

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	スター・ブロック共重合体の合成と秩序構造形成に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	打田聖
Author(English)	Satoshi Uchida
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第4001号, 授与年月日:1999年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第4001号, Conferred date:1999/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成10年度 学位論文
スター・ブロック共重合体の合成と
秩序構造形成に関する研究

東京工業大学
理工学研究科 高分子工学専攻

打田 聖

3-4	結論	44
第4章	非対称ブロックアームからなる $(AB)_n$ 型 スター・ブロック共重合体の階層的構造転移	46
4-1	序言	46
4-2	実験	48
4-2-1	試料	48
4-2-2	小角X線散乱	48
4-2-3	透過型電子顕微鏡	48
4-3	結果と考察	49
4-3-1	$(AB)_n$ 型スター・ブロック 共重合体の固体膜中における構造	49
4-3-2	階層的格子構造の発現	53
4-4	結論	59
第5章	ミクロ相分離構造形成に与える 腕組成および腕数依存性	61
5-1	序言	61
5-2	実験	63
5-2-1	試料	63
5-2-2	ミクロ相分離構造の観察	63
5-3	結果と考察	64
5-3-1	ミクロ相分離に及ぼす組成依存性	64
5-3-2	ミクロ相分離に及ぼす腕数依存性	73
5-4	結論	79
第6章	スター型傾斜構造体の合成と 溶液中の秩序構造形成	81
6-1	序言	81
6-2	実験	83

第1章

緒言

近年、ナノ構造高分子が発現する物性に基づく新機能・高性能な新素材の開発に関する研究が盛んになってきている。二次元または三次元で精密な秩序構造を形成するナノスケールの組織体を発見し、材料への応用展開しようとする研究分野である。

ナノ構造高分子の代表的なものとして、ブロックあるいはグラフト共重合体にみられる多相系高分子のミセル形成やマイクロ相分離があり、これは非相溶な鎖が結合されているための自己集合による高分子凝集構造が発現するナノ構造である。互いに非相溶であるブロックから成るブロック共重合体のマイクロ相分離挙動はよく知られており、図 1-1 に示すように A の体積分率が增加するにつれて A スフェア、A シリンダー、AB ラメラ層、B シリンダー、B スフェアとドメイン構造が一義的に変化する。これが Molau の概念¹であり、このような現象は、界面の厚さがドメインサイズに対して小さい場合、つまり斥力的相互作用の強い場合 (strong-segregation) に起こる。そして Helfand ら²は、統計熱力学を用いた結果、モルフォロジーのドメインサイズは分子量の $2/3$ 乗に比例することを導いた。一方、濃度の局所的なゆらぎが現れ、斥力的相互作用の弱い (weak-segregation) スピノーダル点付近でのジブロック共重合体の相分離挙動が Leibler³によって理論的に導かれた。図 1-2 に平均場理論より得られたジブロック共重合体の相図を示す。彼らはブロック共重合体の weak-segregation 領域での相分離挙動は、相図にも示されるとおり A ブロックの体積分率 ϕ_A と Flory の χ パラメータと重合度の積である χN で決まることを示した。実際にブロック共重合体のマイクロ相分離に関する研究は数多く行われ、ポリ (スチレン-*b*-イソプレン) やポリ (スチレン-*b*-2-ビニルピリジン) の strong-segregation 領域でのモルフォロジー⁴やドメインサイズ^{5,6}の体積分率や分子量依存性が、また weak-segregation 領域での秩序-無秩序転移 (ODT)⁷や、モルフォロジーの χN 依存を示す秩序-秩序転移(OOT)⁸⁻¹¹が理論的考察と一致することが報告されている

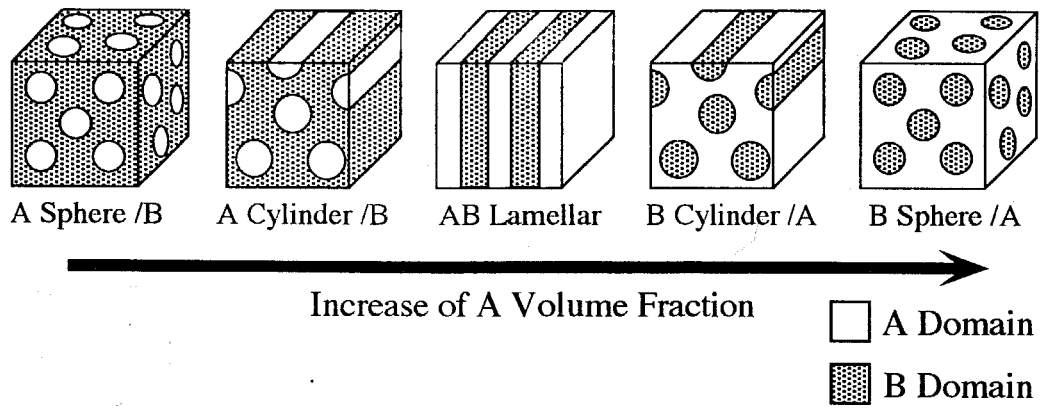


Figure 1-1 Fundamental Morphologies of Diblock Copolymers

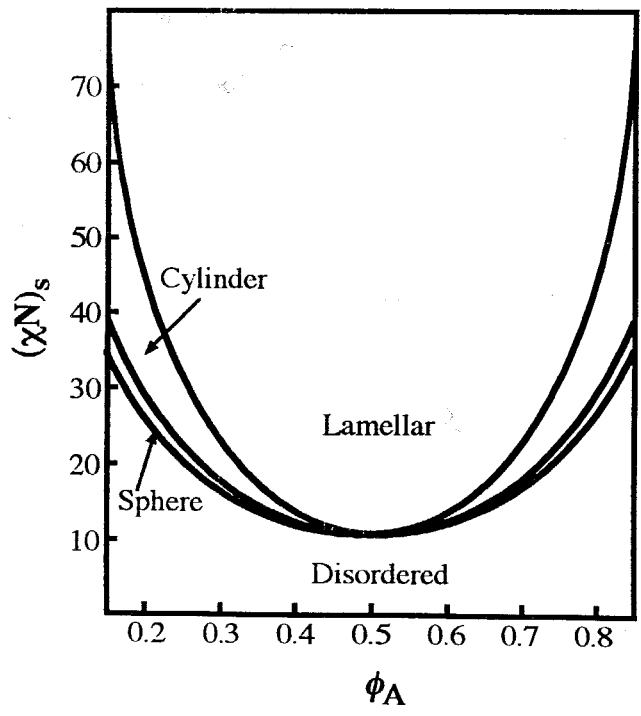


Figure 1-2 Phase Diagram for Diblock Copolymer

一方、単一高分子でナノ構造を示す典型例として、Tomalia¹²、Fréchet¹³により初めて合成された dendritic がある。Dendritic は腕世代の増加に伴って一般的にはセグメント密度も増大するというトポロジー構造のため、ある世代数を越すと粘度が下がりはじめ剛体球近似の挙動をとり、単分子ミセルの挙動をとる¹⁴。

この dendritic の分子鎖形態と相補的なものに古くから分岐ポリマーのモデルとして研究対象になってきたスターポリマーがある。また、この腕鎖が AB ブロックからなる場合は、(AB)_n 型スター・ブロック共重合体と呼称される。

スターポリマーの溶液中における拡がりに関する研究は、他の形状を示す高分子と同様に同一分子量の直鎖高分子の拡がりと比較されている。Zimm と Stockmayer¹⁵ は Θ 状態におけるスターポリマーの二乗慣性半径の値と、スターポリマーと同一分子量の直鎖高分子での値との比、すなわち $g = \langle Rg \rangle^2 / \langle Rg \rangle_1^2$ の値を理論的に求めた。彼らは、スターポリマーの鎖をランダムウォークと仮定し計算したところ、スターポリマーの腕数 n に関して、

$$g = (3n-2)/n^2 \quad (1-1)$$

の関係となることを示した。実際に g と n との関係は、ポリスチレン¹⁶⁻²⁰、ポリイソブレン²¹、ポリブタジエン²²⁻²⁴ のスターポリマーに関して調べられ $n=6$ までのスターポリマーにおいては Θ 溶媒のみならず良溶媒中においても g 値は理論値と一致することが報告された^{16,17,21}。ところが、 $n=8$ 以上のスターポリマーにおいては g 値が理論値よりも大きな値になることが Θ 溶媒、良溶媒のどちらの測定においても報告された^{18,19,22-24}。この理論値との相違はスターポリマーの構造に由来するものと考えられる。すなわち、腕数が増えるとスターポリマーの結合点付近の鎖は、残りの鎖の存在のためにランダムウォークの鎖形態をとれなくなり、幾分のびた鎖形態をとると考えられる。

そこで、このスターポリマー鎖の拡がりには de Gennes²⁵ によって導入された thermal blob の概念を用いて理論的に調べられた²⁶⁻²⁸。Daoud ら²⁶ はスターポリマーの鎖の拡がりを、i) コア部で、鎖は非摂動な領域、ii) 鎖が準希薄溶液中の拡がりを示す領域、iii) 鎖が希薄溶液中での拡がりを示す領域、の三つの領域に分けたモデル (DC モデル) を提唱し、それぞれのブロップサイズは中心からの距離と腕数に依存することを示した (図 1-3)。スターポリマーが溶液中で実際に DC モデルのような構造を有することは小角中性子散乱を用いた報告²⁹⁻³¹ や類似の構造であると考えられる星型ミセル^{32,33} の研究、あるいはスターポリマーのシミュレーション³⁴⁻³⁶ によって示されている。

また、彼らはこのモデルを用いスターポリマーの拡がりを理論的に計算し、

$$Rg \propto N^\nu n^{(1-\nu)/2} \quad (1-2)$$

の関係になることを求め、スターポリマーの拡がりには腕数 n とその重合度 N 、Flory の指数 ν に依存することを示した。また、このスターポリマーの理論的な拡がりより

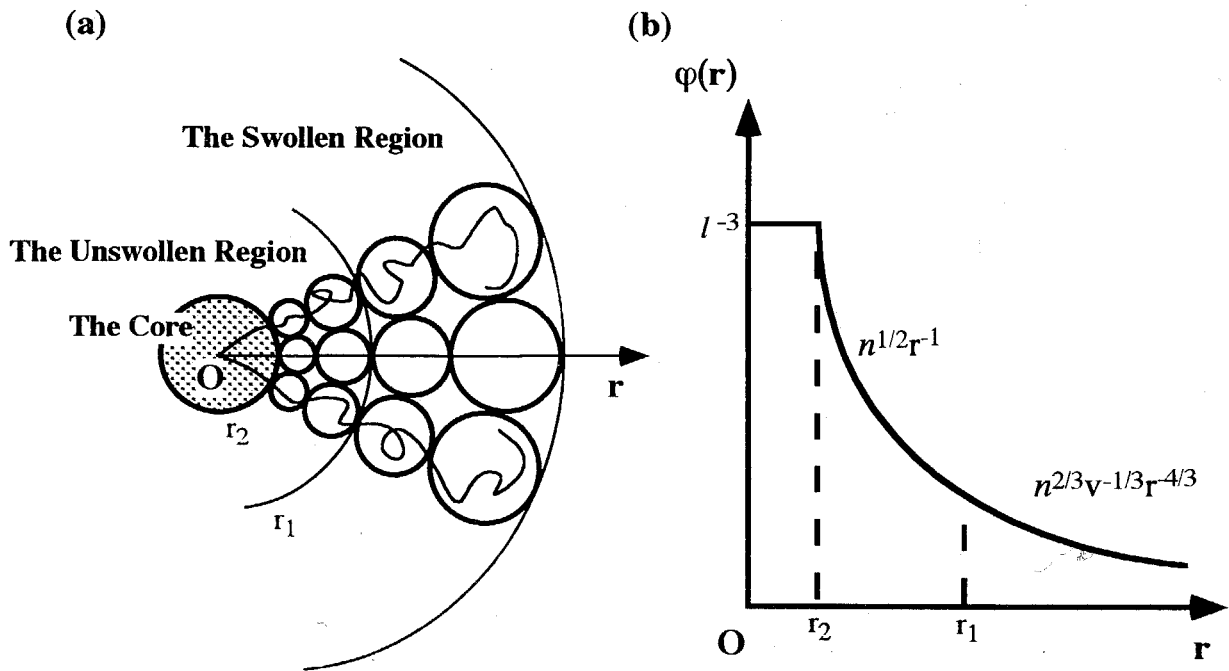


Figure 1-3 (a) Thermal Blob Model of Star Polymer; (b) The Density Profile of Star Polymer

g 値も求められ、

$$g \propto n^{(1-3\nu)} \quad (1-3)$$

の関係が示された。Roovers ら²²⁻²⁴は腕数 $n > 8$ のスターポリブタジエンを用い、実験的に g と n との関係を良溶媒、 Θ 溶媒において調べ、良溶媒中では $g \propto n^{4/5}$ と DC モデルに一致し、 Θ 溶媒中では若干実験値の方が DC モデルの理論値よりも大きくなることを示した。また彼らはスターポリマーの構造を腕数が増加するに従い中心付近のポリマー鎖密度が増加するために剛体球に近い構造をとるであろうことを示した。そこで、幾何学的因子を表す指標である慣性半径と流体力学的半径の比 $\rho = R_g/R_h$ の値に関して研究が行われた。Roovers ら³⁷はスターポリブタジエンを静的及び動的な光散乱、粘度測定により慣性半径 R_g 、流体力学的半径 R_h 、粘度半径 R_v をそれぞれ求め、腕数 $n > 18$ において ρ 値が剛体球において理論的に得られる値に近づくことが報告された。また、Fetters ら³⁸もスターポリイソプレンの拡がりを調べ、 $n > 30$ において剛体球に近づくこと示された。同様な剛体球を示す結果は星型ミセル³⁹、やマイクロゲル⁴⁰ に関しても報告されている。DC モデルのセグメント密度に関する傾斜構造の概念は、言い換えればスターポリマー内で浸透圧が均一でなく徐々に変化することを意味する。そのため、スターポリマーの最外殻の鎖が重なり合う濃度、すなわち C^* 濃度付近においてスターポリマーは一種の結晶構造をとりうることを Witten ら^{41,42}によって示された。

実際にスターポリマー⁴³⁻⁴⁸、星型ミセル^{49,50}の超格子構造はさまざまな測定により調べられている。Roovers ら⁴⁷は粘度測定により比粘度を測定し、 $n > 64$ のスターポリブタジエンにおいて比粘度が発散し、liquid ordering と同様の挙動を示すことを報告している。また、スターポリマーの中性子散乱による超格子構造の測定も報告⁴⁴⁻⁴⁶されているが腕数が少ないために、わずかなピークが見られるにとどまっている。それに対して星型ミセルはその会合数が非常に大きなものを得ることができるため、近年、溶液中での結晶構造形成の報告が成されている。Gast ら⁵⁰は、ポリ(スチレン-*b*-ポリイソプレン)のミセルからメルトへの構造を小角中性子散乱を用いて解析を行った。その結果、ミセルはブロック共重合体のポリスチレン組成や分子量によって hard sphere や soft sphere などの性質を示し、体心立方格子や面心立方格子を発現していることが明らかになった。このように多分岐のスターポリマーは直鎖状高分子では得られないコロイド粒子に似た性質を示し単分子ミセルの挙動をとることが予想され、単一成分からなるナノ構造高分子と位置づけることができる。

一方、多成分よりなるスターポリマーについてはあまり数多くの報告は見られない。まず多成分よりなるスターポリマーを分類すると、 $(AB)_n$ 型、 A_nB_n 型⁵¹、ABC(D)型^{52,53}などの合成が報告されている。これらの構造を図 1-4 に示す。 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体は腕が AB ブロック共重合体よりなるスターポリマーのため、ブロック共重合体と同様にミクロ相分離やミセル形成などの挙動も示す。 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体のミクロ相分離に関する理論的な解析は Cruz ら⁵⁴によって初めて成された。彼らは Leibler の平均場理論を応用し $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体の相図を示した(図 1-5)。この相図がブロック共重合体の相図と大きく異なる点は、スピノーダル線が腕数の増加とともに組成に対して非対称となり、また、臨界値も徐々に低く

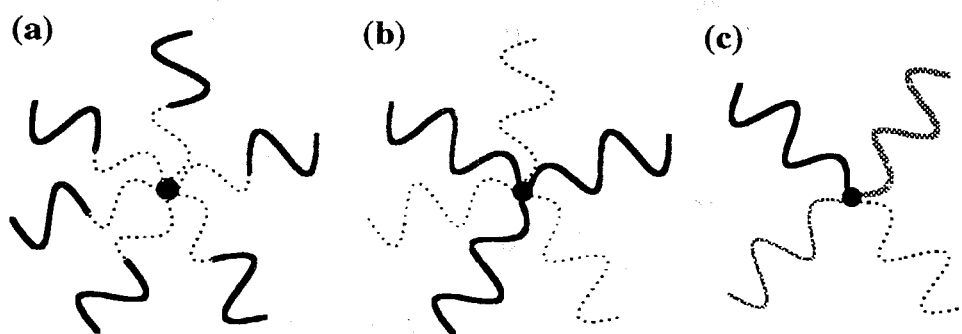


Figure 1-4 Schematic Image of Various Star-Block Copolymers;
 (a) $(AB)_n$ Type :(b) A_nB_n Type :(c) ABCD Type

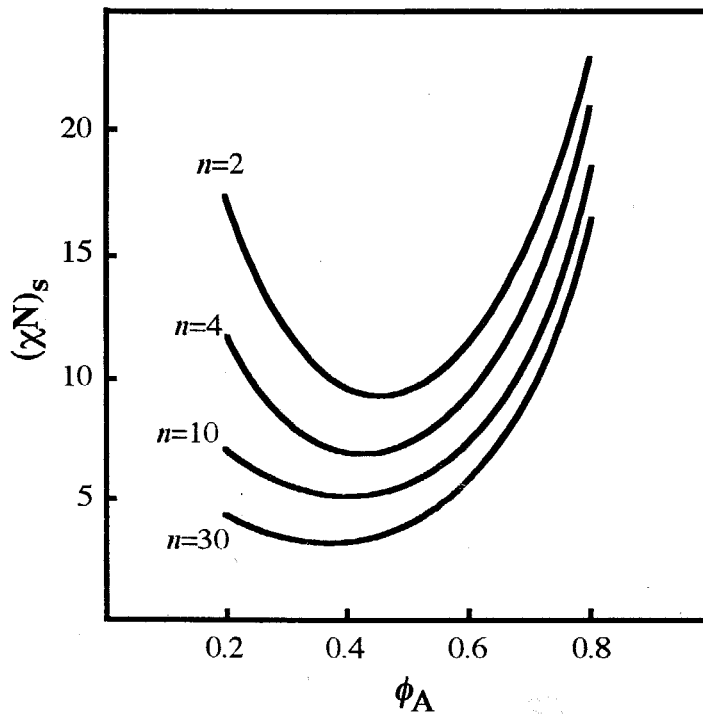


Figure 1-5 Phase Diagram for $(AB)_n$ Type Star-Block Copolymers

なる点である。また彼らは、腕数が非常に大きくなると $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体はコア・シェル型の構造をとり、単分子で相分離をし一種の結晶構造をとると予言している。また、他にも $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体のミクロ相分離に関する理論的な報告⁵⁵⁻⁵⁸もなされている。また、 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体のモルフォロジーに関する研究は Fetters ら^{59,60}によって行われており、腕数 $n < 18$ のポリ(スチレン-*b*-イソプレン)スターは直鎖状ブロック共重合体と同様にポリスチレン組成に依存して、モルフォロジーが変化することが示された。また、腕数 $n < 18$ の $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体の秩序-無秩序転移(ODT)⁶¹⁻⁶³やドメインサイズの分子量依存性⁶⁴などが直鎖状のポリマーと同様な挙動を示すことが報告されている。しかし、腕数の多い($n > 18$) $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体のミクロ相分離やミセル形成などの挙動は明らかにされていない。このように $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体はその腕数と組成に依存して、ブロック共重合体またはスターポリマーに近い溶液、固体特性を発現することが予測され、興味あるナノ構造高分子である。しかし、 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体の秩序構造形成に関する腕数・組成依存に関する体系的な研究は行われていない。

この $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体のこれまでの合成法を概観してみる。合成例としては、主に3つの方法がある。まず最初は、ジブロックのリビングアニオンと多官能性のクロロシラン化合物との縮合反応によって得られるものである。すなわち Roovers ら⁶⁵がリビングアニオンと多官能性の親電子試薬との縮合反応によりスターポリマーを合成した方法を応用したもので、Fetters ら⁶⁶の研究が挙げられる。この方法を用いると、リビングアニオンとクロロシラン化合物が定量的に反応するため、腕数の揃ったスターポリマーが得られる。近年 Roovers ら^{31,67}が最近のデンドリマーの合成の技術を取り入れ、デンドリマーの末端にクロロシラン基を導入することにより128本までの腕をもつスターポリブタジエンを合成している。次に挙げられるのは、ジブロックのリビングアニオンにジビニルベンゼンを加え、残存ビニル基との橋かけ反応によりミクロゲル核を形成するもので、Rempp⁶⁸や Fetters ら⁶⁹の実験例が挙げられる。この方法を用いると、系の濃度、ジビニルベンゼンの仕込み量などを変えることにより腕数を変化させることができ、クロロシラン化合物を用いた反応と比べて反応の速度が速いが、腕数の少ないスターポリマーを合成するには不向きである。これらのリビングアニオンによる概念を応用し、リビングカチオンを用いた合成法⁷⁰も報告されてる。そして最後に挙げられるのは、末端に重合官能基をもつジブロックマクロモノマーを合成し、これらが発現するミクロな反応場(ミセル)での組織化重合により $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体を得るもので、石津、行政ら⁷¹の研究が挙げられる。このように多分岐 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体の合成には、ジブロックアニオンのミセル内というミクロな反応場におけるジビニルベンゼンのゲル化反応により腕数を制御する分子設計が有効と考えられる。

以上の背景を踏まえて、本論文では $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体の腕数・組成を制御した合成法の確立、また溶液・固体での構造特性を明らかにし、そのトポロジー構造・多成分系に基づく高分子性を見いだすことを目的とする。まずジブロックアニオンとジビニルベンゼンとのアニオン共重合による腕数・組成を制御した $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体合成法を検討した。次に非対称ブロック共重合体からなる $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体の選択溶媒中での単分子ミセル形成や良溶媒中における階層的格子構造の形成を取り扱った。そして腕数を制御した対称ブロック共重合体からなる $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体のミクロ相分離挙動をジブロック共重合体の相分離挙動と比較検討した。また得られた結果を拡張してさらに高次な構造を持つ超構造ポリマーの設計構築など合成から物性、新素材開発への体系的な研究を取り扱った。

本論文は8章で構成されている。

第1章「緒言」ではこれまでのスターポリマーやスター・ブロック共重合体に関する研究を概観し、本論文の意義、および目的を述べた。

第2章「 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体合成とキャラクタリゼーション」では、ポリ(スチレン-*b*-イソプレン)リビングアニオンとジビニルベンゼンを用いた合成法で分子量、組成、腕数を制御し、構造の明確な $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体が合成できることを示した。また、これらの $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体のキャラクタリゼーションを示した。

第3章「非対称ブロックアームからなる $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体の溶液特性」では、ポリスチレン組成の高い $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体のポリスチレンに選択溶媒であるジメチルホルムアミド中での単分子ミセル形成を動的光散乱により観察し、そのトポロジー構造による特性を見出した。また良溶媒中であるベンゼン中での拡がりや剛体球挙動を静的および動的光散乱を用いて観察した。

第4章「非対称ブロックアームからなる $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体の階層的構造転移」では、ポリスチレン組成の高い $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体を用いて、最外殻鎖が重なり合う濃度 (C^* 濃度) から固体膜形成に至るの階層的構造転移を小角X線散乱測定、透過型電子顕微鏡を用いて調べた。

第5章「ミクロ相分離構造形成に与える腕組成および腕数依存性」では、 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体のミクロ相分離に関して分子量、腕数、組成をパラメータに考察し、従来のブロック共重合体のミクロ相分離挙動と比較検討した。

第6章「スター型傾斜構造体の合成と溶液中の秩序構造形成」では、スターポリマーの腕が2成分傾斜構造からなるスター型傾斜構造体の合成法を示した。その溶液における秩序構造形成について考察し、 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体との物性を比較評価し、階層的構造転移がスター型ポリマーの発現する普遍的物性であることを述べた。

第7章「スター・ブロック共重合体球格子の固定による超構造ポリマーの設計」では、 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体を重合可能なモノマー中に分散し秩序構造を発現させた後、そのモノマーを光ラジカル重合することによりその格子構造を固定した新規ナノ超構造ポリマーを合成し、その特性を評価した。

第8章「総括」ではこれらの結果をまとめ、今後の展望を述べた。

参考文献

1. Molau, G.E., "Block Polymer", Aggarwal, S.L. Ed., Plenum Press, New York, 1970
2. Helfand, E., *Macromolecules*, 1975, **8**, 552; Helfand, E. and Wasserman, Z.R., *Macromolecules*, 1976, **9**, 879; Helfand, E. and Wasserman, Z.R., *Macromolecules*, 1978, **11**, 960; Helfand, E. and Wasserman, Z.R., *Macromolecules*, 1980, **13**, 994
3. Leibler, L., *Macromolecules*, 1980, **13**, 1602
4. Inoue, T., Soen, T., Hashimoto, T. and Kawai, H., *J. Polym. Sci.*, 1967, **7**, 1283
5. Hashimoto, T., Shibayama, M. and Kawai, H., *Macromolecules*, 1980, **13**, 1237
6. Matsushita, Y., Mori, K., Saguchi, R., Nakao, Y., Noda, I. and Nagasawa, M., *Macromolecules*, 1990, **23**, 4313
7. Hashimoto, T., "Thermoplastic Elastomers", Legge, N.R., Holden, G.R., Schroeder, H.E. Ed., Vienna, 1987
8. Sakurai, S., Kawada, H., Hashimoto, T. and Fetters, L.J., *Macromolecules*, 1993, **26**, 5796
9. Hajduk, D.A., Gruner, S.M., Rangarajan, P., Register, R.A., Fetters, L.J., Honeker, C., Albalak, R.J. and Thomas, E.L., *Macromolecules*, 1994, **27**, 490
10. Khandpur, A.K., Forster, S., Bates, F.S., Hamley, I.W., Ryan, A.J., Bras, W., Almdal, K. and Mortensen, K., *Macromolecules*, 1995, **28**, 8796
11. Sakamoto, N., Hashimoto, T., Han, C.D., Kim, D. and Vaidya, N.Y., *Macromolecules*, 1997, **30**, 1621
12. Tomalia, D.A., Baker, H., Dewald, J., Hall, M., Kallos, G., Martin, S., Roeck, J., Ryder, J., and Smith, P., *Macromolecules*, 1986, **19**, 2466; Tomalia, D.A., *Adv. Mater.*, 1994, **6**, 529
13. Mourey, T.H., Turner, S.R., Rubinstein, M., Fréchet, J.M.J., Hawker, C.J. and Wooley, K.L., *Macromolecules*, 1992, **25**, 2401; Fréchet, J.M.J., *Science*, 1994, **263**, 1710
14. Scherrenberg, R., Coussens, B., van Viliet, P., Edouard, G., Brackman, J. and de Brabander, E., *Macromolecules*, 1998, **31**, 456
15. Zimm, B.H. and Stockmayer, W.H., *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 1301
16. Morton, M., Helminiak, T.E., Gadkary, S.D. and Bueche, F., *J. Polym. Sci.*, 1962, **57**, 471
17. Roovers, J.E.L. and Bywater, S., *Macromolecules*, 1974, **7**, 443
18. Roovers, J., Hadjichristidis, N. and Fetters, L.J., *Macromolecules*, 1983, **16**, 214
19. Huber, K., Burchard, W. and Fetters, L.J., *Macromolecules*, 1984, **17**, 541
20. Khasat, N., Pennisi, R.W., Hadjichristidis, N. and Fetters, L.J., *Macromolecules*, 1988, **21**, 1100
21. Hadjichristidis, N. and Roovers, J.E.L., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1974, **12**, 2521
22. Zhou, L.L., Hadjichristidis, N., Toporowski, P.M. and Roovers, J., *Rubber Chem. Technol.*, 1991, **65**, 303
23. Roovers, J., Toporowski, P. and Martin, J., *Macromolecules*, 1989, **22**, 1897
24. Roovers, J., Zhou, L.L., Toporowski, P.M., van der Zwan, M., Iatrou, H. and Hadjichristidis, N., *Macromolecules*, 1993, **26**, 4324
25. de Gennes, P.G., "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell Un. Press, 1979
26. Daoud, M. and Cotton, J.P., *J. Phys.(Paris)*, 1982, **43**, 531
27. Brishtein, T.M. and Zhulina, E.B., *Polymer*, 1984, **25**, 1453
28. Brishtein, T.M., Zhulina, E.B. and Borisov, O.V., *Polymer*, 1986, **27**, 1078

29. Richter, D., Stuhn, B., Ewen, B. and Nerger, D., *Phys. Rev. Lett.* 1987, **58**, 2462
30. Lantman, C.W., MacKintosh, W.J., Rennie, A.R., Tassin, J.F., Monnerie, L. and Fetters, L.J., *Macromolecules*, 1990, **23**, 836
31. Willner, L., Jucknischke, O., Richter, D., Roovers, J., Zhou, L.L., Toporowski, P.M., Fetters, L.J., Huang, J.S., Lin, M.Y. and Hadjichristidis, N., *Macromolecules*, 1994, **27**, 3821
32. Kathleen, A.C., Gast, A.P. and Capel, M., *Macromolecules*, 1991, **24**, 6512
33. Moffitt, M., Yu, Y., Nguyen, D., Graziano, V., Schneider, D.K. and Eisenberg, A., *Macromolecules*, 1998, **31**, 2190
34. Grest, G.S., Kremer, K. and Witten, T.A., *Macromolecules*, 1987, **20**, 1376
35. Grest, G.S., Kremer, K., Milner, S.T. and Witten, T.A., *Macromolecules*, 1989, **22**, 1904
36. Grest, G.S., *Macromolecules*, 1994, **27**, 3493
37. Roovers, J. and Martin, J.E., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1989, **27**, 2513
38. Bauer, B.J., Fetters, L.J., Graessley, W.W., Hadjichristidis, N. and Quack, G.F., *Macromolecules*, 1989, **22**, 2337
39. Vagberg, L.J.M., Cogan, K.A. and Gast, A.P., *Macromolecules*, 1991, **24**, 1670
40. Lang, P., Burchard, W., Wolfe, M.S., Spinelli, H.J. and Page, L., *Macromolecules*, 1991, **24**, 1306
41. Witten, T.A., Pincus, P.A. and Cates, M.E., *Europhys. Lett.*, 1986, **2**, 137
42. Witten, T.A. and Pincus, P.A., *Macromolecules*, 1986, **19**, 2509
43. Adam, M., Fetters, L.J., Graessley, W.W. and Witten, T.A., *Macromolecules*, 1991, **24**, 2434
44. Dozier, W.D., Huang, J.S. and Fetters, L.J., *Macromolecules*, 1991, **24**, 2810
45. Willner, L., Jucknischke, O., Richter, D., Farago, B., Fetters, L.J. and Huang, J.S., *Europhys. Lett.*, 1992, **19**, 297
46. Richter, D., Jucknischke, O., Willner, L., Fetters, L.J., Lin, M., Huang, J.S., Roovers, J., Toporowski, C. and Zhou, L.L., *J. Phys. IV*, 1993, **3**, 3
47. Roovers, J., *Macromolecules*, 1994, **27**, 5359
48. Roovers, J., Toporowski, P.M. and Douglas, J., *Macromolecules*, 1995, **28**, 7064
49. Buitenhuis, J. and Forster, S., *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 262
50. McConnell, G.A. and Gast, A.P., *Macromolecules*, 1997, **30**, 435
51. Avgeropoulos, A., Poulos, Y. and Hadjichristidis, N., *Macromolecules*, 1996, **29**, 6076
52. Sioula, S., Tselikas, Y. and Hadjichristidis, N., *Macromolecules*, 1997, **30**, 1518
53. Iatrou, H. and Hadjichristidis, N., *Macromolecules*, 1993, **26**, 2479
54. de la Cruz, M.O. and Sanchez, I.C., *Macromolecules*, 1986, **19**, 2501
55. Benoit, H. and Hadziioannou, G., *Macromolecules*, 1988, **21**, 1449
56. Mayes, A.M. and de la Cruz, M.O., *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**, 7228
57. Dobrynin, A.V. and Erukhimovich, I.Y., *Macromolecules*, 1993, **26**, 276
58. Matsen, M.W. and Schick, M., *Macromolecules*, 1994, **27**, 6761
59. Alward, D.B., Kinning, D.J., Thomas, E.L. and Fetters, L.J., *Macromolecules*, 1986, **19**, 215
60. Herman, D.S., Kinning, D.J., Thomas, E.L. and Fetters, L.J., *Macromolecules*, 1987, **20**, 2940
61. Hashimoto, T., Ijichi, Y. and Fetters, L.J., *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**, 2463
62. Ijichi Y., Hashimoto, T. and Fetters, L.J., *Macromolecules*, 1989, **22**, 2817

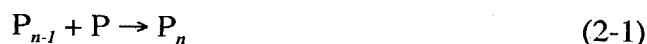
63. Floudas, G., Pispas, S., Hadjichristidis, N., Pakula, T. and Erukhimovich, I., *Macromolecules*, 1996, **29**, 4142
64. Matsushita, Y., Takasu, T., Yagi, K., Tomioka, K. and Noda, I., *Polymer*, 1994, **35**, 2862
65. Roovers, J.E.L., and Bywater, S., *Macromolecules*, 1972, **5**, 384
66. Hadjichristidis, N. and Fetters, L.J., *Macromolecules*, 1980, **13**, 191
67. Zhou, L.L. and Roovers, J., *Macromolecules*, 1993, **26**, 963
68. Rempp, P. and Franta, E., *Pure Appl. Chem.*, 1972, **30**, 229
69. Young, R.N. and Fetters, L.J., *Macromolecules*, 1978, **11**, 899; Quack, G., Fetters, L.J., Hadjichristidis, N. and Young, R.N., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1980, **19**, 587
70. Kanaoka, S., Sawamoto, M., Higashimura, T., *Macromolecules*, 1991, **24**, 5741
71. Ishizu, K. and Yukimasa, S., *Polymer*, 1993, **34**, 3753

第2章

(AB)_n型スター・ブロック共重合体合成と キャラクタリゼーション

2-1 序言

スターポリマーの主な合成法に関しては前章に示したが、その合成において最も重要な問題はコア付近のセグメント密度の高さゆえの反応性の問題であろう。多分岐なスターポリマーの合成法は他にもジビニルベンゼン(DVB)コアを先にアニオン重合法で合成した後スチレンモノマーを重合する core first 法¹も報告されている。この方法ではポリアニオンコアからモノマーを重合するため一斉開始することが不可能で、コアの開始能末端数の不均一性や腕分子の特性が得られないなどの欠点があり、精密な合成とは言えない。そこで前章にも示したとおりリビング重合法を用いた arm first 法が腕分子の分子量・組成の制御された(AB)_n型スター・ブロック共重合体の合成には最適と考えられる。ここで問題となるのは腕数の制御である。最も簡潔な方法は、官能基数の明らかなカップリング剤、例えばテトラクロロシランなどを用いてリビングアニオンを停止する方法であろう。この方法を用いて実際に3~128本の腕数^{2,3}のスターポリマーが合成されているが、冒頭にも示したとおり中心付近のセグメント密度の高さのため、多分岐になればなるほどこの問題は深刻である。すなわち、カップリング剤とリビングアニオンの反応で、スター型ポリマーが形成されると、カップリング剤周辺にセグメント密度が高くなる遮蔽効果のため、官能基が存在しているにも関わらず次のカップリング反応が起こらなくなる現象が現れる^{4,5}。腕ポリマーを P、n分岐スターポリマーを P_nと表すと、



の反応が n が大きな場合には起こりにくくなると考えられる。実際、Roovers ら³も、128本のスターポリマーの合成にはできるだけ立体障害の少ないブタジエンをモノマーに用いて合成を行っている。逆にこの特性を利用した合成法がリビングアニオンと DVB との共重合による合成法^{6,8}である。DVB は 2 官能性のゲル化剤であり、単独あるいはモノマーとの共重合ではマクロゲルを形成する。しかし(2-1)の反応を考えるとスターポリマーの中心付近の密度が高くなったときそれ以上の反応は進まず、結果としてマクロゲルを形成せずにスターポリマーが合成されると考えられる。

スターポリマーのキャラクタリゼーションに関しても前章に示したとおり直鎖状高分子との拡がり異なるためゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で得

られる数平均分子量は他の絶対測定で得られる値とは異なる。近年、瀬ら⁹によって低角度光散乱高度計付き GPC(GPC-LALLS)を用いた分岐ブロックポリマーの精密なキャラクタリゼーションが検討されている。彼らは、スターポリマーや組成に分布のないスター・ブロック共重合体の分子量は GPC の校正曲線を用いずに求めることができることを示し、組成に分布をもつスター・ブロック共重合体の分子量の決定の難しさを示している。

本章ではモノマーにスチレン(St)、イソプレン(Ip)を用い、対称あるいは非対称ポリ(St-*b*-Ip)リビングアニオンと DVB との共重合によって、(AB)_n 型スター・ブロック共重合体を合成した。また、得られた(AB)_n 型スター・ブロック共重合体の組成、分子量及び分子量分布について核磁気共鳴(¹H-NMR)、GPC-LALLS より求め、その組成、分子量、腕数の制御について検討した。

2-2 実験

2-2-1 試薬の調製

テトラヒドロフラン

市販一級のテトラヒドロフラン(THF)はナトリウムと α -メチルスチレンを加えて真空中で攪拌し、リビングテトラマーの赤色より脱水を確認し、そのまま真空ライン中に保存した。

ベンゼン

市販一級のベンゼンにナトリウム片を加え一昼夜攪拌し、真空中で溶封し粗精製ベンゼンとした。ついで脱水剤として *n*-ブチルリチウム(*n*-BuLi)を用い完全に脱水した後、蒸留を行い、精製ベンゼンを得た。

n-BuLi/ベンゼン

開始剤として用いる *n*-BuLi/ベンゼン溶液は、市販の *n*-BuLi/ヘキサン溶液を精製ベンゼンで希釈したものをを用いた。

スチレン(St)

市販のスチレンを、 CaH_2 と LiAlH_4 の混合物で脱水して、ポリアニオンの失活剤であるポリ(メチルメタクリレート) (PMMA)を加え真空蒸留を行い、粗精製 St とした。この粗精製 St にトリフェニルメチルナトリウム/THF を滴下し、赤色を呈した時点で滴下をやめ蒸留を行い、精製 St を得た。

イソプレン(Ip)

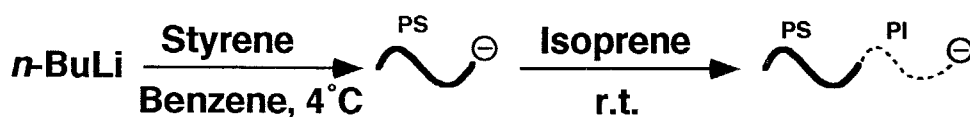
市販のイソプレンを、 CaH_2 で一昼夜脱水後、真空蒸留を行い、粗精製 Ip とした。粗精製 Ip に *n*-BuLi を加え、黄色を呈することを確認し、迅速に蒸留を行い、精製 Ip を得た。

ジビニルベンゼン(DVB)

市販の DVB (MERCK、ca. 65%、*m*-:*p*-=2:1) を St と同様の方法で精製した。また、ガスクロマトグラフィーによって *m*-、*p*-の DVB、エチルスチレンの4本のピークを確認し、ピーク面積比から精製 DVB の正確な重量%を決定した。

2-2-2 ポリ（スチレン-*b*-イソプレン）アニオンの合成

スキーム 2-1 に示す反応式に従い真空中でアニオン重合を行いポリ(St-*b*-Ip)を合成した。まず氷浴中で0°C付近に冷却した *n*-BuLi/ベンゼンに St を滴下しスチレン末端アニオンの赤色呈色を見る。30 分ほど重合した後、この赤色呈色溶液を少量取り PSt プレカーサを得る。次に、Ip を室温で3 時間ほど重合しポリ(St-*b*-Ip)アニオンを得た。このとき溶液が赤色から Ip 末端アニオンの黄色へと変化するのを確認する。一部をキャラクタリゼーション用にアニオンを失活させ回収し、その残りをそのまま冷蔵庫中に保管した。

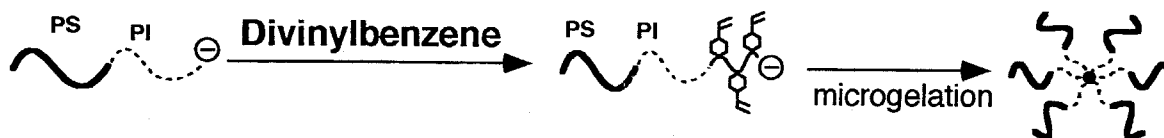


Scheme 2-1 Polymerization Scheme of Poly(Styrene-*b*-Isoprene) Anion

2-2-3 (AB)_n型スター・ブロック共重合体の合成

スキーム 2-2 に示す反応式に従いジブロックリビングアニオンと DVB との共重合により(AB)_n 型スター・ブロック共重合体を得た。ポリ(St-*b*-Ip)リビングアニオンに DVB を加えると溶液が黄色からスチリルアニオンの赤色へと変わることを確認する。このまま室温で二日間攪拌し DVB を完全に反応させ、その後この系を湯浴で 50°C まで上昇させ DVB のゲル化反応により核を形成させ、(AB)_n 型スター・ブロック共重合体を合成した。生成したポリマーはメタノールを沈澱剤として回収、乾燥し、保存した。

回収した(AB)_n 型スター・ブロック共重合体は、未反応のまま残存しているポリ(St-*b*-Ip)との混合物であるので、分子量による分別法（沈澱分別）により分離精製を行った。(AB)_n 型スター・ブロック共重合体だけが沈澱する非溶媒分率（ベンゼン:メタノール=2:1(v/v)）で分離操作を数回行い、精製(AB)_n 型スター・ブロック共重合体を回収した。



Scheme 2-2 Polymerization Scheme of (AB)_n Type Star-Block Copolymer

2-2-4 キャラクタリゼーション

ポリ(St-*b*-Ip)のキャラクタリゼーション

PSt プレカーサの数平均分子量 M_n および分子量分布 M_w/M_n は TOSOH 製 HLC-8020 型高速液体クロマトグラフィー (カラム:GMH_{XL}、溶媒:THF、温度:38°C) を用いて、PSt 較正曲線より決定した。また、ポリ(St-*b*-Ip)の組成は、¹H-NMR(JEOL、GSX500、溶媒:CDCl₃)により決定し、組成よりポリ(St-*b*-Ip)の分子量 M_n を算出した。St と Ip の組成の等しいブロック(symmetric block)を SB、組成の偏っているもの(asymmetric block)を AB とし数字で分子量をあらわした。

(AB)_n型スター・ブロック共重合体のキャラクタリゼーション

(AB)_n型スター・ブロック共重合体の M_w 及び腕数 n は GPC-LALLS (TOSOH 製、HLC-803D、カラム:GMH6×2、溶媒:THF、温度:38°C) の RI 及び小角光散乱 (LS-8) の二元検出を用いて求めた⁹。

GPC-LALLS の LS、RI におけるそれぞれのピークの高さ H_i^{RI} 、 H_i^{LS} は、

$$H_i^{RI} = k_1 (dn/dc) c_i \quad (2-2)$$

$$H_i^{LS} = k_2 (dn/dc)^2 c_i M_i \quad (2-3)$$

の関係が得られる。ここで、 k_1 、 k_2 は比例定数、 (dn/dc) 、 c_i 、 M_i はポリマーの示差屈折率増分と溶出位置 i における濃度と分子量である。式(2-2)、(2-3)より

$$M_i = (H_i^{LS} / H_i^{RI}) / [(k_2/k_1)(dn/dc)] \quad (2-4)$$

ここで、重量平均分子量 M_w は、

$$M_w = \sum H_i^{RI} M_i / \sum H_i^{RI} \quad (2-5)$$

より求められる。ここで、(AB)_n型スター・ブロック共重合体の M_w は、同じ (dn/dc) 値をもつポリ(St-*b*-Ip)プレカーサより式(2-4)の $[(k_2/k_1)(dn/dc)]$ を求め、決定した。

また、(AB)_n型スター・ブロック共重合体の M_w は静的光散乱 (SLS; Photal、DLS-7000、He-Ne レーザー、 $\lambda_0=632.8\text{nm}$)でも測定した。溶媒はベンゼン ($n=1.49794$, $\eta=0.601\text{cp}$) を用い、濃度 0.1~1wt%、散乱角 30°~150°で測定した。解析は Zimm plot を用い、 dn/dc は (AB)_n型スター・ブロック共重合体を構成するプレカーサの値を用い M_w を決定した。これらの腕数は試料名に添字として示している。

2-3 結果と考察

2-3-1 ポリ(スチレン-*b*-イソブレン)の合成

n-BuLi を開始剤としたベンゼン中でのアニオン重合により、St、Ip を逐次重合し腕となるポリ(St-*b*-Ip)アニオンを合成した。表 2-1 に非対称ブロックアームの、表 2-2 に対称ブロックアームの合成条件と結果を示す。PSt プレカーサの分子量と分子量分布は GPC より求めた。分子量分布はいずれも非常に狭く($M_w/M_n < 1.1$)、均一に重合が進んでいることがうかがえる。ポリ(St-*b*-Ip)の PSt 組成は $CDCl_3$ 溶媒中で 1H -NMR より求め、いずれのサンプルも仕込通りの組成であった。また、Pip のミクロ構造も調べたところ、1,4-構造(5.3ppm)がおよそ 50%、1,2-構造(5.8ppm)が 20%、3,4-構造(4.8ppm)が 30%であった。これは、*n*-BuLi を開始剤とする非極性溶媒中での Ip の重合では 1,4-構造体が主に得られるという結果と少し異なるが、St の精製に際しほんのわずかに含まれる THF のためと思われる。ポリ(St-*b*-Ip)の数平均分子量 M_n は PSt 組成より算出した。また、この分子量分布は GPC による PSt 換算での値だが、ポリ(St-*b*-Ip)の分子量分布も非常に狭いものであり、また RI と UV(254nm)での溶出曲線が同じカーブを描いているため、ポリ(St-*b*-Ip)の組成に関する分布もほとんど見られないと考えられる。

このようにしてジブロックアニオンと DVB との共重合により、 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体の腕となるポリ(St-*b*-Ip)の分子量・組成を完全に制御することができた。

Table 2-1 Polymerization Condition and Results of Asymmetric Diblock Copolymers

No.	Feed		PS Precursor		Diblock Precursor	
	St (ml)	Ip (ml)	$\overline{Mn} \times 10^{-4}$ ^{b)}	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$ ^{a)}	$\overline{Mn} \times 10^{-4}$ ^{b)}	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$ ^{a)} PS (mol%)
AB-33	26.5	5.1	2.79	1.05	3.33	1.10 77.0
AB-49	21.0	4.0	4.46	1.05	4.89	1.11 87.1
AB-75	30.0	6.2	6.22	1.07	7.47	1.10 76.5
AB-78	20.0	5.0	6.46	1.06	7.81	1.11 75.8
AB-129	21.0	5.0	11.40	1.04	12.90	1.04 83.1

a) Determined by GPC

b) Determined by ¹H-NMR

Table 2-2 Polymerization Condition and Results of Symmetric Diblock Copolymers

No.	Feed		PS Precursor		Diblock Precursor		
	St (ml)	Ip (ml)	$\overline{M}_n \times 10^{-4}$ ^{a)}	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$ ^{a)}	$\overline{M}_n \times 10^{-4}$ ^{b)}	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$ ^{b)}	PS (mol%)
SB-33	10.5	10.0	1.91	1.02	3.28	1.11	47.6
SB-44	12.0	12.5	2.47	1.03	4.37	1.06	46.0
SB-61	10.5	10.0	3.15	1.03	6.14	1.09	40.3
SB-101	28.5	8.5	7.05	1.06	10.10	1.06	60.2
SB-109	10.5	10.0	5.79	1.04	10.90	1.08	41.5

a) Determined by GPC

b) Determined by ¹H-NMR

2-3-2 (AB)_n型スター・ブロック共重合体の合成

ポリ(St-*b*-Ip)アニオンと DVB の共重合により(AB)_n型スター・ブロック共重合体を合成した。この共重合の重要な点は DVB の 2 つのビニル基の反応性の違いにある。すなわち DVB の 2 つのビニル基の反応速度は 10 倍程度の差があるため¹⁰、はじめ DVB が数個直鎖状に伸び (スキーム 2-2)、その後ペンダントのビニル基が反応しミクロゲル核を形成し、スターポリマーが得られる。今回の DVB という 2 官能性の橋架け剤を用いた反応ではマクロゲルは得られなかった。

(AB)_n型スター・ブロック共重合体の合成は GPC で確認した。代表的な GPC チャートを図 2-1 に示す。GPC の RI 検出で高分子量側に新しいピークが見られ(AB)_n型スター・ブロック共重合体が合成されていることが確認された。また、UV 検出器の波長をビニルベンジル基の特性吸収である 292nm にあわせ GPC を測定したところ未反応のポリ(St-*b*-Ip)にはピークが見られなかった。このことから、未反応のポリ(St-*b*-Ip)にはまったく DVB は反応しておらず、仕込んだ DVB はすべて(AB)_n型スター・ブロック共重合体の合成に消費されたと考えられる。

この GPC の結果より(AB)_n型スター・ブロック共重合体は、合成時のポリマー濃度が非常に高い (7~50%)ためポリ(St-*b*-Ip)リビングアニオンがベンゼン中においてミセルを形成¹¹し、そのミセル内での重合 (組織化重合) によりミクロゲルの形成にともない合成されたと考えられる。見かけの分子量分布 Mw/Mn は PSt 換算である GPC で確認した。(AB)_n型スター・ブロック共重合体の分子量は非常に大きいため膜浸透圧法や蒸気圧測定法から Mn を求めることは不可能である。しかし、GPC のチャートを見る限りでは粒径分布は非常に狭いものであると思われる。

これらの(AB)_n型スター・ブロック共重合体の合成条件と結果を表 2-3~2-5 にまとめる。得られた(AB)_n型スター・ブロック共重合体の重量平均分子量 Mw は GPC-LALLS から決定した。瀬ら⁹は、示差屈折率増分(dn/dc)に分布のある GPC-LALLS を用いた分岐ポリマーの分子量算出は、その分布の情報がない限り算出は不可能と結論づけているが、本研究では前節に示したとおり、ポリ(St-*b*-Ip)プレカーサは分子量も組成も非常に分布が狭いと考えられ、1 成分からなるスターポリマーと同様的手段を用いて分子量算出を行った。また、Mw は SLS から求め GPC-LALLS での値とほぼ同じであることを確認した。

リビングアニオンと DVB との共重合反応の転化率は、GPC の UV 検出器を用い、波長を芳香環の特性吸収である 254nm に固定してそのピーク面積より求めた。腕数は GPC-LALLS より得られた分子量から DVB コア部の分子量を差し引いた値を、腕とな

るポリ(St-*b*-Ip)の分子量で割った値を用いた。また、固体状態と考えた DVB コアの大きさ R_c を以下の式を用いて算出した。

$$R_c = (3nP_{DVB} / 4\pi\rho_{PS}N_A)^{1/3} \quad (2-6)$$

ここで、 P_{DVB} は腕 1 本当たりの DVB の重合度、 ρ_{PS} は PSt の密度 (1.01×10^4 [mol m⁻³])、 N_A は Avogadro 数である。これらの結果も表に示す。

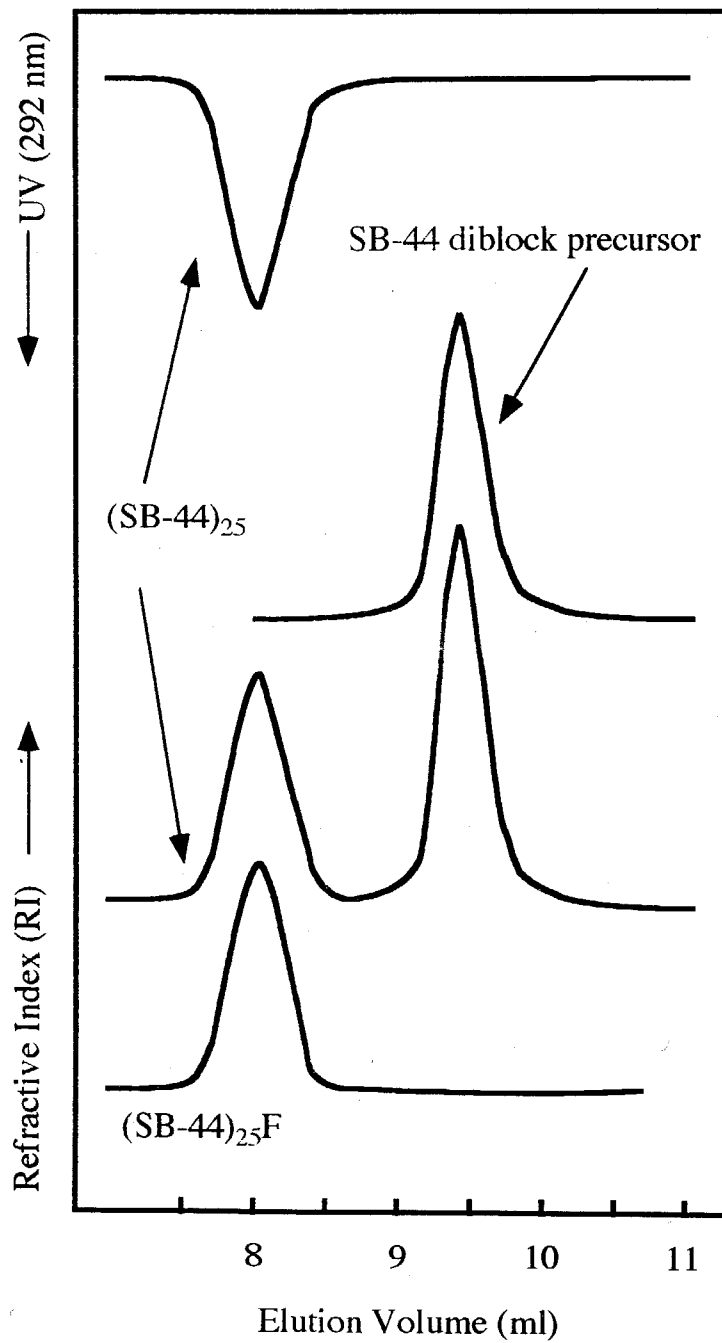


Figure 2-1 GPC Profiles of SB-44 and (SB-44)₂₅

Table 2-3 Polymerization Condition and Results of (AB)_n Type Star-Block Copolymers

No.	Feed		(AB) _n Type Star-Block Copolymer				R _c ^{e)} (nm)
	[LE]×10 ³ (mol l ⁻¹) ^{a)}	[DVB]/[LE] (mol/mol)	Conversion (%)	$\overline{M}_w \times 10^{-6}$ ^{b)}	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ^{c)}	<i>n</i> ^{d)}	
(AB-33) ₁₆	2.24	5.6	50.0	0.58	1.05	16.3	1.93
(AB-33) ₂₉	3.87	5.2	49.8	1.02	1.06	28.7	2.27
(AB-49) ₁₆	0.85	9.3	12.5	1.01	1.09	15.5	3.56
(AB-49) ₂₆	0.79	13.3	16.2	1.76	1.10	26.4	4.40
(AB-75) ₁₇	0.74	4.4	37.5	1.34	1.04	17.4	2.00
(AB-75) ₁₉	0.72	9.5	40.6	1.51	1.05	18.9	2.59
(AB-78) ₁₄	0.92	4.8	36.8	1.16	1.06	14.3	1.94
(AB-78) ₄₇	2.99	5.0	41.0	3.78	1.07	46.8	2.82
(AB-129) ₁₅	0.94	6.3	52.0	1.94	1.04	15.0	1.93
(AB-129) ₂₈	1.76	6.4	51.6	3.65	1.06	28.3	2.40

a) [LE]: Concentration of living end

b) Determined by GPC-LALLS

c) Determined by GPC

d) *n*: Arm number

e) Calculated by $R_c = (3 n P_{DVB} / 4 \pi \rho_{PS} N_A)^{1/3}$

P_{DVB} : Degree of polymerization of divinylbenzene per one arm

$\rho_{PS} = 1.01 \times 10^4$ (mol/m³)

$N_A = 6.02 \times 10^{23}$ (Avogadro's number)

Table 2-4 Polymerization Condition and Results of (AB)_n Type Star-Block Copolymers

No.	Feed		(AB) _n Type Star-Block Copolymer				
	[LE] ^a ×10 ³ (mol l ⁻¹)	[DVB]/[LE] (mol/mol)	Conversion (%)	$\overline{M}_w \times 10^{-6}$ ^{b)}	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ^{c)}	<i>n</i> ^{d)}	R _c ^{e)} (nm)
(SB-33) ₃₇₅	9.63	7.6	48.0	12.30	1.10	375.0	6.15
(SB-44) ₂₅	2.73	4.4	51.4	1.09	1.09	24.9	2.03
(SB-44) ₄₃	2.78	9.4	62.3	1.88	1.10	43.1	2.94
(SB-61) ₇	1.10	2.8	22.8	0.40	1.08	6.6	1.47
(SB-61) ₁₆	0.93	3.8	44.6	0.98	1.09	15.9	1.75
(SB-61) ₂₆	2.91	3.4	45.5	1.62	1.06	26.4	1.98
(SB-61) ₇₇	6.29	3.2	27.0	4.73	1.09	77.0	3.30

a) [LE]: Concentration of living end

b) Determined by GPC-LALLS

c) Determined by GPC

d) *n*: Arm number

e) Calculated by $R_c = (3 n P_{DVB} / 4 \pi \rho_{PS} N_A)^{1/3}$

P_{DVB} : Degree of polymerization of divinylbenzene per one arm

$\rho_{PS} = 1.01 \times 10^4$ (mol/m³)

$N_A = 6.02 \times 10^{23}$ (Avogadro's number)

Table 2-5 Polymerization Condition and Results of (AB)_n Type Star-Block Copolymers

No.	Feed		(AB) _n Type Star-Block Copolymer				
	[LE] ^a ×10 ³ (mol l ⁻¹)	[DVB]/[LE] (mol/mol)	Conversion (%)	\bar{M}_w ×10 ⁻⁶ ^{b)}	\bar{M}_w/\bar{M}_n ^{c)}	<i>n</i> ^{d)}	R _c ^{e)} (nm)
(SB-101) ₁₂	0.99	0.9	8.3	1.22	1.08	11.8	1.71
(SB-101) ₁₃	1.00	3.4	10.7	1.41	1.03	13.1	2.54
(SB-101) ₂₇	0.97	5.4	14.7	2.90	1.05	16.6	2.88
(SB-101) ₄₃	1.00	9.8	22.9	4.72	1.06	42.8	4.16
(SB-101) ₁₂₄	3.03	5.2	16.7	13.39	1.06	124.4	5.34
(SB-109) ₇₀	1.31	13.1	34.5	0.76	1.08	69.7	4.70
(SB-109) ₁₂₃	2.37	14.6	28.0	1.34	1.06	122.9	6.31
(SB-109) ₁₇₃	11.73	12.4	16.8	1.89	1.09	173.4	7.95

a) [LE]: Concentration of living end

b) Determined by GPC-LALLS

c) Determined by GPC

d) *n*: Arm number

e) Calculated by $R_c = (3 n P_{DVB} / 4\pi \rho_{PS} N_A)^{1/3}$

P_{DVB} : Degree of polymerization of divinylbenzene per one arm

$\rho_{PS} = 1.01 \times 10^4$ (mol/m³)

$N_A = 6.02 \times 10^{23}$ (Avogadro's number)

2-3-3 (AB)_n型スター・ブロック共重合体の腕数制御

(AB)_n型スター・ブロック共重合体の腕数を変化させる方法は、リビングアニオンに対しての DVB の比([DVB]/[LE])を変化させる方法を用いて従来からいろいろな報告⁶⁻⁸がなされている。一般に[DVB]/[LE]を増加させると腕数も増加するが、腕の分子量、濃度を変化させての系統だった研究は行われていない。Fetters ら⁸はポリジエニルアニオンと DVB との反応で、[DVB]/[LE]を 40 倍という条件で腕数が 50 本程度のものを合成している。しかし、ジビニルベンゼンの比が大きくなると、DVB 核が大きくなることも指摘している。図 2-2 にジビニルベンゼンの比に対する腕数のプロットを示す。同じ腕分子量、アニオン濃度では[DVB]/[LE]が増加するにしたがって腕数が増加していることがわかる。また、[DVB]/[LE]=1 でも腕数は 10 本程度付いており、DVB を用いた合成法では腕数が 4、5 本のものの合成は困難と思われる。また、図 2-2 に示されるように同じリビングアニオンを用い、同じ[DVB]/[LE]であっても系のアニオン濃度を変化させることにより腕数を制御することができると考えられる。そこで、図 2-3 に同じ[DVB]/[LE]でのアニオン濃度に対する腕数のプロットを示す。プロットからわかるように、アニオン初濃度の増加と共に腕数も増加している。ポリマー濃度により形成されるミセルの大きさが決まる組織化重合の結果を反映している。

スターポリマーの構造を考えると、中心から多くのポリマー鎖がのびるためには中心の DVB コアの表面積が重要と思われる。そこで、DVB のコアのサイズと腕数の関係を考え、図 2-4 に示す。結果はかなりばらつきがあるが直線的な傾向が見られ、その傾きを算出した結果、 $n \propto R_c^{1.97}$ という関係が得られた。すなわち腕数は腕の分子量、組成に依存せず、コアの表面積に依存していることが明らかになった。

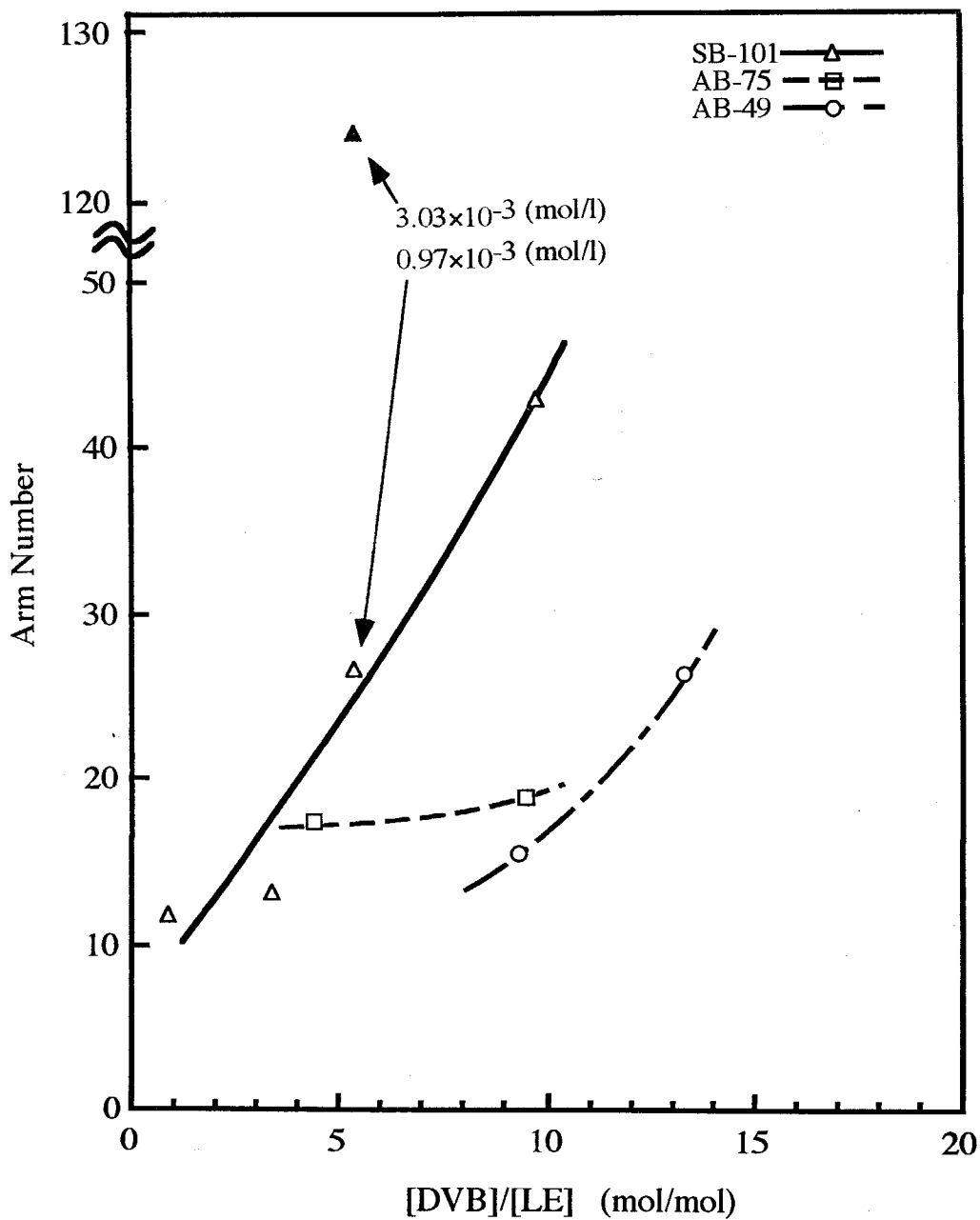


Figure 2-2 Relationship between Arm Number and Feed Ratio of Divinylbenzene to Living End

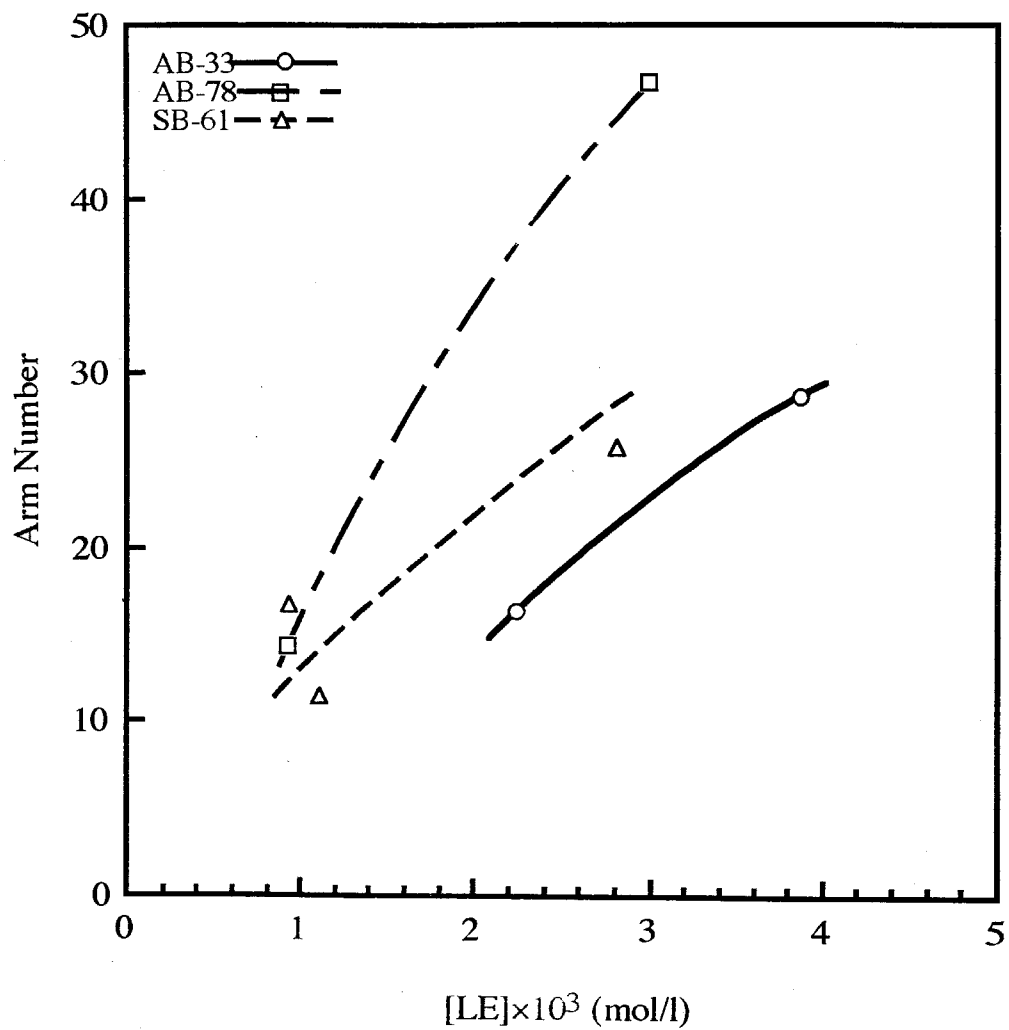


Figure 2-3 Relationship between Arm Number and Initial Concentration of Living Ends

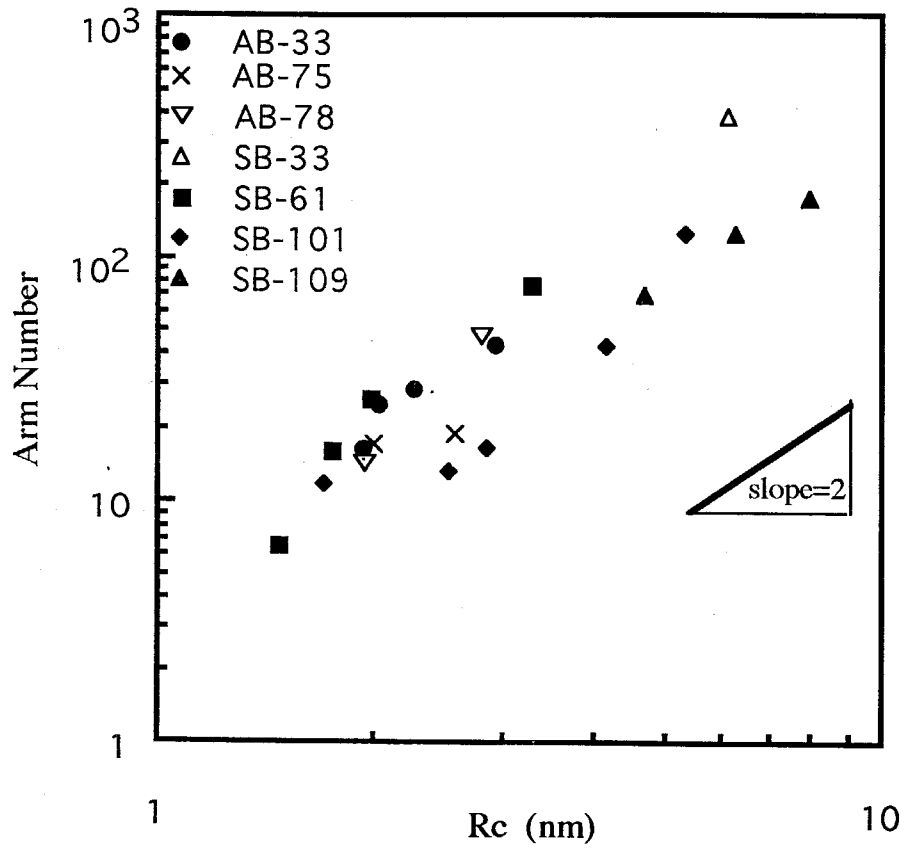


Figure 2-4 Relationship between Arm Number and Core Size

2-4 結論

本章ではポリ(St-*b*-Ip)リビングアニオンと DVB との共重合により多分岐(AB)_{*n*}型スター・ブロック共重合体の合成を行い、そのキャラクタリゼーションを GPC-LALLS を用いて行った。その結果、以下の結論を得た。

1. リビングアニオン重合法で合成したポリ(St-*b*-Ip)は分子量、組成と共に分布の狭いものが得られるため、(AB)_{*n*}型スター・ブロック共重合体の GPC-LALLS を用いた分子量は SLS より求めた値とよい一致を示した。また、この合成はポリ(St-*b*-Ip)のミセル内での組織化重合のため腕数分布も狭いものと考えられる。
2. (AB)_{*n*}型スター・ブロック共重合体合成に関し、腕数の制御は従来のリビング末端に対する DVB の比だけでなく、系内のアニオン濃度を变化させミセルの大きさを変えることでも可能であることを見出した。また、腕数は分子量、組成に依存せず、DVB コアの表面積に依存することを明らかにした。

参考文献

1. Tsitsilianis, C., Lutz, P., graff, S., Lamps, J.P. and Rempp, P., *Macromolecules* 1991, **24**, 5897
2. Hadjichristidis, N., Guyot, a. and Fetters, L.J., *Macromolecules*, 1978, **11**, 668
3. Roovers, J., Zhou, L.L, Toporowski, P.M., van der Zwan, M., Iatrou, H. and Hadjichristidis, N., *Macromolecules*, 1993, **26**, 4324
4. Ishizu, K., Fukutomi, T. and Kakurai, T., *Polym. J.*, 1975, **7**, 228
5. Ishizu, K., Fukutomi, T. and Kakurai, T., *Polym. J.*, 1975, **7**, 438
6. Bi, L.K., Fetters, L.J., *Macromolecules*, 1976, **9**, 732
7. Young, R.N. and Fetters, L.J., *Macromolecules*, 1978, **11**, 899
8. Quack, G., Fetters, L.J., Hadjichristidis, N. and Young, R.N., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1980, **19**, 587
9. 瀬和則, *高分子加工*, 1998, **47**, 207
10. Okay, O. and Funke, W., *Macromolecules*, 1990, **23**, 2623
11. Ishizu, K., Yukimasa, S. and Saito, R. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1993, **31**, 3073

第3章

非対称ブロックアームからなる

(AB)_n型スター・ブロック共重合体の溶液特性

3-1 序言

スターポリマーの溶液中での拡がりに関する研究は理論的・実験的に多くの報告がある。スターポリマーの慣性二乗半径と同一分子量の直鎖状高分子の慣性二乗半径との比で表される g 値は、古典的にはポリマー鎖をランダムウォークと仮定して求められていた¹。しかし、スターポリマーの腕数が増すにつれてこの理論値と実験値との相違は大きくなり、そこで新たに DC モデル²が提唱された。このモデルにおいてスターポリマーの腕鎖は中心からの距離が増加するに従い非摂動鎖、準希薄溶液中の鎖、希薄溶液中の鎖での振る舞いを示し、セグメント密度が徐々に減少すると仮定している。この DC モデルではスターポリマーの拡がりには腕数、分子量、Flory の ν パラメータにより数式化されている。Roovers ら³は 18 本の腕からなるスターポリマーの拡がりを静的光散乱(SLS)により測定し、 g 値に関して DC モデルとの一致を示している。また、彼らはスターポリマーの形状を、慣性半径 R_g と動的光散乱(DLS)より求められる流体力学的半径 R_h との比 $\rho=R_g/R_h$ を実測し、スターポリマーが剛体球に近い挙動をとることを示している。その後、スターポリマーや星型ミセルの拡がりには SLS や DLS 以外にも小角 X 線散乱(SAXS)⁴や小角中性子散乱(SANS)^{5,6}を用いて調べられており、DC モデルで示されたセグメント密度に関する傾斜構造や剛体球挙動が報告されてきている。

一方、2 成分からなる分岐ポリマーの選択溶媒中での挙動は、グラフト共重合体⁷や A_nB_n型スター・ブロック共重合体⁸に関して報告されている。グラフト共重合体は溶媒の幹と枝に対する選択性によってその挙動は異なり、枝に対する選択溶媒中では星型のミセルを形成するのに対し、幹に対する選択溶媒中ではフラワー型ミセルや会合体ミセルを形成することが報告されている⁷。A_nB_n型スター・ブロック共重合体の選択溶媒中での挙動も調べられており、グラフト共重合体と同様に濃度によって、単分子ミセル、会合体ミセルを形成することが報告されている⁸。しかし、(AB)_n型スター・ブロック共重合体のミセル化に関する報告はこれまでにない。

本章では良溶媒であるベンゼン中における非対称ブロックアームからなる(AB)_n型スター・ブロック共重合体の拡がりを SLS、DLS を用いて調べた。また、その(AB)_n

型スター・ブロック共重合体の剛体球挙動に関しても従来報告されているスターポリマーと同様に考察した。また、ポリスチレンに選択溶媒であるジメチルホルムアミド(DMF)中における $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体のミセル化挙動を、そのプレカーサであるジブロック共重合体のミセル化挙動と比較し検討した。

3-2 実験

3-2-1 溶液の調製

試料は非対称ブロックからなる $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体 $(AB-78)_{14}F$ と $(AB-78)_{47}F$ 、そしてその腕ポリマーである AB-78 を用いた。ここで、試料名 $(AB-78)_{14}F$ の 78 は腕鎖の分子量 7.8×10^4 、添字 14 は腕数を示す。

溶媒は良溶媒としてベンゼン ($n_D^{25}=1.49794$ 、 $\eta^{25}=0.601\text{cp}$)、選択溶媒として DMF ($n_D^{25}=1.42817$ 、 $\eta^{25}=0.802\text{cp}$) を用いた。これらの溶媒は市販特級の試薬をそのまま用いた。

良溶媒溶液の調製は 1wt% のベンゼン溶液をゆっくり 1 日攪拌し、それを希釈することにより 0.1~0.5wt% の希薄溶液を調製した。測定に用いた溶媒および溶液は孔径 $0.2\mu\text{m}$ のミリポアフィルターを用いて光学的精製を行った。

選択溶媒溶液の調製は次のように行った。まず、1wt% の白濁した DMF 溶液を 60°C に熱し、ミセルを崩壊する。その後、1 日室温 (25°C) に放置し安定なミセルを得た。また、1wt% の母液を希釈した溶液も同様の温度履歴を与えた。測定に際しては $5\mu\text{m}$ のミリポアフィルターを用い、不溶物の除去を行った。

3-2-2 静的光散乱

測定には Photol 製光散乱装置 DLS-7000 を用いた。光源は He-Ne レーザー ($\lambda_0=632.8\text{nm}$) で測定角は $30^\circ \sim 150^\circ$ を 5° おきに測定した。解析法は以下に示す Zimm plot 法により重量平均分子量 M_w 、慣性半径 R_g 、第二ビリアル係数 A_2 を求めた。希薄溶液の濃度 c 、散乱角 θ でのレーリー比 $R(\theta)$ は以下のように表される。

$$Kc/R(\theta)=[1/M_wP(q)]+2A_2c+\dots \quad (3-1)$$

ここで K は光学定数で $K=4\pi^2n^2(dn/dc)^2/(N_A\lambda_0^4)$ 、 n は溶媒の屈折率、 N_A はアボガドロ数、 dn/dc は屈折率増分、 $P(q)$ は粒子散乱関数、 q は散乱ベクトルで $q=(4\pi n/\lambda_0)\sin(\theta/2)$ である。

ここで、粒子のサイズが小さい場合 ($<\lambda_0/20$)、 $P(q)^{-1}=(1+R_g^2q^2/3+\dots)$ と表され、式(3-1)に光学定数、散乱ベクトルを代入すると、

$$Kc/R(\theta)=(1/M_w)[1+(16\pi^2/3\lambda^2)R_g^2\sin^2(\theta/2)+\dots]+2A_2c+\dots \quad (3-2)$$

となる。ここで、 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体の屈折率増分 dn/dc は腕ポリマー

の屈折率増分と同じと仮定した。屈折率増分値は Photal 製示差屈折計 DRM-1021($\lambda_0=633\text{nm}$)を用いて決定し、解析にあたっては $dn/dc=0.076\text{ ml/g}$ をもちいた。この値は一般的に用いられているポリスチレン、ポリイソブレンの屈折率の値 $n_{ps}=1.59$ 、 $n_{pi}=1.50$ と共重合体の重量分率より算出した値 $dn/dc=0.074\text{ ml/g}$ とほとんど同じであり、妥当であると判断した。

式(3-2)より、散乱角 $\theta \rightarrow 0$ または濃度 $c \rightarrow 0$ と外挿することによりそれぞれ、

$$Kc/R(\theta)_{\theta \rightarrow 0} = (1/Mw) + 2A_2c \quad (3-3)$$

$$Kc/R(\theta)_{c \rightarrow 0} = (1/Mw)[1 + (16\pi^2/3\lambda^2)Rg^2\sin^2(\theta/2)] \quad (3-4)$$

となり、それぞれの切片と傾きより Mw 、 A_2 、 Rg を決定した。

3-2-3 動的光散乱

測定は Photal 製光散乱装置 DLS-7000 を用いた。光源は He-Ne レーザー($\lambda_0=632.8\text{nm}$)で測定角は 60° と 90° で測定した。測定で得られた散乱強度の時間相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ は次のように示される。

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + b |g^{(1)}(\tau)|^2 \quad (3-5)$$

ここで、 τ は相関時間、 b は定数、 $g^{(1)}(\tau)$ は規格化された一次の相関関数で、

$$g^{(1)}(\tau) = \exp(-\Gamma\tau) \quad (3-6)$$

と示される。ここで、 Γ は減衰速度である。ここで、濃度 c における球形粒子の拡散係数 $D(c)$ と減衰速度 Γ の関係は、

$$\Gamma = D(c)q^2(1 + CRg^2q^2 + \dots) \quad (3-7)$$

と定数 C を用いて表される。粒子径が小さい場合、式(3-7)は

$$\Gamma = D(c)q^2 \quad (3-8)$$

となり、(3-6)、(3-8)より、

$$\ln g^{(1)}(\tau) = -\Gamma\tau = -D(c)q^2\tau \quad (3-9)$$

の関係が得られる。測定で得られた $\ln g^{(1)}(\tau)$ と τ とのプロットの傾きより拡散係数 $D(c)$ を算出した。ここで、

$$D(c) = D_0(1 + k_d c + \dots) \quad (3-10)$$

より無限希釈における並進拡散係数 D_0 を得た。その後、既知の値であるボルツマン定数 k 、溶媒の粘度 η 、絶対温度 T より Stokes-Einstein の式、

$$Rh = kT/6\pi\eta D_0 \quad (3-11)$$

より、流体力学的半径 Rh を決定した。

3-3 結果と考察

3-3-1 (AB)_n型スター・ブロック共重合体の良溶媒中での拡がり

(1) 静的光散乱による解析

良溶媒であるベンゼン中での(AB-78)₁₄F と(AB-78)₄₇F の拡がりを SLS を用いて解析した。溶液の濃度は 0.1~0.5wt% の範囲で 4 点測定を行った。代表的な Zimm plot を図 3-1 に示す。また、これらの解析より得られた慣性半径 R_g 、第二ビリアル係数 A_2 、重量平均分子量 M_w を表 3-1 に示す。これらの値は Berry plot 法による解析においてもほぼ同じ値を示した。また M_w は GPC-LALLS で得られた M_w 値とほとんど同じであった。一般に今回の測定において測定角は $30^\circ \sim 150^\circ$ であり、He-Ne レーザー光波長 $\lambda_0 = 632.8 \text{ nm}$ から算出すると散乱ベクトル q はおよそ $5 \times 10^3 \text{ nm}^{-1} \sim 2 \times 10^2 \text{ nm}^{-1}$ であり、 $qR_g < 1$ となるため粒子散乱関数 $P(q)$ は式(3-2)のように変形し解析を行った。また、 45° と 135° における散乱強度の比 $Z = R(45^\circ)/R(135^\circ)$ もそれぞれ求めたが、濃度に依存せずすべて $Z \approx 1$ の結果が得られた。この結果も、今回のサンプルでは粒径が小さいため粒子の形状に依存する dissymmetry plot は意味がなかったと考えられる。

(2) 動的光散乱による解析

SLS 測定に用いた溶液をそのまま用いて、散乱角 90° における DLS 測定を行った。図 3-2 に規格化された一次の相関関数 $g^{(1)}(\tau)$ の τ に対する代表的なプロットを示す。このプロットの初期の勾配よりその濃度における拡散係数 $D(c)$ を算出した。式(3-9)に示されるように拡散係数は濃度依存があるので、濃度を 4 点変化させて DLS 測定を行ったがほとんど拡散係数 $D(c)$ は変化しなかった。これは、溶液の濃度が充分低かったためと考える。そこで、流体力学的半径 R_h は D_0 を用いず、 $D(c)$ の値をそのまま用いて算出した。また、式(3-7)に示される Γ の q^2 依存を確認するために散乱角 60° においても測定を行った。式(3-7)の定数 C は分子構造やセグメント分布を反映する⁹⁾が、今回の測定においては、 $qR_g < 1$ のため 60° と 90° との違いは見られなかった。表 3-1 に散乱角 90° で濃度 0.1wt% で測定し得られた R_h を示す。

(3) (AB)_n型スター・ブロック共重合体の形状

(AB)_n型スター・ブロック共重合体の形状は幾何学的因子である慣性半径と流体力学的半径との比 $\rho = R_g/R_h$ より考察した。この ρ 値は剛体球では $\rho = (3/5)^{1/2} = 0.775$ となることが理論的に報告されている。また、溶液中において素抜けな直鎖状高分子の ρ

値も理論的に $\rho=1.479^{10}$ 、実験的に $\rho=1.4\sim 1.5$ と報告されている。スターポリマーの ρ 値に関する報告では、Roovers ら¹¹ は最高 128 本までのスターポリマーをリビングアニオンと多官能性のクロロシラン化合物とのカップリング反応により合成し、その溶液中における拡がりを調べたところ腕数が 18 本では $\rho=0.8\sim 0.9$ で、腕数が増加するに従い ρ 値はますます小さくなり剛体球に近い値になることが報告されている。しかし、本研究では表 3-1 に示されるように ρ 値はどちらのサンプルにおいても剛体球と素抜け鎖の中間に位置する $\rho=1$ 程度の値となった。この値から、14 本と 47 本の腕をもつ $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体はどちらも剛体球よりも柔らかい球 (soft sphere) の挙動を溶液中でとると考えられる。しかし、腕数による ρ 値の変化は見られなかった

そこで、もう一つの指標として侵入関数 Ψ を以下の式より算出した。

$$\Psi = A_2 M_w^2 / (4\pi^{3/2} N_A R_g^3) \quad (3-12)$$

表 3-1 に Ψ の値も示す。 Ψ 値は良溶媒中の直鎖状高分子で $\Psi=0.269$ 、剛体球では $\Psi=1.61$ となることが理論的に報告されている¹²。スターポリマーの良溶媒中での報告も成されており、4 本腕のスターポリマーで $\Psi=0.56$ 、18 本で $\Psi=1.1$ 、32 本で剛体球に近い値をとることが報告されている¹³。本研究では腕数 14 本で $\Psi=0.734$ 、47 本で $\Psi=1.660$ と腕数の依存性が見られ、47 本の腕数では剛体球での値を示した。

本研究で得られた ρ 値ははっきりと剛体球を示す値ではないが、直鎖状高分子では得られない値である。これは DC モデルでも示されたようにスターポリマーはセグメント密度に対して傾斜構造をもち、最外殻での鎖は拡がっているためと考えられる。一方、 Ψ 値は SLS だけの結果より求めているため、最外殻の素抜け挙動のような動的な挙動には依存せず、そのために剛体球に近い値が得られたと考えられる。この点については次章の階層的格子構造転移で再考する。

Table 3-1 Solution Properties of (AB)_n Type Star-Block Copolymers

No.	$\bar{M}_w \times 10^{-6}$	$\bar{M}_w^b \times 10^{-6}$	Rg ^b (nm)	$A_2 \times 10^4$ (cm ³ g ⁻² mol)	Rh ^c (nm)	ρ ^d	ψ ^e
(AB-78) ₁₄ F	1.16	1.20	29.77	1.819	30.80	0.967	0.734
(AB-78) ₄₇ F	3.78	3.63	41.77	1.231	39.50	1.057	1.660

a) Determined by GPC-LALLS

b) Determined by SLS

c) Determined by DLS

d) Calculated by $\rho = Rg/Rh$

e) Calculated by $\Psi = A_2 \bar{M}_w^2 / (4\pi^{3/2} N_A Rg^3)$

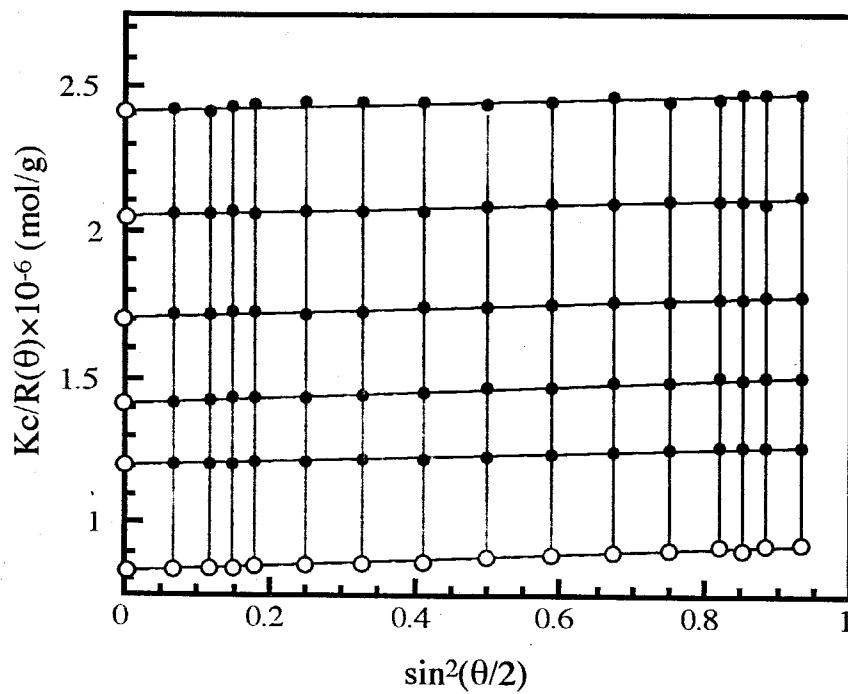


Figure 3-1 Zimm Plot of $(AB-78)_{14}F$ in Benzene at $25^\circ C$

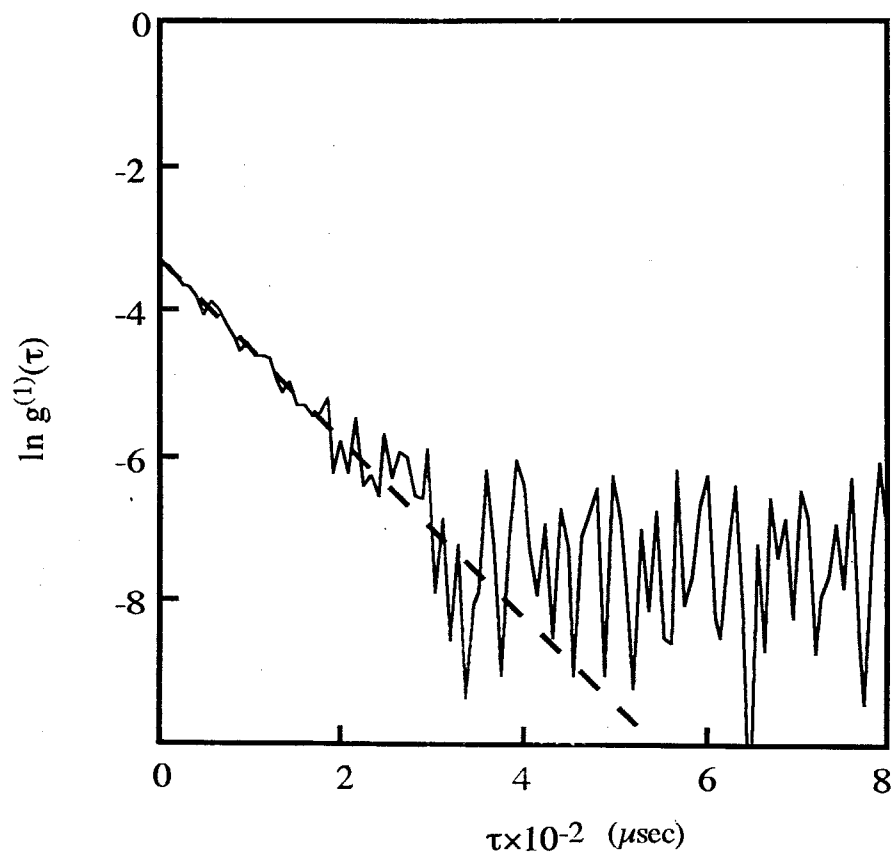


Figure 3-2 2nd-Order Cumulant fit of (AB-78)₁₄F in Benzene at 25°C

3-3-2 (AB)_n型スター・ブロック共重合体の選択溶媒中でのミセル挙動

(AB)_n型スター・ブロック共重合体のミセル形成は外側のブロックであるポリスチレンに選択溶媒である DMF を用いて観察を行った。濃度は 1wt%~10⁻⁴wt%の範囲での溶液中の見かけの粒径を DLS を用いて測定した。また、(AB)_n型スター・ブロック共重合体と比較する目的で、プレカーサである AB-78 も同様に濃度を変化させて粒径を測定した。この結果を図 3-3 に示す。(AB)_n型スター・ブロック共重合体の粒径は濃度を変化させてもほぼ同じ値を示したのに対し、ジブロック共重合体では 10⁻³wt%付近で急激に粒径が大きくなっている。これらの挙動の違いは、ジブロック共重合体がミセルを形成しその結果大きな粒径を示したのに対し、(AB)_n型スター・ブロック共重合体はこの測定範囲の濃度領域ではほぼ同一の粒径を示し単分子でミセルを形成していることを示している。

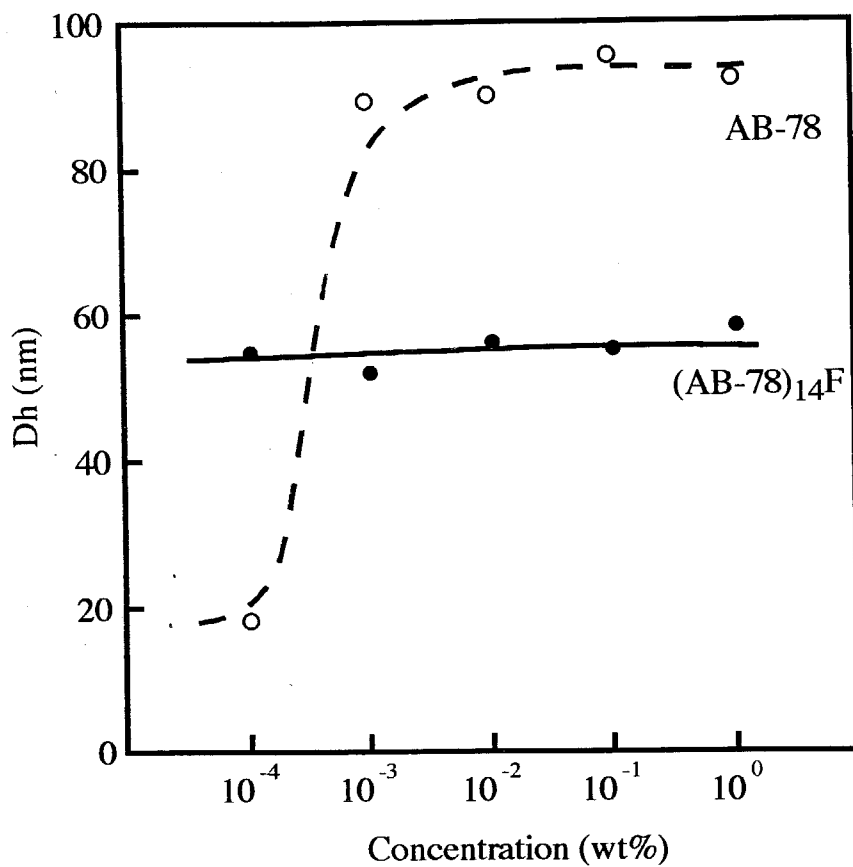


Figure 3-3 Relationship between Hydrodynamic Diameter and Concentration for AB-78 and (AB-78)₁₄F

3-4 結論

本章では $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体の良溶媒、選択溶媒中での挙動を SLS、DLS を用いて観察を行った。その結果、以下の結論を得た。

1. 良溶媒中において $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体は剛体球に近い挙動を示すことが静的な測定より明らかになった。また動的な測定の結果と併せて考察すると、動的な影響が最もあらわれる最外殻では素抜けの挙動を示すと考えられ、DC モデルに示されたセグメント密度に対して傾斜構造である。
2. 選択溶媒中において、 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体はそのスター型分岐構造のため、単分子でコア-シェル型のミセルを形成する。一方 AB 直鎖状ブロック共重合体は自己集合して巨大ミセルを形成するという高分子性の違いを見いだした。

参考文献

1. Zimm, B.H. and Stockmayer, W.H., *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 1301
2. Daoud, M. and Cotton, J.P., *J Phys.(Paris)*, 1982, **43**, 531
3. Roovers, J. and Martin, J.E., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1989, **27**, 2513
4. Nguyen, D., Williams, C.E. and Eisenberg, A., *Macromolecules*, 1994, **27**, 5090
5. Lantman, C.W., MacKintosh, W.J., Rennie, A.R., Tassin, J.F., Monnerie, L. and Fetters, L.J., *Macromolecules*, 1990, **23**, 836
6. Moffitt, M., Yu, Y., Nguyen, D., Graziano, V., Schneider, D.K. and Eisenberg, A., *Macromolecules*, 1998, **31**, 2190
7. Kikuchi, A. and Nose, T., *Macromolecules*, 1996, **29**, 6770
8. Voulgaris, D., Tsitsilianis, C., Esselink, F.J. and Hadziioannou, G., *Polymer*, 1998, **39**, 6429
9. Burchard, W., *Adv. Polym. Sci.* 1983, **48**, 1
10. Schmidt, M. and Burchard, W., *Macromolecules*, 1981, **14**, 210
11. Roovers, J., Zhou, L.L., Toporowski, P.M., van der Zwan, M., Iatrou, H. and Hadjichristidis, N., *Macromolecules*, 1993, **26**, 4324
12. Douglas, J.F., Roovers, J. and Freed, K.F., *Macromolecules*, 1990, **23**, 4168
13. Zhou, L.L., Hadjichristidis, N., Toporowski, P.M. and Roovers, J., *Rubber Chem. Technol.*, 1991, **65**, 303

第4章

非対称ブロックアームからなる

(AB)_n型スター・ブロック共重合体の階層的構造転移

4-1 序言

スターポリマーの溶液中における拡がり¹は Daoud ら¹によって示され、スターポリマーの中心付近と最外殻付近においてセグメントの密度が異なり、傾斜構造をとることが示された。また、彼らは腕数 n が大きくなるとスターポリマーは超格子構造を形成すると予測している。この予測が正当であることを支持するものとして、多分岐のスターポリマーが溶液中において剛体球挙動をとることが報告されている。一方、(AB)_n型スター・ブロック共重合体のマイクロ相分離挙動を理論的に求めた Cruz ら²は多分岐の(AB)_n型スター・ブロック共重合体がコア-シェル型の構造をとり、単分子でのミセル化や相分離をするだろうと予測している。すなわちこれらの理論的考察より、多分岐な(AB)_n型スター・ブロック共重合体はブロック共重合体よりはむしろコア-シェル型マイクロスフェアのようなポリマーコロイドとしての性質を強く表すと考えられる。

ポリマーコロイドの溶液中における超格子構造形成に関する報告は古くから見られる。蓮ら^{3,4}は乳化重合によるポリスチレンラテックスの水中での構造を金属顕微鏡を用いて確認し、最密充填構造をとっていることを報告している。このようにラテックスが水中で安定に分散できるのはその粒子表面に存在する電荷のために生ずる電気二重層の斥力のためである。この力は非常に強く、電気二重層で覆われたラテックスは剛体球の挙動を示す。

一方、スターポリマーに関しては Witten ら⁵によって理論的に示され、最外殻の鎖が重なり始める濃度 (C^* 濃度) で超格子構造を発現すると予測している。また、Willner ら⁶⁻⁸は多分岐のスターポリマーの C^* 濃度付近の溶液を小角中性子散乱を用いて解析し、構造因子に由来するピークが見られることを報告している。また、スターポリマーと同様の形態をとっていると考えられるジブロック共重合体のミセルは、その組成や会合数を変化させることによりミセルを crew-cut 型や hairy 型へと変化し、超格子構造が面心立方格子(FCC)や体心立方格子(BCC)となることが最近報告⁹⁻¹¹されている。これらの発現する立方格子構造の違いはその粒子の構造の違い、すなわち剛体球か soft sphere かによることが報告^{9,12}されている。

本章では非対称ブロックアームからなる $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体の C^* 溶液付近から固体膜形成に至る超格子構造を小角X線散乱、透過型電子顕微鏡を用いて観察した。

4-2 実験

4-2-1 試料

(AB)_n型スター・ブロック共重合体試料には第2章で合成した(AB-78)₁₄F、(AB-78)₄₇Fを用いた。また、小角X線散乱(SAXS)測定用にブロックアームの分子量の小さい(AB-33)₁₆Fも用いた。SAXS測定に用いた溶媒は市販のベンゼンとスチレンを用いた。

4-2-2 小角X線散乱

(AB)_n型スター・ブロック共重合体の構造解析には、理学電気工業製 Rigaku Rotaflex(RU-200H-S)を用いた。X線線源はCuK α 線($\lambda_0=1.5418\text{\AA}$)、カメラ長384mmで測定を行った。SAXS測定用のフィルムは5wt%ベンゼン溶液より製膜し、3~7日間真空中、120°Cでアニーリングしたものを用い、edgeとthrough二つの方向で測定を行った。溶液はMark-Röhrchen社のX線散乱用キャピラリー($\phi=2.0\text{mm}$)に入れて測定を行った。

4-2-3 透過型電子顕微鏡

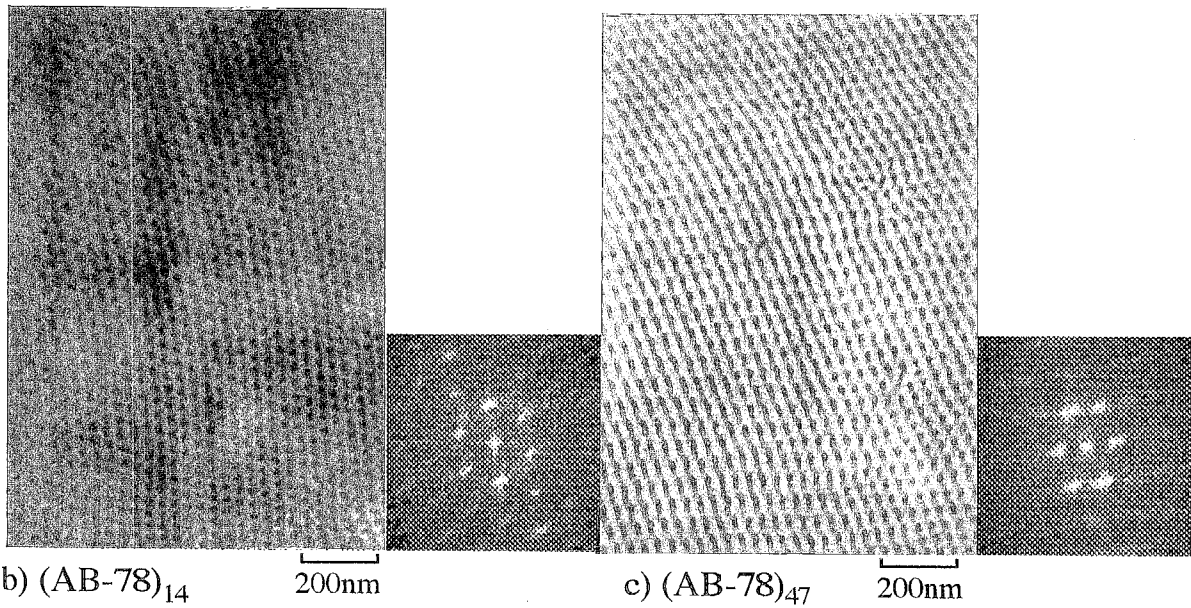
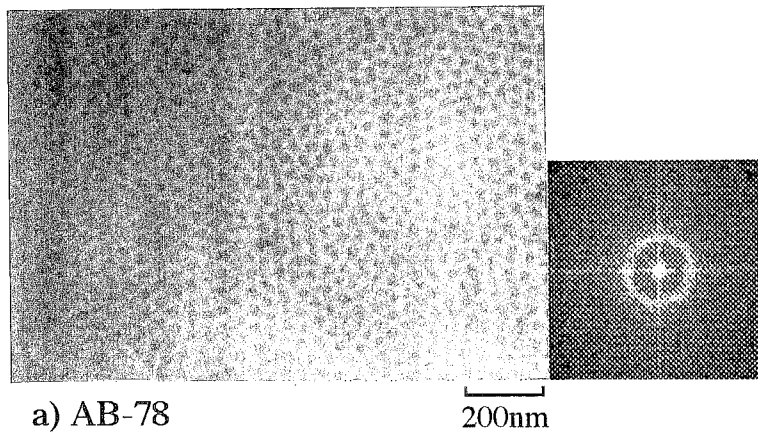
(AB)_n型スター・ブロック共重合体のミクロ相分離の形態とドメインサイズを測定するため、日立製透過型電子顕微鏡(H-500、加速電圧75kV)により直接モルホロジーを観察した。TEMサンプルは1wt%のベンゼン溶液を、カーボン膜を蒸着した銅メッシュにキャストし、自然乾燥した後120°Cで3日間アニーリングしたものを、四酸化オスミウム(OsO₄)蒸気でポリイソプレンドメインを12時間染色したものをを用いた。また、SAXS測定と同様にアニーリング処理をしたフィルムをReichert-Nissei製マイクロトーム(ULTRACUT N)で切り出し、OsO₄で染色しTEM観察を行った。

4-3 結果と考察

4-3-1 (AB)_n型スター・ブロック共重合体の固体膜中における構造

(AB)_n型スター・ブロック共重合体の固体膜中の構造は、(AB-78)₁₄F、(AB-78)₄₇F とそれらの腕分子である AB-78 の 5wt% ベンゼン溶液から製膜したフィルムを TEM および SAXS を用いて観察した。図 4-1 にマイクロトームで切り出されたこれらのフィルムの断面の TEM 写真とそのフーリエ変換画像を示す。TEM 写真中の黒く見られる部分は OsO₄ で染色されたポリイソプレンドメインである。いずれもドメインの形態は球構造でドメインサイズは揃っている。そこで、TEM 写真より決定したドメインサイズを表 4-1 に示す。(AB)_n型スター・ブロック共重合体のドメインサイズはジブロック共重合体のドメインサイズよりも小さいことがわかる。また、(AB)_n型スター・ブロック共重合体が単分子と仮定したときのドメインサイズと比較するとほとんど計算値と同じ値であることから (AB)_n型スター・ブロック共重合体は単分子でマイクロ相分離構造を形成しているものと考えられる。

また、これらのフィルムの SAXS 測定を行いドメインの構造を調べた。図 4-2 にこれらの SAXS の断面プロファイルと二次元散乱パターンを示す。断面プロファイルから AB-78 は散乱面の面間隔比が $1:\sqrt{2}:\sqrt{3}:\sqrt{4}$ と一般的にブロック共重合体が形成する BCC 構造であることがわかる。それに対し、(AB)_n型スター・ブロック共重合体はどちらも面間隔比が $1:\sqrt{4/3}:\sqrt{8/3}:\sqrt{11/3}:\sqrt{4}$ となり、FCC 構造であることがわかった。これは図 4-1 のフーリエ変換された画像の六方に位置するスポットが FCC 構造である結果と一致する。



Cast Solvent :Benzene
 Stained with OsO₄

Figure 4-1 TEM Micrographs of AB Diblock and (AB-78)_nF Star Copolymers

Table 4-1 Domain Sizes and Morphologies of Block Copolymers

No.	$\overline{M}_{n,PI} \times 10^{-4}$	R_{nPI} (nm)		Morphology ^{a)}
		TEM ^{a)}	calc. ^{b)}	
AB-78	1.35	13.5	12.8	Sphere
(AB-78) ₁₄ F	18.90	10.2	8.6	Sphere
(AB-78) ₄₇ F	63.45	10.1	12.9	Sphere

a) Determined by TEM Micrographs

b) Calculated by the Equation: $R_c = (3nN_{PI}/4\pi rN_A)^{1/3}$

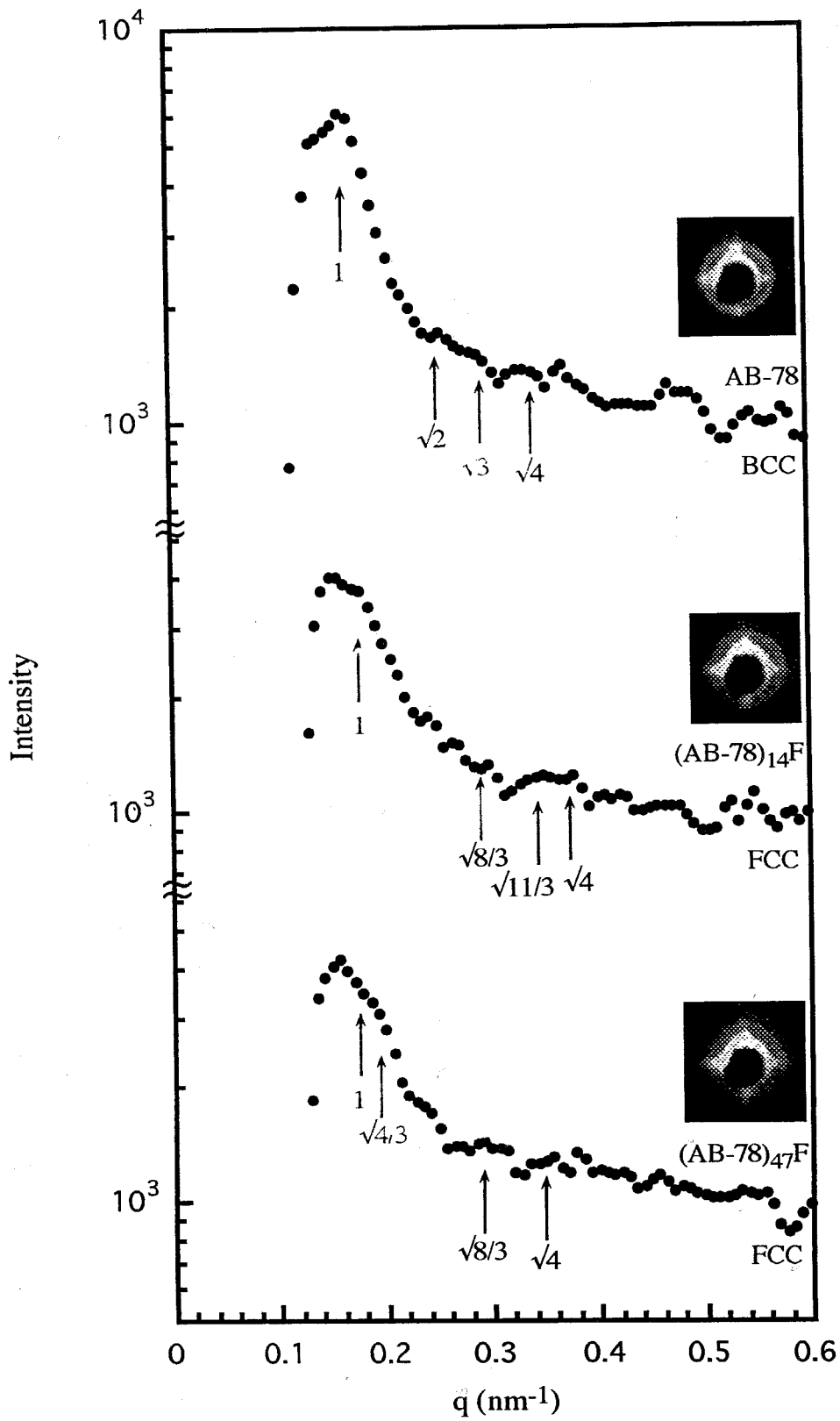


Figure 4-2 SAXS Profiles of (AB-78) $_n$ F Star-Block and AB Diblock Copolymers

4-3-2 階層的格子構造の発現

Wittenら⁵の予測によると、超格子構造の発現はC*濃度付近で起こるべきである。(AB-33)₁₆FのC*濃度はベンゼン中のDLSにより決定された流体力学的半径Rhを用いて、

$$C^* = 3Mw/4\pi Rh^3 N_A \quad (4-1)$$

より決定し、C*=6.46wt%を得た。

(AB-33)₁₆Fのベンゼン中におけるC*濃度以下の稀薄な溶液、C*濃度付近、C*濃度以上のSAXSプロファイルを図4-3、図4-4に示す。3wt%の稀薄な溶液でははっきりとしたピークは見られず、無秩序な状態であった。一方、C*濃度付近(5.7wt%)においてはかなり弱いピークではあるが1:√2:√3:√4とBCC構造を示すことがわかった。さらに濃厚な溶液では1:√2:√3:√4とBCC構造を示すものや1:√4/3:√8/3:√11/3:√4とFCC構造を示すものが混在し、BCC構造からなるドメインとFCC構造からなるドメインとが混在していることがわかった。ここで、C*濃度での格子構造をよりはっきり確認するために、溶媒を(AB)_n型スター・ブロック共重合体の外側の鎖と同じ成分であるスチレンを用いてSAXS測定を行った。このSAXSプロファイルを図4-5、表4-2に示す。BCC構造を示すピークが高次まで見られ、特に√7のピークより単純立方格子(SC)でもないことがわかる。さらにフィルム状態のSAXSプロファイルを図4-4に示す。フィルム状態では(AB-78)₄₇Fと同様に1:√4/3:√8/3:√4の様なFCC構造を表すピークが見られる。このようにフィルム形成過程での格子構造の転移を表4-2にまとめた。図4-6にはポリマー濃度に対するSAXS測定より決定した第一面間隔d₁と隣接球間距離Dsをプロットした。格子構造がBCC、FCCのどちらでも隣接球間距離Dsと第一面間隔d₁との関係は

$$D_s = \sqrt{3/2}d_1 \quad (4-2)$$

となる。

このように(AB)_n型スター・ブロック共重合体はその濃縮過程において階層的に格子構造が転移し、そのパッキング密度が上がることを見出した。また、この挙動は剛体球のような急激な転移ではなく最外殻の鎖同士の弱い反発力による秩序構造形成、かつ構造転移である。前章で(AB)_n型スター・ブロック共重合体(n>14)でのρ値(Rg/Rh)が1であることを述べたが、本章で得られた結果とも総合すると、希薄溶液中ではsoft sphereの分子鎖形態をとると考えるのが妥当である。

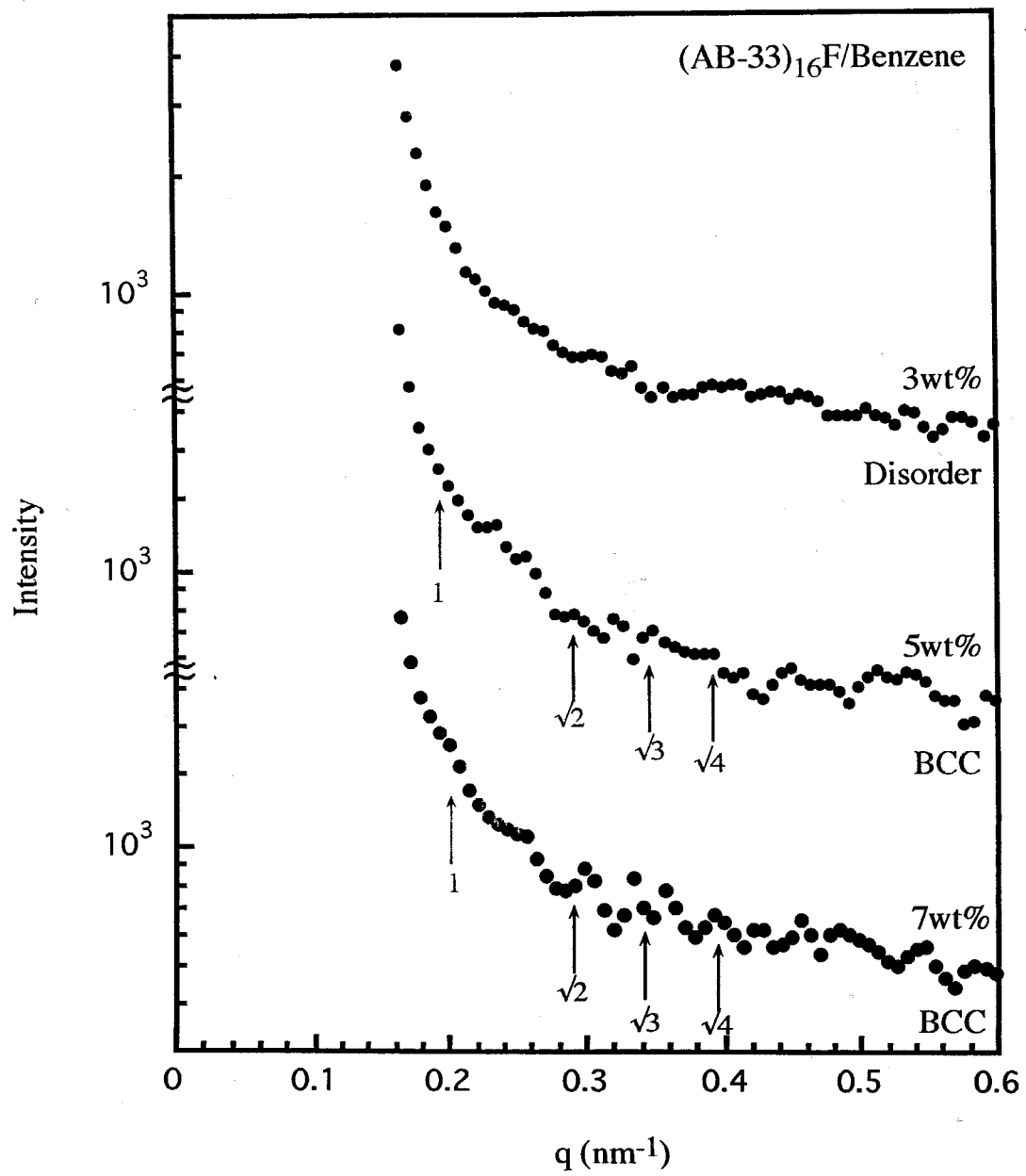


Figure 4-3 SAXS Profiles of (AB-33)₁₆F Solutions near C* Concentration

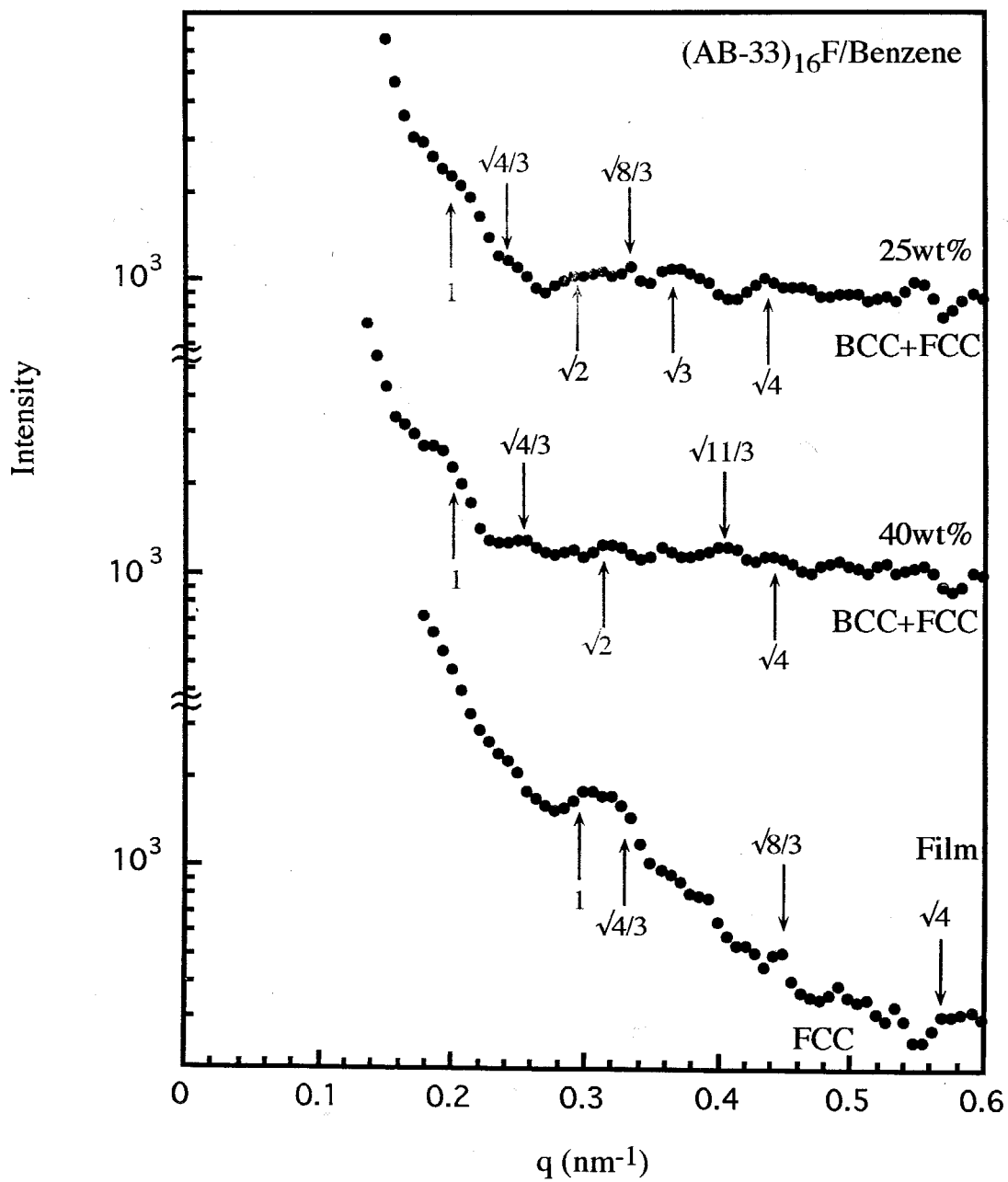


Figure 4-4 SAXS Profiles of $(AB-33)_{16}F$ Solutions over C^* Concentration

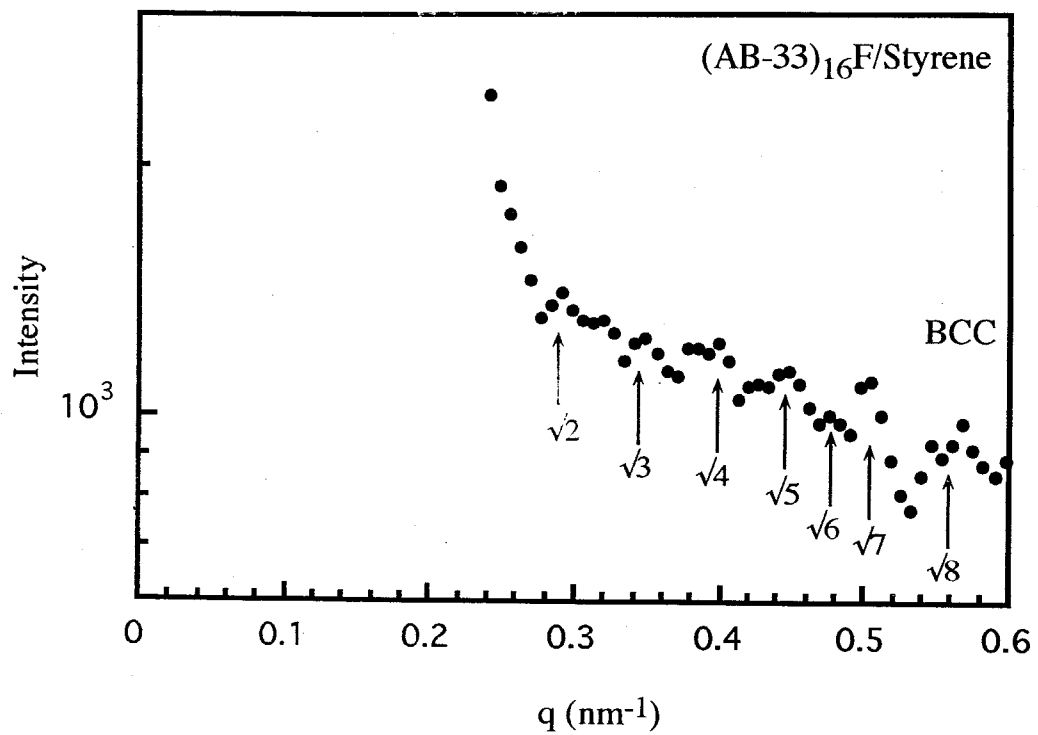


Figure 4-5 SAXS Profile of $(\text{AB-33})_{16}\text{F}$ Solution near C^* Concentration

**Table 4-2 Hierarchical Structure of Lattices in Film
Formation of (AB)_n Type Star-Block Copolymers**

Concn. (wt%)	q (nm ⁻¹)	d ₁ (nm)	Lattice
3	—	—	Disorder
5	0.19	33.07	BCC
7	0.19	33.07	BCC
25	0.20	31.42	BCC+FCC
40	0.21	29.92	BCC+FCC
100	0.29	21.67	FCC

本報告は、スターブロック共重合体($\bar{M}_n > 14$)の C^* 濃度溶液から固体膜中に至る段階を経た下膜に施して、X-RAYSを用いて観察を行った。その結果、以下の結論を得た。

1. 多分散性(分子量)の異なる(A₂B)₂型スターブロック共重合体において単分子で相分離することが、直鎖状ブロック共重合体とは異なり、顕微鏡観察で明らかになった。また、そのときの格子構造は、X-RAYS, TEM より明らかにされた。

2. C^* 濃度の溶液では(A₂B)₂型スターブロック共重合体などと同じように体心立方格子構造であることが明らかになった。 C^* 濃度から固体膜に至る過程では、BCCからFCCへと変化するのではなく、BCCとFCCとが混在した状態を経て最終的にFCC構造になった。また、この挙動はスターブロック共重合体と異なり、濃縮とともに等方的に収縮した。

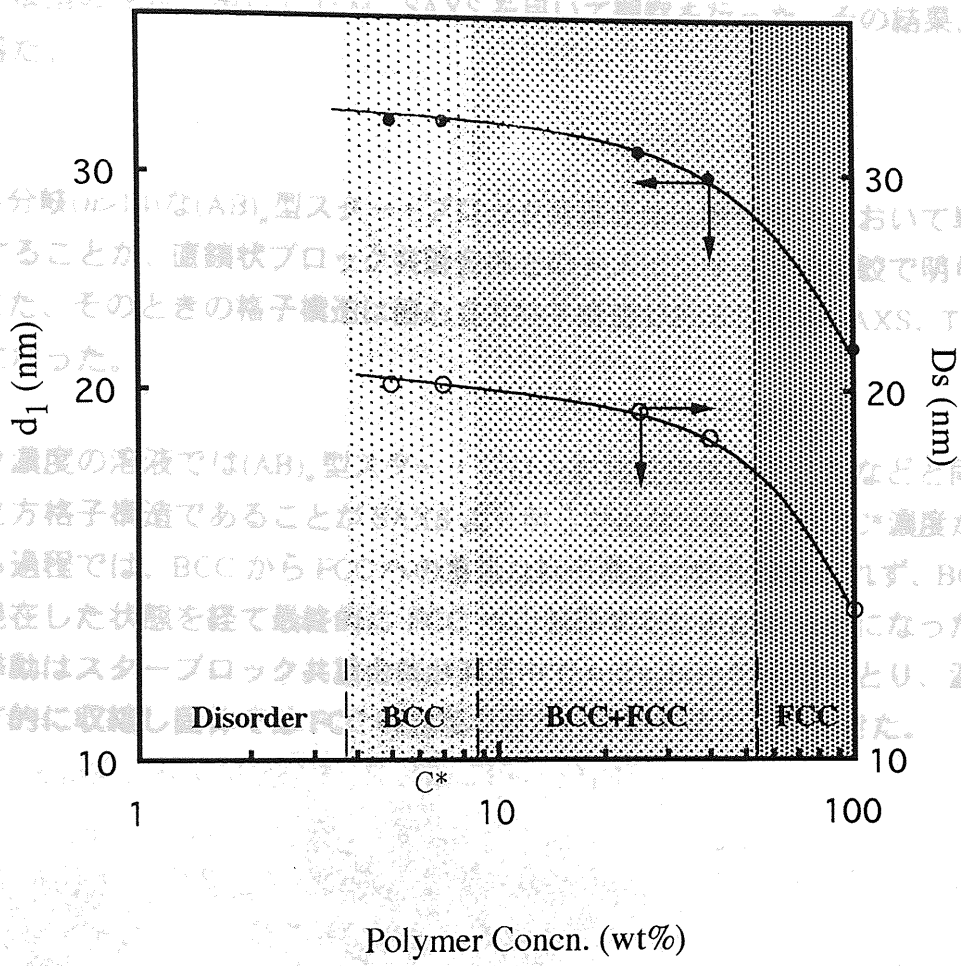


Figure 4-6 Relationship between d_1 , D_s and Polymer Concentration

4-4 結論

本章では $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体($n>14$)の C^* 濃度溶液から固体膜中に至る秩序構造の発現に関して TEM、SAXS を用いて観察を行った。その結果、以下の結論を得た。

1. 多分岐($n>14$)な $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体は固体膜中において単分子で相分離することが、直鎖状ブロック共重合体とのドメインサイズの比較で明らかになった。また、そのときの格子構造は面心立方格子構造であることも SAXS、TEM より明らかになった。
2. C^* 濃度の溶液では $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体はミセルなどと同じように体心立方格子構造であることが SAXS より明らかになった。また、 C^* 濃度から固体膜に至る過程では、BCC から FCC への急激な格子構造の変化は見られず、BCC と FCC とが混在した状態を経て最終的に FCC へと転移することが明らかになった。また、この挙動はスターブロック共重合体が溶液中で soft sphere の挙動をとり、濃縮とともに等方的に収縮し固体では FCC の充填に至ると結論することができた。

参考文献

1. Daoud, M. and Cotton, J.P., *J. Phys.(Paris)*, 1982, **43**, 531
2. de la Cruz, M.O. and Sanchez, I.C., *Macromolecules*, 1986, **19**, 2501
3. Kose, A. and Hachisu, S., *J. Colloid Interface Sci.*, 1976, **55**, 487
4. Hachisu, S., Kose, A., Kobayashi, Y. and Takano, K., *J. Colloid Interface Sci.*, 1976, **55**, 499
5. Witten, T.A., Pincus, P.A. and Cates, M.E., *Europhys. Lett.*, 1986, **2**, 137
6. Willner, L., Jucknischke, O., Richter, D., Farago, B., Fetters, L.J. and Huang, J.S., *Europhys. Lett.*, 1992, **19**, 297
7. Richter, D., Jucknischke, O., Willner, L., Fetters, L.J., Lin, M., Huang, J.S., Roovers, J., Toporowski, C. and Zhou, L.L., *J. Phys. IV*, 1993, **3**, 3
8. Willner, L., Jucknischke, O., Richter, D., Roovers, J., Zhou, L.L., Toporowski, P.M., Fetters, L.J., Huang, J.S., Lin, M.Y. and Hadjichristidis, N., *Macromolecules*, 1994, **27**, 3821
9. McConnell, G.A., Gast, A.P., Huang, J.S. and Smith, S.D., *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**, 2102
10. McConnell, G.A. and Gast, A.P., *Macromolecules*, 1997, **30**, 435
11. Hamley, I.W., Fairclough, J.P.A., Ryan, A.J., Ryu, C.Y., Lodge, T.P., Gleeson, A.J. and Pedersen, J.S., *Macromolecules*, 1998, **31**, 1188
12. Buitenhuis, J. and Förster, S., *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 262

第5章

マイクロ相分離構造形成に与える腕組成および腕数依存性

5-1 序言

Helfand¹ や Leibler² のジブロック共重合体のマイクロ相分離に関する理論的な報告が発表されて以来、ジブロック共重合体のモルフォロジーやドメインサイズに関する研究が数多くなされ、次いでトリブロック共重合体へと研究の対象が移行してきた。一方、精密に構造が制御された分岐ブロック共重合体のマイクロ相分離に関する報告³⁻⁷も盛んに行われている。Hadjichristidis ら³⁻⁵ はスチレン、イソプレンをモノマーに用いて A_2B 、 A_3B 型のヘテロアームスター・ブロック共重合体を合成しマイクロ相分離構造を観察している。観察された構造はジブロック共重合体での構造とほとんど変わらないが、そのモルフォロジーが出現する体積分率の範囲が異なり、Milner⁶ が界面での分岐数を考慮に入れ算出した相図とほぼ一致することを報告している。また、松下ら⁷ は体積分率の等しい AB_2 型グラフトポリマーのドメインサイズと分子量の関係を SAXS および TEM を用いて調べ、ブロック共重合体と同様に分子量の $2/3$ 乗に比例するが同一分子量のブロック共重合体のドメインサイズより小さくなることを報告している。

一方、 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体のマイクロ相分離挙動に関する報告は実験的⁸⁻¹²・理論的¹³⁻¹⁷な研究が報告されている。Fetters ら^{8,9} は腕数が 18 本までの $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体のマイクロ相分離構造を TEM を用いて観察し、その腕数にはほとんど依存しないこと、また組成に関する依存性はブロック共重合体と同じであることを報告している。また、松下ら¹⁰ も腕数が 12 本までの $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体のドメインサイズを TEM、SAXS より決定し、ブロック共重合体とほとんど変わらないことを報告している。Cruz ら¹³ は理論的研究を取り扱い、weak-segregation 領域におけるスピノーダル曲線の臨界値 $(\chi N)_s$ が腕数の増加とともに減少することを報告している。さらに、Matsen ら¹⁷ は腕数が 9 本までの $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体のマイクロ相分離構造の組成依存性を調べ、腕数が大きくなるとブロック共重合体の組成依存性とは幾分異なり bicontinuous 相が発現しやすくなることを示している。しかし、実験、理論の両面において多分岐な ($n > 18$) $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体のマイクロ相分離挙動に関する体系的な研究は報告されていない。前章までで非対称ブロックアームからなる $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体ではその腕数が

14本以上になると、溶液中で単分子ミセルを形成し、固体膜形成に至る過程で球構造に関する階層的転移が発現することを述べた。この結果から、対称ブロックアームからなる $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体ではその腕数が増えた場合、ジブロック共重合体と同様のマイクロ相分離構造を発現しないことも予想される。

本章では、前章までの非対称ブロックアームからなる $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体のマイクロ相分離挙動に加え、対称ブロックアームからなる $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体についてもマイクロ相分離挙動を調べ、そのモルフォロジーに関して腕数、組成の依存性を考察した。

5-2 実験

5-2-1 試料

試料は第2章で合成した非対称ブロックアームからなる試料と対称ブロックアームからなる試料の両方を用い、その腕数、組成依存性を調べた。非対称ブロックアームからなるものとしては AB-78 シリーズ($\phi_{PS}=75.8 \text{ mol}\%$; $n=14, 47$)、対称ブロックアームからなるものは SB-33($\phi_{PS}=47.6 \text{ mol}\%$; $n=375$)、SB-61($\phi_{PS}=40.3 \text{ mol}\%$; $n=7, 26, 77$)、SB-109($\phi_{PS}=41.5 \text{ mol}\%$; $n=70, 173$)を用いた。

5-2-2 ミクロ相分離構造の観察

それぞれのミクロ相分離構造の解析には TEM、SAXS を用いた。それぞれの装置、測定方法は 4-2 で示した方法で行った。SAXS 測定用のフィルムは 5wt% ベンゼン溶液より 1 週間程度かけて製膜し、3~7 日間真空中、 120°C でアニーリングしたものを用いた。TEM 観察は SAXS 測定と同様にアニーリング処理をしたフィルムをマイクロトームで切り出し、 OsO_4 で染色し TEM 観察を行った。また、1wt% のベンゼン溶液をカーボン膜をコートした銅メッシュ上にキャストし、自然乾燥した後 120°C で 3 日間アニーリングを行い、 OsO_4 蒸気でポリイソプレンドメインを 12 時間染色したものを用いた。

5-3 結果と考察

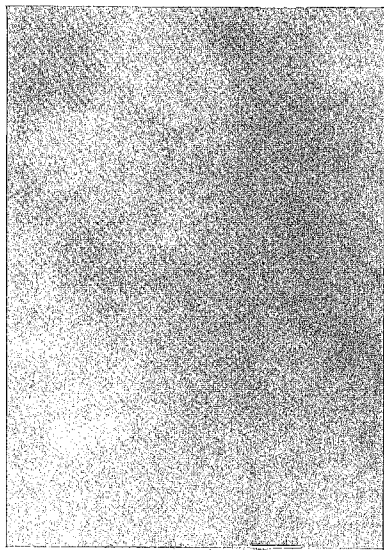
5-3-1 ミクロ相分離構造に及ぼす組成依存性

(AB)_n型スター・ブロック共重合体のミクロ相分離構造の組成依存性を調べるために、非対称および対称ブロックアームからなるものを合成し、そのミクロ相分離構造をTEMおよびSAXSを用いて解析した。非対称ブロックアームからなる試料として、ポリスチレン組成が75.8mol%の(AB-78)₁₄Fと(AB-78)₄₇FのTEM写真を図5-1に示し結果を表5-1にまとめる。前章にも示したとおりポリスチレンマトリクス中にOsO₄で染色されたポリイソプレンドメイン球構造が規則的に並んでいることがわかる。また、SAXS測定の結果からFCC構造であることは既に述べた。

一方、対称ブロックアームからなる試料としては、ポリスチレン組成が40.3mol%の(SB-61)₇F、(SB-61)₂₆F、(SB-61)₇₇FのTEM写真を図5-2に、SAXSプロファイルを図5-3に示す。TEM写真から腕数が7本と16本のはラメラ構造であるが腕数が77本の(SB-61)₇₇Fは少しラメラ構造が崩れている。また7本や26本のTEM写真と比べるとポリイソプレン、ポリスチレンのどちらのドメインも少し小さくなっている。SAXSプロファイルからはどちらもピーク位置が1:2:3となりラメラ構造であることがわかるが、77本のはピーク位置が少し広角側にあり、ラメラの恒等周期が小さくなっていることを表している。これらの結果を表5-2に示す。

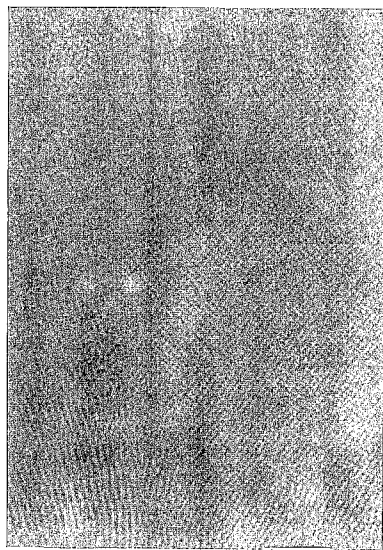
次に対称ブロックアームからなる試料であるが先ほどより分子量の大きくポリスチレン組成が41.5mol%の(SB-109)₇₀F、(SB-109)₁₇₃FのTEM写真を図5-4に、SAXSプロファイルを図5-5に示す。これらの結果をまとめたものを表5-3に示す。腕数が70本ではTEM写真から見られる構造はラメラ構造であるが173本のは先ほどの(SB-61)₇₇Fと似た構造である。また、ドメインサイズも70本のもの比べて小さくなっている。また、SAXSプロファイルにおいて、70本のは分子量が大きいため第一ピークはビームストップ内に入ってしまう見られないが、5次までのピークよりラメラ構造であることがわかる。一方、173本のはピークが1つ見られるが、SAXSからは構造は決定できなかった。

これらの結果より、(AB)_n型スター・ブロック共重合体のミクロ相分離構造の組成依存性は非対称ブロックアームからなるものはポリイソプレン球構造(FCC)をとり、対称ブロックアームからなるものは腕数があまり大きくないもの($n < 77$)はラメラ構造をとることがわかった。そこで、次に対称ブロックアームからなる(AB)_n型スター・ブロック共重合体のミクロ相分離構造の腕数依存性について考察する。



a) (AB-78)₁₄

400nm



b) (AB-78)₄₇

400nm

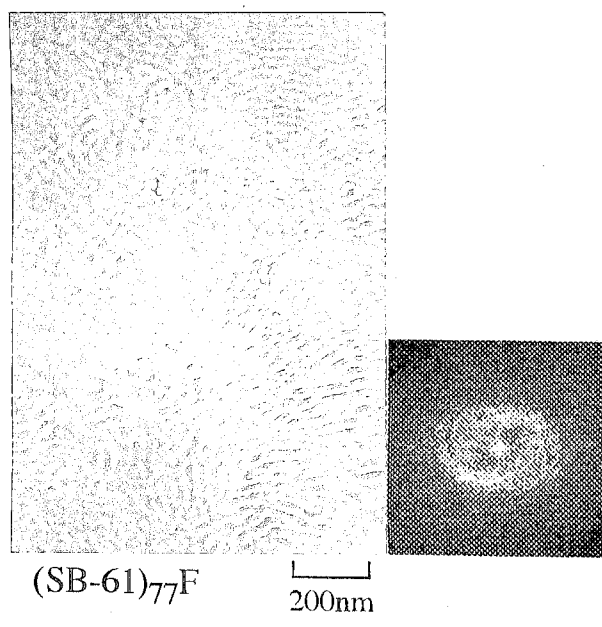
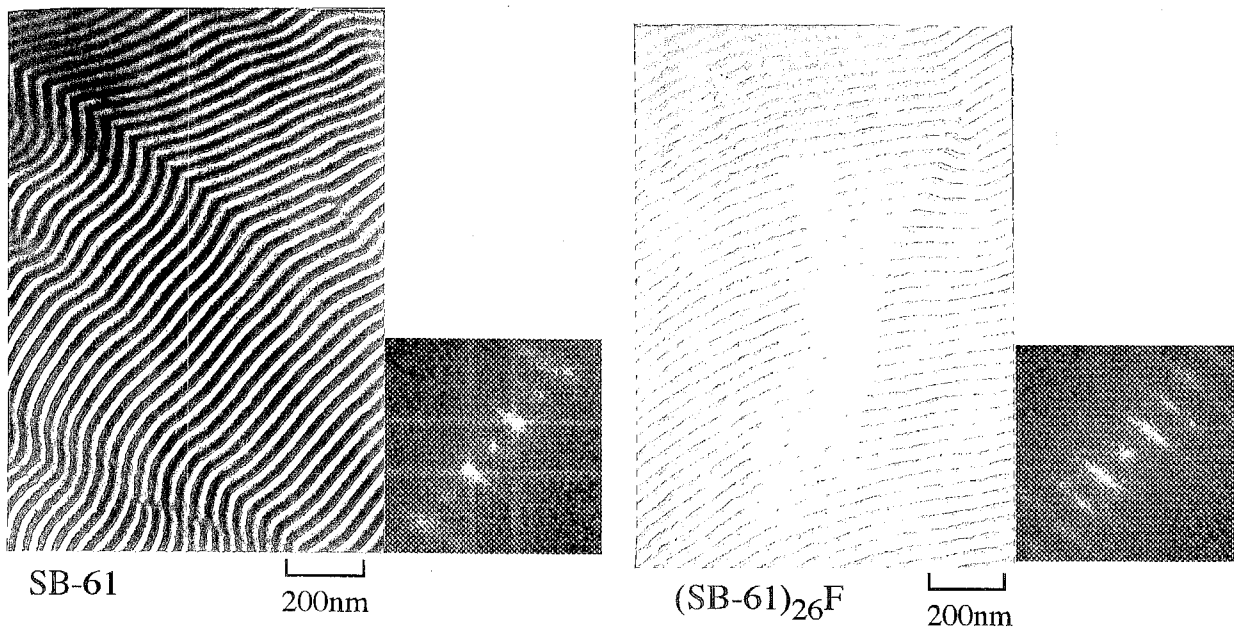
Cast Solvent : Benzene
Stained with OsO₄

Fig. 5-1 TEM Micrographs of Asymmetric (AB)_n Star-Block Copolymers

Table 5-1 Domain Spacing of (AB-78)_nF Star-Block Copolymers

No.	ϕ_{PS} (mol%)	$R_{n_{PF}}$ (nm) ^{a)}	Morphology ^{a)}
AB-78	75.8	13.5	Sphere
(AB-78) ₁₄ F	75.8	10.2	Sphere
(AB-78) ₄₇ F	75.8	10.1	Sphere

a) Determined by TEM micrograph



Stained with OsO₄

Figure 5-2 TEM Micrographs of SB-61 and (SB-61)_nF Star-Block Copolymers

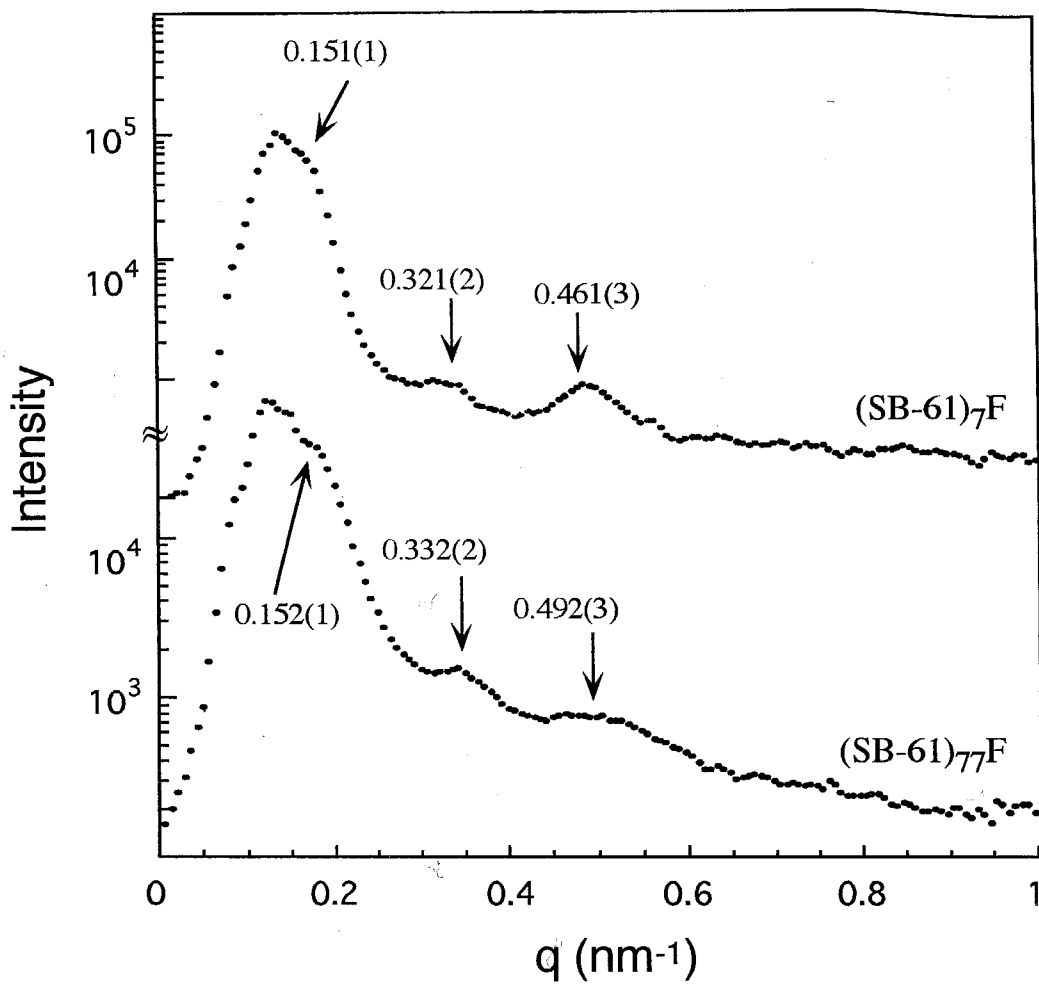


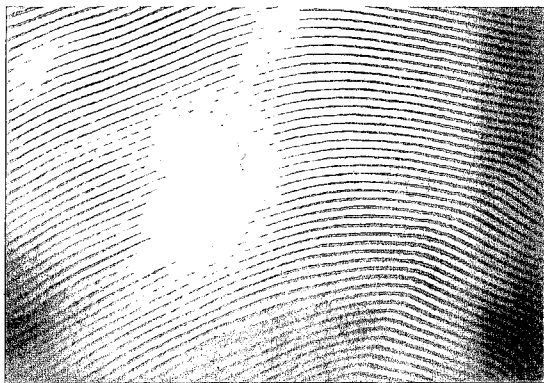
Figure 5-3 SAXS Profiles of $(\text{SB-61})_{7\text{F}}$ and $(\text{SB-61})_{77\text{F}}$

Table 5-2 Domain Spacing of (SB-61)_nF Star-Block Copolymers

No.	q_1 (nm ⁻¹)	^{a)} D_{SAXS} (nm)	^{b)} D_{TEM} (nm)	Morphology
SB-61	0.150	41.9	39.0	Lamella
(SB-61) ₇ F	0.151	41.6	39.4	Lamella
(SB-61) ₁₆ F	0.150	41.9	40.0	Lamella
(SB-61) ₂₆ F	0.151	41.6	39.3	Lamella
(SB-61) ₇₇ F	0.152	41.3	35.4	Lamella

a) Determined by SAXS profiles

b) Determined by TEM micrographs



SB-109

200nm



(SB-109)₇₀F

200nm



(SB-109)₁₇₃F

200nm

Figure 5-4 TEM Micrographs of SB-109 and (SB-109)_nF Star-Block Copolymers

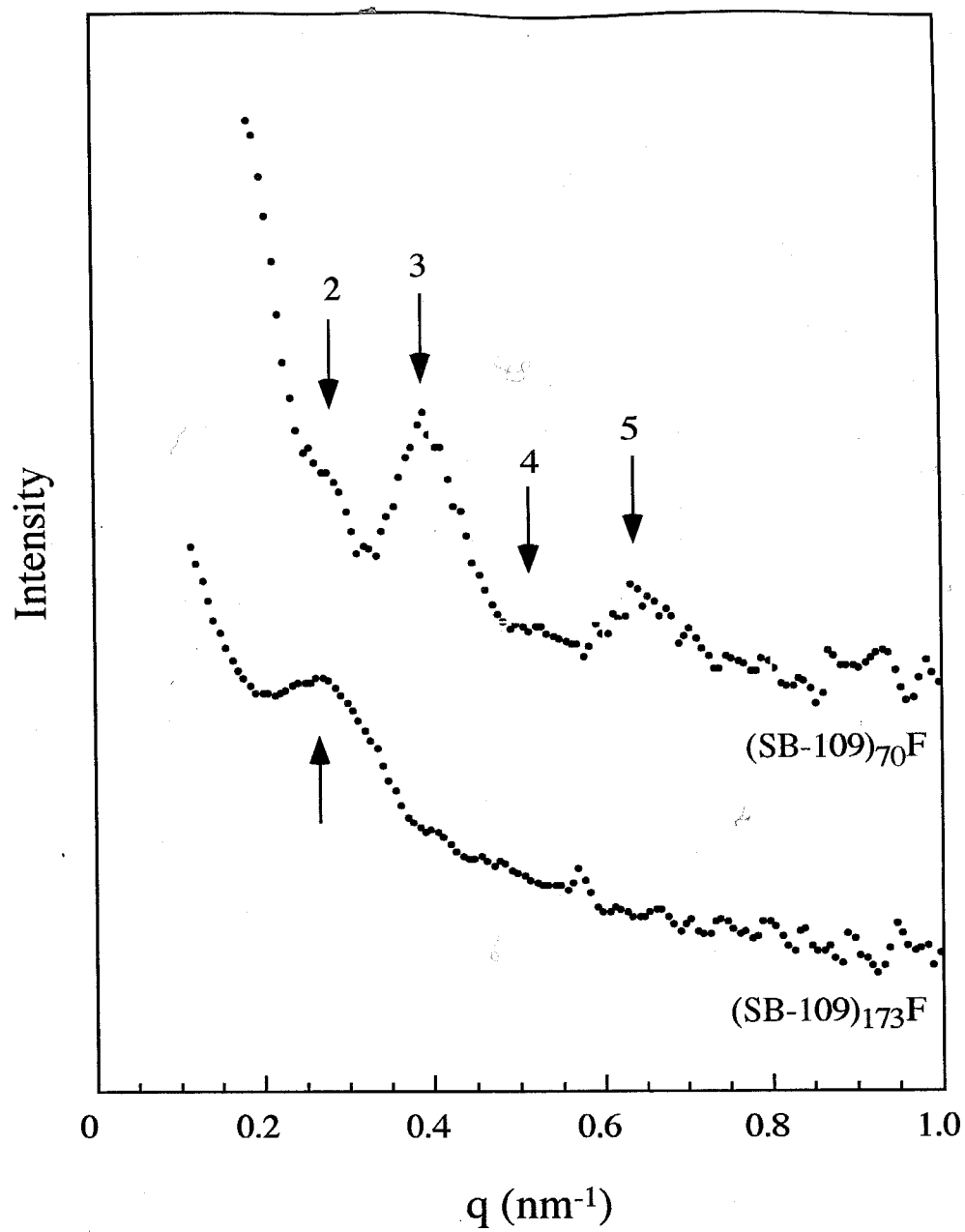


Figure 5-5 SAXS Profiles of $(\text{SB-109})_{70}\text{F}$ and $(\text{SB-109})_{173}\text{F}$

Table 5-3 Domain Spacing of (SB-109)_nF Star-Block Copolymers

No.	q_1 (nm ⁻¹)	D_{SAXS} (nm) ^{a)}	D_{TEM} (nm) ^{b)}	Morphology
SB-109	0.124	50.7	59.2	Lamella
(SB-109) ₇₀ F	0.128	49.1	57.4	Lamella
(SB-109) ₁₇₃ F			32.8	Lamella

a) Determined by SAXS profiles

b) Determined by TEM micrographs

5-3-2 ミクロ相分離構造に及ぼす腕数依存性

図 5-2~5-5 に示すように対称ブロックアームからなる $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体のミクロ相分離構造は腕数が大きくなるとラメラ構造が乱れ、そのドメインサイズが小さくなることが TEM および SAXS より観察された。これらの現象を図 5-6 を用いて説明する。

図 5-6(a)に示されるようにジブロック共重合体のラメラ構造は 2 分子膜的にジブロック共重合体が配列して形成される。また、このときのポリイソプレンのドメインサイズを D_{PI} とする。これまでの報告にもあるような腕数の少ない($n < 18$) $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体のラメラ構造は、図 5-6(b)に示されるようにポリイソプレン鎖がブリッジ構造をとりながら配列すると考えられ、このときのドメインサイズはジブロック共重合体が形成するラメラ恒等周期とほぼ同じ値をとる。

腕数が大きくなると($n > 70$)ラメラ構造を乱しながらドメインサイズも小さくなることが観察された。これは $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体の中心付近のポリイソプレンの密度が非常に高くなるために、一部のポリイソプレン鎖はポリスチレンとの界面までに多少のびきったコンフォメーションをとらざるを得ず、この無理なコンフォメーションを解消するために図 5-6(c)に示すようにドメインサイズが小さくなったと考えられる。このときポリイソプレン鎖はジブロック共重合体と比べてのびきった鎖と逆に縮んだ鎖が存在する。また、ポリイソプレンドメイン内のスターポリマーの中心から遠いところと近いところではポリイソプレンの密度に差が生じてしまうため、ラメラ構造のポリスチレンとの界面をフラットのまま維持することができず、結果として乱れたラメラ構造が観察されたと考えられる。

しかし、この対称ブロックアームからなる $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体のミクロ相分離構造の腕数依存性は一義的ではないと考えられる。すなわち、このミクロ相分離構造の変化はポリイソプレン鎖のコンフォメーションによるものであるならば、ポリイソプレンの分子量にも依存すると考えられる。もしポリイソプレンの分子量が非常に大きければ、ポリスチレンとの界面までにポリマー鎖は緩和され、腕数による影響はあまり見られないと考えられる。実際、 $(SB-61)_{77}F$ と $(SB-109)_{70}F$ とを比較すると、分子量の大きい $(SB-109)_{70}F$ はラメラ構造を示している。

さらに腕数を増やした時のミクロ相分離構造を観察するために、分子量を小さくし、腕数を多くした $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体 $(SB-33)_{375}F$ を合成し TEM 観察および SAXS 測定を行った。図 5-7 に TEM 写真を、図 5-8 に SAXS プロファイルを示し、これらの結果を表 5-4 にまとめる。TEM 写真から見られるように腕分子ではラメラ構造を示しているのに対し、 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体はポリイソプレン球構

造を示している。このときポリイソプレン球ドメインの半径は 22.4nm で(SB-33)₃₇₅F が単分子でドメインを形成していると仮定したときのポリイソプレン球ドメインの半径 26.0nm とほぼ等しい値となった。また、SAXS プロファイルに示されるように腕分子ではラメラ構造なのに対し、(AB)_n型スター・ブロック共重合体は小角側に第一ピークを示した。

以上の結果より、対称ブロックアームからなる(AB)_n型スター・ブロック共重合体の腕数依存性はその分子量が小さいものは腕数の増加とともに、ラメラ構造、乱れたラメラ構造を経て球構造へと転移することがわかった。

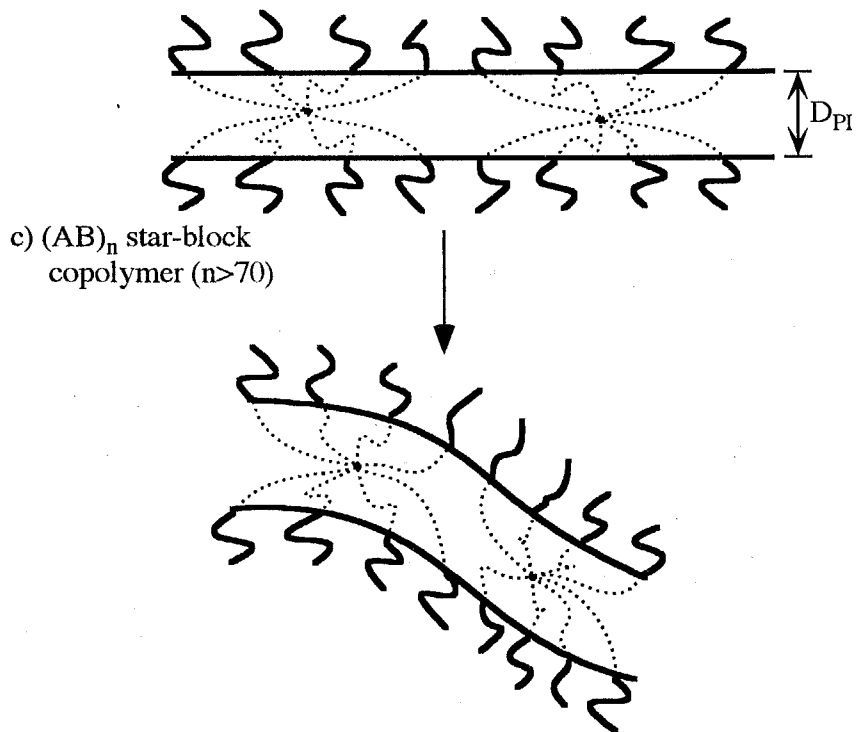
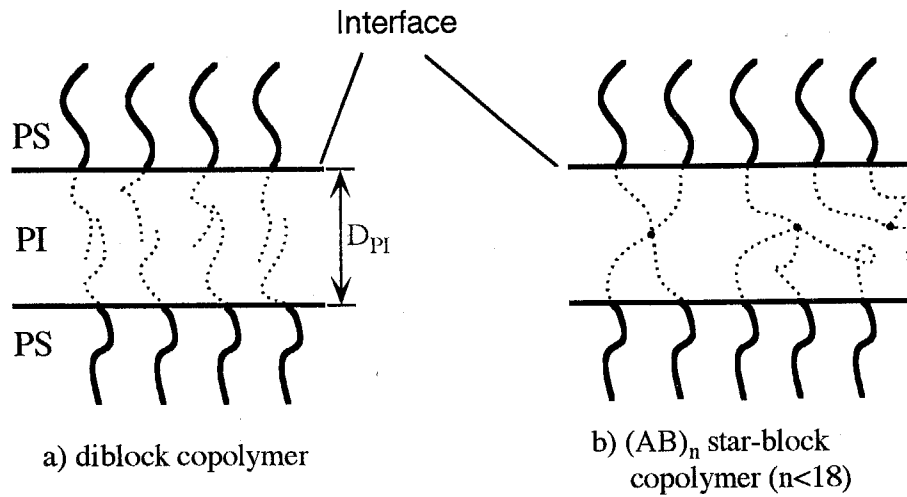
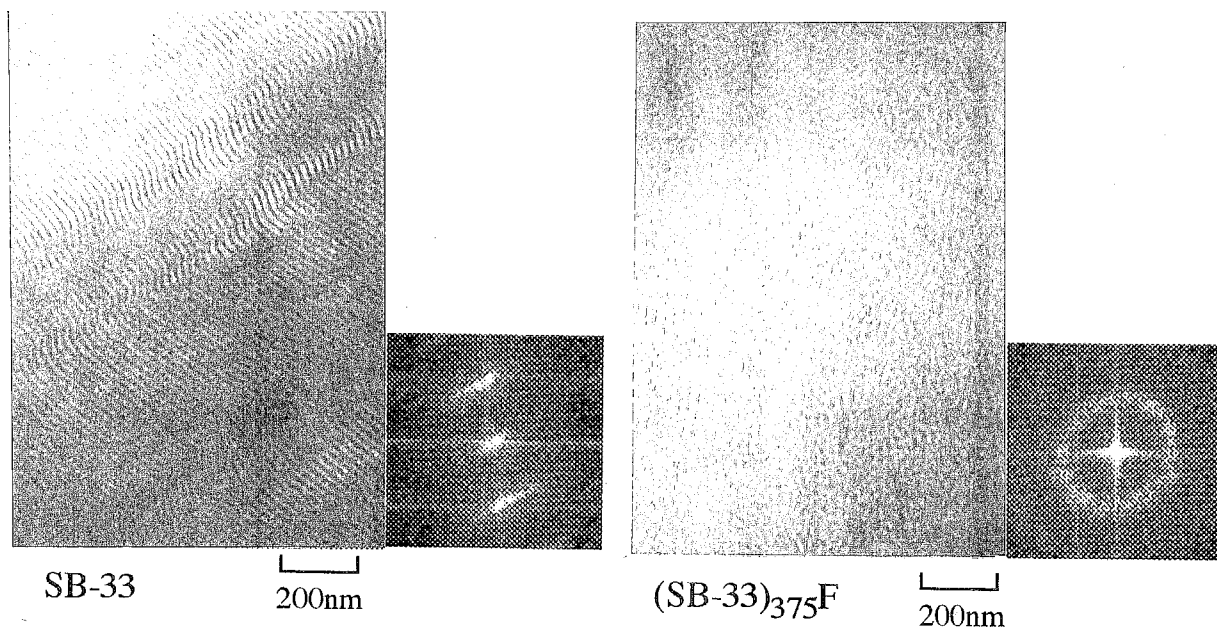


Figure 5-6 Schematic Image of Chain Conformation of Star Copolymers in Lamellar Morphology



Stained with OsO₄

Figure 5-7 TEM Micrographs of SB-33 and (SB-33)_{375F}

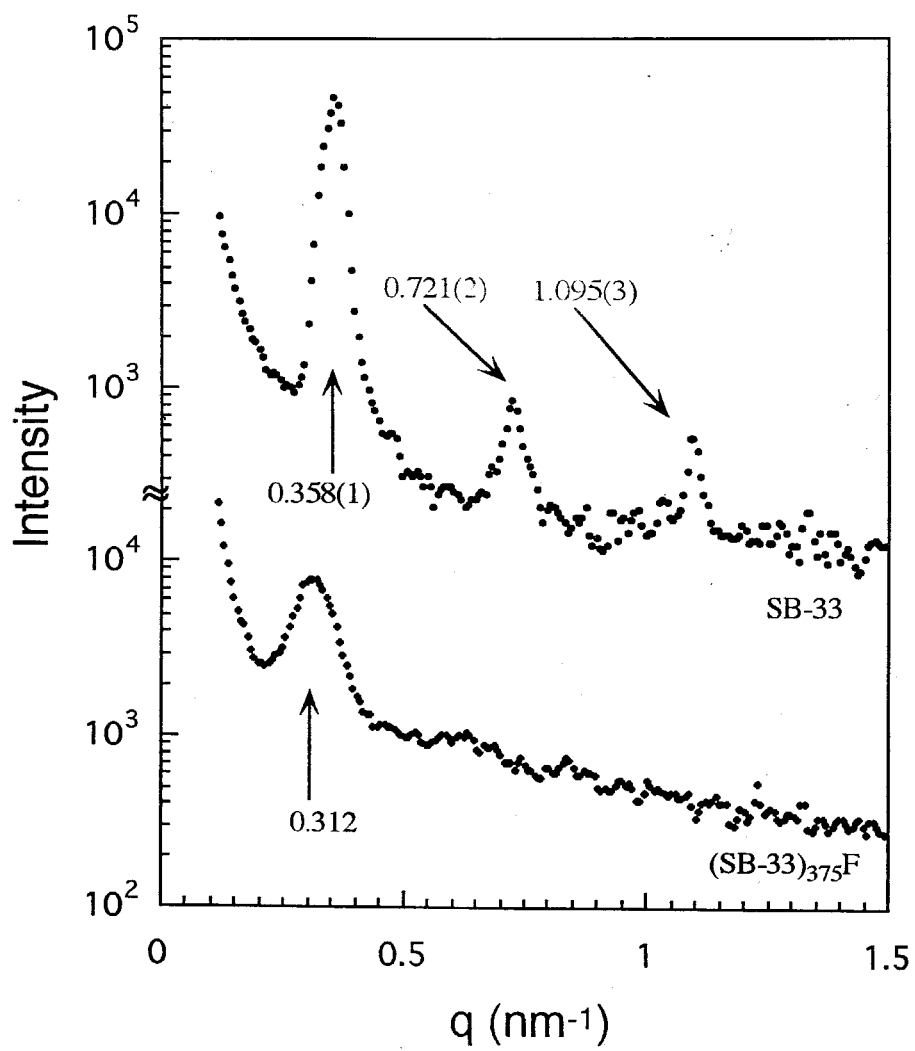


Figure 5-8 SAXS Profiles of SB-33 and $(\text{SB-33})_{375\text{F}}$

Table 5-4 Domain Spacing of (SB-33)_nF Star-Block Copolymers

No.	q_1 (nm ⁻¹)	D_{SAXS} (nm) ^{a)}	D_{TEM} (nm) ^{b)}	Morphology ^{b)}
SB-33	0.358	17.5	20.8	Lamella
(SB-33) ₃₇₅ F	0.312	20.1	22.4	Sphere

a) Determined by SAXS profiles

b) Determined by TEM micrographs

5-4 結論

本章では $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体のマイクロ相分離構造を TEM および SAXS を用いて観察しその組成、腕数依存性について考察した。その結果、以下の結論を得た。

1. $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体のマイクロ相分離構造は腕数が少ない($n < 70$)場合その組成に依存し、そのマイクロ相分離構造とドメインサイズは腕を構成するジブロック共重合体と一致する。
2. 腕数の多い対称ブロックアームからなる $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体はその腕分子の分子量が小さければ腕数の増加にともないラメラ構造、乱れたラメラ構造、を経て、球構造へと構造転移することがわかった。
3. ブロック共重合体ではその組成によってマイクロ相分離構造が一義的に決まるのに対して、 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体ではその腕数がマイクロ相分離構造を決定する因子であることが明らかになった。

参考文献

1. Helfand, E., *Macromolecules*, 1975, **8**, 552; Helfand, E. and Wasserman, Z.R., *Macromolecules*, 1976, **9**, 879; Helfand, E. and Wasserman, Z.R., *Macromolecules*, 1978, **11**, 960; Helfand, E. and Wasserman, Z.R., *Macromolecules*, 1980, **13**, 994
2. Leibler, L., *Macromolecules*, 1980, **13**, 1602
3. Tselikas, Y., Iatrou, H., Hadjichristidis, N., Liang, K.S., Mohanty, K. and Lohse, D.J., *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 2456
4. Hadjichristidis, N., Tselikas Y., Iatrou, H., Efstratiadis, V. and Avgeropoylos, A., *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, 1996, **A33**, 1447
5. Lee, C., Gido, S.P., Pitsikalis, M., Mays, J.W., Tan, N.B., Trevino, S.F. and Hadjichristidis, N., *Macromolecules*, 1997, **30**, 3732
6. Milner, S.T., *Macromolecules*, 1994, **27**, 2333
7. Matsushita, Y., Momose, H., Yoshida, Y. and Noda, I., *Polymer*, 1997, **38**, 149
8. Alward, D.B., Kinning, D.J., Thomas, E.L. and Fetters, L.J., *Macromolecules*, 1986, **19**, 215
9. Herman, D., Kinning, D.J., Thomas, E.L. and Fetters, L.J., *Macromolecules*, 1987, **20**, 2940
10. Matsushita, Y., Takasu, T., Yagi, K., Tomioka, K. and Noda, I., *Polymer*, 1994, **35**, 2862
11. Hashimoto, T., Ijichi, Y. and Fetters, L.J., *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**, 2463
12. Ijichi, Y., Hashimoto, T. and Fetters, L.J., *Macromolecules*, 1989, **22**, 2817
13. de la Cruz, M.O. and Sanchez, I.C., *Macromolecules*, 1986, **19**, 2501
14. Benoit, H. and Hadziioannou, G., *Macromolecules*, 1988, **21**, 1449
15. Mayes, A.M. and dela Cruz, M.O., *J. Chem. Phys.* 1989, **91**, 7228
16. Dobrynin, A.V. and Erukhimovich, I.Y., *Macromolecules*, 1993, **26**, 276
17. Matsen, M.W. and Schick, M., *Macromolecules*, 1994, **27**, 6761

第6章

スター型傾斜構造体の合成と溶液中の秩序構造形成

6-1 序言

2種のモノマーからなる直鎖状高分子はその組成、分子量が等しくても配列の違いにより様々な特性が現れる。すなわちジブロック、トリブロック、さらにはマルチブロックまでのブロック共重合体や、ランダム共重合体、交互共重合体はマイクロ相分離や機械的強度などの固体物性やミセル化や拡がりなどの溶液物性において異なる物性を示す。ジブロック共重合体のマイクロ相分離はそのブロック同士の非相溶性によって引き起こされ、結局その挙動は非相溶性を表す Flory の χ パラメータとブロック鎖長の重合度 N の積で決まることが一般に知られている。また、ランダム共重合体や交互共重合体などの2種のモノマーユニットがよく混合された高分子ではブロック鎖長が短すぎるためにマイクロ相分離は起こりにくく、結果として均一な一相状態となる。そして、2種のモノマー組成が図 6-1 に示されるように高分子鎖長に沿って A 成分から B 成分へとその組成分率が連続的に変化する高分子はテーパードブロック共重合体と呼ばれる。このような腕組成分率が連続的に変化したスター型の傾斜構造体では、前章までに取り扱った $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体の構造形成と同様に発現するのかどうか興味のあるところである。

テーパードブロック共重合体の合成法は大きく分けて2つの合成法が報告されている。1つは近年報告¹³された方法で、モノマー反応性比 r_1 、 r_2 より算出されたモノマー比の混合モノマーを重合途中に逐次加えることでデザイン通りのテーパードブロック共重合体をリビングラジカル機構である Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)により合成する方法である。もう1つの合成法は従来より合成されてきた方法で、既知なモノマー反応性比 r_1 、 r_2 と仕込みのモノマー比よりアニオンリビング重合法により合成する方法である⁴⁷。

テーパードブロック共重合体はモノマー組成に関して傾斜構造のため、ブロック共重合体とは異なり分子鎖間の反発相互作用が分子鎖に沿って穏やかに再分配される。そのため、マイクロ相分離やミセル化などの非相溶性から発現される物性に関してブロック共重合体とは異なる物性を示すと考えられる。

本章ではモノマーにスチレン、イソプレンを用い、ベンゼン溶媒中、開始剤 $n\text{-BuLi}$ によりアニオン共重合を行いテーパードブロック共重合体を得た。さらに、このリビ

ングアニオンとジビニルベンゼンとの共重合反応により腕分子がテーパードブロック共重合体よりなるスター型傾斜構造体を合成した。そして、このスター型傾斜構造体の溶液中での超格子構造形成の過程を SAXS を用いて解析し、 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体との結果と比較し考察した。

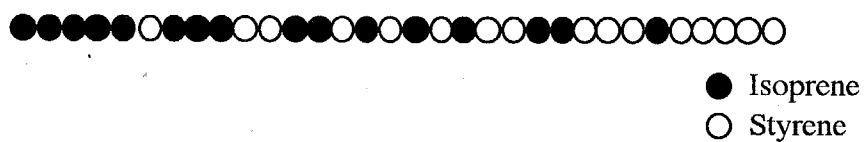


Figure 6-1 Structural Concept of Tapered Block Copolymer

6-2 実験

6-2-1 スター型傾斜構造体の合成とキャラクタリゼーション

重合に用いた試薬（スチレン、イソプレン、ベンゼン、*n*-BuLi）は 2-2-1 に記した方法によって調製したものをを用いた。腕となるテーパーブロック共重合体の合成は基本的にブロック共重合体の合成と同様の重合方法で行った。すなわち真空中で *n*-BuLi/ベンゼンに所定量のスチレン、イソプレンをベンゼンで希釈した混合溶液を滴下し重合を行った。重合終了後、一部をキャラクタリゼーション用に回収し、次のジビニルベンゼンとの反応に用いた。

スター型傾斜構造体の合成も(AB)_{*n*}型スター・ブロック共重合体の合成と同じように行った。腕数の制御も同様にアニオン濃度を変化させることにより行い、同じテーパーブロック共重合体から腕数の異なるスター型傾斜構造体を合成した。

テーパーブロック共重合体の数平均分子量は GPC (TOSOH 製; HLC-8020; カラム: GMH_{XL}; 溶媒: THF; 温度: 38°C) を用いて、標準ポリスチレンから作製した Universal Calibration curve より決定した。このとき、固有粘度[η]は GPC と同じ条件 (溶媒: THF; 温度: 38°C) で Ubbelohde 型粘度計を用いて決定した。分子量分布は GPC より、組成は ¹H-NMR (日本電子製; GSX500; 溶媒: CDCl₃) より決定した。

テーパーブロック共重合体の熱的特性はセイコー電子工業製、示差走査熱量計 (DSC: DSC220c) を用いてガラス転移温度 T_g を求めた。測定試料は 5wt% のベンゼン溶液より製膜したフィルムを 120°C で 1 週間アニリングした膜を用いた。

スター型傾斜構造体の重量平均分子量、転化率は 2-2-4 に示した(AB)_{*n*}型スター・ブロック共重合体のキャラクタリゼーションと同様に決定した。

6-2-2 スター型傾斜構造体の超格子構造発現

溶液中におけるスター型傾斜構造体の拡がりには良溶媒ベンゼン中で SLS、DLS を用いて調べた。溶液の調製は 3-2-1、SLS、DLS の測定・解析に関しては 3-2-2、3-2-3 に示した方法で行った。

超格子構造形成の有無は SAXS の構造解析より確認した。SAXS の測定は 4-2-2 に示した方法で行った。

6-3 結果と考察

6-3-1 スター型傾斜構造体の合成

スター型傾斜構造体の腕となるテーパーブロック共重合体の合成は n -BuLi を開始剤に用いたベンゼン溶媒中におけるスチレンとイソプレンのリビングアニオン共重合により合成した。表 6-1 にスチレンとイソプレンのアニオン共重合のモノマー反応性比 r_1 、 r_2 を示す ($r_1=0.14$, $r_2=7.0$)⁸。無極性溶媒であるベンゼン中で Li をカウンターイオンとしたアニオン重合では、イソプレンの単独重合では会合体を作るために重合速度がスチレンよりも遅いが、共重合ではイソプレンの方が先に重合することが $r_1 < r_2$ よりわかる。

そこで予備実験として共重合体の組成の時間変化を実際に ¹H-NMR を用いて測定し理論値と比較した (図 6-2)。このとき、反応溶液は重合初期にはポリイソプレンアニオンによる黄色を呈し、その後しばらく黄色のまま重合が進行し、少しポリスチレンアニオンの特性である赤色を呈したところで急激に重合が進行し完全に赤色の溶液へと変化した。この呈色過程からもイソプレンが最初に優先的に重合し、スチレンがその後重合していく過程が定性的にわかった。図 6-2 の黒丸で示された実測値と共重合組成曲線が一致している結果よりスチレンとイソプレンの共重合はほぼモノマー反応性比のとおりに行進することを確認した。実際にスター型傾斜構造体の合成に用いたテーパーブロック共重合体の仕込み条件と特性を表 6-2 に示す。このテーパーブロック共重合体の固体膜中の特性を調べるために、ベンゼン溶液より製膜したフィルムの熱的性質を DSC を用いて測定した。図 6-3 に示された DSC チャートからはポリスチレン、ポリイソプレンの T_g を示すピークは見られず、ちょうどその中間にただ一つのピークが見られた。またこのテーパーブロック共重合体の薄膜を TEM を用いて観察したところ、何も構造は見られなかった。これらの結果より、テーパーブロック共重合体はフィルム中でミクロ相分離を起こしておらず、一つのドメインからなることが明らかになった。

スター型傾斜構造体の合成は $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体と同様に仕込みのアニオン濃度を変化させることにより腕数を制御した。表 6-3 に合成条件と特性を示す。試料名の括弧内の最初の数字は分子量、ハイフンに続く分数はスチレン/イソプレンの仕込み比、括弧外の添字はスター型傾斜構造体の腕数を示す。

Table 6-1 Reactivity Ratio in Anionic Living Copolymerization (Styrene/ Isoprene)

M ₁ Monomer	M ₂ Monomer	Initiator	Solvent	Temperature (°C)	r ₁ ^{a)}	r ₂ ^{a)}
Styrene	Isoprene	n-BuLi	Benzene	30	0.14	7.0

a) Cited from G. Arakova and A.A. Korotkov, *Polym. Sic. USSR*, 3, 990 (1962)

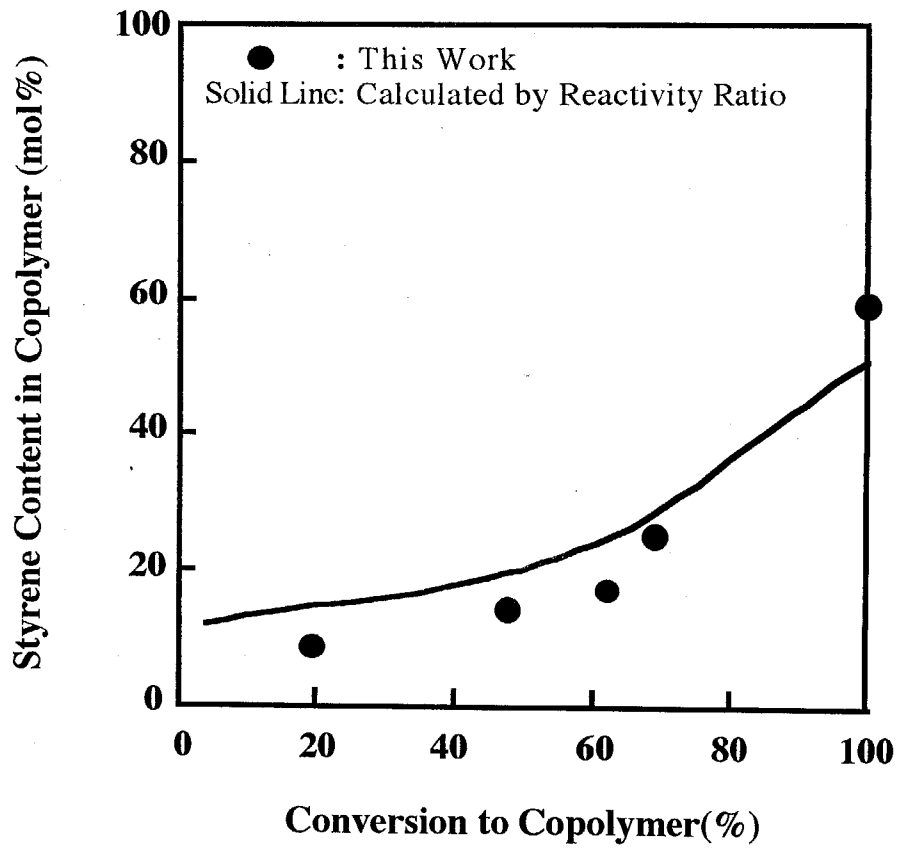


Figure 6-2 Time-Conversion Curve of Tapered Block Copolymers

Table 6-2 Characteristics of Tapered Block Copolymers

No.	$\frac{F_{\text{feed}}}{I_p(\text{ml})}$	$\frac{S(\text{ml})}{\bar{M}_n \times 10^{-4}}$	a)	b)	c)
			\bar{M}_w / \bar{M}_n	\bar{M}_w / \bar{M}_n	PSI(mol%)
(TB40-1/1)	13.5	13.5	4.05	1.08	44.7
(TB19-1/3)	6.55	20.2	1.88	1.09	73.6
(TB171-3/1)	13.8	4.7	17.1	1.04	25.6

a) Determined by Universal Calibration Curve of GPC

b) Determined by GPC

c) Determined by $^1\text{H-NMR}$

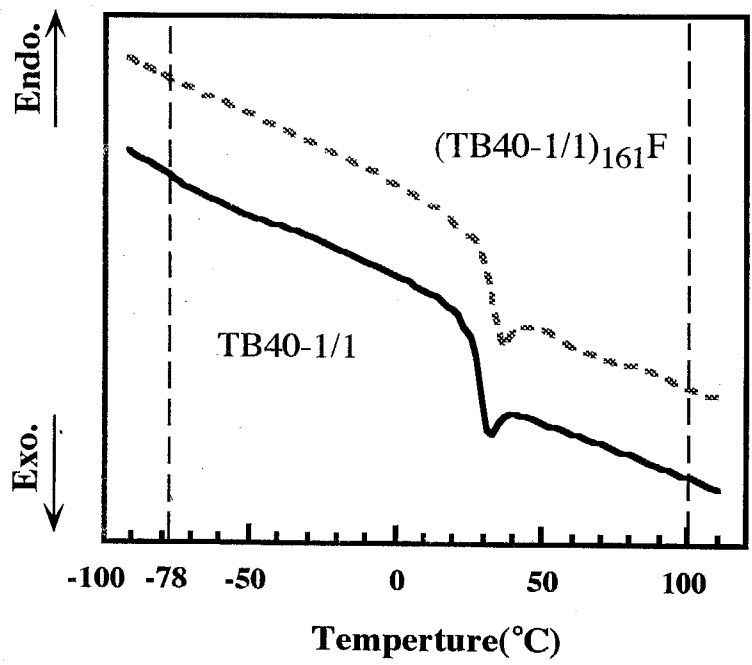


Figure 6-3 DSC Curve of Gradient-Modulus Star Copolymer and Tapered Block Copolymer

Table 6-3 Polymerization Conditions and Results of Gradient-Modulus Star Copolymers

No.	Feed		Gradient-Modulus Star Copolymer				
	a) [LE] (mol/l)	b) $\frac{[DVB]}{[LE]}$ (mol/mol)	c) Conversion (%)	d) $\overline{M}_w \times 10^{-6}$	e) $\overline{M}_w/\overline{M}_n$	c) \bar{n}	
(TB40-1/1) ₃₉ F	1.47×10^{-4}	18.2	70.4	1.58	1.15	39.0	
(TB40-1/1) ₆₅ F	2.49×10^{-4}	13.1	66.5	2.62	1.10	64.6	
(TB40-1/1) ₁₆₁ F	4.19×10^{-4}	17.8	60.3	6.51	1.10	160.7	
(TB19-1/3) ₂₇ F	0.53×10^{-2}	6.5	69.9	0.506	1.13	26.9	
(TB19-1/3) ₅₁ F	1.08×10^{-2}	5.7	67.2	0.949	1.07	50.5	
(TB19-1/3) ₉₆ F	1.52×10^{-2}	6.0	65.5	1.795	1.11	95.5	
(TB19-1/3) ₁₅₄ F	2.02×10^{-2}	6.2	63.9	2.889	1.16	153.7	
(TB171-3/1) ₈ F	0.39×10^{-5}	10.3	39.8	1.29	1.06	7.5	
(TB171-3/1) ₁₂ F	1.31×10^{-5}	11.0	31.6	2.05	1.05	12.0	

- a) Concentration of Living End
b) Concentration of Divinylbenzene
c) Determined by GPC
d) Determined by SLS
e) Arm number

6-3-2 スター型傾斜構造体の超格子構造発現

スター型傾斜構造体の溶液中における拡がりを調べるために、良溶媒であるベンゼン中における SLS、DLS 測定を行った。それらの結果を表 6-4 に示す。いずれの試料も ρ 値が 1 程度であり、 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体と同様に soft sphere であると考えられる。超格子構造発現は TB19-1/3 を腕とするスター型傾斜構造体を用いた。表 6-5 に R_h より算出した C^* 濃度を示す。

スター型傾斜構造体の超格子構造発現は SAXS を用いて解析を行った。比較的腕数の少ない $(TB19-1/3)_{27}$ と $(TB19-1/3)_{51}$ の SAXS の断面強度プロファイルを図 6-4 に示す。腕数が 27 本のものではピークが見られず無秩序であるのに対し、51 本ではピークが見られ、そのピーク位置より得られる面間隔の比が $1:\sqrt{2}$ という事より BCC 構造であることがわかる。さらに、腕数が 154 本のスター型傾斜構造体の C^* 濃度前後で測定を行った SAXS プロファイルを図 6-5 に示す。この結果は $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体と同様に階層的に格子構造が変化し、 C^* 濃度付近では BCC、 C^* 濃度以上では BCC と FCC とが混在した構造であることを示している。図 6-6 に示すようにスター型傾斜構造体も $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体と同様に濃度の増加に対して連続的に隣接球間距離が小さくなることを示している。

C^* 濃度溶液中において腕数 51 本以上のスター型傾斜構造体が超格子構造を発現するという結果は $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体が腕数 14 本以上で超格子構造を発現するという第 4 章の結果と同じものであるが、超格子構造を発現した腕数に違いが見られる。一方、小野⁹は腕数 $n=4\sim 200$ 本のスターポリイソプレンを合成し、その超格子構造を発現するのは腕数が 91 本以上であるという結果を報告している。超格子構造発現の因子として腕分子内での偏折の強さも関係があると考えられる。すなわち、 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体の腕分子はブロック共重合体からなっており最も偏折が強く、テーパーブロック共重合体は序言でも示したように偏折の強さはブロック共重合体よりも小さいと考えられる。また、スターポリイソプレンはイソプレン 1 成分からなるので偏折は起こらない。このため、 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体では腕数が 14 本で超格子構造を形成するのに対し、スター型傾斜構造体では 51 本、さらにスターポリイソプレンでは 91 本とその必要な腕数が徐々に大きくなっている。

このように多分岐ポリマー群が超格子構造を発現し、階層的に格子構造が変化することが明らかになった。また、その発現する条件は腕数や腕分子の偏折の強さに依存することが明らかになった。

Table 6-4 Dilute Solution Properties of Gradient-Modulus Star Copolymers

No.	$\overline{M}_w \times 10^{-6}$	n	Rh ^{a)} (nm)	Rg ^{b)} (nm)	$A_2 \times 10^5$ ^{b)} (ml mol g ⁻²)	Rg/Rh	Rc ^{c)} (nm)
(TB40-1/1) ₃₉ F	1.58	39.0	23.8	32.4	4.97	1.36	3.41
(TB40-1/1) ₆₅ F	2.62	64.6	32.9	35.1	3.71	1.07	3.68
(TB40-1/1) ₁₆₁ F	6.51	160.7	37.3	49.4	4.99	1.32	5.71
(TB19-1/3) ₂₇ F	0.506	26.9	13.6	14.1	9.61	1.04	2.14
(TB19-1/3) ₅₁ F	0.949	50.5	19.1	20.1	6.15	1.05	2.56
(TB19-1/3) ₉₆ F	1.795	95.5	18.9	19.7	3.14	1.04	3.25
(TB19-1/3) ₁₅₄ F	2.889	153.7	21.0	22.7	1.47	1.08	3.88
(TB171-3/1) ₈ F	1.29	7.5	23.7	29.4	26.7	1.24	1.97
(TB171-3/1) ₁₂ F	2.05	12.0	26.8	29.8	13.2	1.11	2.54

a) Determined by DLS

b) Determined by SLS

c) Calculated by $R_c = (3nP_{DVB}/4\pi\rho_{PS}N_A)^{1/3}$

n : Arm number

P_{DVB} : Degree of polymerization of divinylbenzene per one arm

ρ_{PS} : 1.01×10^4 (mol m⁻³)

N_A : 6.02×10^{23} (Avogadro's number)

Table 6-5 Solution Properties of TB19 Series

No.	Mw×10 ⁻⁶	<i>n</i>	Rh (nm)	C*×10 ² (wt%) a)
(TB19-1/3)27F	0.506	26.9	13.6	7.98
(TB19-1/3)51F	0.949	50.5	19.1	5.40
(TB19-1/3)96F	1.80	95.5	18.9	10.5
(TB19-1/3)154F	2.89	153.7	21.0	12.4

a) Calculated by the Equation : $C^* = \frac{3\overline{Mw}}{4\pi N_A R h^3}$

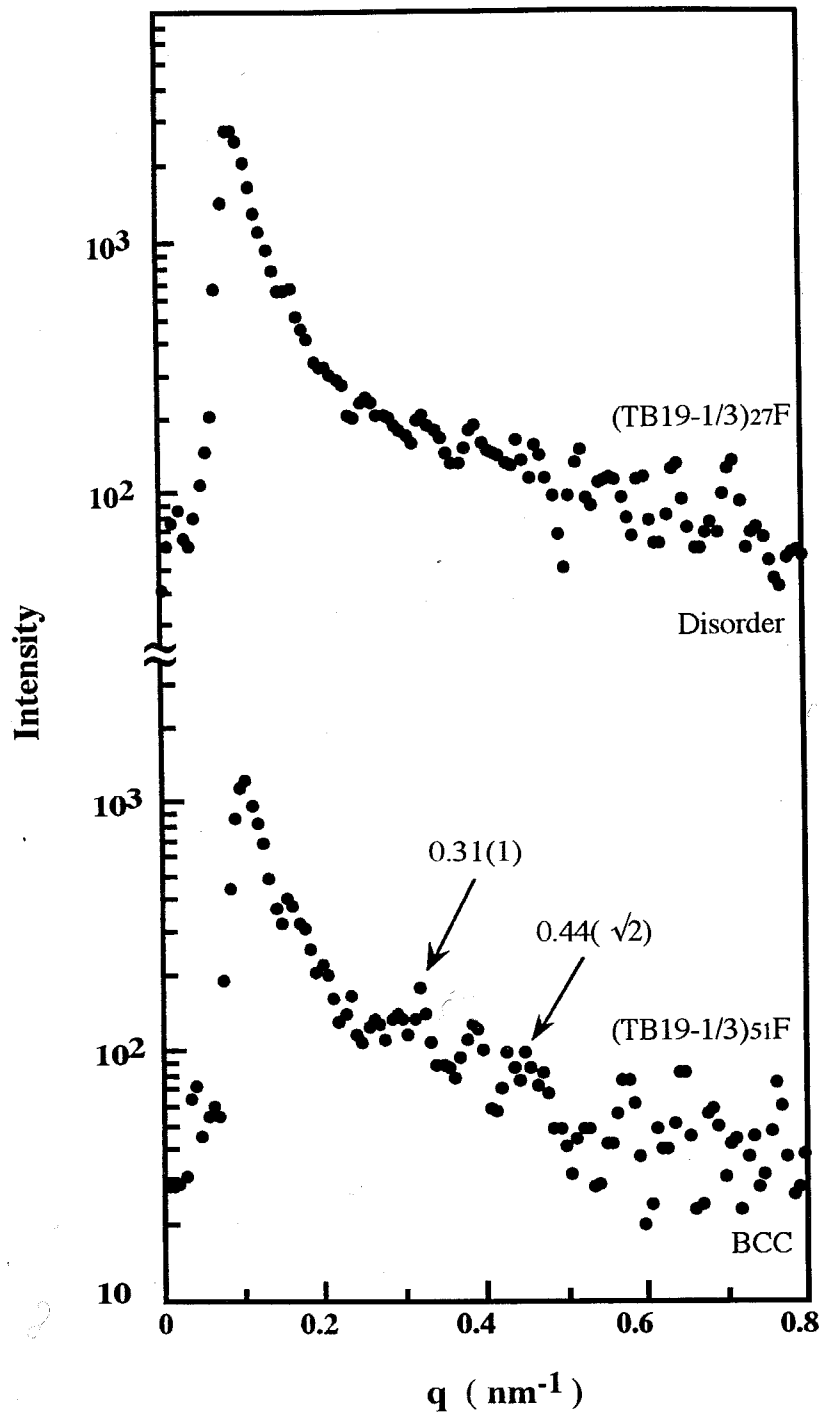


Figure 6-4 SAXS Profiles of (TB19-1/3)₂₇F and (TB19-1/3)₅₁F

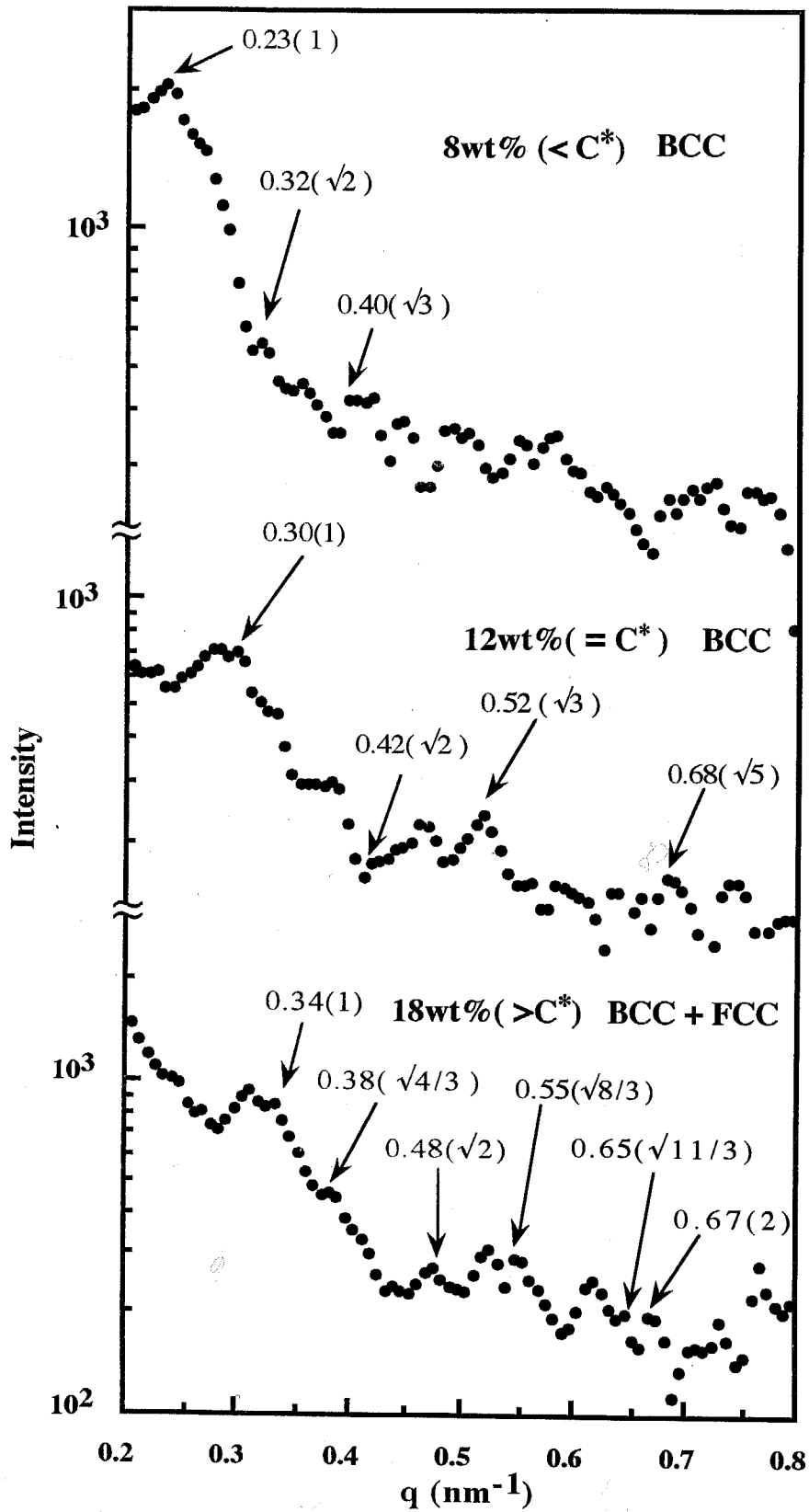


Figure 6-5 SAXS Profiles of $(\text{TB19-1/3})_{154}\text{F}$

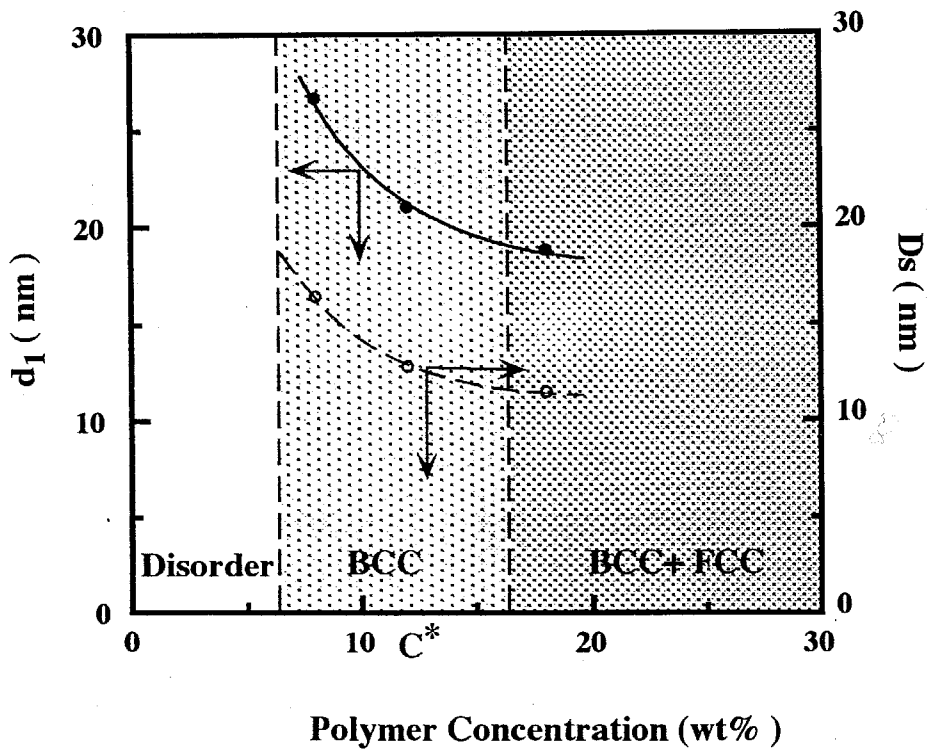


Figure 6-6 Relationship between d_1 , D_s and Polymer Concentration of $(TB19-1/3)_{154}F$

6-4 結論

本章ではスター型傾斜構造体をスチレン、イソプレンのアニオン共重合により合成し、C*濃度溶液での秩序構造の発現に関して SAXS を用いて観察を行った。その結果、以下の結論を得た。

1. スチレン、イソプレンのベンゼン中でのアニオン共重合では、これまでの文献に示されたモノマー反応性比のとおり重合が行われ、ジビニルベンゼンとの反応によりスター型傾斜構造体を合成することができた。
2. スター型傾斜構造体は C*濃度において腕数が 51 本以上のものは超格子構造を発現することが SAXS より明らかになった。また、そのときの構造は BCC 構造で、 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体と同じ soft sphere による超格子構造形成と考えられる。また、腕数が 27 本のものでは超格子構造の発現は見られず、腕鎖の偏折の強さによっても超格子構造の発現が決まることが明らかになった。
3. $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体やスターポリイソブレンでの結果と併せて考えると、多分岐ポリマー群が階層的に超格子構造を発現するのは普遍的現象であるが、その発現する条件は腕数や腕分子の偏折の強さに依存することが明らかになった

参考文献

1. Greszta, D. and Matyjazewski, K., *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.*, 1996, **37**, 569
2. Greszta, D. and Matyjazewski, K., *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.*, 1997, **38**, 705
3. Greszta, D. and Matyjazewski, K., *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.*, 1997, **38**, 709
4. Horie, S., Kurematsu, S., Asai, S. and Saito, C., U.S. Patent, 1974, 3853978
5. Horie, S., Kurematsu, S. and Asai, S., U.S. Patent, 1975, 3872068
6. Tsukahara, Y., Nakamura, N., Hashimoto, T., Kawai, H., Nagaya, T., Sugimura, Y. and Tsuge S., *Polym. J.*, 1980, **12**, 455
7. Saredlis, K.M., Mihaels, H.J. and Allen, G., *Polymer*, 1984, **25**, 1011; Saredlis, K.M., Mihaels, H.J. and Allen, G., *Polymer*, 1987, **28**, 244
8. Arakova, G. and Korotkov, A.A., *Polym. Sci. USSR*, 1962, **3**, 990
9. Ishizu, K., Ono, T. and Uchida, S., *Polym. -Plast. Technol. Eng.*, 1997, **36**, 461

第7章

スター・ブロック共重合体球格子の

固定による超構造ポリマーの設計

7-1 序言

前章までで、 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体はその腕数が多岐になると溶液から固体膜形成に至る過程で BCC→FCC と階層的に格子構造を転移することを述べた。ここで、溶媒を重合可能なビニルモノマーに代えて考えてみると、モノマー中に例えば BCC 構造を分散させ、その後ラジカル重合でモノマーを重合させると、この格子構造がポリマーマトリックス中にそのまま固定された三相マイクロ相分離した超構造ポリマーの創成が可能と設計戦略をたてることができる。類似の研究はコロイド粒子をポリマーマトリックス中に固定する研究にみるることができる。

粒径の揃ったコロイド粒子の秩序構造形成に関する研究は、ラテックスやシリカゲルなどこれまで多くの報告¹³がされてきた。これらコロイド粒子結晶(crystalline colloidal array; CCA)の関心はその構造形成のみでなく、その構造がもたらす光学特性や応用面への展開である。サブマイクロサイズの CCA はその格子サイズが可視光線波長のオーダーであるため、彩光を示すなどの光学的特性を示す。また、水溶性マイクロゲルなどではそのマイクロゲルの温度変化による膨潤・脱膨潤挙動より粒径を制御し、光学フィルターへの応用が考えられている。

このように CCA の光学的特性は非常に有用であると考えられるが、その構造は溶液であるためとても安定とは言えず、工業的応用への展開は困難である。そこで、このような CCA の固定に関する研究が Asher ら⁴⁶によって行われている。彼らはポリスチレンラテックスやシリカコロイド、イソプロピルアクリルアミドゲルなどの CCA をモノマー中で発現し、そのモノマーを光重合することにより CCA の固定を行っている。固定後の CCA を紫外-可視光度計で調べると、固定後の CCA は固定前の CCA よりも幾分粒子間距離が縮まり、配列が少し乱れていることが報告されている⁷。これはモノマーの重合において体積収縮が起こり、それにともないコロイド粒子が移動したためと考えられる。このようなモノマーの光重合中におけるダイナミクスも研究され、そのモノマーの対流のため CCA が乱れるとの報告もある。液晶の分野でも同様な研究^{8,9}がなされ、コレステリックなりオトロピック液晶をモノマー中で発現しそのモノマーを固定することにより安定な光学材料を得ようという試みがある。

本章では前章までに報告した $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体をビニルモノマー（MMA、スチレン）中に分散させ、超格子構造を発現させた後、フリーラジカル重合で超格子をポリマーマトリックス中に固定した超構造ポリマーの設計を試みた。固定化後の構造はTEMおよびSAXSを用いて解析した。このときのモノマー、開始剤、重合法などの固定条件について考察する。

7-2 実験

7-2-1 試料

(AB)_n型スター・ブロック共重合体試料には第2章で合成した非対称ブロックアーム($\phi_{PS}=75.8 \text{ mol\%}$)からなる(AB-78)₄₇Fを用いた。

またマトリックスとなるモノマーはスチレン(St)、メタクリル酸メチル(MMA)、ジビニルベンゼン(DVB)、エチレングリコールジメタクリレート(EGDM)は市販のものを蒸留し重合禁止剤を取り除いたものを、トリメチロールプロパントリメタクリレート(TMPTM)は市販のものをそのまま用いた。

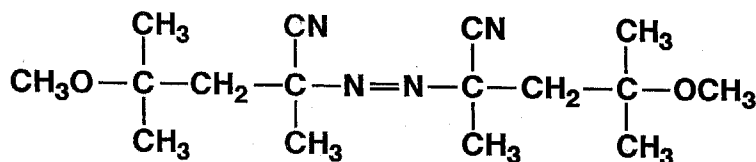
開始剤は2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN; 中温開始剤)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル(V-70; 低温開始剤)、ベンゾイルパーオキシド(BPO; 高温開始剤)、ベンゾインメチルエーテル(BME; 光増感剤)を用いた。V-70の構造を下に示す。

連鎖移動剤は連鎖移動定数が大きく、かつ固体の物質という観点から四臭化炭素(CBr₄)を選んだ。

重合は熱による重合と光(紫外線)による重合の二通りの方法で行った。光重合に用いる紫外線発生装置はウシオ電機製 HB-25101AA (タングステンランプ: 300W, 100V)を使用した。

7-2-2 超構造体ポリマーの特性

7-2-1で秩序構造の固定された超構造ポリマーの特性はTEMとSAXSを用いてその内部構造を観察した。TEM、SAXS測定に関しては4-2に示した方法で行った。



V-70

7-3 結果と考察

7-3-1 熱重合による固定

モノマー中の開始剤を開裂させラジカルを発生させる方法としては熱による方法と光による方法とがある。光重合としてはよく紫外線が用いられているが、モノマーに MMA や St を使用する場合はどうしても長い重合時間 (MMA: 5 時間、St 12 時間) が必要で、紫外線によるポリマーの分解などの影響も考えられる。そこで、熱重合による固定を行った。

試料は $(AB-78)_{47}F$ を用い、モノマーとして MMA、スチレン、開始剤に AIBN を用いて重合を行った。重合条件を表 7-1 に示す。 $(AB-78)_{47}F$ は 7wt% のポリマー濃度で BCC 構造であることを図 7-1 に示す。そして、図 7-2 に MMA を重合して得られたフィルムの断面 TEM 写真を示す。写真内には白く大きな MMA ドメインと、その間に黒く染色されたポリイソブレンドメインの球構造が観察され、重合誘起相分離によるマクロな相分離が起きていることがわかる。SAXS 測定も行ったが、規則的散乱ピークは得られず $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体は無秩序な状態で固定されたことがわかる。また、モノマーをスチレンに代えて行って見たが同様のマクロ相分離が観察された。これは $60^{\circ}C$ という高温のためにマトリックスモノマーの粘度が下がり $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体が拡散しやすくなり PMMA と $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体の PS シェル鎖との非相溶性のためマクロな相分離が起きたためと考えられる。

そこで、開始剤を低温の開始剤である V-70 を用い $40^{\circ}C$ で重合を行った。そして、 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体の拡散を抑えるため二官能性のモノマーを加えマトリックスとなるモノマーをゲル化させた。重合条件を表 7-2 に示す。図 7-3 に V-70 を用いたスチレンモノマーの熱重合により固定されたフィルムの断面 TEM 写真を示す。写真(a)中の大きな白いドメインはポリスチレンドメインであり、その隙間に $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体が存在している。さらに写真(b)を見てもわかるようにその隙間にもポリスチレンドメインが存在し、マクロ相分離していることだわかる。モノマーにスチレン、MMA のどちらを用いても同じようにマクロ相分離していることがはっきりと見られたため、熱による固定の代わりに開始剤に BPO を用いた光重合による固定を行った。

Table 7-1 Polymerization Conditions for Locking an ordered lattice of (AB-78)₄₇F Stars

No.	LS-11	LS-12
Monomer	MMA	Styrene
Polymer Concn.	7wt%	
Initiator	AIBN (5wt% for monomer)	
Polymn. Temp.	60°C	
Polymn. Time	5 hr	12 hr

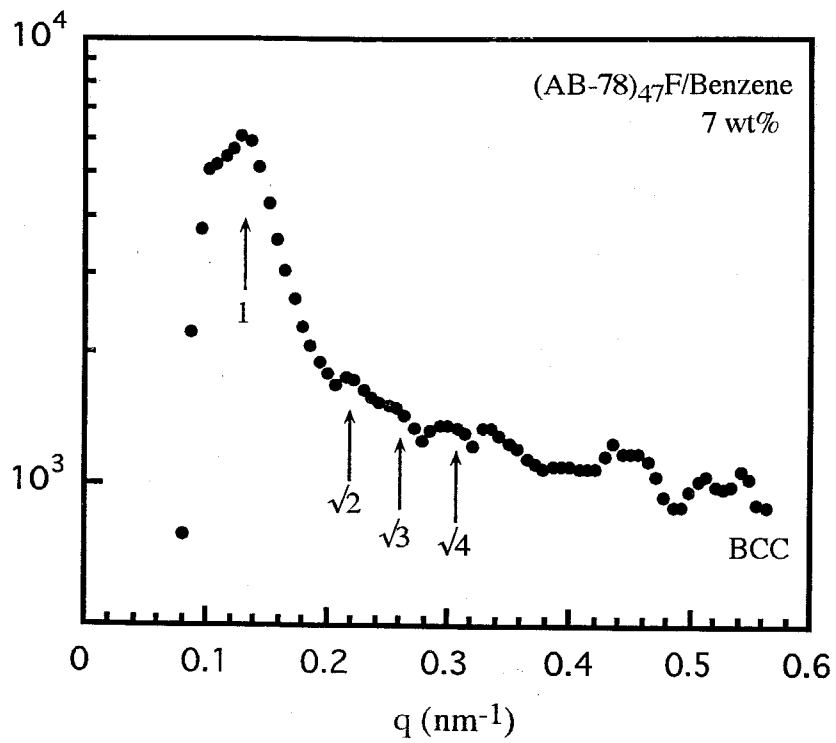


Figure 7-1 SAXS Profile of $(AB-78)_{47}F$ in Benzene



LS-11:
(AB-78)₄₇F / MMA
Initiator: AIBN

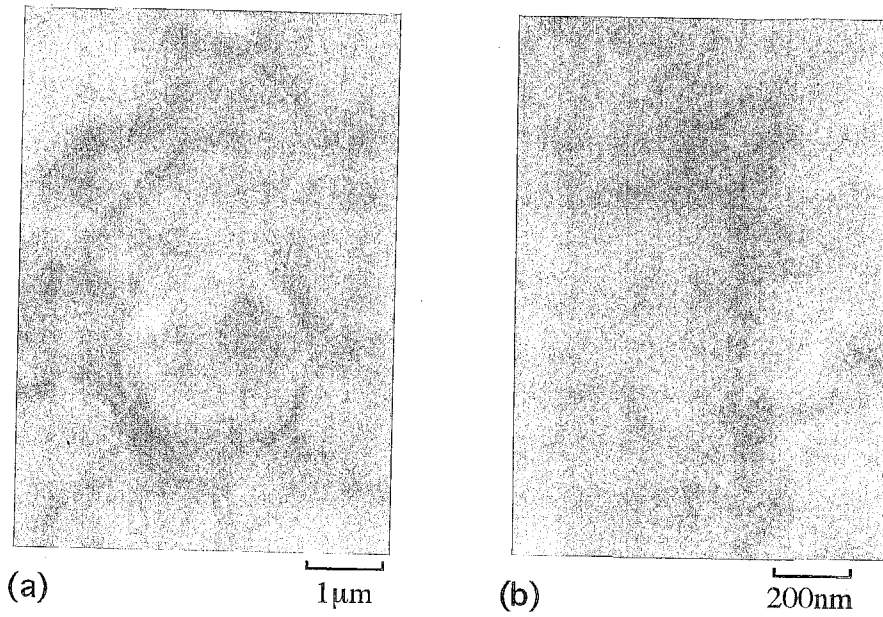
—
200nm

Stained with OsO₄

Figure 7-2 TEM Micrograph of the Cross-Sectional Specimen of LS-11

Table 7-2 Polymerization Conditions for Locking an ordered lattice of $(AB-78)_{47}F$ Stars

No.	LS-21	LS-22
Monomer	MMA	Styrene
Comonomer	EGDM (5wt% for monomer)	DVB
Polymer Conc.	7wt%	
Initiator	V-70 (5wt% for monomer)	
Polymn. Temp.	40°C	
Polymn. Time	5 hr	12 hr



LS-22:
(AB-78)₄₇F / Styrene+DVB
Initiator: V-70

Stained with OsO₄

Figure 7-3 TEM Micrographs of the Cross-Sectional Specimen of LS-22

7-3-2 光重合による固定

光重合の条件を表 7-3 に示す。この場合もモノマー中には BCC 格子の $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体が分散している条件である。基本的には熱重合の条件と同じであるが系の温度が室温であるという点が異なっている。図 7-4(a)は MMA、(b)はスチレンで固定したフィルムの断面 TEM 写真を示す。写真(a)では $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体が比較的均一に分子分散している様子が見られる。そして、このとき $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体の PS シェル鎖は MMA の重合にともない徐々に相分離をし、最終的には三相に相分離した構造をとっていると考えられる。また、このフィルムの SAXS 測定による二次元イメージと断面プロファイルを図 7-5 に示す。二次元イメージから球間距離が揃った状態であることが見られるが、断面プロファイルからは矢印に示す第一ピークだけが観察されそれ以上の高次のピークが見られなかったため特定の構造は確認できなかった。

スチレンで固定した写真(b)ではマクロ相分離したポリスチレンのドメインが観察された。 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体の外側の鎖がポリスチレンなのでマトリックスモノマーの重合途中における重合相分離の影響を考えるとスチレンマトリックスの方がマクロ相分離をおこしにくいと思われたが、結果は MMA の方が均一に分散していた。これはモノマーの重合時間が MMA(5hr)とスチレン(12hr)とで大きく異なるためと考えられる。

MMA での構造をさらにはっきりさせるため MMA に EGDM を 5% 加えて重合を行った(LS-41)。図 7-6 に TEM 写真を示す。EGDM を加えることによってマトリックスがゲル化し、 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体の拡散が抑えられると思われたが、結果はマクロ相分離が観察された。これは、二官能性のモノマーを加えることによりマトリックスモノマーの分子量が非常に大きくなり、偏折の力が大きくなったためと思われる。

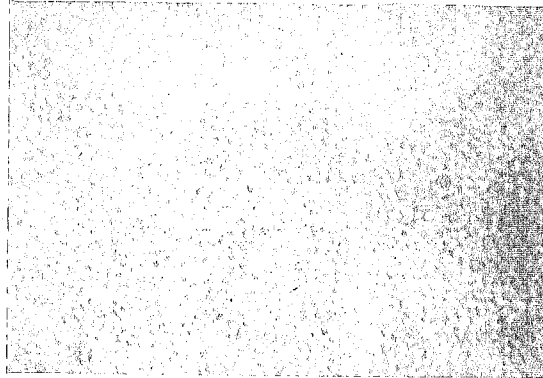
そこで、連鎖移動剤として、 CBR_4 をモノマーの 5% 加え PMMA の連鎖長を短くする意図で固定を行ったが、結果は連鎖移動剤を加えずに重合を行った図 7-4(a)と同様の結果となった。これらの結果より、偏折の力を弱めても格子構造は保持されないことがわかった。

次に重合時間を短くするために三官能のメタクリレートである TMPTM、開始剤に BME を用いて固定を行った。TMPTM は 5 分で完全に固化するが、ポリスチレンの溶解性が良くないために MMA を 10% 加えて重合を行った。MMA を加えたため少し長めの重合時間 (20 分) で固定を行ったが、溶解性が悪いためか分散すら見られなかった。

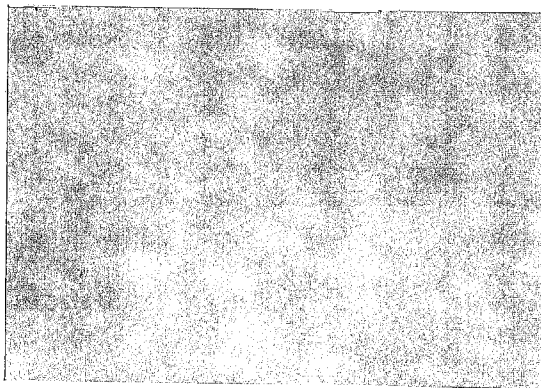
以上の結果より、格子構造固定を妨げる要因として重合相分離とマトリックスモノマーの体積収縮と考えられる。重合相分離は完全なマクロ相分離をひきおこすが連鎖移動剤などによって抑えることができる。マトリックスモノマーの体積収縮は重合時間を極端に短くすることにより格子構造を保持することが可能と思われる。TMPTMは重合時間は短かったが溶解性が悪く、そのために重合相分離がおきてしまったと考えられる。いずれにせよモノマー重合速度が速くてゲルネットワーク中に $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体を非平衡の状態でトラップすることができれば、超構造ポリマーが構築できると考えられる。今後、さらなる研究が必要であると思われる。

Table 7-3 Polymerization Conditions for Locking an ordered lattice of (AB-78)₄₇F Stars

No.	LS-31	LS-32
Monomer	MMA	Styrene
Polymer Conc.	7wt%	
Initiator	BPO (5wt% for monomer)	
Polymn. Temp.	r. t.	
Polymn. Time	5 hr	12 hr



(a) LS-31: ┌───┐
200nm
(AB-78)₄₇F / MMA
Initiator: BPO



(b) LS-32: ┌───┐
200nm
(AB-78)₄₇F / Styrene
Initiator: BPO

Stained with OsO₄

Figure 7-4 TEM Micrographs of the Cross-Sectional Specimen of LS-31 and LS-32

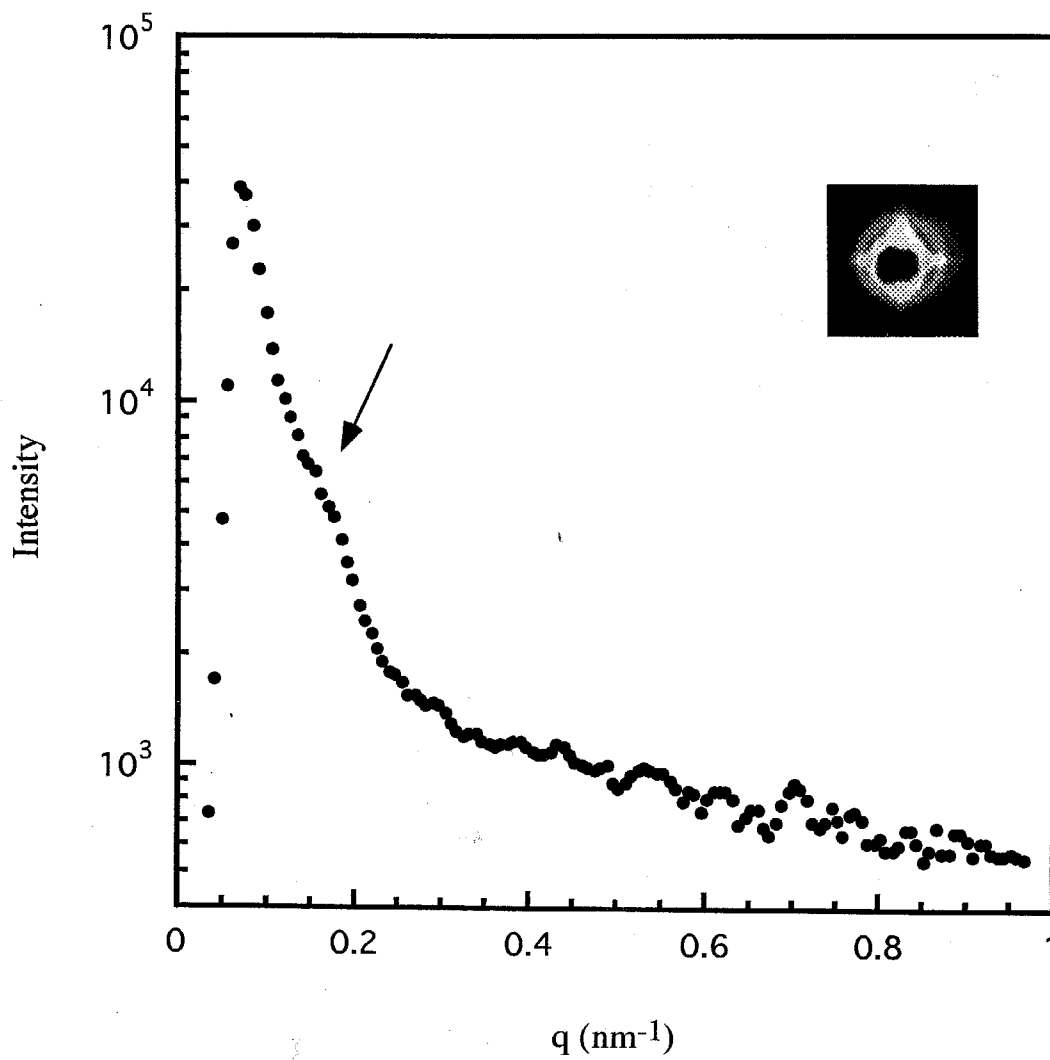
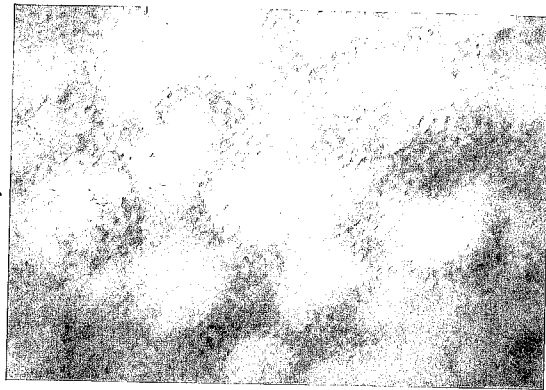



Figure 7-5 SAXS Profiles of LS-31



LS-41:
(AB-78)₄₇F / MMA+EGDM  200nm
Initiator: BPO

Stained with OsO₄

Figure 7-6 TEM Micrograph of the Cross-Sectional Specimen of LS-41

7-4 結論

本章ではスチレンや MMA といったラジカル重合可能なモノマー中に $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体を分散させ、超格子構造発現後モノマーを重合することにより超格子構造を固定した超構造体ポリマーの設計を試みた。以下に本章で得られた結果を示す。

1. モノマーとして MMA、開始剤に BPO を用い光重合した結果、 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体が分子分散した固定膜が得られたものの、完全に BCC 構造が固定された高次構造膜ではないことがわかった。
2. 超構造ポリマー構築の過程では重合誘起相分離や体積収縮が生じるため、重合速度の速いモノマーを用いてゲルネットワーク中に非平衡状態で超格子を固定することが有効であるとの指針を得た。

参考文献

1. Ise, N., Matsuoka, H., Ito, K., Yoshida, H. and Yamanaka, J., *Langmuir*, 1990, **6**, 296
2. Ashdown, S., Markovic, I., Ottewill, R.H., Lindner, P., Oberthur, R.C. and Rennie, A.R., *Langmuir*, 1990, **6**, 303
3. Ishizu, K. and Honda, K., *Polymer*, 1997, **38**, 689
4. Asher, S.A., Holtz, J., Liu, L. and Wu, Zhijun, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 4997
5. Weissman, J.M., Sunkara, H.B., Tse, A.S. and Asher, S.A., *Science*, 1996, **274**, 959
6. Pan, G., Kesavamoorthy, R. and Asher, S.A., *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**, 3860
7. Sunkara, H.B., Penn, B.G., Frazier, D.O. and Ramachandran, N., *J. Mater. Sci.*, 1998, **33**, 887
8. Gray, D.H., Hu, S., Juang, E. and Gin, D.L., *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 731
9. Maxein, G., Keller, H., Novak, B.M. and Zentel, R., *Adv. Mater.*, 1998, **3**, 341

第8章

総括

本研究では $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体の腕数・組成を制御した合成法を確立し、溶液・固体での構造特性を明らかにし、そのトポロジー構造・多成分系に基づく高分子性を見いだすことを目的とした。また得られた結果を拡張してさらに高次な構造を持つ超構造ポリマーの設計も試みた。

以下に本研究で得られた知見を各章ごとに要約する。

第2章「 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体合成とキャラクタリゼーション」ではポリ(スチレン-*b*-イソプレン)リビングアニオンとジビニルベンゼン(DVB)との共重合により多分岐 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体の合成を行い、そのキャラクタリゼーションをGPC-LALLSを用いて行った。その結果、リビングアニオン重合法で合成したポリ(スチレン-*b*-イソプレン)は分子量、組成と共に分布の狭いものが得られるため、 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体のGPC-LALLSを用いた分子量はSLSより求めた値とよい一致を示した。また、この合成はポリ(スチレン-*b*-イソプレン-*b*-DVB)が形成するミセル内での組織化重合のため腕数分布も狭く、腕数の制御は従来のリビング末端に対するDVBの比だけでなく、系内のアニオン濃度を変化させミセルの大きさを変えることでも可能であることを見出した。また、腕数は分子量、組成に依存せず、DVBコアの表面積に依存することを明らかにした。

第3章「非対称ブロックアームからなる $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体の溶液特性」では $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体の良溶媒、選択溶媒中での挙動をSLS、DLSを用いて観察を行った。その結果、良溶媒中において $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体は剛体球に近い挙動を示すことが静的な測定より明らかになった。また動的な測定の結果と併せて考察すると、動的な影響が強くあらわれる最外殻では素抜けの挙動を示すと考えられ、DCモデルに示されたセグメント密度に対して傾斜構造をとることがわかった。また、選択溶媒中において、 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体はそのスター型分岐構造のため、単分子でコア-シェル型のミセルを形成した。一方AB直鎖状ブロック共重合体は自己集合して巨大ミセルを形成するという高分子性の違いを見いだした。

第4章「非対称ブロックアームからなる $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体の階層的構造転移」では $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体($n>14$)の C^* 濃度溶液から固体膜中に至る秩序構造の発現に関してTEM、SAXSを用いて観察を行った。その結果、多分岐($n>14$)な $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体は固体膜中において単分子で相分離することが、直鎖状ブロック共重合体とのドメインサイズの比較で明らかになった。また、そのときの格子構造は面心立方格子構造であることもSAXS、TEMより明らかになった。また、 C^* 濃度の溶液では $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体はBCCであることがSAXSより明らかになった。また、 C^* 濃度から固体膜に至る過程では、BCCからFCCへの急激な格子構造の変化は見られず、BCCとFCCとが混在した状態を経て最終的にFCCへと転移することが明らかになった。また、この挙動はスターブロック共重合体が溶液中でsoft sphereの挙動をとり、溶媒濃縮とともに等方的に収縮し固体ではFCCの充填に至ると結論することができた。

第5章「マイクロ相分離構造形成に与える腕組成および腕数依存性」では $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体のマイクロ相分離構造をTEMおよびSAXSを用いて観察しその組成、腕数依存性について考察した。その結果、 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体のマイクロ相分離構造は腕数が少ない($n<70$)場合その組成に依存し、そのマイクロ相分離構造とドメインサイズは腕を構成するジブロック共重合体と一致した。しかし、腕数の多い対称ブロックアームからなる $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体はその腕分子の分子量が小さければ腕数の増加にともないラメラ構造、乱れたラメラ構造、を経て、球構造へと構造転移することがわかった。ブロック共重合体ではその組成によってマイクロ相分離構造が一義的に決まるのに対して、 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体ではその腕数がマイクロ相分離構造を決定する因子であることが明らかになった。

第6章「スター型傾斜構造体の合成と溶液中の秩序構造形成」ではスター型傾斜構造体をスチレン、イソプレンのアニオン共重合により合成し、 C^* 濃度溶液での秩序構造の発現に関してSAXSを用いて観察を行った。その結果、スチレン、イソプレンのベンゼン中でのアニオン共重合では、文献に示されたモノマー反応性比のとおり重合が進行し、ジビニルベンゼンとの共重合反応によりスター型傾斜構造体を合成することができた。このスター型傾斜構造体は C^* 濃度において腕数が51本以上のものは超格子構造を発現することがSAXSより明らかになった。また、この構造はBCC構造

で、 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体と同じ soft sphere による超格子構造形成であることもわかった。一方、腕数が 27 本のものでは超格子構造の発現は見られず、腕鎖の偏折の強さによっても超格子構造の発現が決まることが明らかになった。また、スターポリイソブレンでの結果と併せて考えると、多分岐ポリマー群が階層的に超格子構造を発現するのは普遍的現象といえ、その発現する条件は腕数や腕分子の偏折の強さに依存することが明らかになった。

第7章「スター・ブロック共重合体球格子の固定による超構造ポリマーの設計」では、スチレンや MMA といったモノマー中に $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体を分散させ、モノマーを重合することにより超格子構造を固定した超構造体ポリマーの設計を試みた。その結果、モノマーとして MMA、開始剤に BPO を用い光重合した結果、 $(AB)_n$ 型スター・ブロック共重合体が分子分散した固定膜が得られたものの、完全に BCC 構造が固定された高次構造膜ではないことがわかった。超構造ポリマー構築の過程では重合誘起相分離や体積収縮が生じるため、重合速度の速いモノマーを用いてゲルネットワーク中に非平衡状態で超格子を固定することが有効であるとの指針を得た。

謝辞

本研究を進めるにあたり、終始、親切な御指導・御助言を賜りました
石津浩二 教授
に深く感謝いたします。

研究を進めていく上で、事細かな御指導を頂きました
斎藤 礼子 助手
に心より感謝いたします。

電子顕微鏡観察に際して御協力いただきました
大木 六郎 技官
千葉 恒夫 技官
市村 絢子 技官
に厚くお礼申し上げます。

小角X線散乱およびGPC-LALLSの測定に際して御助言を頂きました
岡田 守 助教授
猪俣 克弘 助手
に深く感謝いたします。

研究を行うにあたって様々な面で御指導・御協力くださいました石津研究室の先輩方に感謝します。そして苦労を共にし、互いに励まし合った同期・後輩の皆様、特に同じスターポリマーということで研究に関していろいろ御助言を頂きました、小野友裕君、砂原建朗君、高橋大輔君、北野秀樹君、武田久君に感謝いたします。

最後に、研究を進めていく上で常に支えとなっていたいただきました両親に深く感謝し、本論文の結びと致します。

1998年12月25日