SANS, SAXS の相補的利用による 3 成分ブロック共重合体の相転移過程の追跡

山内 一浩, 長谷川 博一

(京都大学 工学研究科 高分子化学専攻)

Tracking of the Microphase Transition Process in Triblock Terpolymers by complementary Utilization of SANS and SAXS

Kazuhiro Yamauchi, Hirokazu Hasegawa

Department of Polymer Science, Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.

1. はじめに

中性子と X 線の相補性と優位性について, 本稿では特にその相補性に注目し, 小角中性子散乱 (SANS) と小角 X 線散乱 (SAXS) とを組み合わせた, 3 成分トリブロック共重合体の相転移現象並びに構造形成過程の解析手法について紹介する。

異種高分子 A,B を末端同士で連結させた A-B ジブロック共重合体は, 熱平衡状態において, 分子レベルで均一に混合した無秩序状態と, 高分子の広がり程度のサイズ (ナノメートルスケール) の周期構造を有する秩序状態 (ミクロ相分離構造) のいずれかをとり, 温度変化に伴う秩序-無秩序状態間の転移 (ミクロ相転移) を熱可逆的に起こすことが可能である (図 1)。

ミクロ相分離構造は, 構成高分子 A,B の組成比によってその形状が決まり, 組成比に応じ, 球状, シリンダー状, 交互ラメラ構造をとることが一般的に知られている (図 2(a)) が, 以上のようなナノ周期構造は, ブロック共重合体が, 無秩序状態から自己組織化することにより形成される点に興味深い。ナノマテリアルの作製という観点から見れば, トップダウン方式が中心となって研究が進められてきた現状に一石を投じるものであり, ボトムアップ方式による自己組織化を利用したナノマテリアルの作製は, 省エネルギー, 環境保護の視点からも非常に重要である。

A-B ジブロック共重合体の相転移並びに構造形成過程の追跡には, 温度(圧力)変化過程における, 相転移のその場観察が必要である。ブロック共重合体の相転移のその場観察が可能な実験法としては, 散乱法が最も一般的で, かつ, 効果的であり, 非常に多くの成果が SANS, SAXS 測定により挙

げられている。

上記 2 種類の小角散乱測定については, 実験で用いる試料, 或いは, 条件, 目的等に合わせた使い分けが十分為されており, 改めてここで紹介することはない。

2.3 成分トリブロック共重合体

これまで, A,B, 2 種の異種高分子からなる A-B ジブロック共重合体について述べたが, 以後, A-B ジブロック共重合体に, 更に異なる C 高分子を連結させた A-B-C トリブロック共重合体について紹介する。

ここで, A-B-C トリブロック共重合体の特徴を 2 点挙げると, 1 つ目の特徴として, 何よりもまず, ミクロ相分離構造の多様性が挙げられる。A-B-C トリブロック共重合体は共重合組成に依存し, A-B ジブロック共重合体とは比較にならないほど極めて多彩で複雑なミクロ相分離構造を形成することがこれまでにわかっている。図 2(b)に 3 成分トリブロック共重合体のミクロ相分離構造の例を示すが, これらは A-B ジブロック共重合体における最も一般的なミクロ相分離構造である, 球, シリンダー, ラメラ構造の 3 つを考慮し, それらを組み合わせたときに得られる構造をモデル化したに過ぎない。共連続構造や 3 成分系で初めて観察される構造等, より複雑な構造を上記の組み合わせに含めた場合, その多彩さは飛躍的に増大する。

2 つ目の特徴として, その相転移現象並びに構造形成過程の特殊性が挙げられる。A-B-C トリブロック共重合体の場合, 異なる 3 種の分子間に A-B,B-C,C-A の 3 種の相互作用が働くことで相転移が競合する。つまり, 第 3 成分である C 成分が存在するが故, A-B-C 成分中の A-B 成分間の相転移は, 単純な A-B 成分間の相転移として扱うことができず, 相転移現象を相対的に扱わねばならない。これは, もちろん A-B 成分間の相互作用しか持たない 2 成分系の相転移では観察されない現象である。また, 試料中のある 1 成分, 例

Figure 1. Order-disorder transition of A-B diblock copolymer

Figure 2. Microdomain morphologies of (a) A-B diblock copolymer, (b) A-B-C triblock terpolymer composed of lamellar, cylindrical, and spherical microdomains.

例えば A 成分のみがミクロ相分離し、相構造を形成した場合、残りの B-C 成分はお互い、無秩序状態にありながらも、A 成分と共にミクロ相分離構造を形成せざるを得ない。その結果、無秩序状態にある B-C 成分の秩序化は、ミクロ相分離構造中、つまりナノメートルスケールの拘束空間において進行することになる。ナノ拘束空間における構造形成も 2 成分系である A-B ジブロック共重合体の場合には観察されない現象である。以上のように、A-B-C トリブロック共重合体の相転移並びに構造形成は、A-B ジブロック共重合体の延長線上では扱うことのできない、全く新たな問題を含んでいる。

以上 2 点が、A-B-C トリブロック共重合体の特徴である。特徴 1 のミクロ相分離構造の多彩性に関しては、透過型電子顕微鏡による観察が十分進んでおり、実際、図 2(b)で紹介したミクロ相分離構造はもちろん、図 2(b)以外のミクロ相分離構造も数多く報告されている。一方、特徴 2 の相転移現象並びに構造形成過程については、その解明が多彩なミクロ相分離構造の制御に必要なだけでなく、現象自体も興味深いものでありながら、筆者の知る限り、その報告は極めて少ない。

A-B-C トリブロック共重合体においては、3 成分間の相互作用が温度 (圧力) によって様々に変化するため、極めて複雑な多重相転移が起こることが予想される。ここで現れる多重相転移のその場観察には、やはり、温度変化による小角散乱測定が適しているが、3 成分の存在、つまり 3 種のコントラストをどのように得るかという問題が解析を困難にしている。

そこで、我々は散乱測定におけるコントラストが中性子と X 線で異なることに注目し、異なる散乱コントラストをつけることが可能な SANS と SAXS を、相補的に用いる手法を見出した。

例えば、A-B-C トリブロック共重合体のミクロ相分離構造を観察する手法として一般的に用いられている透過型電子顕微鏡観察においては、重元素を含む電子線染色剤を、1 種或いは、2 種用いることで 3 成分間のコントラストが得られて初めて観察が可能となる。よって研究対象となる試料の選択は、電子線染色が可能なものに限られるが、一般に構造研究に用いられている高分子は電子線染色が可能であるものが多いため比較的、試料の選択に融通は利く。

一方、散乱測定におけるコントラストは、X 線の場合は試料成分間の電子密度差、中性子散乱の場合は、散乱長密度差により表すことができる。いずれにせよ、試料と測定法により一意的に散乱コントラストが決まり、電子顕微鏡観察における電子線染色法のような二次的な染め分けも難しい。しかし、この事実を言い換えるならば、同一試料の SANS 測定と、SAXS 測定では異なる散乱コントラストが得られるということである。これを利用したことが本研究の特徴である。

相転移並びに構造形成過程の解明を目的とした試料として、ポリイソプレン (PI)-重水素化ポリスチレン (DPS)-ポリビニルメチルエーテル (PVME) トリブロック共重合体 (以下、PI-DPS-PVME と記述) を選んだ。PI-PS-PVME が、散乱測定による相転移のその場観察に、いかに適した試料であるかを以下で述べる。

3. PI-DPS-PVME トリブロック共重合体

図 3 に PI-DPS-PVME トリブロック共重合体の

Figure 3. Scattering contrast ((a):SANS, (b):SAXS)

中性子, X線に対する散乱コントラストを示した. 図 3 で示したとおり, PI-DPS-PVME は SANS 測定において, DPS 成分の散乱長密度が他の 2 成分よりも 20 倍程度大きいいため, SANS 測定では, DPS 成分とその他 2 成分間のコントラストが得られる. 一方, SAXS 測定においては, DPS/PVME 間の電子密度差が非常に小さいために, この 2 成分間のコントラストが得られない. つまり, SAXS 測定では PI 成分とその他 2 成分間のコントラストが得られることになる. 以上, 本試料は SANS 測定においては DPS 成分のみが, 一方, SAXS 測定においては PI 成分のみが観察されることになる.

3 種の異なる成分が競合する, A-B-C トリブロック共重合体の温度変化に伴う相転移現象を追跡する上で, SANS と SAXS どちらか一方の測定だけから, 系全体の変化を把握することは極めて困難である. 本測定においては, 同一試料に対して異なる散乱コントラストを与える SANS, SAXS 測定を相補的に用い, また, 両測定で異なる 1 成分のみのコントラストが得られる試料を選択することで, 両散乱測定から, それぞれある 1 成分の温度変化に伴う相転移過程を追跡することができ, 得られた相補的で異なる知見を比較し系全体の変化を解明することができる.

PI-DPS-PVME の注目すべき点は, 散乱コントラストだけではなく, 3 成分間の相互作用の特殊性も挙げられる. なぜなら, 試料中の PI 成分と DPS 或いは PI 成分と PVME 成分は低温で非相溶, 高温で相溶の UCST (上限臨界共溶温度) 型の相挙動を示すが, 一方, DPS 成分は PVME 成分と低温で相溶, 高温で非相溶の LCST (下限臨界共溶温度) 型の相挙動を示す. すなわち PI-DPS-PVME は UCST 型と LCST 型の相挙動を同時に内包する非常に特殊な試料であり, その相挙動は興味深い.

続いて, 実際の測定結果として, 分子量が 3.2×10^4 , 重量組成比が PI : DPS : PVME = 0.15 : 0.74 : 0.11 の PI-DPS-PVME トリブロック共重合体の温度変化に伴う小角散乱測定結果について紹介する.

4. SANS および SAXS 測定結果

測定で用いた PI-DPS-PVME 試料は, 室温においては, PI 成分のみが相分離し, 球状の PI 相が相溶状態にある DPS/PVME 混合相中で, 格子を組まずに存在していることが, 散乱測定と透過型電子顕微鏡観察からわかっている. 本試料のミクロ相分離構造のモデルを図 5(a)に示した.

試料中の DPS/PVME 成分は低温で無秩序状態をとり, 高温で相分離し秩序構造を形成する LCST 型の相挙動を示す組み合わせであり, 実際, 室温においては DPS/PVME 成分は相溶状態にある. 温度上昇に伴い, DPS/PVME は相分離する傾向にあるが, 本試料の場合は第 3 成分である PI

Figure 4 Temperature dependence of Bragg space D (●:SANS, ○:SAXS)

成分が存在し, しかも, 球状のミクロ相分離構造を形成しているため, 単純な DPS-PVME の 2 成分系としては扱うことはできない. PI ミクロ相分離構造存在下における, 無秩序状態の DPS/PVME 成分の構造形成過程の追跡を目的とし, 温度上昇過程の SANS, SAXS 測定を行った.

ここでは, 両散乱測定で観察される散乱ピーク q_m から求めることのできる試料の構造周期長 D ($D=2\pi/q_m$)の温度依存性を図 4 に示す. 白丸が SAXS, 黒丸が SANS 測定から求めた D 値である. 140°C 以下では両測定から求めた D 値はよく一致するが, 140°C 以上では SANS より求めた D 値は急激に減少し, SAXS から求めた D 値は増加するという正反対の挙動を示した. 同一試料でありながら, 両測定から異なる結果が得られたことは, まさに両測定間の散乱コントラストの違いを反映しており, 両測定の相補的な利用の効果を示している.

以下, D 値の特異な挙動について考察するが,

Figure 5. Phase structure model of PI-DPS-PVME.

参考のため図5に温度上昇に伴う、構造のモデル、並びに両測定におけるその際の散乱コントラストを示した。

まず、140°C 以下については、先に紹介したとおり、DPS/PVME 混合相が形成するマトリクス空間中で球状マイクロ相分離構造を形成する PI 成分が格子を組まず存在しており、この場合、D 値は PI 球間の平均的距離を表す。SANS 測定では、DPS 成分のみが、SAXS 測定では PI 成分のみが観察されことを先に紹介したが、この場合、DPS 成分と PVME 成分は相溶状態にあるため、結局、両測定とも PI 相と DPS/PVME 混合相間において、コントラストが得られている。その結果、両測定において D 値が一致したと考えられる。

一方、140°C 以上において2つの D 値が相反する挙動を示したことに關しては、140°C 以下において混合相を形成していた LCST 型の相図を持つ DPS/PVME 成分が相分離した結果に他ならない。つまり、PI 球とは別の新たな PVME 球が出現したことで、単位体積中における球の数が増加した結果、SANS 測定ではその球間距離、つまり D 値が減少したと考えられる。ところが、SAXS 測定においては DPS/PVME 間のコントラストが得られないため、新たに出てきた PVME 球を認識できない。つまり、SAXS 測定より求まる球間距離である D 値は、依然 140°C 以下同様 PI 球間距離であり、PVME 球の出現により PI 球間距離が広がった、或いは PI 球そのものの数が減少した結果、D 値が増加したと考えられる。

以上をまとめると、本試料は 140°C 以下では、3 成分中の PI 成分のみが相分離し、残りの DPS/PVME 成分は相溶状態にあり、140°C 以上で相溶状態にあった DPS/PVME 成分が相分離し 3 相相分離状態が観察されたことになる。

この構造形成過程は非常に興味深く、相転移(相分離)が非常に緩やかに進行すること、また、DPS-PVME ジブロック共重合体の場合では考えられないほどの低温で、PI-DPS-PVME トリブロック共重合体中の DPS-PVME 成分の相分離が観察されたことなど、3 成分トリブロック共重合体の場合の特徴とも言うべき現象が観察された。これは、PI-DPS-PVME トリブロック共重合体中の DPS-PVME 成分が、第3成分である PI 成分と連結しているため、その連結による分子の束縛が、DPS-PVME ジブロック共重合体とは異なる結果を与えた原因と考えられる。

本研究結果は、SANS と SAXS を相補的に利用することによって初めて得られたものであり、その有用性は計り知れない。

最後になりましたが、SANS-U の使用でお世話になった東京大学物性研究所柴山充弘教授、長尾道弘博士に感謝致します。

参考文献

- 1) M. Matsuo, T. Ueno, H. Horino, S. Chujo, H. Asai, *Polymer*, **1968**, 9, 425
- 2) T. Inoue, T. Soen, T. Hashimoto, and H. Kawai, *Macromolecules*, **1970**, 3, 87
- 3) H. Hasegawa, H. Tanaka, K. Yamasaki, T. Hashimoto, *Macromolecules*, **1987**, 20, 1651
- 4) Y. Mogi, K. Mori, Y. Matsushita, I. Noda, *Macromolecules*, **1992**, 25, 5412
- 5) R. Stadler, C. Auschra, J. Beckmann, U. Krappe, I. Voigt-Martin, L. Leibler, *Macromolecules*, **1995**, 28, 3080
- 6) U. Breiner, U. Krappe, EL. Thomas, R. Stadler, *Macromolecules*, **1998**, 31, 135
- 7) K. Yamauchi, H. Hasegawa, T. Hashimoto, N. Köhler, K. Knoll, *Polymer*, **2002**, 43, 3563
- 8) T. Hashimoto, H. Hasegawa, T. Hashimoto, H. Katayama, M. Kamigaito, M. Sawamoto, M. Imai, *Macromolecules*, **1997**, 30, 6819