.59

Table 2.1.2 B-A-B トリブロック共重合体の分子特性

sample code PMMA-PS-PMMA	分子量 $M_n \times 10^3 [\text{g/mol}]$	総分子量 $M_n \times 10^3 [\text{g/mol}]$	多分散度 M_w/M_n	PMMA の体積比 f_{PMMA}
MSM-L	38-133-38	209	1.2	0.34

PMMA ブロック鎖の立体規則性は、syndiotactic のものを使用した。

2.1.2 添加剤 ホモポリマー

ホモポリマーには、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）を Polymer Source 社から購入し、精製等を行わずそのまま使った。比較のために分子量の異なる 3 種類のホモポリマーを使用した。ホモポリマーは 2 種類のトリブロック共重合体の各ブロック鎖より小さいものと同程度のものとトリブロック共重合体単体の分子量よりも大きいものを選択した。またブロック共重合体の立体規則性と揃ったものを使用した。

各物性値と化学式はそれぞれ（Table 2.1.3）と（Fig.2.1.2）に示す。

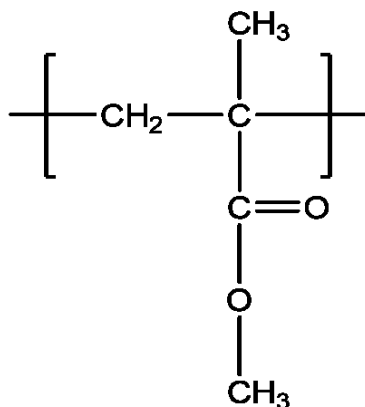


Fig.2.1.2 PMMA の構造式

Table 2.1.3 PMMA ホモポリマーの分子特性

	分子量	多分散度	立体規則性
ホモポリマー	$M_n \times 10^3 [\text{g/mol}]$	M_w/M_n	S:H:I ^a
PMMA6k	6,000	1.10	56:38:6
PMMA35k	35,000	1.30	56:38:6
PMMA230k	230,000	1.30	58:37:5
PMMA260k	260,000	1.70	58:37:5

^aS: syndiotactic, H: heterotactic, I: isotactic

2.2 試 薬

2.2.1 溶媒

キャスト膜調製用の溶媒には、和光純薬工業株式会社製のクロロホルムを用いた。

本実験では、成膜法の中でも、溶媒を蒸発させる溶媒キャスト法で行った。

PS 及び PMMA に対し良溶媒であり、比較的蒸気圧の高いクロロホルムを使用した。

溶媒は、精製、蒸留等を行わずそのまま用いた。物性値は以下の表 (Table 2.2.1) に示す。

Table 2.2.1 クロロホルムの物性値

溶媒名	分子量[g/mol]	純度	密度[g/cm ³]	蒸気圧[mmHg] (25°C)
クロロホルム (CHCl ₃)	119.38	99%	1.486	200

2.2.2 エポキシ樹脂

エポキシ樹脂は、高分子内に残存させたエポキシ基で架橋ネットワーク化させることで硬化させることが可能な熱硬化性樹脂である。

本研究では、エポキシ樹脂は、キャスト薄膜をエポキシ樹脂で硬化させ、ウルトラミクロトームで超薄切片を作成し、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いてモルフォロジー観察をするために行った。

エポキシ樹脂の試薬と量を以下の表 (Table 2.2.2) に示す。

Table 2.2.2 エポキシ樹脂の調製

Table 2.2.3 エポキシ樹脂の調製

試薬		質量 (g)
Quetol 821 (主剤)	グリセロールポリグリシジルエーテル	6.06
DDSA (硬化剤)	ドデセニルコハク酸無水物	1.54
MNA (硬化剤)	無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸 (80%)、 無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸 (20%)	4.34
DMP-30 (加速剤)	2,4,6-トリスジメチルアミノメチルフェノール	0.25

2.3 試料調製

フィルム作成方法は、溶媒キャスト法を用いてキャスト膜を作成した。溶媒には、クロロホルムを用い、クロロホルムに対しトリブロック共重合体の体積分率 1% のポリマー溶液からキャスト膜を作製した。

2.3.1 溶液の調製とキャスト膜作製

- ①トリブロック共重合体と PMMA ホモポリマーを電子天秤で量り取る。
- ②溶媒のクロロホルムの必要量を電子天秤で測る。
- ③サンプル瓶に①、②を入れ、その後 24 時間静置する。
- ④25℃に保ったデシケーター内に 100mL ビーカーにクロロホルムを入れ、クロロホルムの飽和蒸気雰囲気を作る。(予め、半日～1 日前に作っておく)
- ⑤テフロン製シャーレに移し入れ、デシケーター内に静置する。
- ⑥キャスト薄膜ができるまで、静置しておく。

2.3.2 真空加熱乾燥器によるアニーリング処理

- ① 真空加熱乾燥器 (ISUZU) を使い、50[°C]付近で 3 時間、80[°C]～90[°C]で 3 時間予備加熱をする。
- ② ガラス転移温度 100[°C]付近で、安定するまで 3 時間加熱する。
- ③ 160[°C] で 24 時間加熱する。
これは、フィルムをガラス転移温度以上にすることで分子鎖 (セグメント) を動かし、分子をより平衡状態にするためである。
- ④ 温度を 3 時間ほどかけてガラス転移温度まで徐々に下げる。

2.3.3 コーティング

アニーリング処理した各試料のキャスト膜をアロンアルファでコーティングを施した。これは、エポキシ樹脂が PMMA との親和性が高く試料への染み込みを確認したため、それを防ぐためにコーティングした。⁽¹¹⁾

2.3.4 エポキシ樹脂による包埋

- ①各試料を定量計りとする。
- ②気泡が極力入らないように注意し、ガラスビーカーで移し、撈拌子で 20～30 分撈拌する。
- ③完全に混ざったら、加速剤を撈拌しながら定量入れ、20～30 分撈拌する。
- ⑤ キャスト薄膜の試料をアロンアルファ（瞬間接着剤）でコーティングし、乾燥させる。
- ⑥ シリコン包埋板に、キャスト薄膜の試料と③を入れる。

2.3.5 透過型電子顕微鏡（TEM）による観察

- ①予め、ガラスナイフメーカー（7801B、LKB）でガラスナイフを作製し、ウルトラミクロトーム（EM UC7、LEICA）を使い、超薄切片（70～90 nm）を銅グリッド製のメッシュにて回収した。
- ②透過型電子顕微鏡（TEM）で観察する。

2. 4 測定装置

2.4.1 透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope,TEM)

電子顕微鏡の一種であり、内部構造を調べるのに適している。試料の形状や表面構造に加えて、結晶内部の微細構造を観察、解析することができる。光学顕微鏡では、観察したい試料に可視光を当てて、像を拡大し観察するのに対し、透過型電子顕微鏡では、観察したい試料に電子線を当てて、その透過像を拡大結像し観察する。これは、電子線の持つ波長が可視光よりも遥かに短く分解能が極めて高いためである。透過型電子顕微鏡は微細構造の観察に適しており、生物や医学、物理、化学など幅広い分野で利用されている。

物質の超薄切片に電子線を透過させてその内部構造を観察する。本研究では、モルフォロジー観察を行った。

三重大学 生命科学支援センター ナノ・バイオイメージング分野 電子顕微鏡部門 電子顕微鏡施設の JEM-1011 (日本電子社製、JEOL) を使用した。測定における加速電圧は、80kV で行った。



Fig.2.4.1 透過型電子顕微鏡 (JEM-1011、JEOL)

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、 2θ 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 ϕ は $\phi=2\pi\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}=\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}$ と表されるが、 ϕ 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 2θ は散乱角、 λ は波長である。点 A の微小体積要素 $d\mathbf{v}$ 中にあ

る電子集合体 $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{v}$ から \mathbf{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。

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

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。

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

(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・BL40B2 にて行った。PF での検出器には

DECTRIS 社製の PILARUS1M を使用し、SPring-8 の BL03XU 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)・BL40B2 の検出器では CCD を用いた。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)を表し、 n は回折の次数、 λ は X 線の波長、 2θ は散乱角を表す。

SAXS 測定の解析には Igor pro のマクロ機能である Igor nika⁽¹²⁾および Fit2D^(13,14)を用いた。SAXS 測定は膜に対して垂直方向に X 線をあてる Through view と平行方向にあてる Edge view を行った。

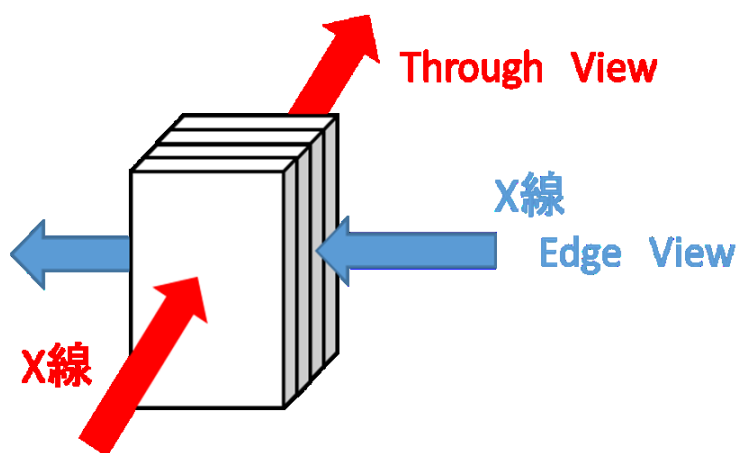


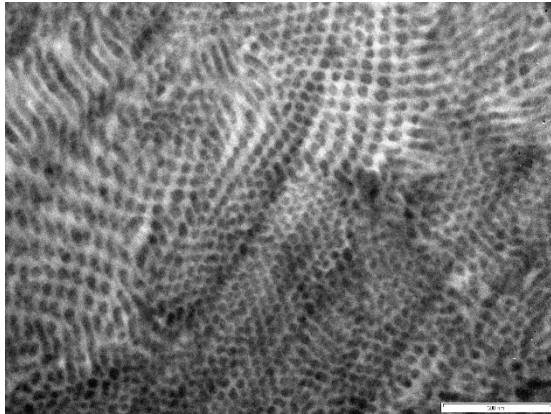
Figure.2.4.2 Through view と Edge view の違い

第 3 章 透過型電子顕微鏡観察の結果

3.1 ブロック共重合体単独

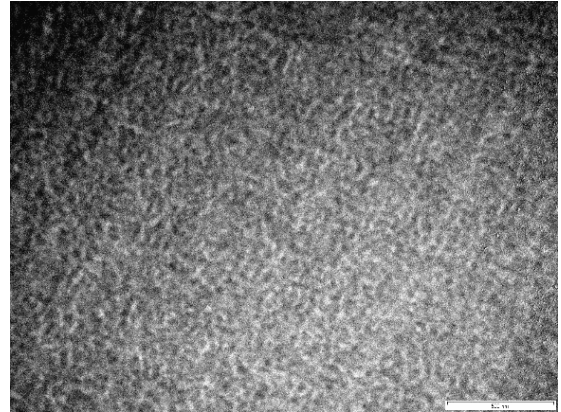
PS と PMMA の電子密度とマクロに相分離の系の TEM 画像の結果より明るい領域が PMMA 相、暗い領域が PS 相である。PS-*b*-PMMA の二元ブロック共重合体の多くの研究より $f_{\text{PMMA}}=0.1\sim 0.2$, $0.85\sim 0.9$ が球状構造、 $f_{\text{PMMA}}=0.30\sim 0.35$, $0.7\sim 0.75$ がシリンダー構造、 $f_{\text{PMMA}}=0.44\sim 0.55$ がラメラ構造と判明している。⁽¹⁵⁻¹⁸⁾ SMS-C [Fig.3.1.1 (a)] の f_{PMMA} は 0.59 であり、TEM 画像でシリンダー構造の断面が観察できるためシリンダー構造と同定した。SMS-N [Fig.3.1.1 (b)] の f_{PMMA} は 0.34 でシリンダー構造と考えられる体積分率であるが、TEM 画像では規則正しい構造が観察されなかったため、構造を同定できなかった。MSM-L [Fig.3.1.1 (c)] の f_{PMMA} も 0.34 でシリンダー構造と考えられるが TEM 画像ではシリンダー構造の断面は観察されずラメラ構造が観察されたため、ラメラ構造と同定した。二元ブロック共重合体の体積分率による構造と観察された構造に違い出た理由は、二成分三元ブロック共重合体のブロック鎖の形態の影響が考えられる。

(a)



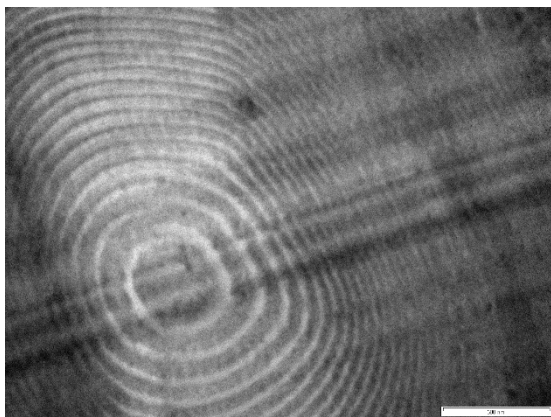
500 nm

(b)



500 nm

(c)



500 nm

Fig.3.1.1 ブロック共重合体単独の TEM (a) SMS-C. (b) SMS-N. (c) MSM-L

3.2 ブロック共重合体/ホモポリマー混合系

Fig.3.2.1 に単独でラメラ構造を示す SMS-L にブロック鎖と同程度の分子量のホモポリマーの混合系を示す。Fig.3.2.2 および Fig.3.2.3 に、単独膜でシリンダー構造を示す SMS-C の分子量が異なる PMMA ホモポリマーとの混合系に関する結果を示し、Fig.3.2.4～Fig.3.2.6 に単独膜で規則正しい構造を持たない SMS-N の分子量が異なる PMMA ホモポリマーとの混合系に関する結果を示した。Fig.3.2.7 および Fig.3.2.8 に、単独膜でラメラ構造を示す MSM-L の分子量が異なる PMMA ホモポリマーとの混合系に関する結果を示す。

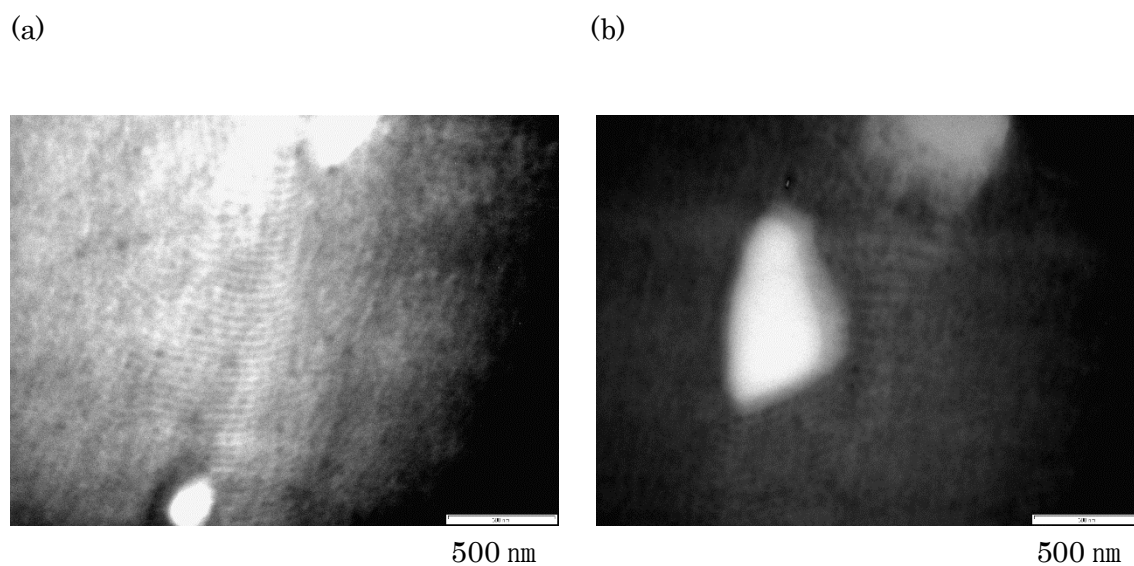
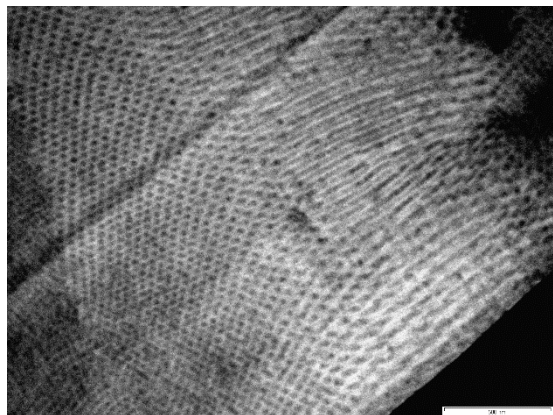


Fig.3.2.1 SMS-L/PMMA35k ブレンド系における TEM 観察結果

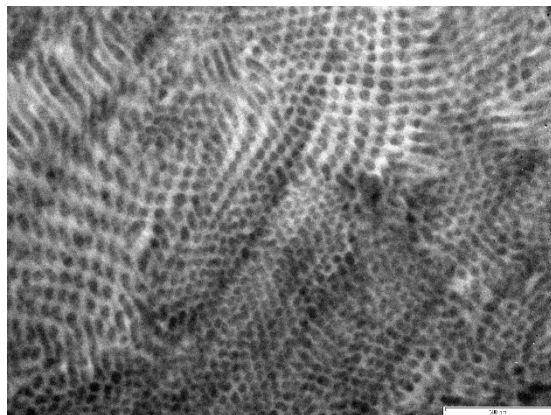
(a) $\Phi_H=0.26$ (b) $\Phi_H=0.59$

(a)



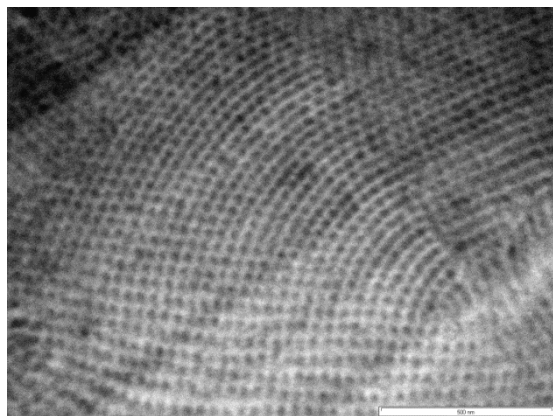
500 nm

(b)



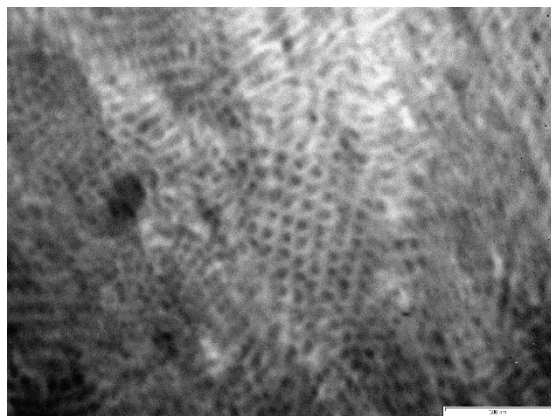
500 nm

(c)



500 nm

(d)

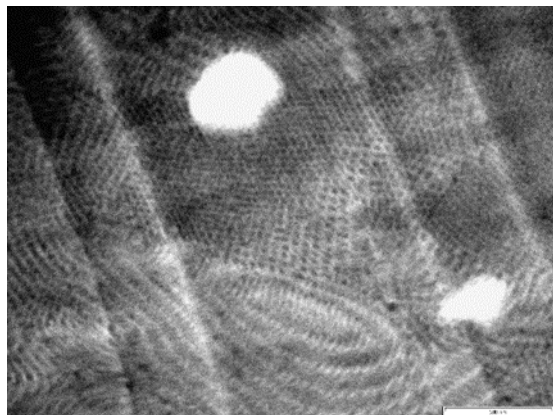


500 nm

Fig.3.2.2 SMS-C/PMMA6k ブレンド系における TEM 観察結果

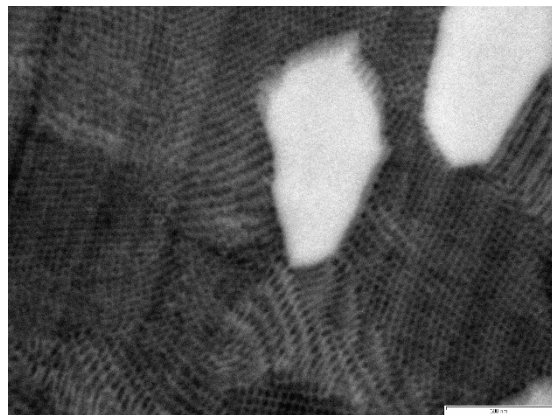
(a) $\Phi_H=0.16$ (b) $\Phi_H=0.30$ (c) $\Phi_H=0.42$ (d) $\Phi_H=0.56$

(a)



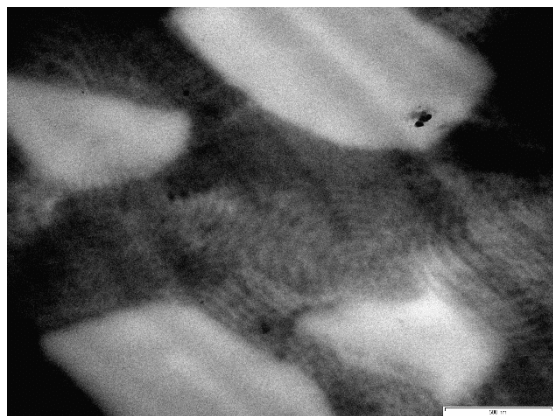
500 nm

(b)



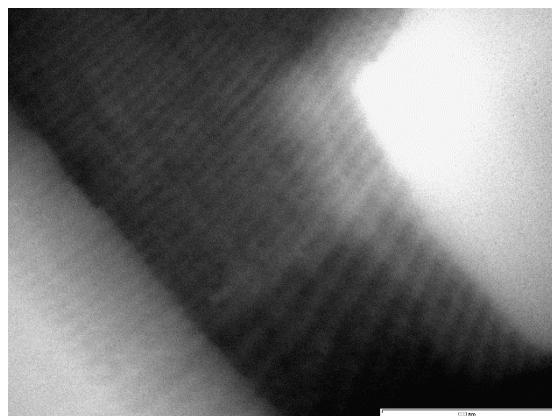
500 nm

(c)



500 nm

(d)

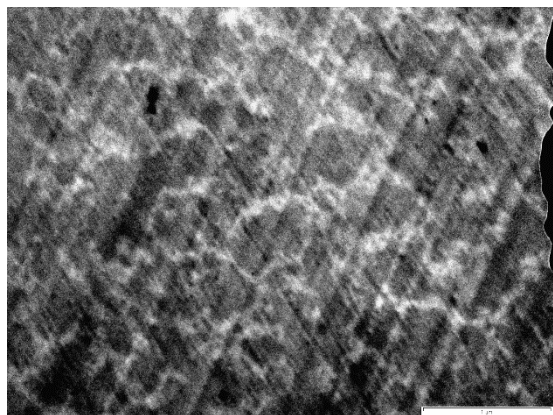


500 nm

Fig. 3.2.3 SMS-C/PMMA230k ブレンド系における TEM 観察結果

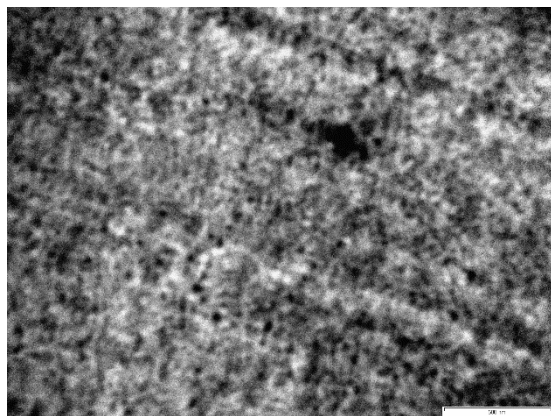
(a) $\Phi_H=0.16$ (b) $\Phi_H=0.30$ (c) $\Phi_H=0.42$ (d) $\Phi_H=0.56$

(a)



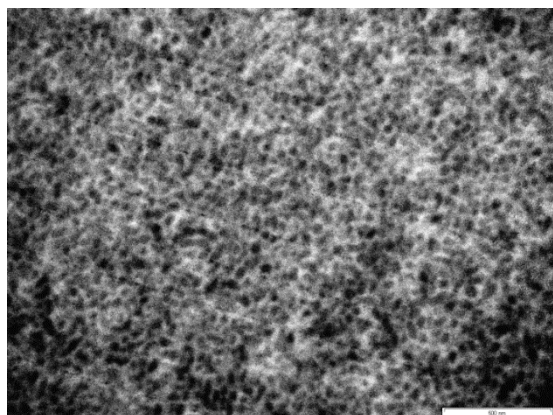
500 nm

(b)



500 nm

(c)

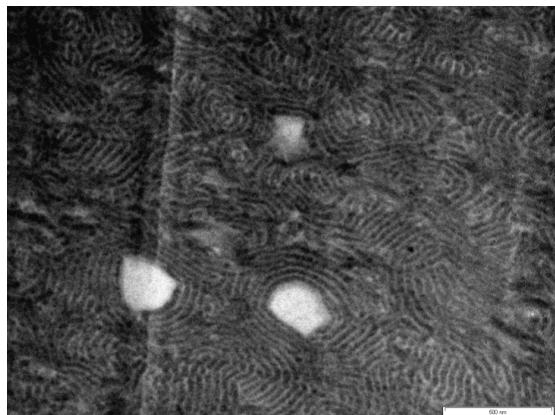


500 nm

Fig.3.2.4 SMS-N/PMMA6k ブレンド系における TEM 観察結果

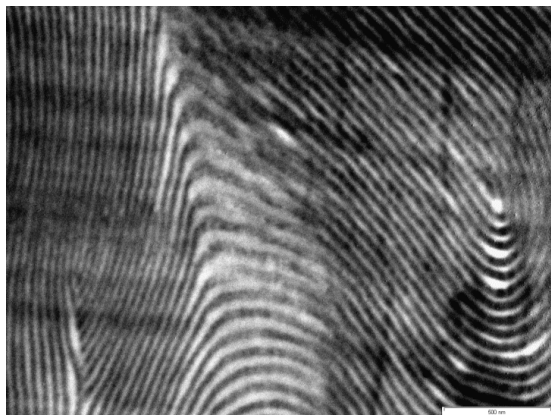
(a) $\Phi_H=0.30$ (b) $\Phi_H=0.50$ (c) $\Phi_H=0.60$

(a)



500 nm

(b)



500 nm

(c)

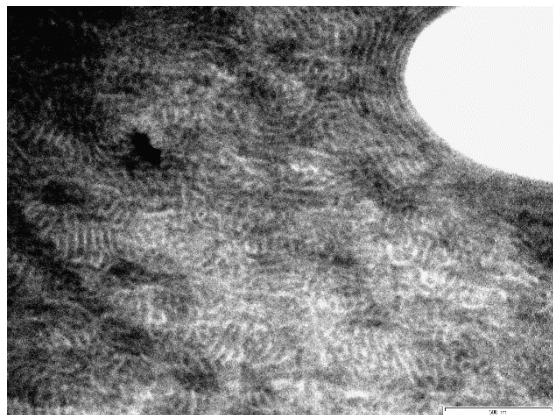


500 nm

Fig.3.2.5 SMS-N/PMMA35k ブレンド系における TEM 観察結果

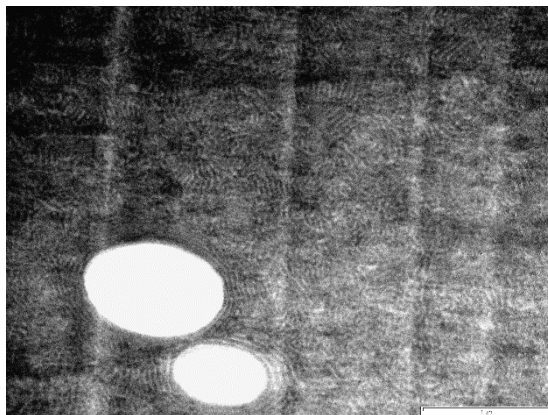
(a) $\Phi_H=0.30$ (b) $\Phi_H=0.50$ (c) $\Phi_H=0.60$

(a)



500 nm

(b)

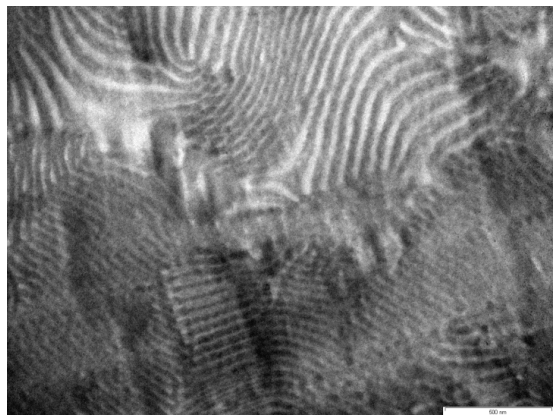


500 nm

Fig.3.2.6 SMS-N/PMMA260k ブレンド系における TEM 観察結果

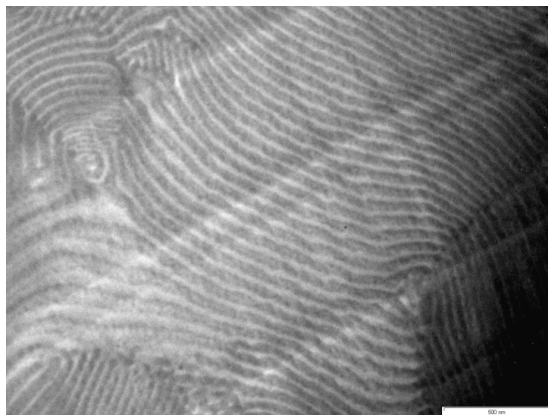
(a) $\Phi_H=0.30$ (b) $\Phi_H=0.60$

(a)



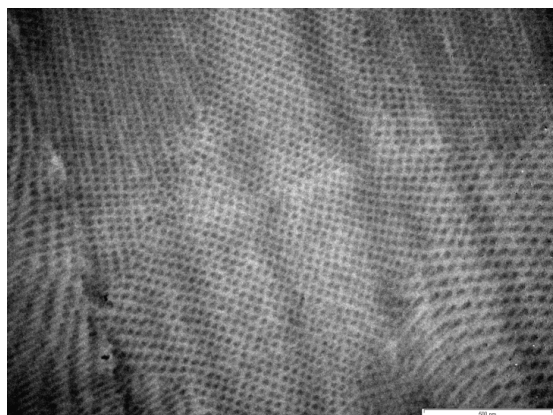
500 nm

(b)



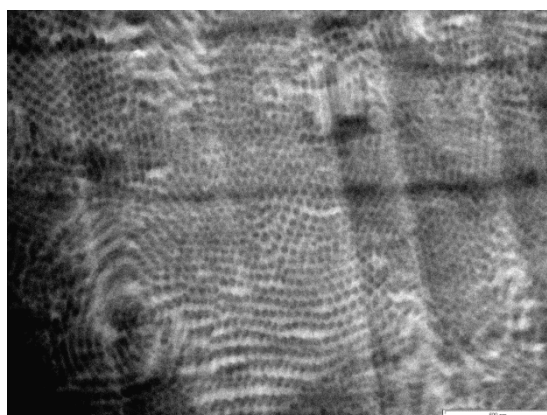
500 nm

(c)



500 nm

(d)

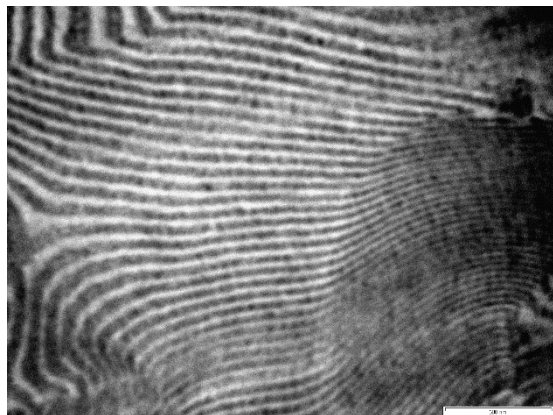


500 nm

Fig.3.2.7 MSM-L/PMMA6k ブレンド系における TEM 観察結果

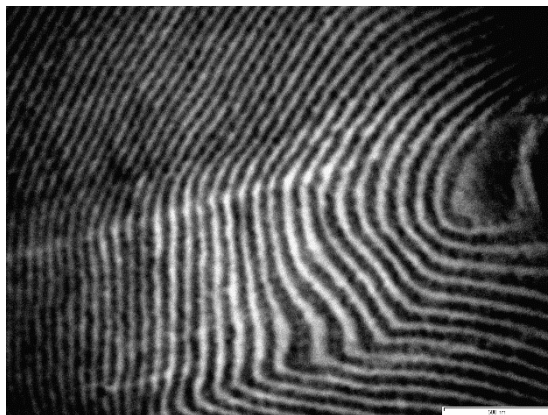
(a) $\Phi_H=0.24$ (b) $\Phi_H=0.42$ (c) $\Phi_H=0.56$ (d) $\Phi_H=0.67$

(a)



500 nm

(b)



500 nm

(c)



500 nm

Fig.3.2.8 MSM-L/PMMA35k ブレンド系における TEM 観察結果

(a) $\Phi_H=0.30$ (b) $\Phi_H=0.50$ (c) $\Phi_H=0.60$

SMS-C/PMMA6k(Fig.3.2.2)の $\Phi_H=0.16$ の時にシリンダー構造と異なる TEM 画像が観察されたが、 $\Phi_H=0.30$ 以降はシリンダー構造が観察された。MSM-L/PMMA6k(Fig.3.2.7)の系では $\Phi_H=0.24$ 0.42 はラメラ構造が観察され $\Phi_H=0.56, 0.67$ でシリンダー構造に変化したため、分子量が低いホモポリマー(PMMA6k)は構造に影響すると示唆される。

分子量が高いホモポリマー(PMMA230k, PMMA260 k)は、すべての系(Fig. 3.2.3, Fig.3.2.6)でマクロ相分離が観察され、ホモポリマーの添加量が増えるほどマクロ相分離の領域が増加した。分子量が高いホモポリマーはブロック共重合体と混ざり合わないと考えられる。

分子量がブロック鎖と同程度のホモポリマー(PMMA35k)の場合、SMS-L(Fig.3.2.1)の系ではマクロ相分離が観察され、MSM-L の系(Fig.3.2.8)では構造の変化もマクロ相分離が観察されなかった。

SMS-N/PMMA6k(Fig.3.2.4), SMS-N/PMMA260k(Fig.3.2.6)では規則正しい構造が観察されなかった。SMS-N/PMMA35k(Fig.3.2.5)の $\Phi_H=0.50$ の時、 $f_{PMMA}=0.50$ であり PS と PMMA の体積比が 1:1 であるため規則正しい構造が観察されたと考えられる。

4 章 小角 X 線散乱測定の結果

4.1 データの解析条件

第 2 章で示したように、SAXS 測定では膜に対して垂直方向から X 線を照射する Through view と平行な方向にあてる Edge view を行った。Fig.4.1.1 に SMS-C/PMMA6k の $\Phi_H=0.30$ の As-cast の Through view と Edge view の SAXS パターンを示す。Through view は円環平均で Edge view は $0^\circ \pm 5^\circ$ と $90^\circ \pm 5^\circ$ で解析した。解析することで散乱強度 $I(q)$ を散乱ベクトル q の関数を得た。Fig5.1.2 に SMS-C/PMMA6k の $\Phi_H=0.30$ のアニール後の Through view と Edge view の SAXS パターンを示す。As-cast の Edge view の SAXS パターンは楕円であったがアニールすることで円環状になった。

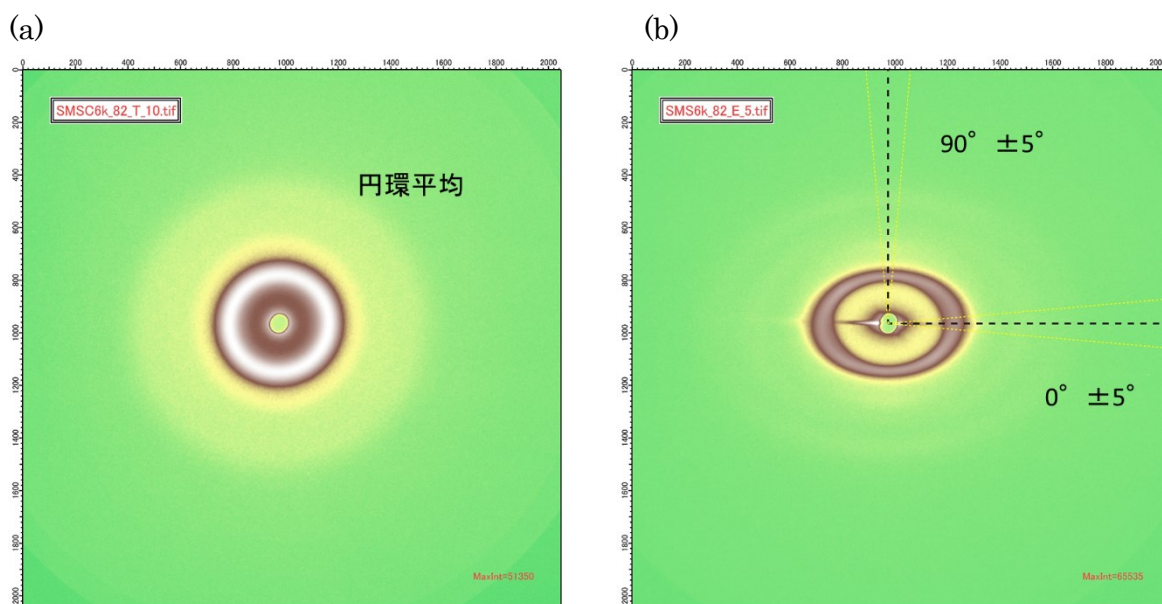


Fig.4.1.1 As-cast フィルムの (a) Through view と (b) Edge view で得られた二次元散乱パターン

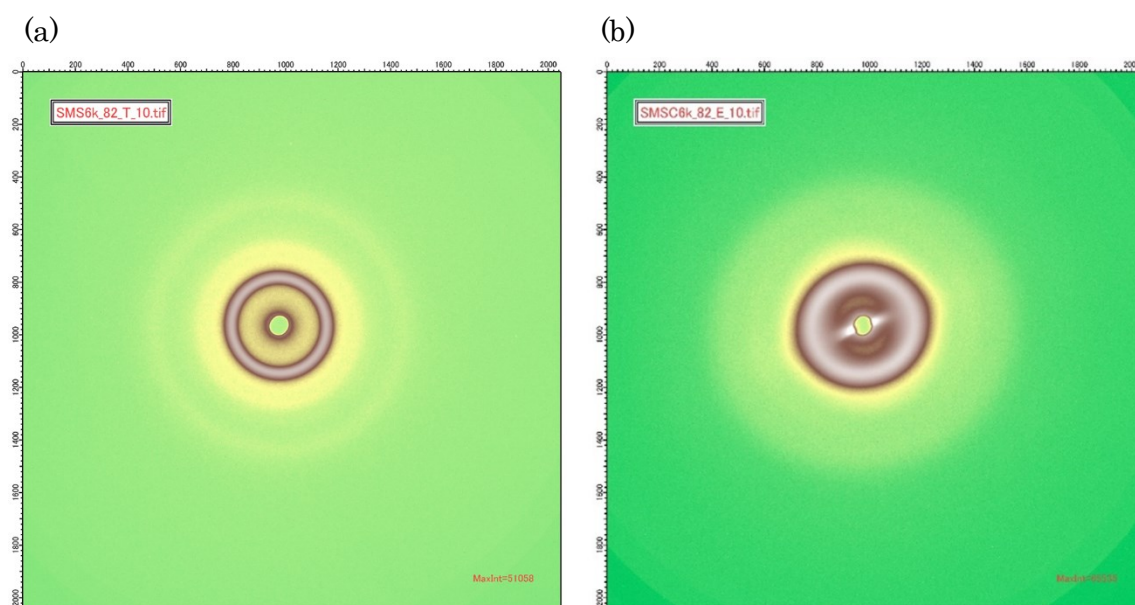


Fig.4.1.2 Fig.4.1.1 と同じフィルムのアニール後の (a) Through view と (b) Edge view で得られた二次元散乱パターン

Fig.4.1.3 は SMS-C/PMMA6k(a)の $\Phi_H=0.30$ の As-cast とアニール後の SAXS プロファイルを示した。As-cast の Edge view は楕円であるため Through view と Edge view 90° の 1 次ピークの位置に比べ 0° の 1 次ピークの位置は high-q 側にシフトした。アニール後の Through view と Edge view の 1 次ピークの位置はほぼ一致した。他の系においてもアニール後の Through view と Edge view の一次ピーク位置はした。すべてのサンプルにおいて Edge 0° で解析を行った。ただし、SMS-N は Edge 0° 方向にストリーカーが出てしまい解析が困難であったため、Edge 90° で解析を行った。

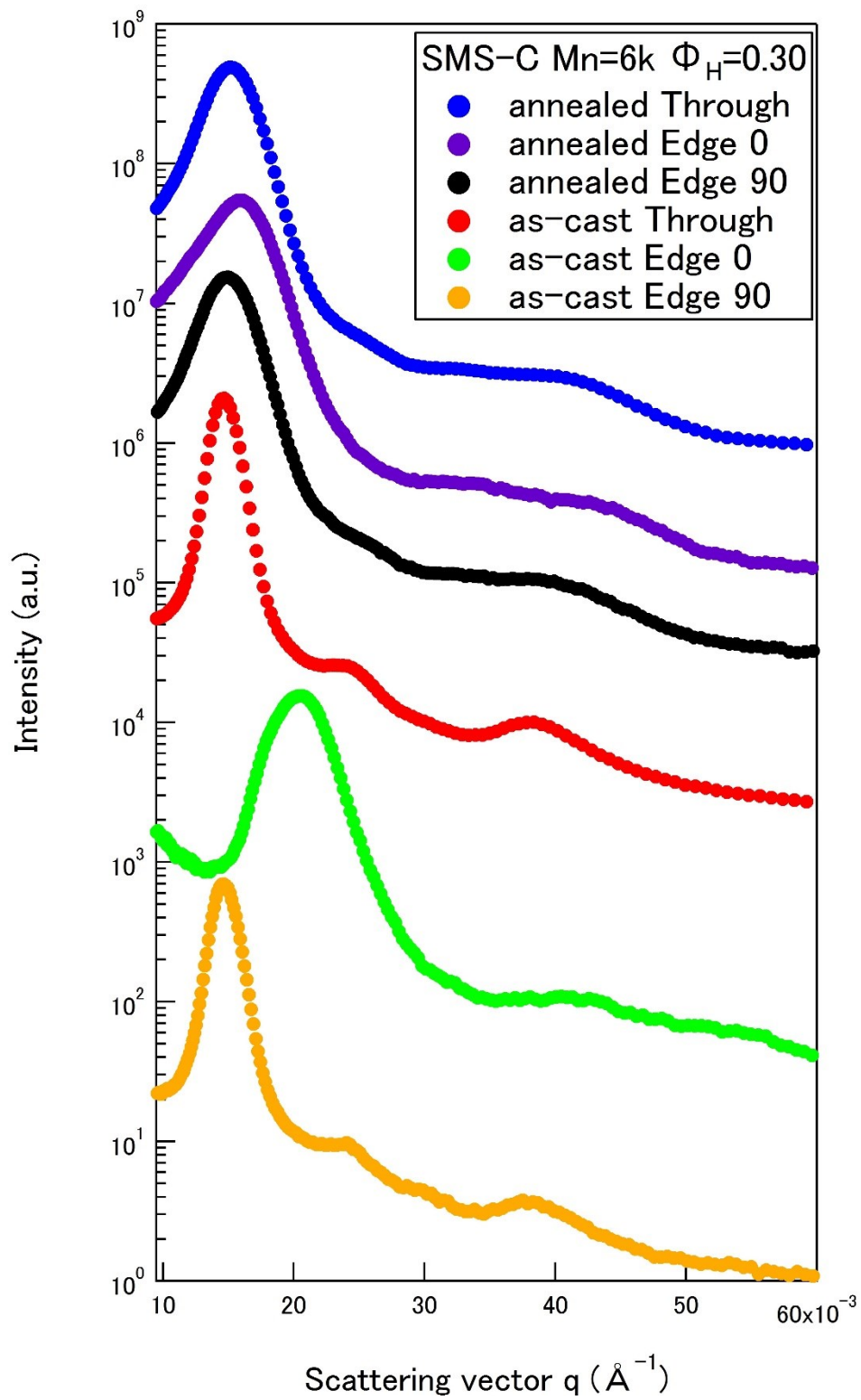


Fig.4.1.3 As-cast とアニール後の Through view ・ Edge view の SAXS 結果

4.2 ブロック共重合体単独

Fig.4.2.1 に 3 種類の SMS の単独膜の SAXS の結果を示し、Fig.4.2.2 に MSM の SAXS の結果を示す。

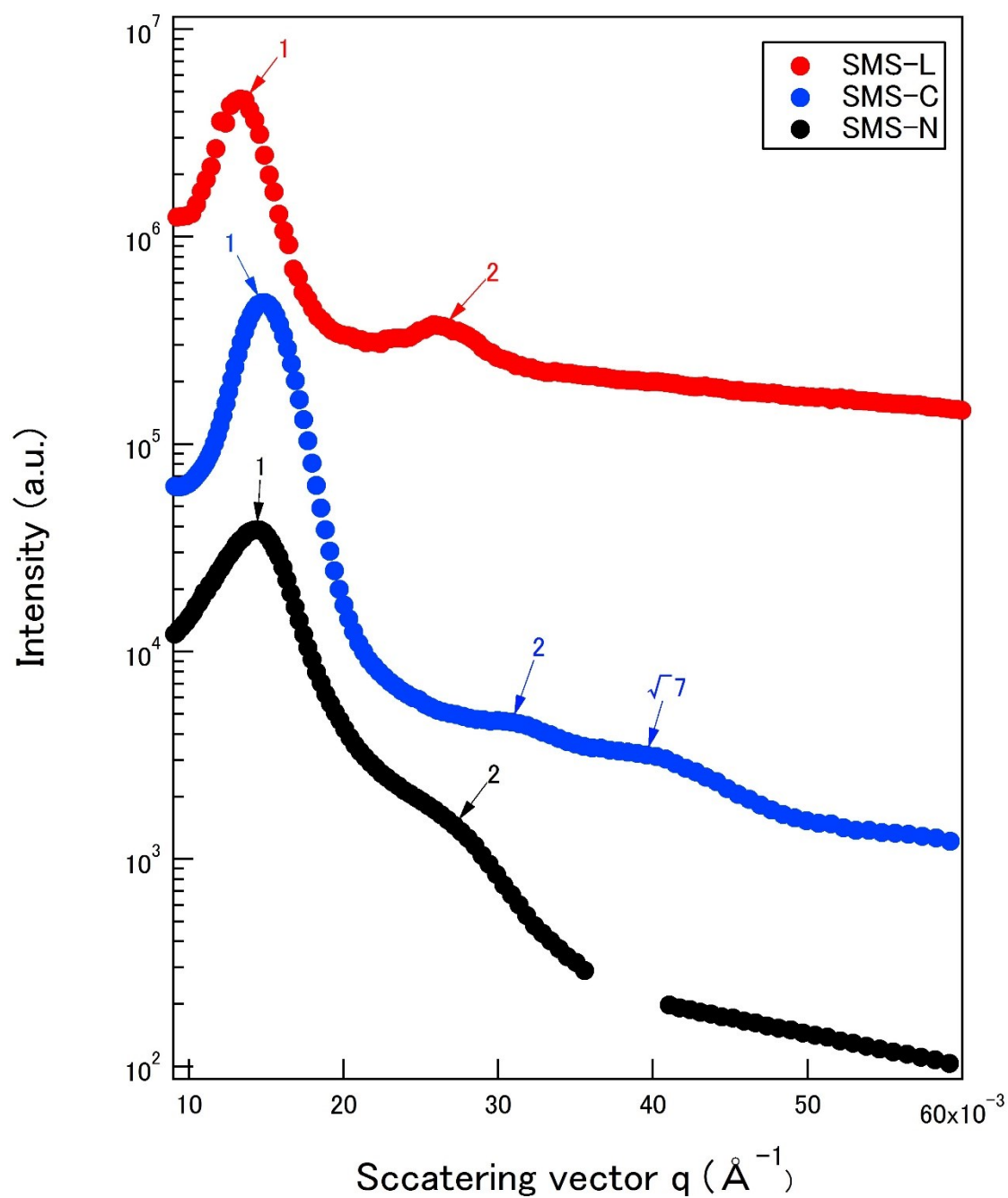


Fig.4.2.1 ブロック共重合体単独の SAXS 測定結果

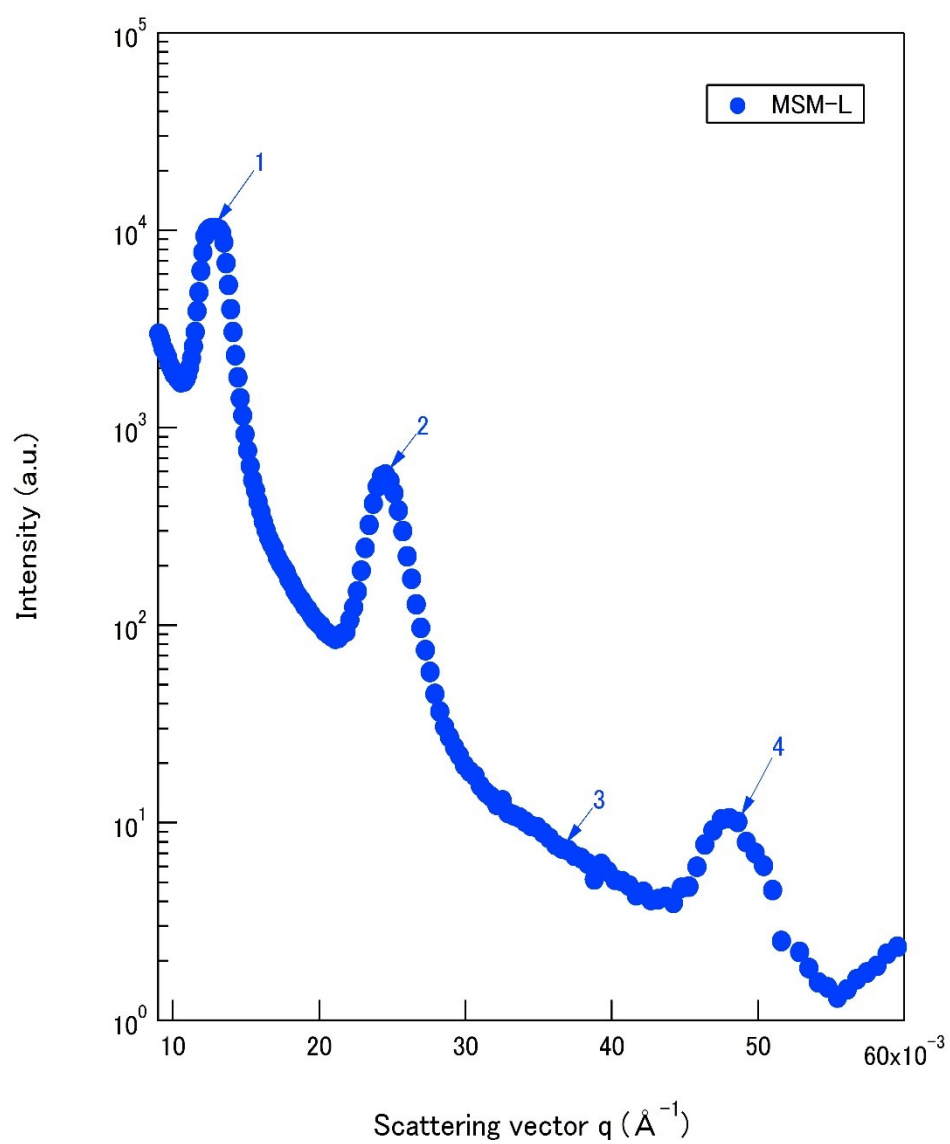


Fig.4.2.2 MSM ブロック共重合体単独の SAXS 測定結果

Fig.4.2.1 と 4.2.2 に SMS および MSM ブロック共重合体単独の SAXS プロファイルを示した。縦軸に散乱強度、横軸に散乱ベクトル q を示している。矢印は SAXS で得られたピーク位置を示している。↓1 は一次ピーク示しており、二次ピーク以降のピーク値は一次ピークを基準としてピーク比を示してある。

Bragg ピークが整数倍である時はラメラ構造であり、 $1:\sqrt{3}:2:\sqrt{7}:3\cdots$ である時ヘキサゴナルシリンダー構造である。

SMS-L は SAXS のプロファイルから得られた Bragg ピークの相対位置が $1:2$ であり、TEM 観察の結果よりラメラ構造をとっていると考えられる。SMS-C の SAXS のプロファイルから得られた Bragg ピークは、 $1:2:\sqrt{7}$ であり TEM 観察の結果よりヘキサゴナルシリンダー構造をとっていると考えられる。SMS-N SAXS のプロファイルから得られた Bragg ピークは、 $1:2$ であり TEM 観察の結果では構造が判断できなかった。MSM-L は SAXS のプロファイル得られた Bragg ピークの相対位置が $1:2:4$ であり、TEM 観察の結果よりラメラ構造をとっていると考えられる。

また、SAXS のプロファイルから得られた Bragg ピークを基にドメイン間距離(D)を算出した。式は以下のように示す。

ラメラ構造

$$D = \frac{2n\pi}{q_n} \quad (4.1)$$

シリンダー構造

$$D = \frac{4\pi}{\sqrt{3}q_1} \quad (4.2)$$

D(nm):ドメイン間距離

n:ピークの次数

q(nm⁻¹):散乱ベクトル

Table 4.2 単独膜のドメインサイズ

	SMS-L	SMS-C	SMS-N	MSM-L
ドメインサイズ(nm)	47.4	48.5	44.3	52.6

4.3 ブロック共重合体/ホモポリマー混合系

Fig.4.3.1 および Fig.4.3.2 に単独でラメラ構造を示す SMS-L の分子量が異なる PMMA ホモポリマーとの混合系に関する結果を示す。Fig.4.3.3 および Fig.4.3.4 に、単独膜でシリンダー構造を示す SMS-C の分子量が異なる PMMA ホモポリマーとの混合系に関する結果を示し、Fig.4.3.5～Fig.4.3.7 に単独膜で規則正しい構造を持たない SMS-N の分子量が異なる PMMA ホモポリマーとの混合系に関する結果を示した。Fig.4.3.8～Fig.4.3.10 に、単独膜でラメラ構造を示す MSM-L の分子量が異なる PMMA ホモポリマーとの混合系に関する結果を示す。

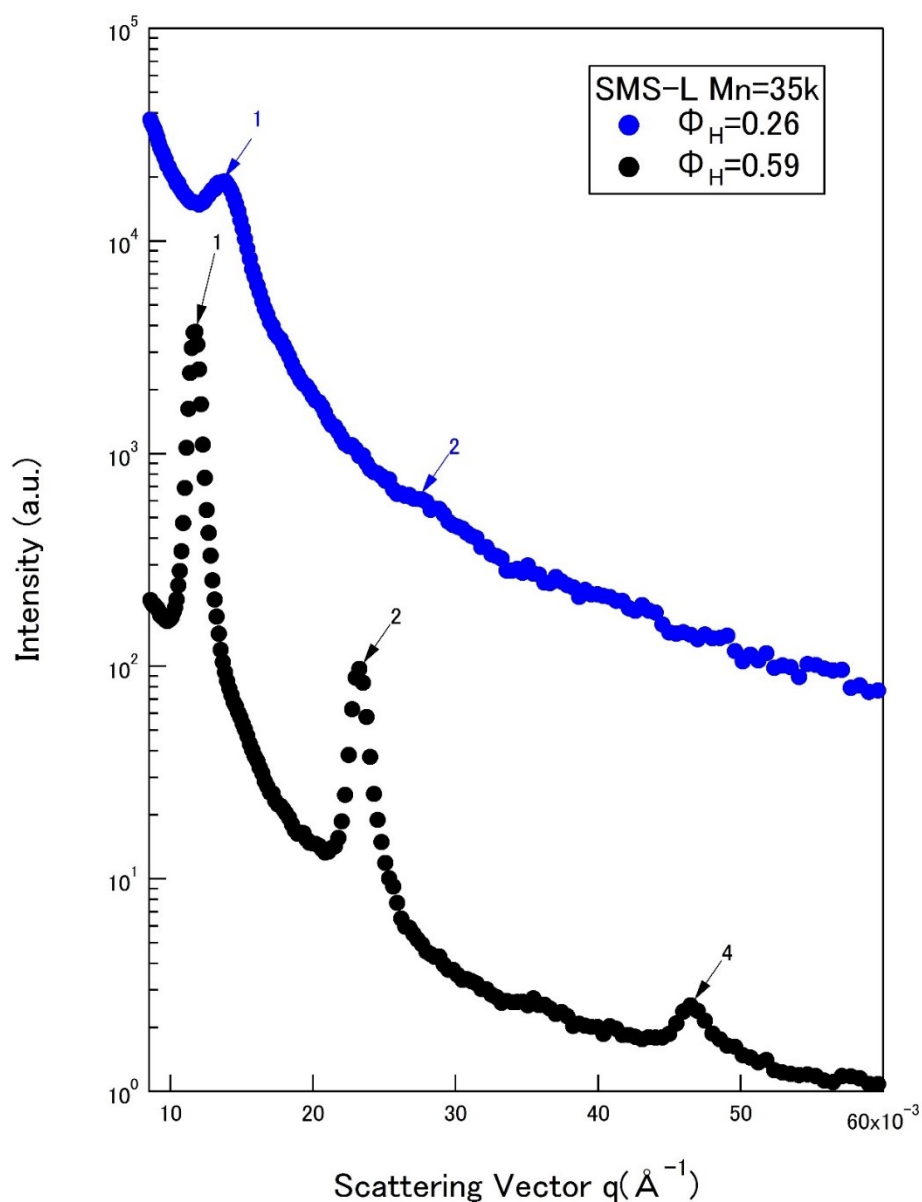


Fig.4.3.1 SMS-L/PMMA35k の SAXS 測定結果

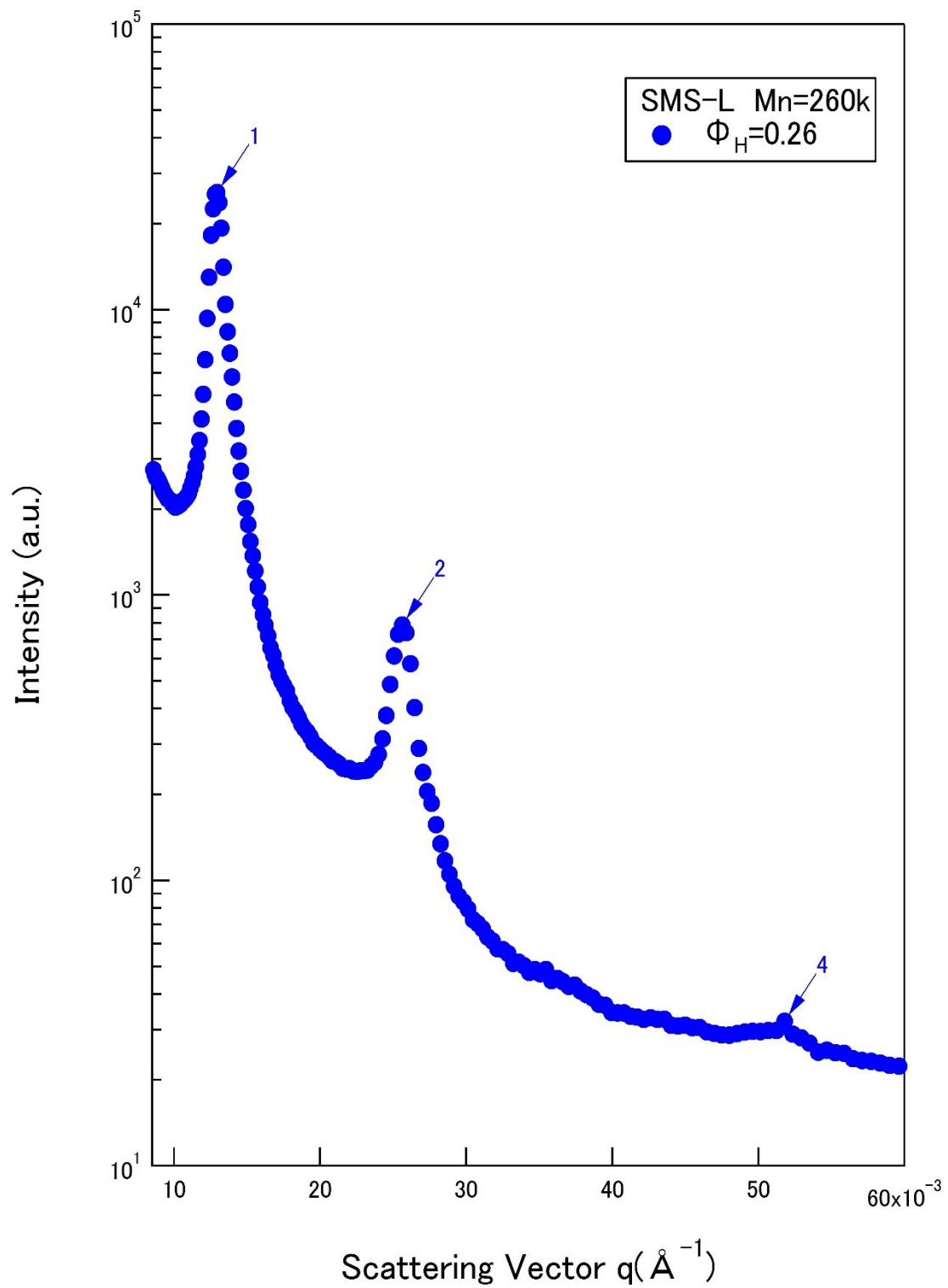


Fig.4.3.2 SMS-L/PMMA260k の SAXS 測定結果

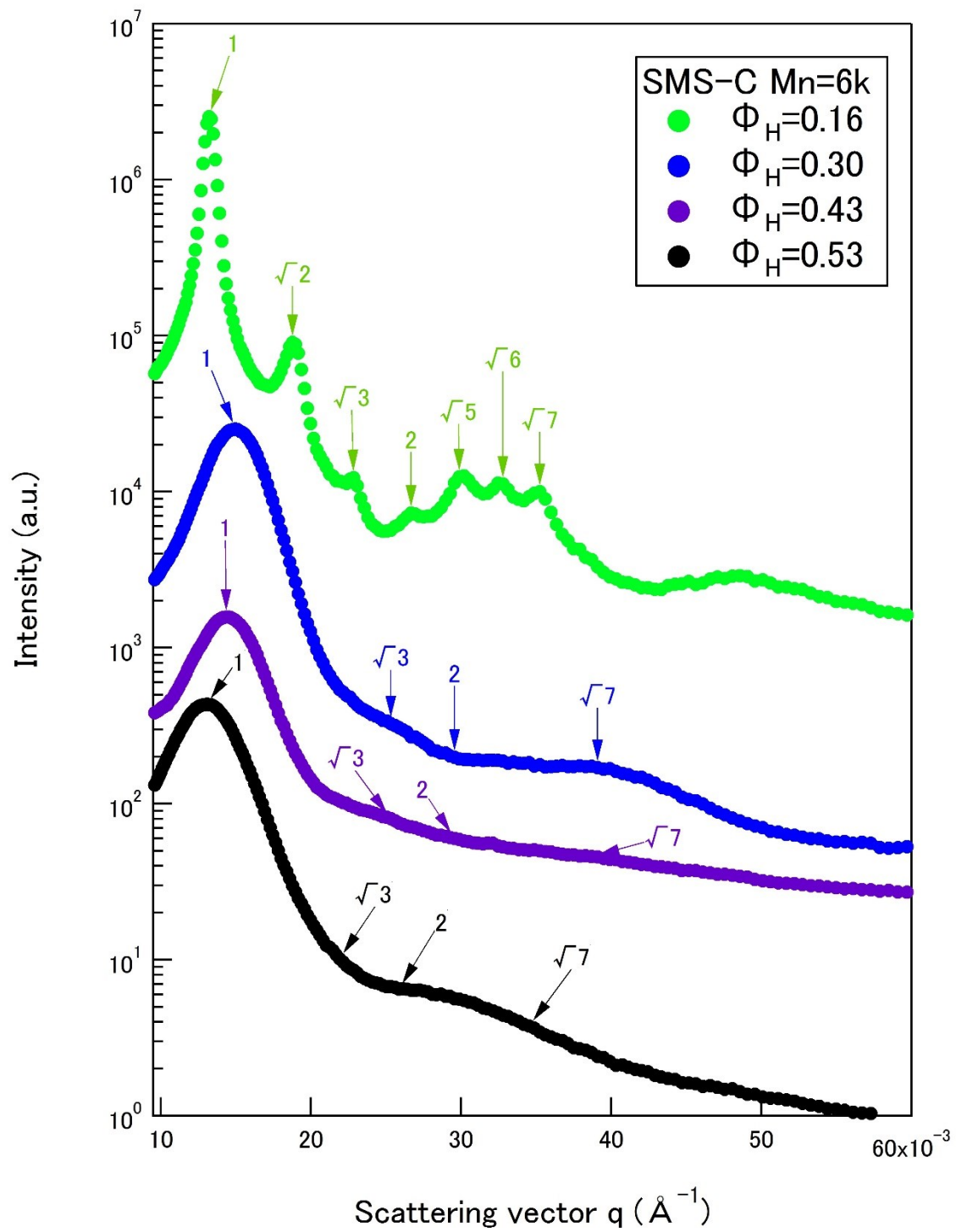


Fig.4.3.3 SMS-C/PMMA6k の SAXS 測定結果

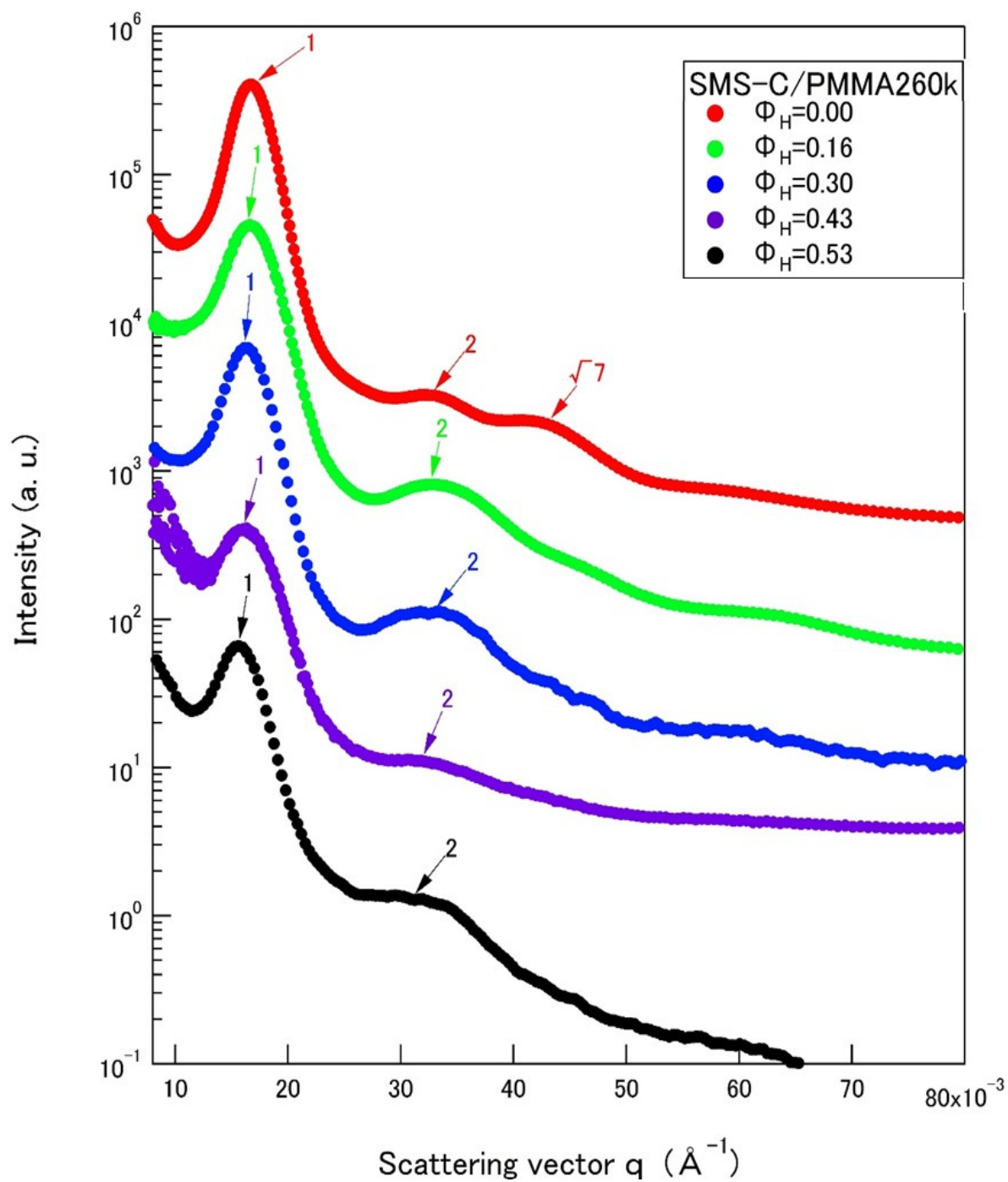


Fig.4.3.4 SMS-C/PMMA260k の SAXS 測定結果

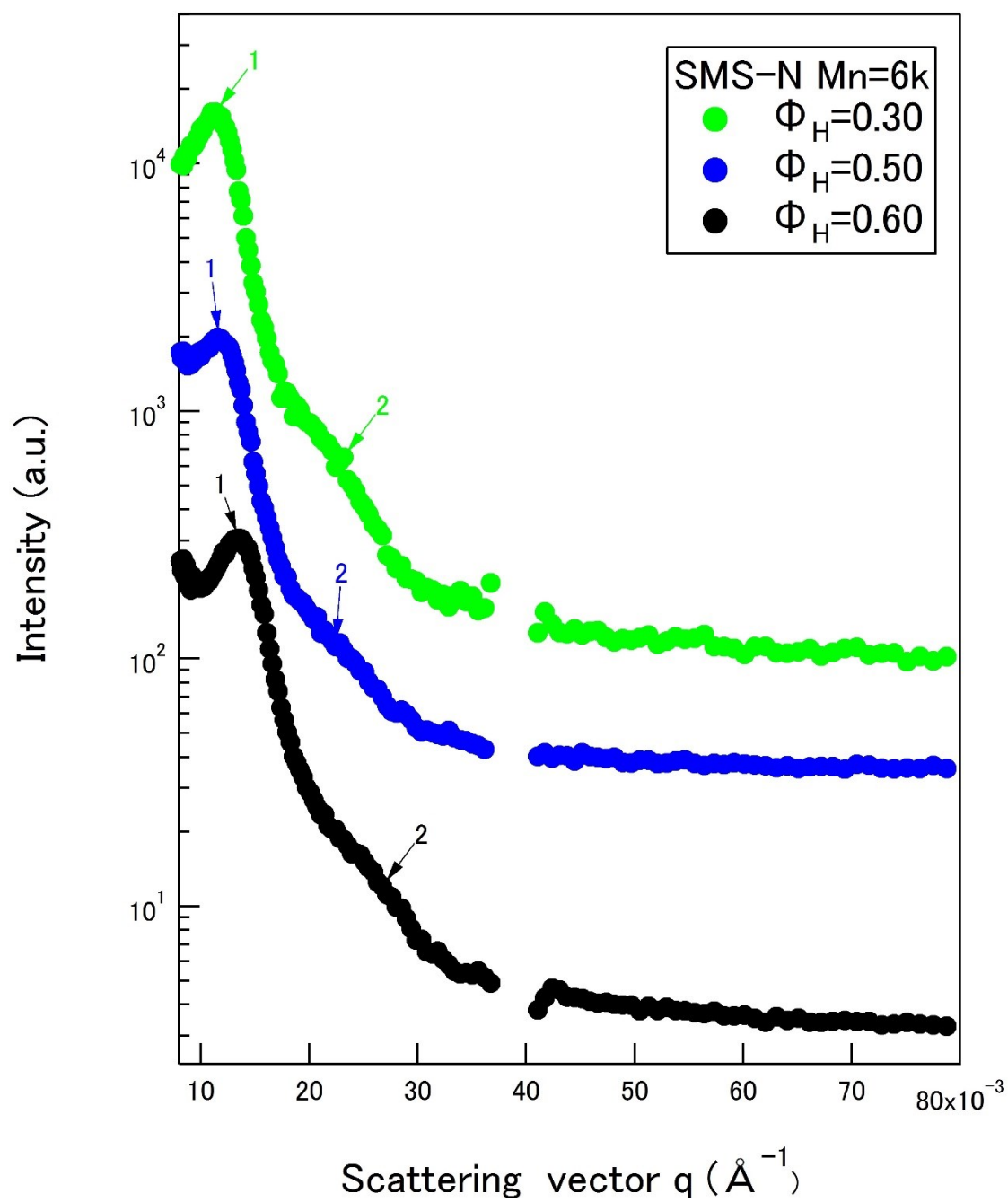


Fig.4 .3.5 SMS-N/PMMA6k の SAXS 測定結果

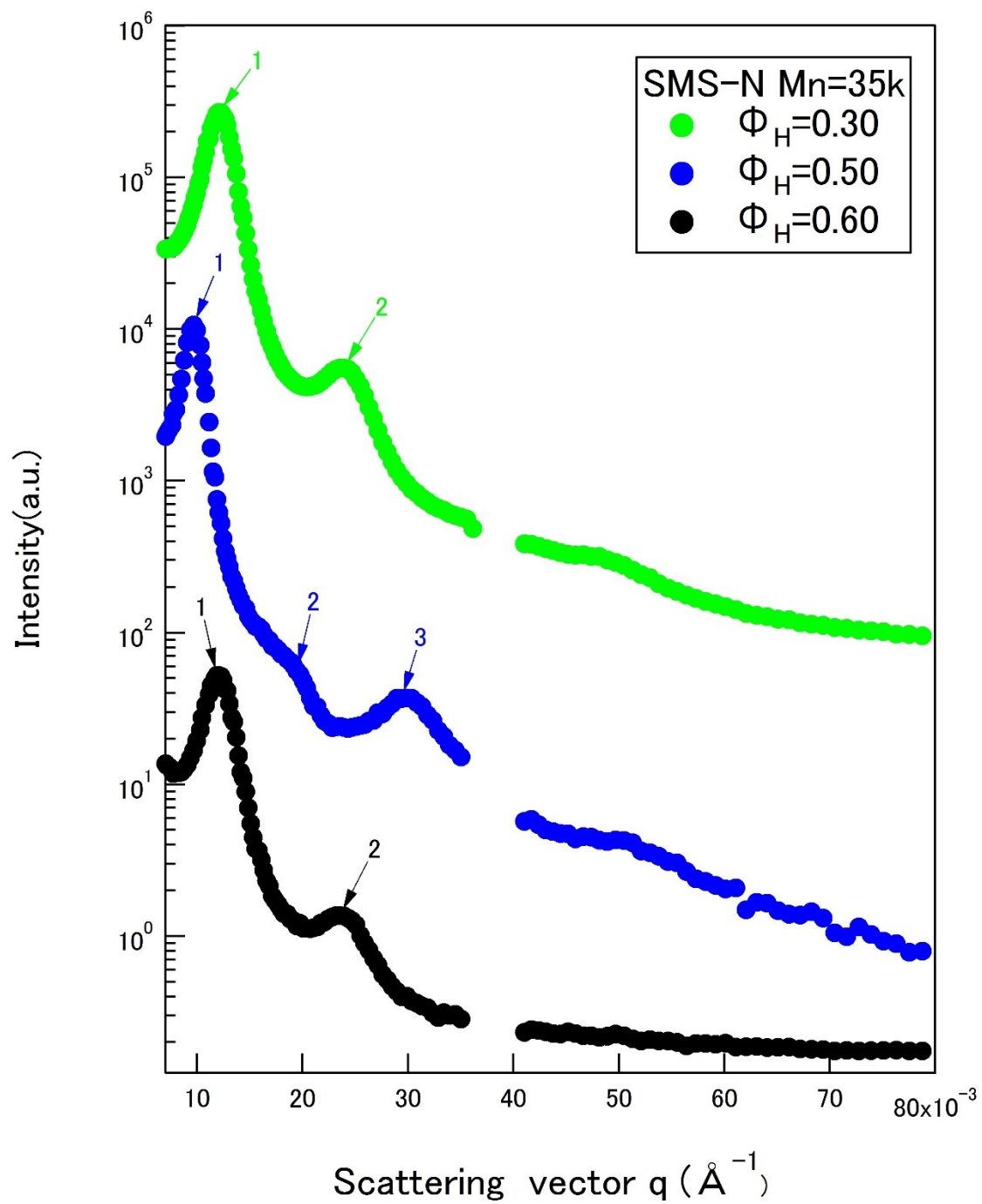


Fig.4.3.6 SMS-N/PMMA35k の SAXS 測定結果

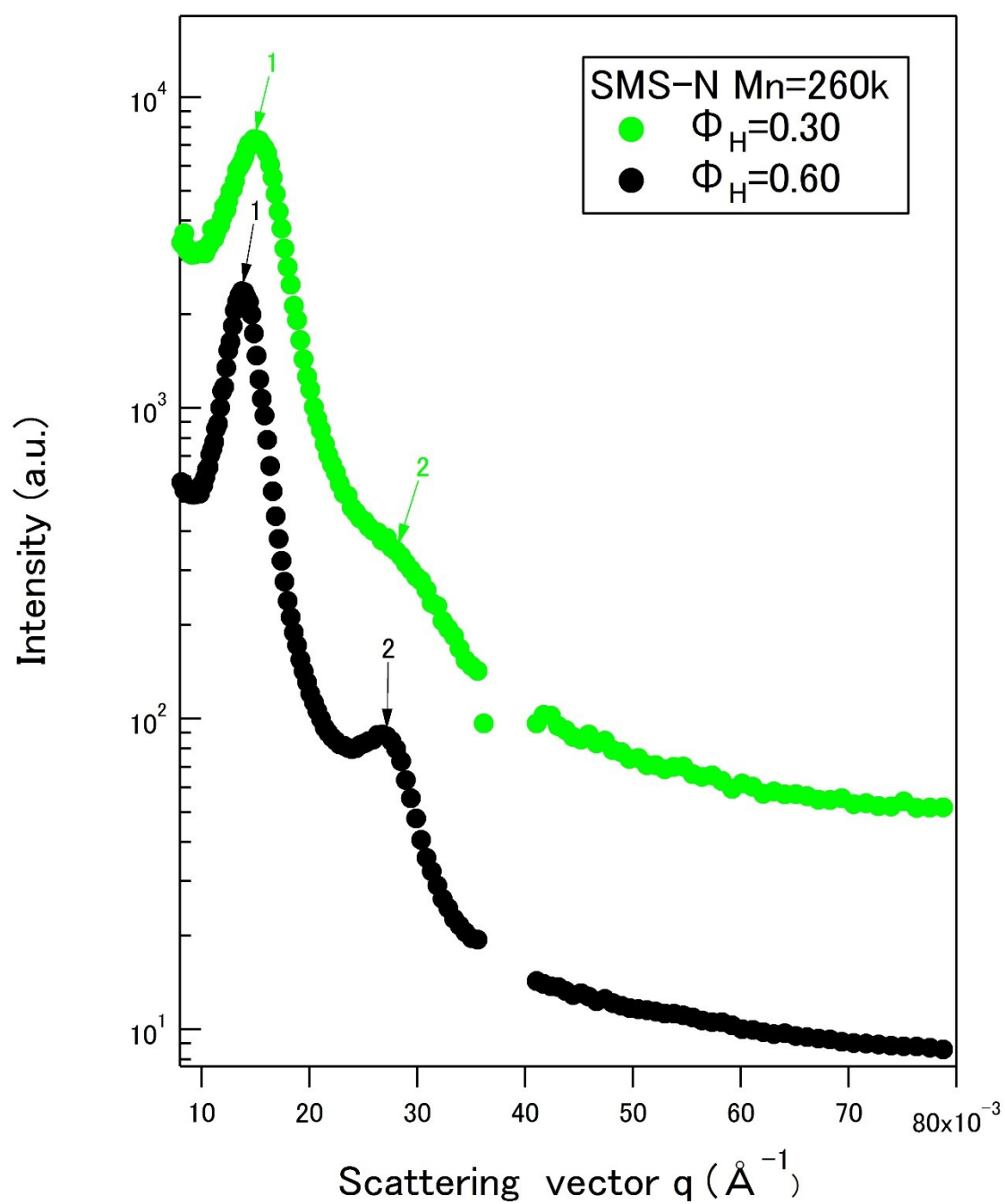


Fig.4.3.7 SMS-N/PMMA260k の SAXS 測定結果

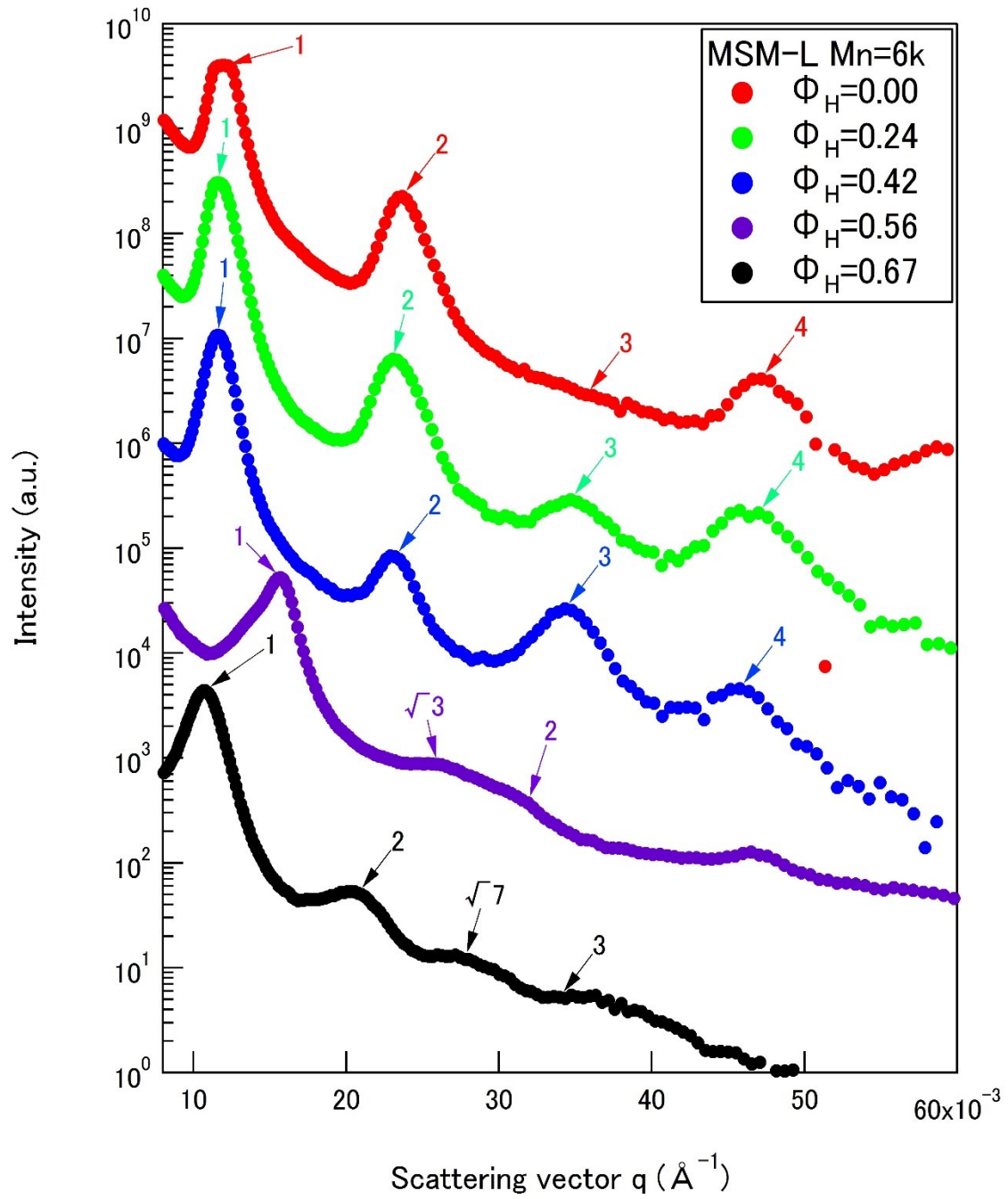


Fig.4.3.8 MSM-L/PMMA6k の SAXS 測定結果

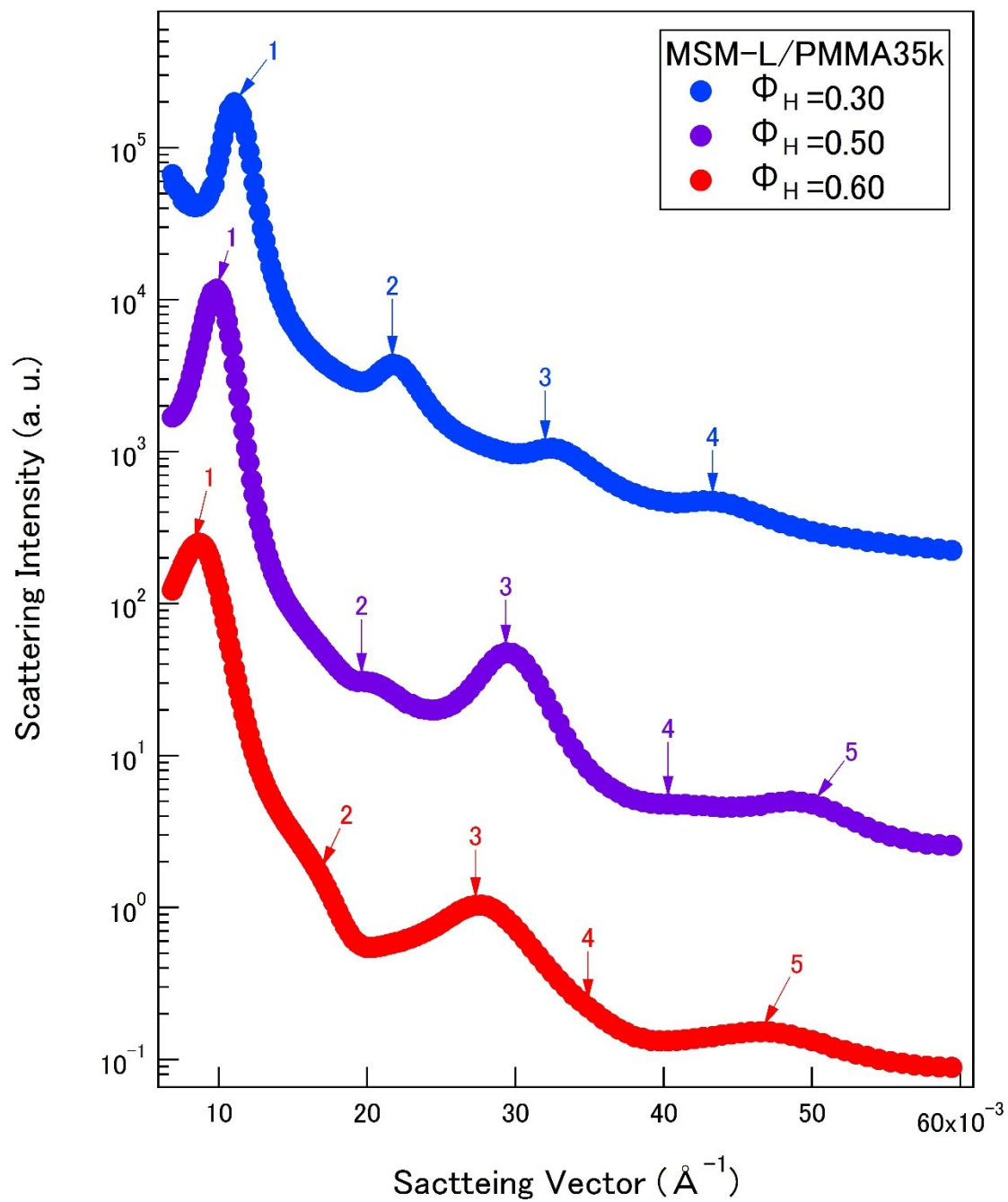


Fig.4.3.9 MSM-L/PMMA35k における SAXS 測定結果

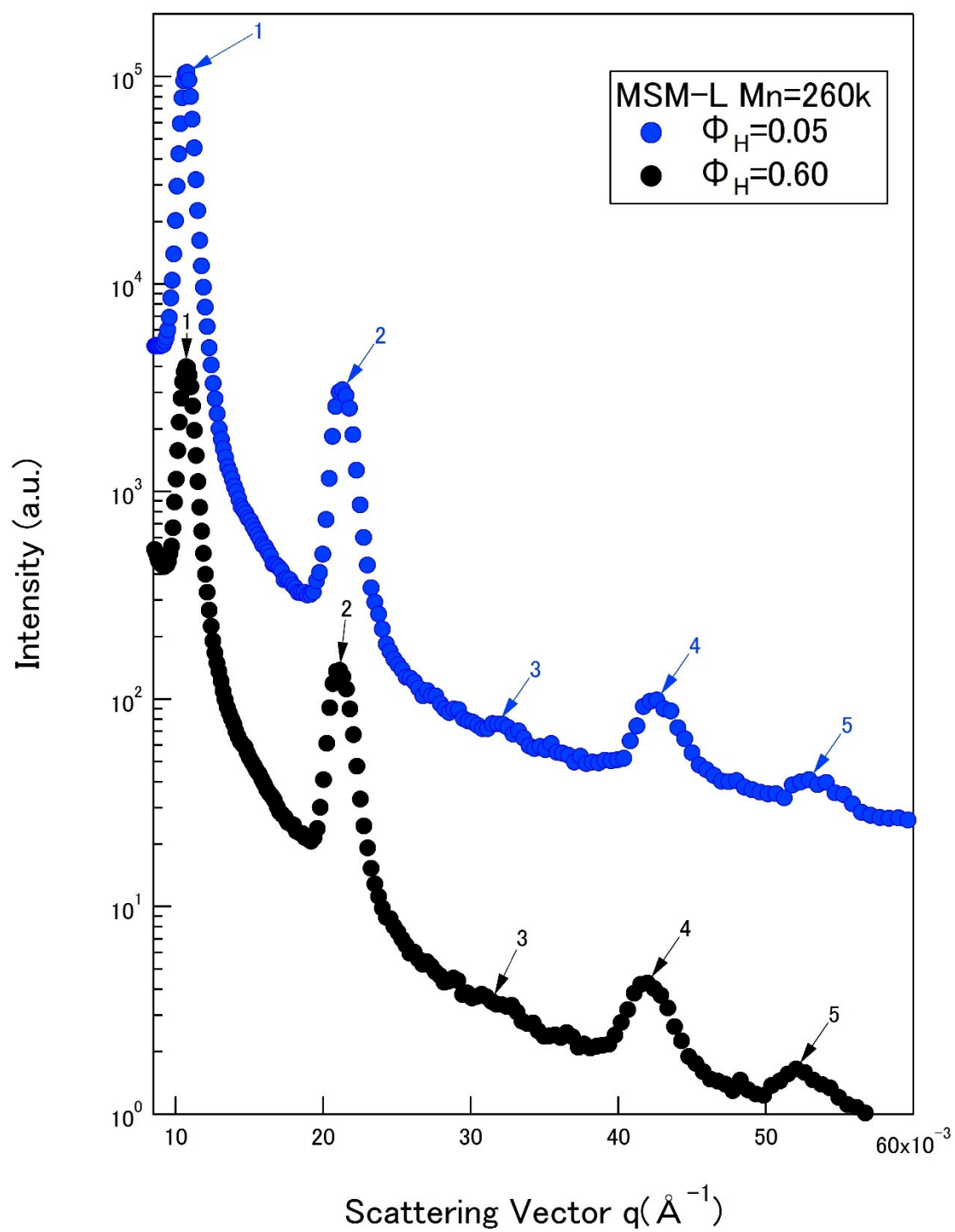


Fig.4.3.10 MSM-L/PMMA260k における SAXS 測定結果

SMS-C 単独膜はシリンダー構造だが SMS-C/PMMA6k ブレンド系 $\Phi_H=0.16$ の Bragg ピークは $1:1.418:1.737:2.038:2.261:2.466:2.631$ であった。SMS-C 単体ではシリンダー構造を示す $1:2:\sqrt{7}$ であり、 $\Phi_H=0.16$ の Bragg ピークはヘキサゴナルシリンダー構造と異なるためホモポリマーを添加することで構造が変化したと考えられる。Bragg ピークが $1:\sqrt{2}:\sqrt{3}:2:\sqrt{5}:\sqrt{6}:\sqrt{7}$ を示すは球状構造があるが $\Phi_H=0.16$ の PMMA の体積分率は 0.61 であるため PS もしくは PMMA の組成が極端に片寄っているわけではないので球状構造をとっているとは考えにくい。ラメラ構造とシリンダー構造の間に位置づけられる共連続構造の一つである、ダブルダイヤモンド構造(OBDD)の Bragg ピークは $1:\sqrt{3}/2:\sqrt{2}:\sqrt{3}:2\cdots$ である。⁽¹⁹⁻²¹⁾ しかしながら、 $\Phi_H=0.16$ の Bragg ピークには $\sqrt{3}/2$ がないが、ダブルダイヤモンド構造らしき TEM 観察はされたためダブルダイヤモンド構と考えられる。

MSM-L/PMMA6k のブレンド系においては $\Phi_H=0.00\sim\Phi_H=0.42$ まではラメラ構造を示す整数倍の Bragg ピークが得られ、 $\Phi_H=0.67$ でシリンダー構造示す $1:2:\sqrt{7}$ の Bragg ピークが得られた。ホモポリマーを添加することでラメラ構造からシリンダー構造が変化したと考えられる。

分子量がブロック鎖に比べて小さい PMMA6k のブレンド系においては SMS-C と MSM-L のブレンド系両方とも構造が変化した。また、構造が変化しない限りは 1 次ピークの位置があまり変化しなかった。MSM-L 単独膜では、2 次ピーク鋭く 3 次ピークは確認できなかったが MSM-L/PMMA6k ブレンド系の $\Phi_H=0.42$ では、単独膜に比べ 2 次ピークの鋭さが減少し 3 次ピークが確認できた。これは、PMMA6k がミクロ相分離構造に入り込んでいると考えられる。

分子量がブロック鎖より大きい PMMA230k・PMMA260k ブレンド系は SMS 型・MSM 型関係なく 1 次ピークの位置があまり変化しなかった。6k のブレンド系とは違い、単独膜で確認できた Bragg ピークしか確認できなかった。TEM 画像で観察されたようにマクロに相分離したと考えられる。

分子量がブロック鎖と同程度の PMMA35k のブレンド系ではホモポリマーの添加量の増大とともに 1 次ピークが low-q 側にシフトした。そのため、ドメインサイズは増大した。

第 5 章 考察

5.1 ブレンド系のドメインサイズに関する考察

ブラシモデルを用いて検討した。ブラシモデルは、マイクロドメイン中の A ホモポリマーの分布によるブロック鎖の状況の違いをモデル化したものである。

ラメラ構造を想定し、PMMA 相が均一に混ざり PS-PMMA 界面が広がると仮定した Wet モデルの PMMA 相のドメインサイズは以下の式で表すことができる。^(23, 24)

$$D_{PMMA} = \frac{D_0 f_{PMMA}}{(1-\Phi_H)^{\frac{1}{3}}} \quad (5.1)$$

界面上でのブロック鎖の結合点の距離が広がるが、PS 相は密度を均一に保つために厚みが小さくなる。ラメラ構造のドメインサイズは $D=D_{PMMA}+D_{PS}$ であるため

$$\frac{D}{D_0} = \frac{\{1-\Phi_H(1-f_{PMMA})\}}{(1-\Phi_H)^{\frac{1}{3}}} \quad (5.2)$$

Dry モデルはマイクロドメインの中央にホモポリマーが局在し界面上のブロック鎖の結合点間距離が変化しないと仮定としたモデルであり、PMMA 相のドメインサイズは以下の式で表すことができる。

$$D_{PMMA} = \frac{D_0 f_{PMMA}}{1-\Phi_H} \quad (5.3)$$

PS 層の厚みは変わらないためドメインサイズは

$$\frac{D}{D_0} = \frac{\{1-\Phi_H(1-f_{PMMA})\}}{(1-\Phi_H)} \quad (5.4)$$

ここで、

D はドメイン間距離 (nm)、D₀ はトリブロック共重合体単独でのドメイン間距離 (nm)

Φ_H : ブレンド中のホモポリマーの体積分率

f_{PMMA} : ブロック共重合体の PMMA の体積分率

以上の式を用いて検討したので、次ページに記載する。

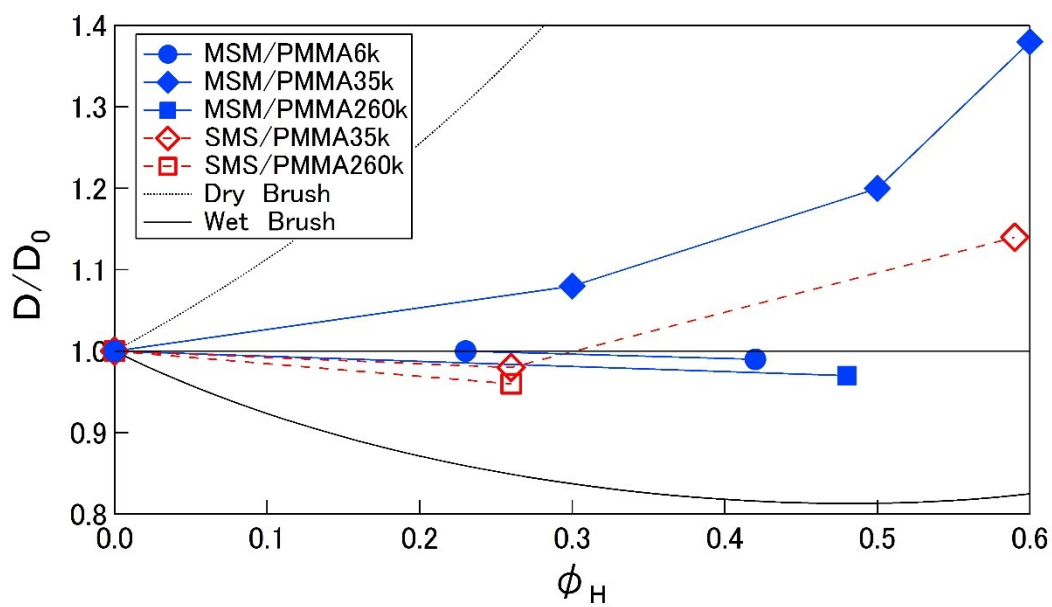


Fig.5.1.1 SMS-L と MSM-L のブレンド系のドメインサイズの増大比

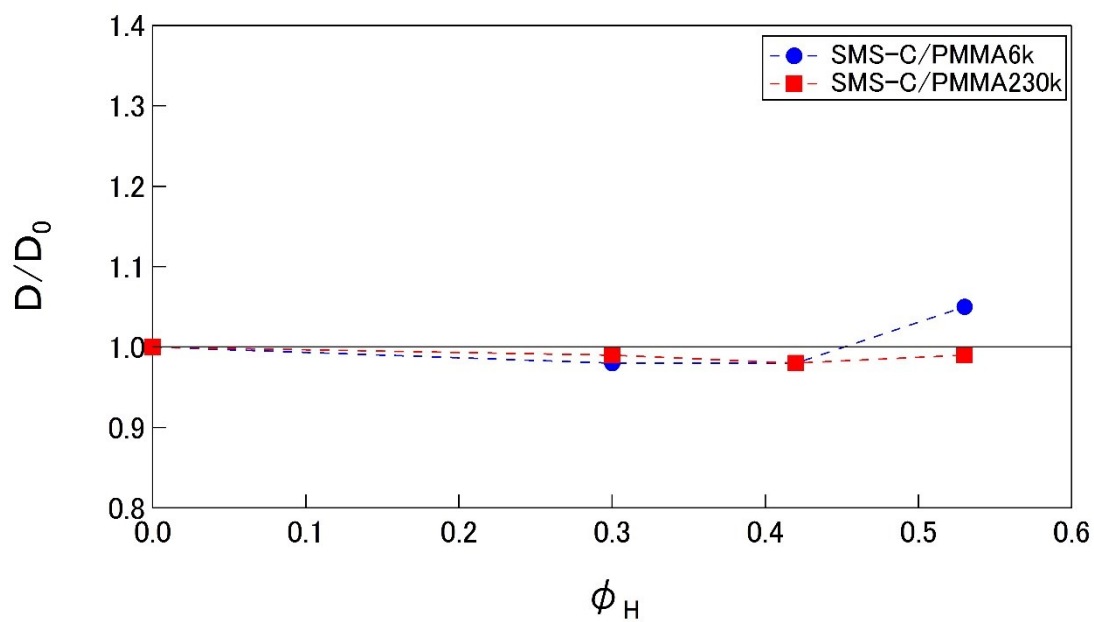


Fig.5.1.2 SMS-C のブレンド系のドメインサイズの増大比

Fig.5.1.1 は SMS-L と MSM-L のブレンド系のブロック共重合体単独の場合に対するドメインサイズ(D)の増大を示した。ブロック鎖より低い分子量の PMMA6k とブロック鎖より高い分子量の PMMA260k のブレンド系では Φ_H が増大してもドメインサイズはあまり変化しなかった。ブロック鎖と同程度の分子量の PMMA35k は、 Φ_H の増加に伴って D/D_0 の増加を示した。 D/D_0 の増加は、SMS ブレンドよりも MSM ブレンドの方が高い。ホモポリマーの分子量と分子配列の違いによりホモポリマーの分布が変化していると考えられるため次の項で混合モデルを考察した。

Fig.5.1.2 は SMS-C とブレンド系のブロック共重合体単体に対するドメインサイズ(D)の増大を示した。SMS-L と同様に PMMA6k と PMMA260k 両方ともドメインサイズはあまり変化しなかった。

5.2 混合モデル

ブロック共重合体/ホモポリマーの混合系の相離構造は、様々な熱力学的な要因が寄与するがここでは高分子の特有の分子形態エントロピーと混合エントロピーの影響によるホモポリマーの分布状態を考察した。(25, 26)

ホモポリマーの分子量が低い場合は、マイクロドメイン中にホモポリマーが均一に分布し混合することで PMMA ブロック鎖が膨潤し、均一に広げられる。PMMA ブロック鎖の形態が変化したためブロック鎖同士の間隔が界面に沿って広がる。PS 相は密度を一定に保つために薄くなります。PMMA 相はホモポリマーが添加されているため PMMA 相は厚くなるため見かけ上のドメインサイズは変化しなかった。界面の広がりや PS 相は厚みの減少で釣り合いを保っているが一定を超えると厚みまで減少すると界面を曲げるため、 Φ_H が高くなると構造が変化する。

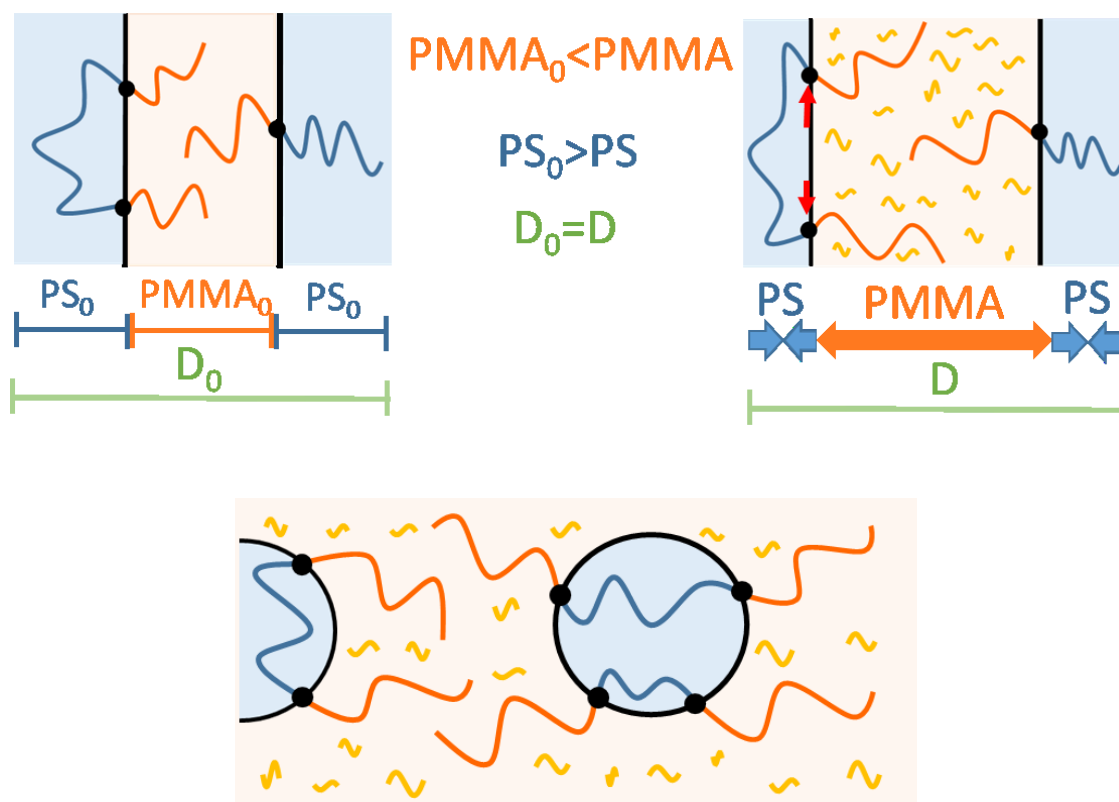


Fig5.2.1 低分子量の混合モデル

分子量がブロック鎖と同程度の場合は、ホモポリマーが均一に分布するためにはブロック鎖が大きく変化しないといけないためホモポリマーはミクロドメインの中央に局在化する。ブロック鎖の形態は変化しないため PS 相の厚みは変化せず、PMMA 相は厚くなるためドメインサイズが増大した。SMS は PMMA ブロック鎖の結合点は 2 点あるため同一界面に戻る Loop 型と界面と界面をつなぐ Bridge 型がある。同程度の分子量のホモポリマーは中央に局在化するが、Bridge 型があるために局在化しにくい状況になるため一定量のホモポリマー加えるとホモポリマーが溶けきらずマクロ相分離する。MSM は PMMA ブロック鎖の結合点が 1 点であるため片一方は界面に繋がれていないため SMS に比べてホモポリマーを中央に局在化しやすい状況であるため、SMS のドメインサイズに比べて MSM のドメインサイズの方が増大したと考えられる。

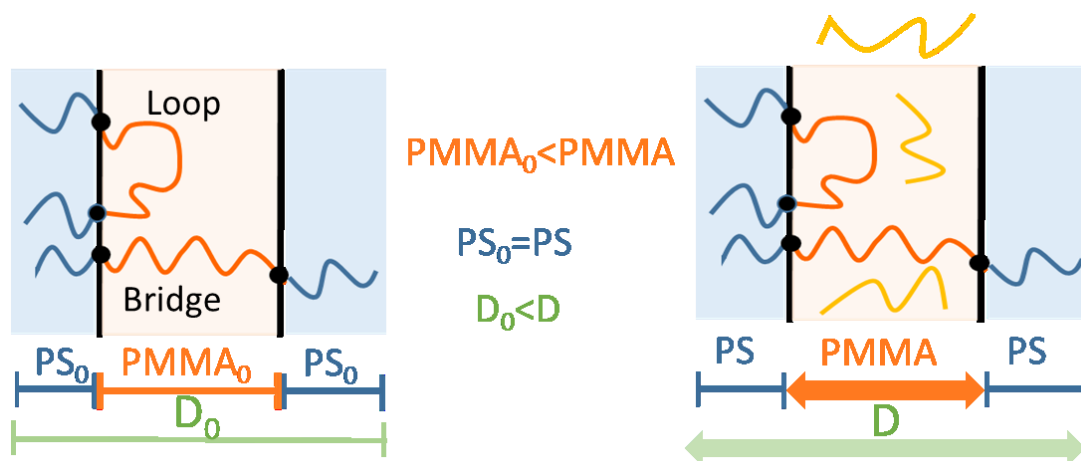


Fig.5.2.2 SMS 型のブロック鎖と同程度の分子量の混合モデル

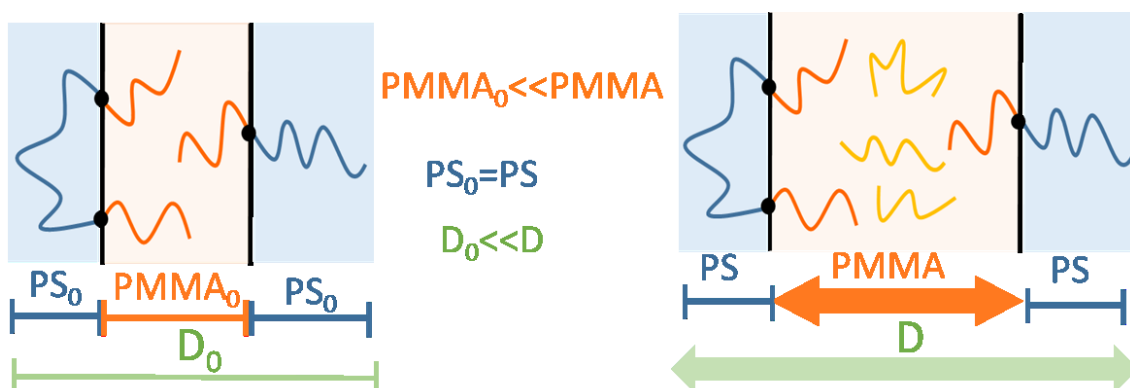


Fig.5.2.3 MSM 型のブロック鎖と同程度の分子量の混合モデル

分子量が高い場合はホモポリマーがブロック共重合体より分子量が高いため2相に分かれマクロ相分離したと考えられる。ホモポリマーがブロック共重合体に入り込んでいないためブロック共重合体単体のドメインサイズのままであると考えられる。

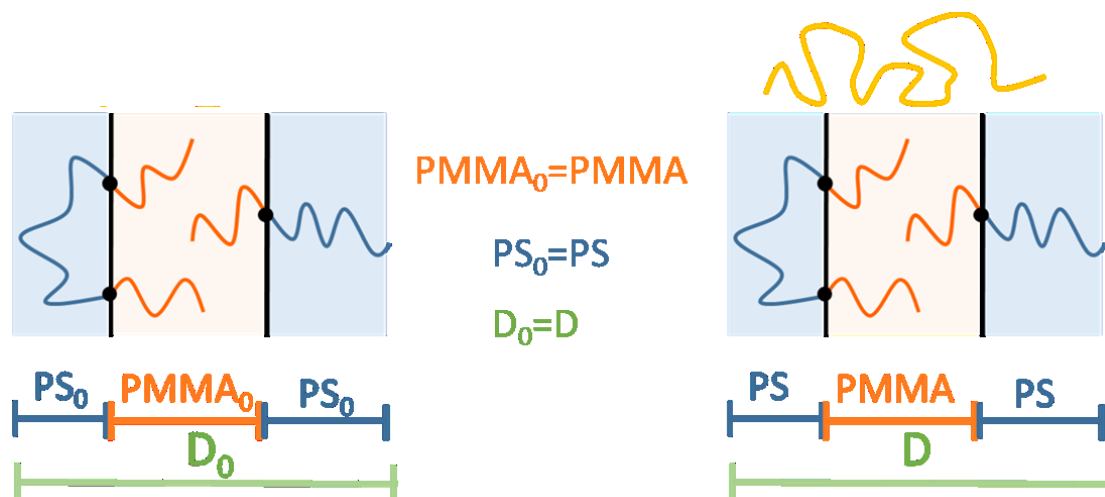


Fig5.2.4 高分子量の混合モデル

5.3 共連続構造について

SMS-C/6k の $\Phi_H=0.16$ の時、シリンダー構造を示す単独膜と異なる特異的な SAXS プロファイル(Fig.4.3.3)が得られた。TEM 画像(Fig.3.2.2)も同様にシリンダー構造とは異なる画像が得られた。 $\Phi_H=0.16$ の Bragg ピークは $1:1.418:1.737:2.038:2.261:2.466:2.631$ であった。体心立方格子構造(単純格子構造)の Bragg ピークと近い値を示しているが、 $\Phi_H=0.16$ の PMMA の体積分率が 0.61 であるため PS もしくは PMMA の組成が極端に片寄っているわけではないので球状構造をとっているとは考えにくい。ラメラ構造とシリンダー構造の間付近に存在する共連続構造が考えられる。ダブルジャイロイド構造の Bragg ピークは、 $1:\sqrt{4/3}:\sqrt{7/3}:\sqrt{8/3}:\sqrt{10/3}$ であり、Fddd 構造の Bragg ピークは、 $1:1.22:1.55:1.72:1.81:2$ であるため $\Phi_H=0.16$ の Bragg ピークとは異なる。⁽¹⁹⁻²¹⁾ダブルダイヤモンド構造(OBDD)の Bragg ピークは $1:\sqrt{3/2}:\sqrt{2}:\sqrt{3}:2\cdots$ であり、 $\Phi_H=0.16$ の Bragg ピークと近い値を示したため、 $\Phi_H=0.16$ はダブルジャイロイド構造に近い構造を持っていると考えられる。しかしながら、 $\Phi_H=0.16$ の Bragg ピークには $\sqrt{3/2}$ がないなど各ピーク強度比が OBDD と異なるため $\Phi_H=0.16$ の前後で試料を作成し今後検討していかなければならない。

5.4 SMS-L ブレンド系について

SMS-L/35k の $\Phi_H=0.26$ と SMS-L/260k で散乱強度が顕著に増大することが観察された。一次ピークの強度の最小と最大の比を Table 5.4 に示す。SMS-L/35k の $\Phi_H=0.26$ と SMS-L/260k の TEM 画像ではマクロ相分離が観察されているが、マクロ相分離が観察された SMS-C/230k では散乱強度が顕著に増大されていないためマクロ相分離の影響とは考えにくい。SMS-L のブレンド系において特異的なことが起こっているため今後別の系において観察する必要がある。

Table 5.4 散乱強度の増大比

ホモポリマーの分子量		35 k		260 k
Φ_H	0.00	0.26	0.59	0.26
増大比	6.94	1.29	22.8	12.7

第6章 総括

ブロック共重合体の相分離構造を制御合成するよりも簡単な方法を確立するためにブロック共重合体とホモポリマーブレンド系についてのマイクロ相分離構造を調べた。本研究では、構成成分は同じだがブロック共重合鎖の配列が異なる ABA 型と BAB 型の二種類の二成分三元ブロック共重合体を用いて、構成成分の一方である A ホモポリマーを加えることで、二成分三元ブロック共重合体の分子配列の違いによる混合系の総分離構造透過型電子顕微鏡(TEM)と小角 X 線散乱(SAXS)により調べた。

2 成分トリブロック共重合体と PMMA ホモポリマーのブレンド系の相挙動は、ホモポリマーの分子量およびブレンド比に依存した。ホモポリマーの分子量がブロック鎖より小さい場合、ホモポリマーはマイクロドメインに均一に分布し SMS と MSM の違いによるドメイン間距離の顕著な増加はみられなかった。ホモポリマーを添加することで構造が変化した。ブロック鎖より高い分子量のホモポリマーは SMS・MSM の両方でマイクロに相分離した。ブロック鎖と同程度の分子量のホモポリマーの場合は、ホモポリマーがマイクロドメインの中央部分に局在化することによってドメインサイズが増大した。SMS は界面と界面をつなぐ Bridge 型があるためにマイクロドメインの中央に局在化しにくいため、ドメインサイズは MSMの方が SMS より高い値を示した。

ホモポリマーを加えることで構造やドメイン間距離の変化することがき、安価でブロック共重合体を制御する可能性が示唆された。ホモポリマーを加えることでブロック共重合体単体では取りにくい共連続構造取る可能性も示唆された。共連続構造を持つことで飛躍的に物性が上がる場合があり、製品の性能を上げることができる。

構成成分ホモポリマーではなく、ブロック共重合体とは異なる成分のホモポリマーを加えることで新たな物性を与える可能性が考えられる。

本研究が進むことでブロック共重合体が安価で汎用的に使えるようになることで製品の性能があがることが期待される。

参考文献

- (1) K. Nusser, J. Schneider, D. Richter, Rheology and Anomalous Flow Properties of Poly(ethylene-alt-propylene)-Silica Nanocomposites. *Macromolecules* 2013, 46, 6263-6272.
- (2) Y. Sun, R. Shull, A. Walko, J. Wang, Thickness-Dependent Autophobic Dewetting of Thin poly Films on Coated Substrates. *Langmuir* 2011, 27, 201-208.
- (3) L. Mitra, L. Pesek, B. Makarenko, B. Lokits, E. Stein, Thin Film Phase Behavior of Bottlebrush/Liner Polymer Blend. *Macromolecules* 2014, 47, 5269-5276.
- (4) E. Guzman, L. Liggieri, E. Santini, F. Ravera. Influence of silica nanoparticles on phase behavior and structural properties of DPPC-Palmitic acid Langmuir monolayers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2012, 280-287
- (5) G. Herzog, G. Benecke, A. Buffet, B. Heidmann, J. Perlich, In Situ Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering Investigation of Polystyrene Nanoparticle Spray Deposition onto silicon.
- (6) I. W. Hemley, The physics of Block Copolymer, Oxford University Press, New York, 1998
- (7) H. Tanaka, H. Hasegawa, T. Hashimoto, Ordered Structure in Mixtures of a Block Copolymer and Homopolymers. 1. Solubilization of Low Molecular weight Homopolymers, *Macromolecules*, vol. 24, No.1, pp.240-251, 1991.
- (8) T. Hashimoto, H. Tanaka, H. Hasegawa, Ordered Structure in Mixtures of a Block Copolymer and Homopolymers. 2. Effects of Molecular Weights of Homopolymers, *Macromolecules*, vol. 23, No.20, pp.4378-4386, 1990.
- (9) N. Torikai, N. Takabayashi, I. Noda, S. Koizumi, Y. Morii, Y. Matsushita, Lamellar Domain Spacings of Diblock Copolymer/Homopolymer Blends and Conformations of Block Chains in Their Microdomains, *Macromolecules*, vol. 30, No.19, pp.5698-5703, 1997.
- (10) Shin C, Ahn H, Kim E, Ryu DY, Huh J, Kim K-W, Transition Behavior of Block Copolymer Thin Films on Preferential Surfaces *Macromolecules* 2008;41(23):9140-5.
- (11) H. Romeo, A. Zucchi, M. Rico, E. Hoppe, J. J. Williams, From Spherical Micelles to Hexagonally Packed Cylinder. *Macromolecules* 2013, 46(12):4854-4861
- (12) <http://usaxs.xray.aps.anl.gov/staff/ilavsky/nika.html>
- (13) <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/>
- (14) <http://beamline.harima.riken.jp/bl45xu/image/Fot2d.pdf>
- (15) M. Mayes, T. P. Russel, V. R. Deline, S. Satija, C. Majkrzak, Block Copolymer Mixtures As Revealed by Neutron Reflectivity. *Macromolecules* 1994, 27, 7447-7453.
- (16) O. Tcherkasskaya, S. Ni, M. A. Winnik, Effective Volume per Junction in Block Copolymer Interfaces Probed by Direct Energy Transfer *Macromolecules* 1996, 29, 4241- 4246.

- (17)L. Rubatat, C. Li, H. Dietsch, A. Nykanen, J. Ruokolainen, R. Mezzeng, Structure-Properties Relationship in Proton Conductive Sulfonated Polystyrene-Polymethyl Methacrylate Block Copolymers (sPS-PMMA), *Macromolecules* 2008, 41, 8130-8137.
- (18)G. Mao, J. Wang, S. R. Clingman, C. K. Ober, J. T. Chen, E. L. Thomas, Molecular Design, Synthesis, and Characterization of Liquid Crystal-Coil Diblock Copolymers with Azobenzene Side Group Macromolecules 1997, 30, 2556-2567.
- (19)A. Benedicto, D. Brien, Bicontinuous Cubic Morphologies in Block Copolymers and Amphiphile/Water Systems: Mathematical Description through the Minimal Surfaces, *Macromolecules* 1997, 30, 3395-3402.
- (20)D. Hajduk, P. Harper, S. Gruner, C. Honeker, G. Kim, E. Thomas L. J. Fetters, The Gyroid: A New Equilibrium Morphology in Weakly Segregated Diblock Copolymer, *Macromolecules* 1994, 27, 4063-4075.
- (21)C. Chu, W. Lin, J. Tsai, C. Lai, S. Lo, H. Chen, T. Hashimoto, Order–Order Transition between Equilibrium Ordered Bicontinuous
- (22)Nanostructures of Double Diamond and Double Gyroid in Stereoregular Block Copolymer, *Macromolecules* 2012, 45, 2471-2477.
- (23)H Ahna, Y Leea, H Leea, S Parka, Y Kima, J Chob, DY Ryu, Microdomain expansion and transition behavior of PS-b-PMMA/PS homopolymers by SAXS analysis *Polymer* 2012;53:5163-5169
- (24)N. Torikai, N. Takabayashi, I. Noda, S. Koizumi, Y. Morii, Y. Matsushita, Lamellar Domain Spacings of Diblock Copolymer/Homopolymer Blends and Conformations of Block Chains in Their Microdomains, *Macromolecules*, vol. 30, No.19, pp.5698-5703, 1997.
- (25)Ruzette AVG, Mayes AM, Pollard M, Russell TP, Hammouda B. Pressure Effects on the Phase Behavior of Styrene/n-Alkyl Methacrylate Block Copolymers *Macromolecules* 2003;36(9):3351-3360.
- (26)S. Koizumi, H. Hasegawa, T. Hashimoto, Ordered Stuctures of Block Copolymer/Homopolymer Mixtures. *Macromolecules* 1994;27:6532-6540.

謝辞

本研究を進めていくにあたり直接ご指導していただきました鳥飼直也教授に厚く御礼申し上げます。研究のアドバイスだけでなく学生生活のご指導していただきました川口招聘教授および藤井義久准教授に厚く御礼申し上げます。試料や備品の発注・管理など円滑な研究活動の環境を整えてくださりました藤田由紀子技術職員に厚く御礼申し上げます。透過型電子顕微鏡及びミクロトームの使用に際し、丁寧なご指導、ご助言頂きました三重大学電子顕微鏡センターの小川覚技術専門員に厚く御礼申し上げます。高エネルギー加速器研究機構（KEK）における SAXS 測定にてご協力いただきました、KEKの清水伸隆博士、高木秀彰博士、五十嵐教之博士に厚く御礼申し上げます。また、中間報告や研究生生活のサポートをしていただきました野村伸志元助教、試薬・器具の発注や学会の手続きなどをしていただきました山本みどり元技術職員、吉田智恵子非常勤職員に心から感謝申し上げます。

有機素材化学研究室で過ごした3年間、多くの方々に支えられながら研究を円滑に進めることができました。この場では感謝を述べきれないほどお世話になりました。先輩方には研究の指導から就職活動の相談まで朝方までしていただき、大変頼もしく思いました。同輩たちとには研究室運営で多大なる迷惑をかけましたが、やさしくフォローして頂き、24時間365日運営の有機素材化学研究室で充実した生活を過ごすことができました。後輩たちは研究室を盛り上げてくれたり、イベントに誘ってくれたりと楽しい研究室生活に一役買ってくれました。

最後に6年間の大学・大学院生活を支えてくれた家族と友人に心から感謝の気持ちと御礼を申し上げ、修士論文を締めくくりたいと思います。