

報告番号 甲第 3768 号

中性子散乱によるブロック共重合体の
ミクロ相分離構造の研究

鳥飼直也



中性子散乱によるブロック共重合体の
ミクロ相分離構造の研究

鳥飼直也

目次

第1章 緒論	
1.1 本研究の背景	-1-
1.2 本研究の目的と本論文の構成	-4-
第2章 試料の合成とキャラクタリゼーション	
2.1 試料の合成	
2.1.1 序	-6-
2.1.2 重合溶媒の精製	-6-
2.1.3 開始剤の合成	-7-
2.1.4 スチレン- h_8 モノマーの精製	-7-
2.1.5 スチレン- d_8 モノマーの精製	-8-
2.1.6 2-ビニルピリジンモノマーの精製	-8-
2.1.7 ポリマーの重合	-9-
2.2 試料のキャラクタリゼーション	
2.2.1 序	-12-
2.2.2 数平均分子量 (M_n)	-12-
2.2.3 分子量分布 (M_w/M_n)	-12-
2.2.4 ブロック共重合体の組成 (ϕ)	-13-
2.2.5 スチレンランダム共重合体の組成	-14-
第3章 中性子散乱	
3.1 序	-15-
3.2 冷中性子源	-16-
3.3 中性子反射率法	
3.3.1 中性子反射率法の原理	-16-
3.3.2 反射率計および測定	-18-
3.4 中性子小角散乱法	
3.4.1 中性子小角散乱法の原理	-21-
3.4.2 小角散乱装置および測定	-21-
第4章 交互ラメラ構造中のブロック鎖のセグメント分布	
4.1 序	-24-
4.2 試料の分子特性	-26-
4.3 反射率測定用の薄膜の調製 (スピンキャスト法)	-27-

4.4	反射率のモデル計算	-28-
4.5	反射率測定の結果	
4.5.1	二元共重合体の結果	-30-
4.5.2	中央ラベル共重合体の結果	-32-
4.5.3	末端ラベル共重合体の結果	-35-
4.5.4	反射率の計算パラメーター	-35-
4.6	ラメラ界面	-39-
4.7	マイクロドメイン中のブロック鎖のセグメント分布	
4.7.1	異種ブロック鎖間の結合点近傍のセグメント	-42-
4.7.2	ブロック鎖の自由末端セグメント	-42-
付録	平均場理論とその計算法	-46-
第5章 二元ブロック共重合体／ホモポリマー混合系のラメラ恒等周期と構成鎖の分子形態		
5.1	序	-49-
5.2	二元ブロック共重合体／ホモポリマー混合系の調製	
5.2.1	コントラストマッチ	-50-
5.2.2	試料の分子特性と混合比	-53-
5.2.3	測定用フィルムの調製（溶媒キャスト法）	-55-
5.3	電子顕微鏡写真観察の結果	-55-
5.4	混合系のラメラ恒等周期と分子の混合状態	
5.4.1	X線小角散乱測定	-57-
5.4.2	SAXS測定の結果	-57-
5.4.2	考察	-62-
5.5	マイクロドメイン中のホモポリマーの拡がり	
5.5.1	SANS測定の結果	-64-
5.5.2	考察	-66-
5.6	混合系中のブロック鎖の拡がり	
5.6.1	SANS測定の結果	-67-
5.6.2	考察	-71-
第6章 結語		
参考文献		
発表論文		
謝辞		

第1章 緒論

1.1 本研究の背景

近年、高分子材料は我々の日常生活に必要不可欠なものとして金属材料やセラミックス材料と並び称されるまでに至っている。20世紀初頭にStaudingerが高分子の概念を確立した¹⁾のを機に、その後驚くほど短期間に高分子科学は目覚ましい発展を成し遂げたといえる。これまでの高分子科学の発展を支えてきたのは、Carothersによるナイロンの発明²⁾、Ziegler-Nattaによる立体特異性重合法^{3),4)}やSzwarcのリビングアニオン重合法⁵⁾の開発をはじめとした高分子合成化学分野の進歩に加え、このような新規合成高分子の分子特性や性質を調べるために必要な高分子物性分子論の確立であることは言うまでもない。この高分子物性分野を単なる材料評価法としてでなく、1つの基礎学問としての体系に築き上げるのに特に大きく貢献したのがFloryとde Gennesである。Flory⁶⁾は、統計熱力学に立脚した理論・実験両面からの詳細な研究により希薄溶液中の高分子鎖の性質を明確にし、現在に至る高分子溶液論の基礎を作り上げると共に、高分子間に相互作用が働く濃厚系やバルク系の高分子鎖の振る舞いについても鋭い洞察を与えた。一方、de Gennes⁷⁾はスケーリング則を適用することにより、準希薄溶液やバルクといった高分子濃度が高い場合での高分子鎖の挙動を見事に予測した。このスケーリング則が広く受け入れられる背景には、1970年代に欧米で盛んに行なわれ、本研究でも重要な役割を果たしている中性子散乱を用いた実験的な検証によるところが大きい。

従来の合成高分子材料の開発では、分子量およびその分布、分岐、立体規則性といった高分子の一次構造を変えることによって、材料物性に合った高分子の合成が進められた。ところが、近年の使用目的の多様化、複雑化に伴い、1つの材料に要求される性能や機能が増え、それを合成によって得られる単一の高分子で満足させることが困難になった。こういった要請から、異なる性質を持った2種以上の高分子を組み合わせることで高性能化をはかる高分子多成分系、すなわちポリマーアロイが注目されている。

ポリマーアロイは、ブレンド系（ポリマーブレンド）と、分子内で異種高分子鎖を共有結合でつなぐブロック・グラフト共重合体に大別される。一般に異種高分子は、混合エントロピーが小さいために、バルク中で同種分子が凝集し、分子サイズよりはるかに大きなマクロ相を形成する（マクロ相分離）。このポリマーブレンドに関しては、形

成される相構造が相分離過程や混合様式に依存することから非相溶ポリマーを如何に混合させるかに重点を置いた実用向きの研究が多くなされてきたが、最近では相分離の動力学的研究も盛んに行なわれている。一方のブロック・グラフト共重合体は、異種高分子が共有結合でつながっているためにマクロに相分離せず、数十～数百nmの分子オーダーの大きさを持つマイクロ相分離構造を形成する。このマイクロ相分離構造は、分子の一次構造（分子量、組成）を変えればその凝集構造の大きさや形態を変えられることから、高分子多相系のモルフォロジー制御の立場から実用的にも学問的にも非常に興味深い研究対象である。

マイクロ相分離構造については、1970年代のKawaiら⁸⁾、Gallotら⁹⁾に代表される二元ブロック共重合体に関する実験に始まり、それとほぼ時期を同じくして行なわれたMolau¹⁰⁾をはじめとするMeier¹¹⁾、Helfandら¹²⁾などの理論的研究など、これまでに数多くの研究がなされた。これまでの実験的研究の多くでは、透過型電子顕微鏡（TEM）やX線小角散乱（SAXS）によりマイクロ相分離構造が持つモルフォロジーやそのサイズを観察し、それらを共重合体の組成や分子量といった分子構造と関連づけることで相分離構造の理解がなされてきた。例えば、初期には種々の二元共重合体についてモルフォロジーの組成依存性が明らかにされ^{8), 9)}、Molauの予測した5つの基本構造¹⁰⁾に従うことが示された。最近では、ラメラとシリンダーの間の非常に狭い組成領域に共連続構造（bicontinuous structure）が発見され^{13), 14)}、この構造解明に研究者の関心が高まっている。また、単純な交互ラメラ構造については、そのドメイン恒等周期が共重合体の分子量の2/3乗に比例することが実験的^{15), 16)}にも理論的^{11), 12), 17), 18)}にも明確に示され、マイクロドメイン中のブロック鎖がガウス鎖とは形態を異にすることが示唆された。しかし、TEMやSAXSを用いた研究ではブロック鎖の分子形態について直接的な情報が得られることは原理的に望まず、マイクロ相分離構造をもっと詳細に理解するために分子レベルでの構造観察を行なう必要があった。

中性子小角散乱（Small-Angle Neutron Scattering、SANS）測定の有用性は、重水素ラベルにより凝集構造の性質を変えずに構造中の分子に中性子に対する散乱能（散乱長密度）のコントラストがつけられ、凝集構造中の分子の情報が得られることにある。このSANS測定の特徴が初めて生かされたのが、1970年代前半に行なわれたバルク中の高分子鎖に関する研究^{19), 21)}で、これにより「バルク中の高分子鎖はガウス鎖である」とい

う1950年代のFloryの予測²²⁾が実証された。マイクロ相分離構造を形成する系についてもこの手法は応用可能であるが、ドメイン構造に起因する強い散乱（回折）が起こるためにラベル分子と非ラベル分子を混合することだけでは構造中の分子の拡がりを観察することが困難である。1980年代初期にKoberstein²³⁾は、重水素ラベルした共重合体とその非ラベル分子を特定の比で混合すればドメイン間の散乱能の差がない状態を作りだすことができる（コントラストマッチング法）ためにドメイン構造に起因する散乱が消え、マイクロドメイン中の分子からの散乱（粒子散乱）のみを観測できることを提案した。最近、Matsushitaら²⁴⁾やHasegawaら²⁵⁾は、このコントラストマッチング法を二元共重合体のラメラ構造に適用し、そのマイクロドメイン中のブロック鎖の分子形態とその分子量依存性を明らかにしている。

分子レベルでの構造観察に適したもう1つの測定法として、中性子反射率（Neutron Reflectivity、NR）測定が最近脚光を浴びている。このNR測定の有用性は、試料表面で起こる中性子線の鏡面反射を測定することにより試料表面に垂直な方向の散乱長密度分布を数Åの高い分解能で求められることにある。この方法が初めて実用化されたのは1980年代中期であり、初期には気-液界面における高分子鎖の形態の研究²⁶⁾が行なわれたが、この方法をマイクロ相分離構造の研究に応用したのはRussellである。そこでは、スチレン-メチルメタクリレート二元共重合体（PS-PMMA）のラメラ構造^{27), 30)}が精力的に調べられ、界面プロファイルやマイクロドメイン中のブロック鎖のセグメント分布など他の測定では得られない多くのことが明らかにされた。

一方、二元共重合体にその構成成分ホモポリマーを混合した系が示す多様な相構造も高分子混合系のモルフォロジー制御の立場から興味深い研究対象である。この混合系は、その相図上にマイクロ相分離とマクロ相分離が共存するという特徴を持つため、非常に複雑な相分離挙動・相分離構造を示す。相図に関するRoeら^{31), 32)}の実験やNoolandiら^{33), 34)}の理論的研究により、この混合系の相分離挙動が系内のホモポリマーの組成（ Φ_H ）だけでなく、ホモポリマーとブロック鎖の分子量比（ M_H/M_B ）にも依存することが明らかにされた。またTEMとSAXSを駆使したHashimotoら^{35), 36)}、Wineyら^{37), 40)}の研究により、 $M_H/M_B \ll 1$ の混合系がマイクロドメインのモルフォロジー転移を示すのに対し、 $M_H/M_B = 1$ の場合はマイクロ相分離構造を形成するが、モルフォロジー転移を示さないことが明らかにされた。また、これらマイクロドメインのサイズ変化の仕方よりホモポリマーは、

$M_w/M_n \ll 1$ の場合にはマイクロドメイン中に均一に混合し、 $M_w/M_n = 1$ の場合にはドメイン中央に局在する傾向にあることが示された。この混合系でもやはり分子に関する直接的な情報を得るためには、SANSやNR測定が最も適している。

しかし、これらSANSやNR測定には大強度の線源が必要であるために、装置は原子炉や大型パルス中性子源のある限られた場所にしか設置できない。そのために、装置の稼働台数が少なく、利用者が限られ、手軽に測定ができないのが問題点である。SANS測定については、国内でも原研のSANS-J、東大物性研のSANS-U、高エネ研のSAN、WINKと測定装置の整備が進み、これらの装置を使って多くの成果がこれまでに報告されている。一方のNR測定についても、原研内に設置された京大原子炉所属のMINEや原研のLTASと測定装置がつい最近設置され、国内でも測定可能な環境が整いつつあるといった現状である。

1.2 本研究の目的と本論文の構成

本研究の目的は、二元ブロック共重合体およびその構成成分ホモポリマーとの混合系が形成するマイクロ相分離構造を分子レベルで解明することである。1.1で述べたようにそれらの構造については、これまでにTEMやSAXSを中心とした測定手段により数多くの研究がなされている。しかし、TEMやSAXSで得られる構造の情報には限りがあり、これらのマイクロ相分離構造を分子レベルで理解するためには、中性子散乱による構造観察が必要不可欠である。そのため本研究では、通常の試料を用いたモルフォロジー研究に加え、重水素ラベルした試料を用い構造中の分子情報が得られる中性子をプローブとする小角散乱(SANS)法や反射率(NR)法を駆使して、マイクロ相分離構造の分子レベルでの構造観察を行なう。

本研究では、分子量分布、組成分布が狭く、互いに非相溶なスチレン(PS)と2-ビニルピリジン(P2VP)を成分とするブロック共重合体およびその各成分ホモポリマーをアニオン重合法により合成して用いた。また、中性子をプローブとする測定手段を用いるために、これら試料のPSブロック鎖の全体あるいはその一部分を重水素化した。PSは非極性の汎用プラスチックとなる高分子で、P2VPは分子内に極性基を持つ極性の高い高分子で、互いに非相溶であるが、双方とも非晶質で、モノマーの分子量、セグメントの長さなどがほぼ等しいため、それらの共重合体は”モデル”ブロック共重合体と考

えられる。これら試料の合成とキャラクタリゼーションについて第2章で述べる。

マイクロ相分離構造中のブロック鎖の分子形態やセグメント分布を観察するために、中性子反射率法と中性子小角散乱法を行なった。これら測定法の簡単な原理と測定装置について第3章で述べる。

二元ブロック共重合体について、中性子反射率測定によりラメラ構造中の界面プロフィールとブロック鎖のセグメント分布を観測した。これらをブロック鎖間の相互作用が比較的弱いPS-PMMAを用いたRussellらの結果と比較した。また、ブロック共重合体の平均場理論からの予測とも比較を行なった。これについて第4章で述べる。

二元ブロック共重合体とその構成成分ホモポリマーの混合系がつくるラメラ構造について、SAXS測定を行ないドメイン恒等周期(D)を見積もった。分子量が異なるホモポリマーを混合した時のDの違いから、マイクロドメイン中でのホモポリマーの混合状態を明らかにした。また、SANS測定により混合系内のホモポリマーとブロック鎖の拡がりを求め、マイクロドメイン中の分子の混合状態と併せて考察した。これらの結果を二成分系(SP/S or SP/S)と三成分系(SP/S/P)で比較した。これについて第5章で述べる。

最後に、本研究のまとめと今後の展望を第6章に述べる。

第2章 試料の合成とキャラクタリゼーション

2.1 試料の合成

2.1.1 序

ブロック共重合体のマイクロ相分離構造を中性子散乱により分子レベルで調べる研究では、構造を形成する共重合体自身の分子量分布、組成分布が狭いことに加え、それらが重水素ラベルされていることが必須である。しかし、一般に分子量分布、組成分布が狭いブロック共重合体の合成が容易でない上に、重水素化モノマーの純度が同種の通常のモノマーより低いために同じ扱いができずその重合には多くの困難を伴う。

ブロック共重合体の多くは、リビングアニオン重合法によりモノマーを逐次添加する方法を用いて合成される。この重合法で合成された試料の分子量分布、組成分布が広がる原因には、反応途中での不純物による活性末端の失活、先に添加したモノマーの反応の進行が不十分なこと、成長反応中の連鎖移動反応などが挙げられる。こういった合成上の幾つかの問題をクリアするためには、物質と重合系の選択から、溶媒やモノマーの精製や重合時の反応時間といった点にまで留意する必要がある。

本研究では、重合機構についてよく研究され、互いに非相溶な成分であるスチレンと2-ビニルピリジンを試料成分に選んだ。そして、既に確立されている重水素化スチレンの重合法を用いて、中性子散乱実験に用いるためのラベル試料を合成した。ここでは、重水素化スチレンも含め各成分に合った精製法と試料の合成法について説明する。

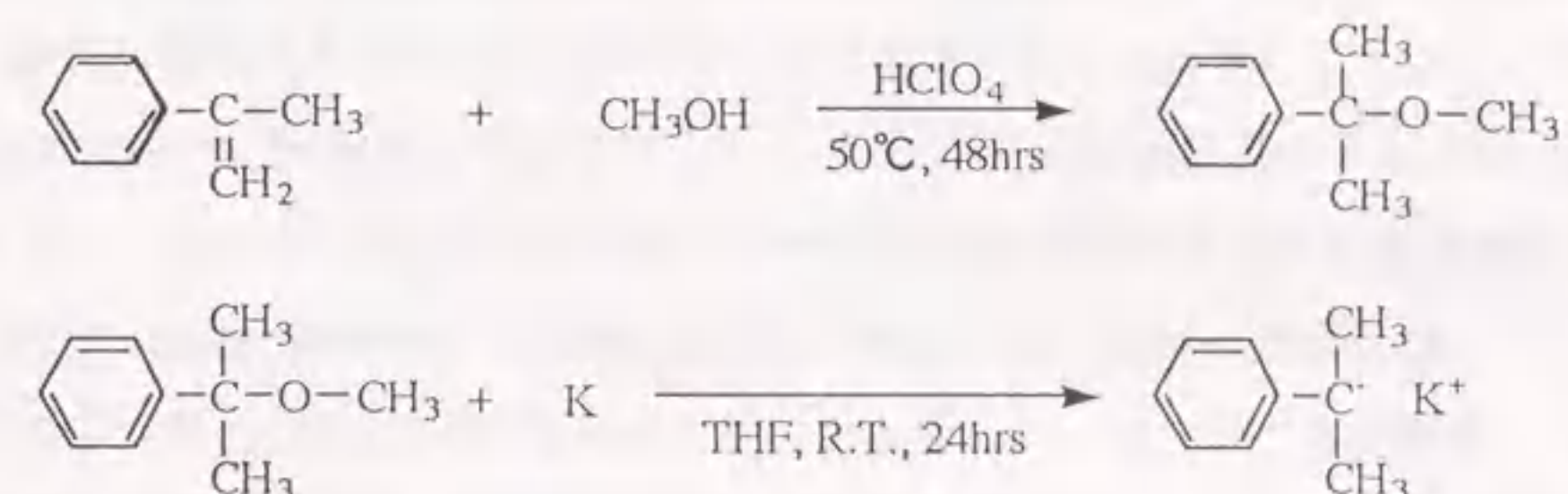
2.1.2 重合溶媒の精製⁴¹⁾

重合溶媒には、開始剤や試料成分に対する溶解度が高く、反応活性種に対して安定、重合条件(低温、高真空)下で液体状態などの条件を満たすものとしてテトラヒドロフラン(tetrahydrofuran、THF、キシダ化学特級試薬)を用いた。まず、ナトリウムワイヤーによる脱水を十分に(一晩程度)行なった。次に、真空ラインを使ってTHFをアントラセン(anthracene)とナトリウムの入ったガラス容器の中に蒸留し、その容器の中で精製を行なった。THF中にイオン性の不純物が残っている間はアントラセンナトリウムの濃青色が付かないので、この色がTHF中に完全に残るようになるまで、通常一晩程度、この状態で放置した。THFの着色後、再び真空ラインを使い、この容器から2段階の蒸留

によりTHFをガラスアンプルに封入した。さらに、二官能の開始剤にも用いられる α -メチルスチレンテトラメジカリウム($(\alpha\text{-MeSt})_4\text{K}_2$)と別に別のアンプル中に封入し、数か月間冷暗所で保管した。この精製剤とTHF中の不純物との反応は遅いことが知られているので、精製にこのような長い時間をみた。このアンプルから減圧蒸留により適当な大きさのアンプルに封入し、重合用の溶媒に用いた。

2.1.3 開始剤の合成⁴²⁾

開始剤に使うクミルカリウムの合成を下記の反応式に従って行なった。



過塩素酸の存在下で α -メチルスチレンとメタノールの反応によりクミルメチルエーテルを生成し、厳密な分留により反応生成物から未反応の α -メチルスチレンを除去した。減圧したガラス反応容器の中で、THFを溶媒に用い、クミルメチルエーテルとNa-Kアマルガムの反応によりクミルカリウムを得た。クミルカリウムが光や熱に対して不安定であるため、生成したクミルカリウムのTHF溶液をガラスアンプルに封入し、冷凍庫中で保存した。

2.1.4 スチレン-h₈モノマーの精製⁴³⁾

モノマーには、キシダ化学の特級スチレン-h₈を用いた。

モノマー中の酸化防止剤(4-*t*-butylcatechol 約20-40ppm含有)を分液ロートを用いて濃度約5%のNaOH水溶液により抽出した。水相側に赤褐色の色が付かなくなるまで抽出操作を繰り返したあと、蒸留水でモノマーを洗い、塩化カルシウム(CaCl₂)を用いてモノマーの脱水を行なった。真空ラインを使い、減圧下、水素化カルシウム(CaH₂)で脱

水蒸留し、ガラスアンプルに封入した。

減圧したガラス反応容器の中で、ベンゾフェノンナトリウム (benzophenone sodium) を精製剤に用い、温度15~25℃でモノマーと反応させた後、蒸留しモノマーをアンプルに封入した。重合直前にもう一度ベンゾフェノンナトリウムを使った精製蒸留を行ない、濃度が約20%のTHF溶液にしてアンプルに封入した。

2.1.5 スチレン-d₈モノマーの精製⁴¹⁾

モノマーには、Aldrich Chem. Co.のスチレン-d₈ (98+atom % D) を用いた。

スチレン-d₈には生成時の不純物(ブロムベンゼンなど)が多く含まれているので、ベンゾフェノンナトリウムによる精製蒸留までを前述のスチレン-h₈と同様に行なったあと、減圧したガラス反応容器の中で、トリフェニルメチルリチウム (triphenylmethyl lithium) を精製剤に用いて精製蒸留し、モノマーをアンプルに封入した。このトリフェニルリチウムの反応性が非常に高いために、臭化リチウム (lithium bromide) を約十倍当量添加し、解離度を下げて用いた。さらに、モノマーとの反応温度も0℃に下げた。重合直前にもう一度トリフェニルメチルリチウムで精製蒸留し、濃度が約20%のTHF溶液にしてアンプルに封入した。

2.1.6 2-ビニルピリジンモノマーの精製⁴²⁾

モノマーには、東京化成の特級2-ビニルピリジンを用いた。

真空ラインを使い、減圧下、水素化カルシウム用いてモノマーを脱水蒸留し、ガラスアンプルに封入した。スチレンと同様に、先ずベンゾフェノンナトリウムによる精製蒸留を行なった。重合直前にα-メチルスチレンテトラマージカリウムを精製剤に用い、0℃でモノマーを反応させた。精製後、モノマーを蒸留し濃度が約20%のTHF溶液にしてアンプルに封入した。

2.1.7 ポリマーの重合⁴³⁾

中性子反射率および中性子小角散乱測定のために、種々の重水素化試料を合成した。測定別に用いる試料を列挙する。

中性子反射率測定

ポリ(スチレン-d₈-b-2-ビニルピリジン)

ポリ(スチレン-h₈-b-スチレン-d₈-b-2-ビニルピリジン)

ポリ(スチレン-d₈-b-スチレン-h₈-b-2-ビニルピリジン)

中性子小角散乱測定

ポリ(スチレン-h₈)

ポリ(スチレン-d₈)

ポリ[(スチレン-h₈-ran-スチレン-d₈)-b-2-ビニルピリジン]

ポリ(スチレン-h₈-ran-スチレン-d₈)

ポリ(2-ビニルピリジン)

ポリ(スチレン-h₈-b-2-ビニルピリジン)

ポリ(スチレン-d₈-b-2-ビニルピリジン)

これら全ての試料の合成を高真空下でのリビングアニオン重合法により行なった。ブロック共重合体はモノマーを逐次添加することにより合成した。モノマーの精製から重合までのすべての操作をパイレックスガラス製の真空系内で行ない、開始剤、モノマーなどの添加の操作はブレイクシール法を用いた。重合条件を以下に示す。

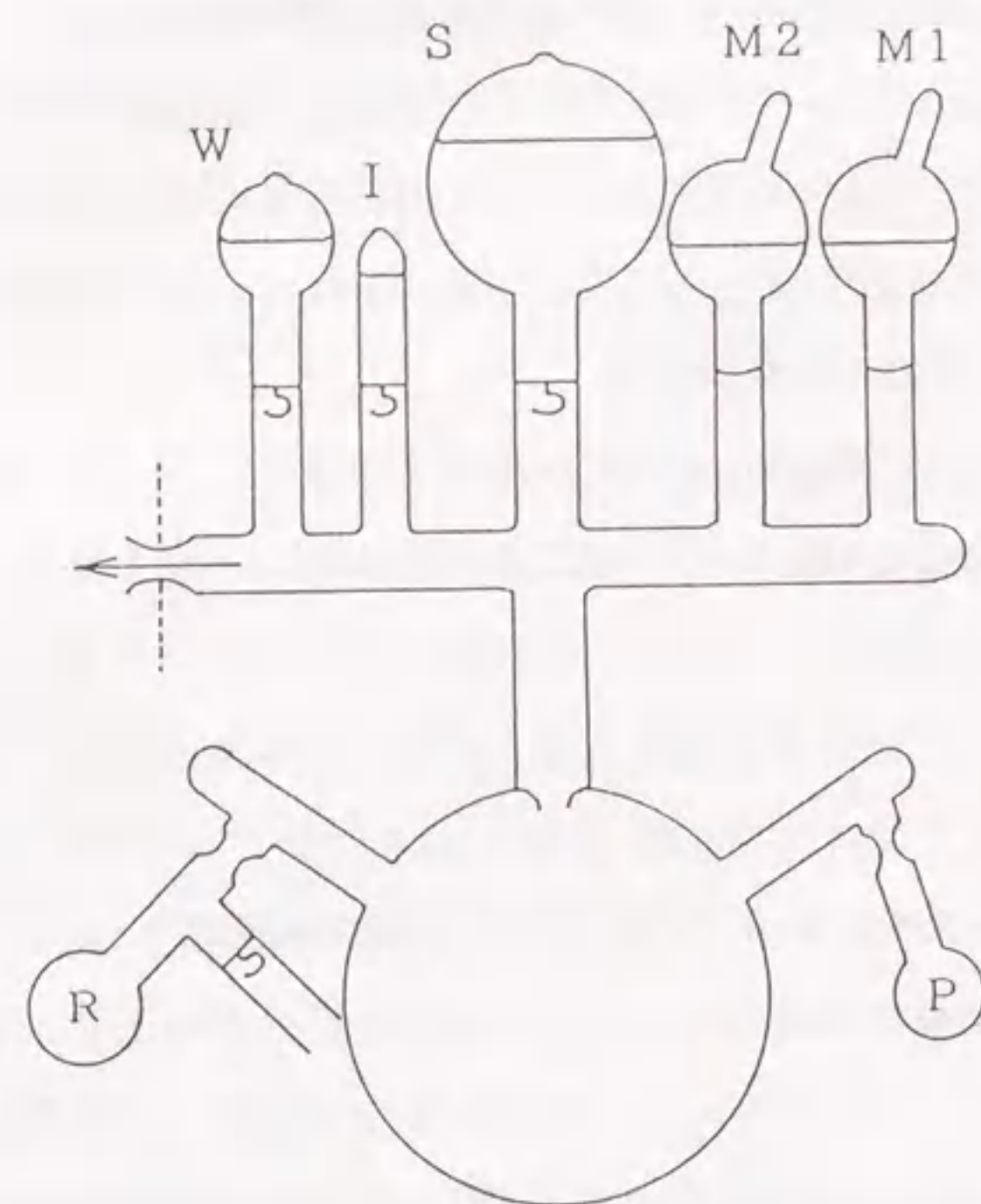
重合条件

開始剤：クミルカリウム

溶媒：テトラヒドロフラン

モノマー：スチレン-h₈、スチレン-d₈、2-ビニルピリジン

重合温度：-78℃



- M1 : Styrene (monomer)
- M2 : 2-Vinylpyridine (monomer)
- S : 溶媒
- I : 開始剤
- W : 洗浄剤
- P : プレカーサー回収容器
- R : 洗浄剤回収容器

図2・1 二元ブロック共重合体の合成装置の模式図

図2・1に二元ブロック共重合体の重合装置を示す。この二元共重合体の場合を例にして、重合の手順を以下に説明する。まず、重合装置を真空ラインにつなぎ、 10^{-5} Torr程度まで脱気したあと、ラインから切り離す。次に、アニオン活性種を失活させるような不純物を取り除くために、Wの α -スチレンテトラメージカリウムのTHF溶液で装置の内壁を十分に洗浄したあと、Rの容器へ完全に回収し装置から切り離す。続いてIの開始剤をブレイクシールし完全に反応槽に移したあと、Sの溶媒を反応槽へ入れる。反応槽をドライアイス-アセトン浴に浸し所定の温度(-78℃)になったところで、よく冷やしたM1のスチレンモノマーからブレイクシールし反応を開始させる。尚、モノマー溶液の入ったアンプルのブレイクシールは通常のものとは異なり、ブレイクシールした時に管のほぼ全断面が開放されるような構造をしている。また、反応槽の上部には、モ

ノマー溶液が効率よく入るようにノズルが設けてある。スチレンの反応終了後、キャラクターゼーション用のプレカーサーとしてリビングポリマー溶液の一部をPの容器に分け切り離す。プレカーサー分取後、よく冷やしたM2の2-ビニルピリジン溶液を添加し、反応させる。全反応終了後、重合装置の一部から開放して系内を常圧に戻した直後にメタノールを少量添加して、反応を一時に停止させる。

ポリ(スチレン- h_8 -ran-スチレン- d_8)の合成については、別々に精製し調製したスチレン- h_8 とスチレン- h_8 のTHF溶液を混合し、1つのアンプルに封入したものを重合に用いた。

ホモポリマーや三元共重合体を合成する場合も、重合装置に取り付けられるアンプルとプレカーサー回収容器の数が違うだけで、基本的な重合条件および重合手順は上記の二元共重合体の場合と同じである。

合成した試料は、貧溶媒中に試料溶液を滴下することにより、沈殿精製物として回収した。貧溶媒には、スチレンホモポリマーについてはメタノール、ポリ(2-ビニルピリジン)を含むものについてはn-ヘキサンを用いた。沈殿物として回収した試料は、吸引ろ過後に真空乾燥し、ベンゼンに溶かす。このベンゼン溶液を凍結乾燥することにより、試料を乾燥しその状態で保存した。

2.2 試料のキャラクタリゼーション

2.2.1 序

マイクロ相分離構造をブロック共重合体の分子量や組成といった分子構造と関連づけて理解するためには、合成した試料の適切なキャラクタリゼーションが重要となる。本研究では、中性子をプローブとした反射率測定、小角散乱測定のためにポリスチレン(PS)鎖を一部分だけ、あるいはPS鎖をランダムに重水素(D)ラベルした試料を合成した。そして、これらPS鎖中のDセグメントの組成を調べることは、試料調製に必要なだけでなく、実験で得られる分子レベルでの構造情報を定量的に理解するためにも重要である。

ここでは、数平均分子量、分子量分布、各成分の体積分率の測定に加え、中性子実験で必要となるPS鎖中のDセグメントの組成測定について述べる。

2.2.2 数平均分子量 (M_n)⁴⁴⁾

膜浸透圧法により、ホモポリマー、ブロック共重合体及びそのプレカーサーの数平均分子量 (M_n) を見積もった。以下に測定条件を示す。

膜浸透圧法

装置 : 502 High Speed Membrane Osmometer (Hewlett Packard)

半透膜 : RC 51 Membranfilter (Schleicher & Schuell)

溶媒 : トルエン

測定温度 : 25°C

2.2.3 分子量分布 (M_w/M_n)

ゲルろ過クロマトグラフィー(GPC)法により、ホモポリマー、ブロック共重合体の分子量分布 (M_w/M_n) を見積もった。 M_w/M_n の算出には、市販の標準ポリスチレン(東ソー)を使って作成した校正曲線を用いた。以下に測定条件を示す。

GPC法

装置 : CCPSデュアルポンプ(東ソー)

RI8022示差屈折計(東ソー)

カラム : GMH_{XL} × 2 (東ソー)

溶媒 : THF + 5% N,N,N',N'-tetramethyl ethylene diamine (TMEDA)

カラム温度 : 40°C

ポリ(2-ビニルピリジン)のような強い極性を持った高分子は、GPCカラム中のポリスチレンゲルに吸着する。そこでTHFにTMEDAを5%加えることにより、ポリスチレンゲルをコーティングし、極性高分子の吸着を防いだ⁴²⁾。

2.2.4 ブロック共重合体の組成 (ϕ)

元素分析により得られる試料中のC、H(D)、N元素の存在比から、共重合体中のスチレン、2-ビニルピリジンブロック鎖の体積分率を見積もった^{45), 46)}。以下に測定装置を示す。

元素分析

装置 : Type 240B (Perkin Elmer)

熱分解クロマトグラフィー(PyGC)法により、部分ラベルブロック共重合体のスチレンブロック鎖が有する重水素化(スチレン-d₈)部分の体積分率を見積もった。以下に測定条件を示す。

PyGC法

装置 : 5890Aガスクロマトグラフ (Hewlett Packard)

GP1018改良型熱分解装置 (Yanaco)

検出器 : FID

カラム : HP PONA溶融シリカキャピラリーカラム (Hewlett Packard)

キャリアーガス : He

2.2.5 スチレンランダム共重合体の組成

熱分解クロマトグラフィー-質量分析 (PyGC-MS) 法により、ポリ (スチレン- d_8 -ran-スチレン- h_8) 中のスチレン- d_8 セグメントの体積分率を見積もった。組成の算出には、組成が異なるスチレン- d_8 /スチレン- h_8 モノマー混合物で作成した検量線を用いた。以下に測定条件を示す。

PyGC法

装置 : 5890 SERIES IIガスクロマトグラフ (Hewlett Packard)

GP1018改良型熱分解装置 (Yanaco)

Auto Mass SYSTEM II質量分析計 (JEOL)

カラム : HP PONA溶解シリカキャピラリーカラム (Hewlett Packard)

キャリアーガス : He

イオン化 : EI (70eV)

第3章 中性子散乱

3.1 序

1932年にChadwickによって発見された中性子は、陽子とほぼ同じ質量 ($m=1.675 \times 10^{-27}$ kg) を持ち、スピン量子数が1/2、磁気モーメントを有し、かつ電荷を持たない粒子である。また、中性子はde Broglie波としての波動性を併せ持ち、その波長 λ およびエネルギー E は

$$\lambda=h/mv=30.81/T^{1/2} \text{ (nm)} \quad (3.1)$$

$$E=mv^2/2=0.08617T \text{ (meV)} \quad (3.2)$$

と表せる。ここで h はプランク定数、 v は中性子の速度 (km/s)、 T は絶対温度である。このような性質を持つ中性子は主に原子核との相互作用により散乱 (核散乱) する。また、磁気モーメントを有するために磁性元素が持つ磁気モーメントとの相互作用によっても中性子は散乱 (磁気散乱) するが、高分子研究においてはこの磁気散乱は考えなくてよい。

中性子散乱が高分子研究に有用な理由として、まず挙げられるのは同位体ラベル法である。これは、中性子に対して同一元素でも同位体ならば散乱能 (散乱長) が異なることを利用し、分子中の特定の元素をその同位体で置換することにより分子が持つ性質や形成する構造を変えることなくその部分に中性子に対するコントラストを付ける方法である。特に、高分子の場合は、分子中に多数の水素原子 (H) を持ち、しかもH (散乱長 $b=-3.74 \times 10^{-15}$ m) が同位体の重水素D ($b=6.67 \times 10^{-15}$ m) と大きく散乱長が異なることから、このHをDで置き換える重水素ラベルがよく行なわれる。また、中性子が持つ運動量やエネルギーが高分子の測定に適切な大きさであるため、中性子散乱を用いて高分子の静的、動的な構造の両方を観察することができる。しかし、放射光と比べると中性子は強度が弱いので、照射による試料損傷は少ないが、比較的大きな試料が必要で、測定時間が長い。そして、中性子散乱の最大の問題は測定装置や測定時間が限られるため手軽に測定ができないことである。

ここでは、高分子研究によく使われ、本研究でも実際に行なわれる中性子反射率 (Neutron Reflectivity、NR) 法と中性子小角散乱 (Small-Angle Neutron Scattering、SANS) 法の簡単な原理と測定装置について概説する。

3.2 中性子源

原子炉内で核分裂によって生じた中性子は1MeV以上の高いエネルギーを持っているために、モデレーター(moderator)と呼ばれる減速材を用いてそのエネルギーを下げ(減速して)、散乱実験に用いられている。この中性子の減速には質量の軽い元素との弾性衝突を利用するため、減速材としては¹Hや²D原子核がよく使われる。減速材中で衝突を繰り返して熱平衡に達した中性子は、次のようなMaxwell分布に近いエネルギー分布を持ち、全線束を Φ_t とすると波長が λ と $\lambda+d\lambda$ の間にある中性子線束 $n_\lambda d\lambda$ は

$$n_\lambda d\lambda = (2\Phi_t/\lambda)(E/k_B T)^2 e^{-E/k_B T} d\lambda \quad (3.3)$$

で与えられる。ここでEは中性子のエネルギー、 k_B はボルツマン定数である。このため、常温付近(300K)で熱平衡にある中性子は、ほぼ0.15nmの波長付近に極大を示すようなエネルギー分布を持つ。このような常温付近で熱平衡状態にある比較的低エネルギー(0.005eV<E<0.5eV)、短波長(0.04nm< λ <0.4nm)の中性子を熱中性子という。

しかし、高分子が形成するメゾスコピックな構造の研究には、熱中性子よりも長い波長(0.4nm< λ <1nm)を持った冷中性子を使う方が有利である。このために、減速材の温度を下げて、式(3.3)のMaxwell分布の極大を鋭く、その位置を長波長側にずらすことで、より強い冷中性子線束を得ている。このような低温の減速装置を冷中性子源といい、低温減速材として米国商務省National Institute of Standards and Technology(NIST)の研究用原子炉にはD₂O-ice(35K)、日本原子力研究所(JAERI)のJRR-3M炉には液体水素(20K)が使われている。

原子炉からの中性子は、中性子導管により装置まで導かれる。中性子導管は内側にNiミラーが施されており、このNi表面で起こる中性子の全反射を利用して中性子を損失なく遠くまで導くものである。Niの場合、全反射臨界角は $\theta_c=0.017\lambda$ (rad)で与えられる。

3.3 中性子反射率法

3.3.1 中性子反射率法の原理

中性子は粒子であると同時に波動性を持つために、光と同様に屈折や反射といった光学現象を示す。物質中に入射された中性子は、それを構成している原子核と相互作用し方向を変える。その物質の中性子に対する屈折率nは、散乱長密度(b/v)により

$$n=1-(\lambda^2/2\pi)(b/v) \quad (3.4)$$

で与えられる。 λ は入射中性子線の波長である。そして、一般の高分子物質の散乱長密度(b/v)は次のように表せる。

$$(b/v)=N_A \rho b_m/M_m \quad (3.5)$$

ここで、 N_A はアボガドロ数、 ρ は高分子の密度、 M_m は高分子を構成するモノマー単位の分子量、 b_m はそのモノマー単位の干渉性散乱長で、モノマー構成原子の干渉性散乱長の総和で与えられる。

屈折率が不連続に変化する物質間界面に中性子が入射されると、反射が起こる(図3.1)。この時の界面が平らで厚みのない理想界面ならば、中性子は $\theta_{in}=\theta_{out}$ で反射(鏡面反射)し、その反射率は光学でよく知られるFresnelの式で与えられる。

$$R_F = \frac{|1-[1-(\sin\theta_c/\sin\theta)^2]^{1/2}]^2}{|1+[1-(\sin\theta_c/\sin\theta)^2]^{1/2}|^2} \quad (3.6)$$

この式(3.6)から、 $\theta<\theta_c$ では $R_F=1$ 、つまり全反射が起こる。その全反射臨界角 θ_c は

$$\theta_c = \lambda \{(b/v)(1/\pi)\}^{1/2} \quad (3.7)$$

で与えられ、波長が数Åの中性子に対して通常の物質の臨界角は1°以下である。さらに θ が高くなると反射率は急激に減少し、 $\theta \gg \theta_c$ で $R_F \propto (\theta/\theta_c)^4$ となる。この高角での反射率の θ^{-4} 依存性は、小角散乱におけるPorod則と同等である。

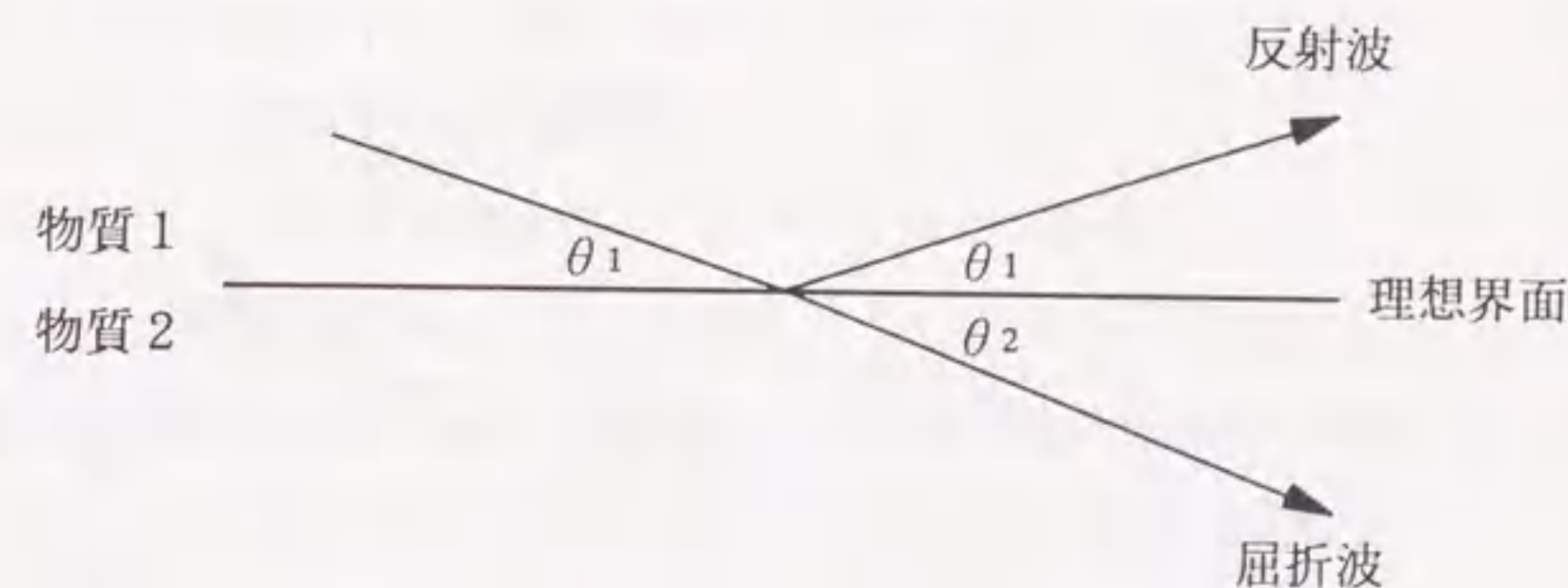


図3.1 理想界面での中性子の反射、屈折

中性子反射率 (Neutron Reflectivity, NR) 法は、中性子が示す光学現象を利用して、試料表面に対し微小角度で中性子線を入射し、その反射率の角度依存性から試料表面に対して垂直な方向の屈折率変化、すなわちこの方向の散乱長密度(b/v)分布を数Å程度の高い分解能で調べる方法である。一般に、NR法は金属薄膜の表面粗さの評価や多層膜ミラーのキャラクタリゼーションに用いられているが、重水素ラベルを利用して高分子のセグメントオーダーの構造観察が可能であることから高分子の構造観察にも欠かせない測定手段である。これまでのNR法を用いた高分子研究には、気体/液体^{26), 47), 50)}あるいは液体/固体界面^{51), 52)}での吸着高分子鎖のセグメント分布に関する研究、ホモポリマー/ホモポリマー界面^{53), 54)}およびブロック共重合体のマイクロ相分離界面²⁷⁾の研究などがある。

3.3.2 反射率計および測定

中性子反射率測定には、NISTのBT-7とNG-7の2つの反射率計を用いた。これら反射率計の構成は基本的に同じだが、BT-7は試料反射面が鉛直方向に立つ垂直式であるのに対し、NG-7は反射面が水平方向に寝る水平式の反射率計である。液体/液体や液体/気体のような自由界面での反射を測定するには、水平式のNG-7反射率計が適している。装置の概略を図3.2と図3.3に示す。

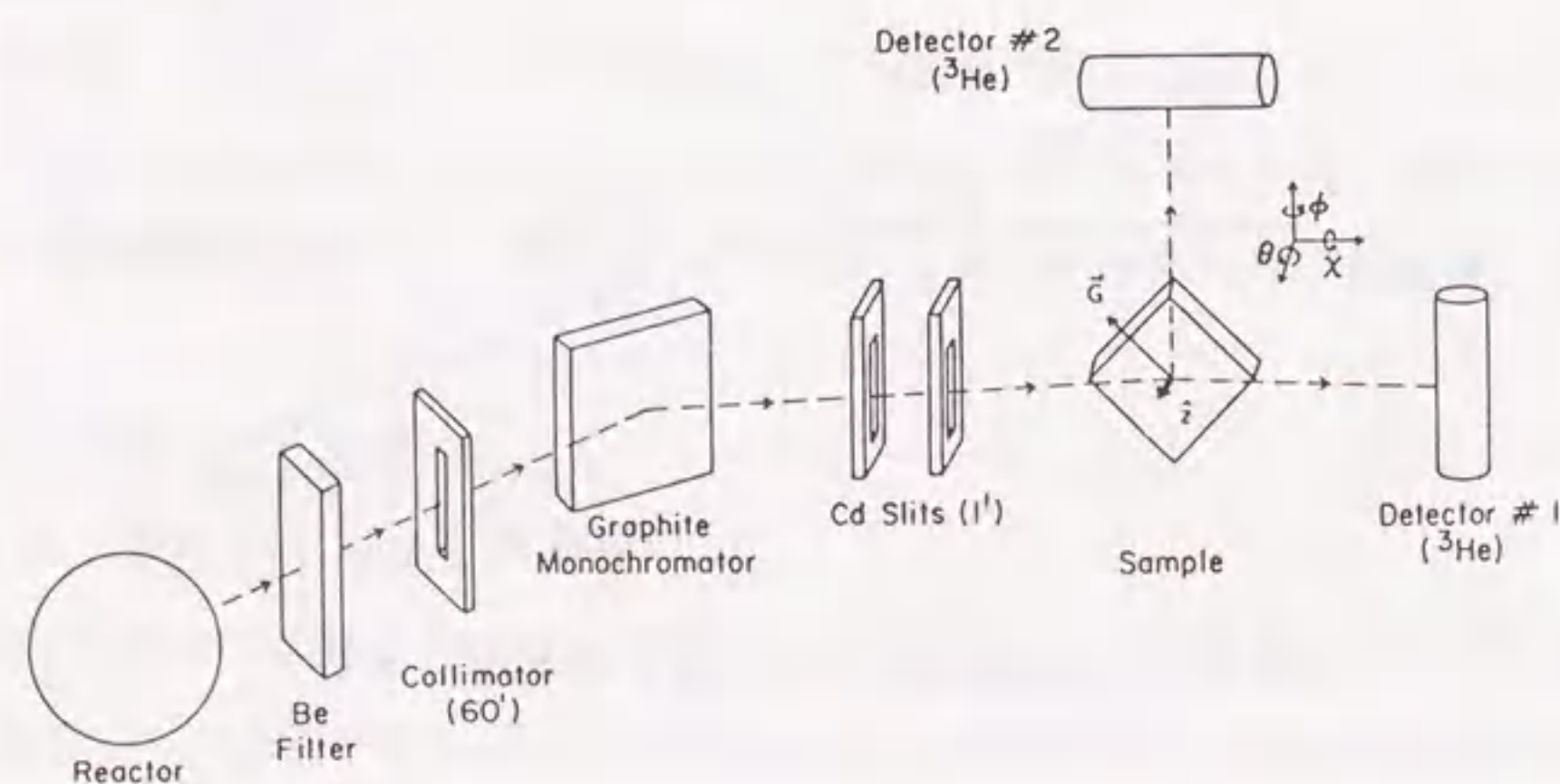


図3.2 BT-7反射率計の概略図

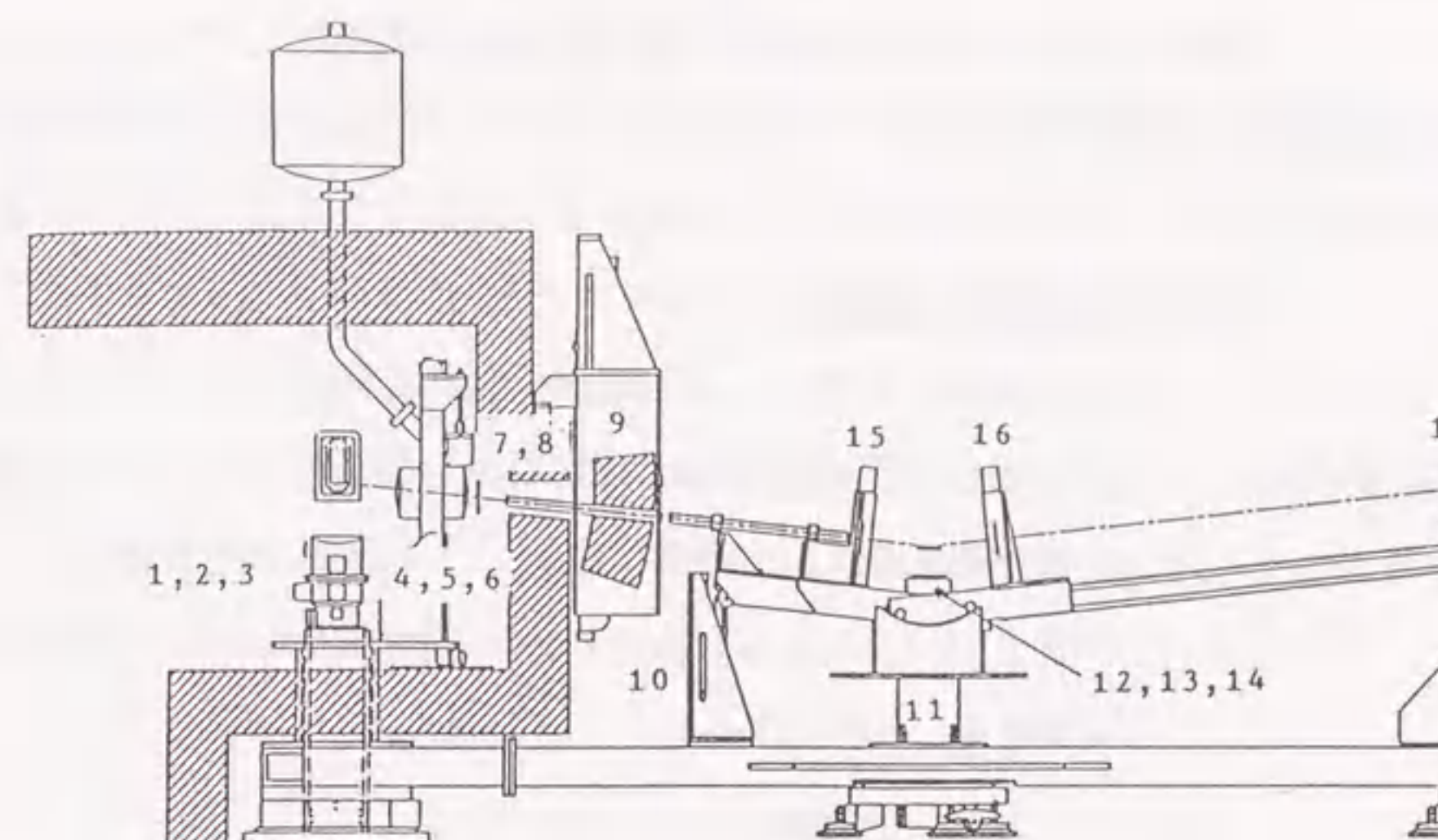


図3.3 NG-7反射率計の概略図

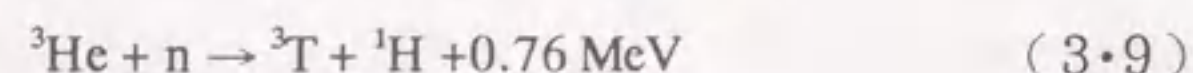
導管を通して原子炉から導かれた中性子(白色中性子)は非常に広い波長分布を持っているために、その中から測定用の特定の波長を持った中性子だけを取り出す(単色化)必要がある。NISTの反射率計では、Braggカットオフを利用したBeフィルターを用いて白色中性子の中から波長が4 Å以下の短波長の中性子を除去したあと、結晶モノクロメーターを使って特定波長を持った中性子を選び出している。この結晶モノクロメーターは、結晶に入射された波長 λ の中性子がBraggの条件

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.8)$$

を満足する時にだけ回折されることを利用して、中性子を単色化する。ここで、 n は正の整数、 d は結晶面の面間隔、 θ はこの結晶面への中性子線の入射角である。モノクロメーターとして使われる結晶(単色化結晶)には、Be、Zn、Ge、パイログラファイトなどが知られるが、これらの中では最も高い中性子反射率を示すパイログラファイトがNISTの反射率計に使われている。

中性子の検出には、円筒状の金属容器に ^3He ガスを封入した気体計数管が用いられている。この気体計数管は、中性子と原子核の反応により生じた2次放射線を検出することで、間接的に中性子を検出する仕組みになっている。この ^3He 気体計数管では、次

のような核反応を利用して中性子を検出している。



以下、装置別に測定条件を示す。

BT-7反射率計 (NIST)

モノクロメーター：パイログラファイト

中性子の波長 (λ) : 0.237nm

波長分布 ($\Delta\lambda/\lambda$) : 1.7%

コリメーション：可変スリット

入射角度 : 0.01-1.5 deg.

方式：垂直式

測定温度：室温

NG-7反射率計 (NIST)

モノクロメーター：パイログラファイト

中性子の波長 (λ) : 0.41nm

波長分布 ($\Delta\lambda/\lambda$) : 4%

コリメーション：可変スリット

入射角度 : 0.1-2.5 deg.

方式：水平式

測定温度：室温

測定では、試料前の2つのスリットでコリメートされた (collimated) 中性子線を試料表面に微小な角度 (θ_{in}) で入射し、その鏡面反射位置 ($\theta_{in}=\theta_{out}$) で得られる中性子強度の角度依存性を観測した。角度のステップ毎にスリットの幅が変えられるので、中性子強度を稼ぐために高角ほどスリット幅を広げて測定を行なった。バックグラウンド強度は、specularな位置 ($\theta_{in}=\theta_{out}$) から+0.6 degはずれた位置で測定し、反射強度から差し引いた。この反射強度を入射中性子強度に対して比をとり反射率Rとした。

3.4 中性子小角散乱法

3.4.1 中性子小角散乱法の原理

物質の構造を散乱測定で調べる場合には、その物質を構成している多数の原子 (散乱要素) からの散乱波の干渉を考える必要がある。入射中性子線、散乱中性子線の波数ベクトルを各々 \mathbf{k}_0 、 \mathbf{k} ($|\mathbf{k}|=2\pi/\lambda$) とすると、散乱ベクトル \mathbf{q} は

$$|\mathbf{q}|=|\mathbf{k}_0-\mathbf{k}|=4\pi\sin\theta/\lambda \quad (3.10)$$

と定義される。 λ は中性子の波長で、 2θ は散乱角である。ここで、単位体積当たり N 個の原子からなる系を考えると、測定で得られる散乱強度 $I(\mathbf{q})$ は次のように干渉性散乱強度 $I_{coh}(\mathbf{q})$ と非干渉性散乱強度 I_{inc} の和で表せる。

$$I(\mathbf{q}) = I_{coh}(\mathbf{q}) + I_{inc} \quad (3.11)$$

$$I_{coh}(\mathbf{q}) \propto \left| \sum_j^N \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j) \right|^2 = (\sigma_{coh}/4\pi) \left| \sum_j^N \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j) \right|^2 \quad (3.12)$$

$$I_{inc} = \sigma_{inc}/4\pi \quad (3.13)$$

ここで、 \mathbf{r}_j は j 番目の原子の位置、 b は原子の干渉性散乱長、 σ_{coh} および σ_{inc} は原子の干渉性および非干渉性散乱断面積である。

物質の静的な構造に関する情報は、式 (3.12) の干渉性散乱強度 $I_{coh}(\mathbf{q})$ に含まれており、この $I_{coh}(\mathbf{q})$ の角度依存性の解析により物質の大きさや形が調べられる。一方、式 (3.13) の非干渉性散乱強度 I_{inc} は散乱角によらない一様な散乱を与え、物質の静的な構造の解析では通常バックグラウンドとして $I(\mathbf{q})$ から差し引かれる。

3.4.2 小角散乱装置および測定

中性子小角散乱測定には、NISTの8m-SANSスペクトロメーターとJAERIのSANS-Jスペクトロメーターを用いた。これら小角散乱測定装置の構成は基本的には同じである。装置の概略図を図3.4と図3.5に示す。

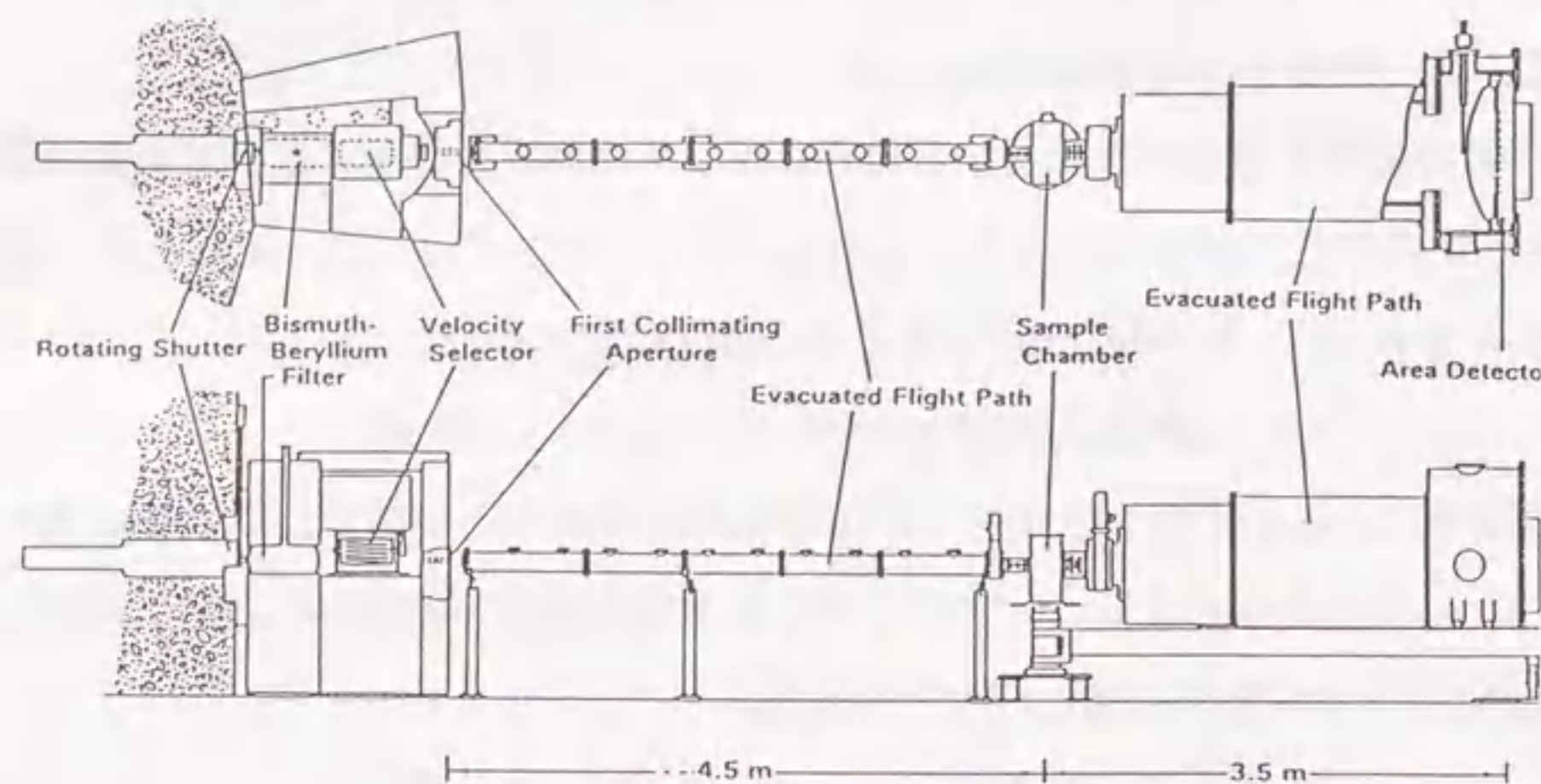


図3・4 8m-SANSスペクトロメーターの概略図

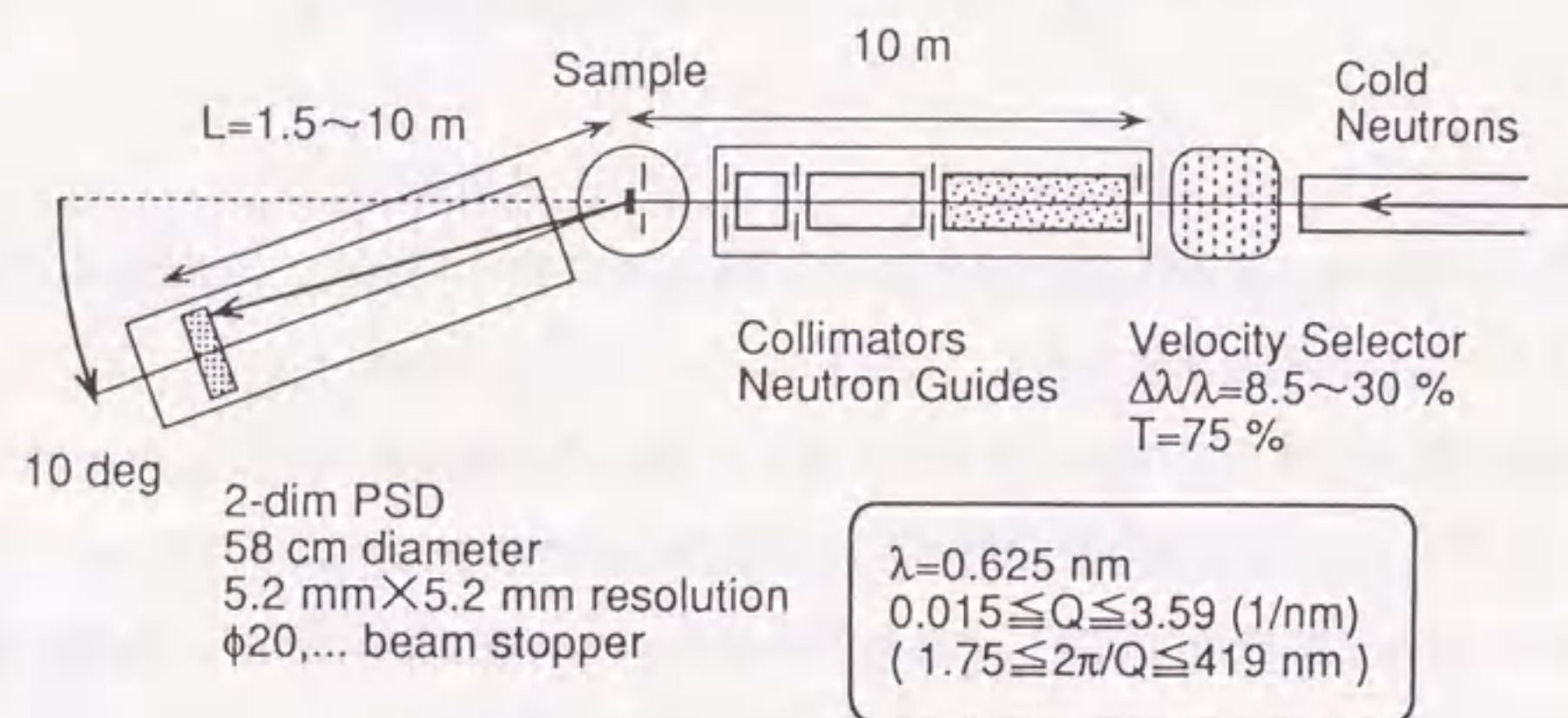


図3・5 SANS-Jスペクトロメーターの概略図

小角散乱測定の場合、中性子の単色化は速度選別器 (velocity selector) と呼ばれる機械的モノクロメーターを用いて行なう。この速度選別器には、表面にねじれた溝を持ったシリンダー状回転子を高速回転させるタイプと多数の窓を開けたディスクを数枚回転させるタイプがある。8m-SANSでは前者のタイプ、SANS-Jでは後者のタイプの速度選別器を用いている。これら速度選別器により、回転子表面のねじれた溝あるいは高速回転したディスク上の窓を通過できるような速度を持つ中性子のみが選別され、しかも連続的な中性子線が得られる。速度選別器で得られる中性子線は波長分布 ($\Delta\lambda/\lambda$) が通常

5-30%で、反射率測定で使う中性子線と比べるとかなり分布が広い。

一方、中性子の検出には、 ^3He ガスを封入した二次元の位置敏感型検出器 (position sensitive detector、PSD) を用いる。PSDの中性子検出の原理は気体計数管と同じで、その特徴は検出器に入った中性子の位置を2次元で数mmの精度で知ることができることにある。2次元PSDで得られた散乱パターンは、等方性であれば円環平均により1次元の散乱関数 ($I(q)$ vs q) にして解析を行なう。

以下、装置別に測定条件を示す。

8m-SANSスペクトロメーター (NIST)

速度選別器のタイプ：シリンダータイプ

中性子の波長 (λ) : 0.9nm

波長分布 ($\Delta\lambda/\lambda$) : 25%

検出器： ^3He 二次元位置敏感型検出器 (Borkowski-Koppタイプ)

サイズ64×64 cm²、位置分解能10mm

試料-検出器間距離：3.6m

測定温度：室温

SANS-Jスペクトロメーター (JAERI)

速度選別器のタイプ：ディスクタイプ

中性子の波長 (λ) : 0.6nm

波長分布 ($\Delta\lambda/\lambda$) : 13%

検出器： ^3He 二次元PSD

直径58cm、位置分解能5.2mm

試料-検出器間距離：8m

測定温度：室温

実際の測定では、試料の非干渉性散乱強度を見積もるために、試料測定と同条件でポリ(スチレン- h_8) (PS) ディスクの測定し、その角度依存性のない散乱強度をPSの非干渉性散乱強度 I_{inc} として見積もった。この値からPSと試料の非干渉性散乱断面積の比を使って、試料の I_{inc} に換算し、試料の散乱強度から差し引いた。

第4章 交互ラメラ構造中のブロック鎖のセグメント分布

4.1 序

ブロック共重合体のマイクロ相分離構造の研究は、これまで分子構造の単純な二元共重合体について数多くなされ、共重合体の組成(異種ブロック鎖の長さの比)に応じてマイクロドメインのモルフォロジーが球状、柱状、ラメラ状と変化することが明らかにされている^{8,9}。特に、組成が約1:1の二元共重合体がつくる交互ラメラ構造については、構造が単純であることに加え、他の構造と比べ平衡構造が得やすいことから、実験と理論の両面から多くの研究がなされている。例えば、X線小角散乱(SAXS)測定によりラメラ構造の繰り返し周期(D)が見積もられ、Dは共重合体の分子量の2/3乗に比例することが種々の二元共重合体で明らかにされている^{15,16}。このDの分子量依存性は、Helfand-Wasserman¹²、Semenov¹⁷、Ohta-Kawasaki¹⁸)による理論的な予測と良い一致を示した。また、中性子小角散乱(SANS)測定によりラメラ構造中のブロック鎖の拡がり調べられ、ブロック鎖はラメラ界面に対して垂直な方向に伸び、平行な方向に縮んだ形態をとることが明らかにされている^{24,25}。このブロック鎖の回転半径は、ラメラ界面に対して垂直な方向($R_{g,y}$)と平行な方向($R_{g,x}$ 、 $R_{g,z}$)で各々次のような分子量(M)依存性を示すことが報告された²⁴。

$$R_{g,y} \propto M^{0.64} \quad (4.1)$$

$$R_{g,x} = R_{g,z} \propto M^{0.43} \quad (4.2)$$

この R_g の分子量依存性より、ブロック鎖は非摂動状態での占有体積を維持したままラメラ構造中で変形すると理解されている。しかし、上記の理論ではブロック鎖がラメラ界面に対して垂直な方向に伸びることを予測できても、平行な方向に縮むことを予測できない。

Matsushitaら⁵⁵)はブロック鎖の一部分を選択的に重水素ラベルしたスチレン-2-ビニルピリジン二元ブロック共重合体(PS-P2VP)でラメラ構造をつくり、それらのSAXS及びSANS測定から異種ブロック鎖間の結合点に隣接したラベル部がラメラ界面付近に局在するのにに対し、ブロック鎖の自由末端ラベル部がラメラの中央に局在することを明らかにした。また、SANS測定によりこれらラベル部のラメラ界面に対して平行な方向の拡がりを見積もり、異種ブロック鎖間の結合点に隣接した部分が同分子量のブロッ

ク鎖全体と、自由末端部分が同分子量の非摂動鎖と同程度の拡がりを持つことを報告した。一方、Russellらは、物質の表面・界面の研究に優れた中性子反射率(NR)測定を用いて、異種ブロック鎖間の相互作用が比較的小さい($\chi=0.041$ at $T=298K$)スチレン-メチルメタクリレート二元共重合体(PS-PMMA)のラメラ構造を詳細に調べた²⁷⁻³⁰。ブロック鎖の一部分を重水素ラベルしたPS-PMMAについて、異種ブロック鎖間の結合点近傍のセグメントがラメラ界面に強く局在するのにに対し、自由末端セグメントはラメラ全体に広く分布し、その分布はラメラのほぼ中央で極大を示すことを明らかにした²⁹。さらに、PS-PMMAのラメラ界面の厚みは約5nmで、この値が共重合体の分子量に依存しないことを明らかにした²⁷。このPS-PMMAのラメラ界面の厚みは、以前にSAXS測定で見積もられたスチレン-イソプレン二元共重合体($\chi=0.14$ at $T=298K$)の約2nm¹⁶)よりかなり高い値を示した。このようにブロック共重合体の界面構造はブロック鎖間の相互作用の大きさを表す χ パラメーターの値に大きく左右されるが、測定法の違いのためにこれまで定性的な比較に終わっていた。したがって、PS-PMMAと χ パラメーターが異なる共重合体を用いて、小角散乱より詳しい構造情報が得られるNR測定を行ない、マイクロドメイン中のセグメント分布やラメラ界面構造について定量的に比べることはマイクロ相分離構造を分子レベルで理解するために重要である。

そのため、ブロック鎖の全体、あるいはその一部分を重水素ラベルした、比較的ブロック鎖間の相互作用が大きいPS-P2VP($\chi=0.088$ at $T=298K$)を合成し、それらが形成するラメラ構造中のブロック鎖のセグメント分布を中性子反射率測定により詳細に調べた。そして、 χ パラメーターの違いがブロック鎖のセグメント分布に与える影響を明らかにするために、ここで得られたセグメント分布をRussellらのPS-PMMAの結果と比較した。

4.2 試料の分子特性

試料には、スチレン(PS)と2-ビニルピリジン(P2VP)を成分とするブロック共重合体で、PSブロック鎖の全体、あるいはその一部分を重水素ラベルした以下の3種類を用いた。

(1) PSブロック鎖全体を重水素ラベルした二元共重合体

ポリ(スチレン- d_8 - b -2-ビニルピリジン) (サンプルコード: DP)

(2) 異種ブロック鎖間の結合点近傍を重水素ラベルした中央ラベル共重合体

ポリ(スチレン- h_8 - b -スチレン- d_8 - b -2-ビニルピリジン)

(サンプルコード: SDP)

(3) ブロック鎖の自由末端を重水素ラベルした末端ラベル共重合体

ポリ(スチレン- d_8 - b -スチレン- h_8 - b -2-ビニルピリジン)

(サンプルコード: DSP)

これら試料の分子特性を表4.1に示す。部分ラベル共重合体については、SDPとDSPでPSブロック鎖中のスチレン- d_8 (D)セグメントの体積分率がほぼ揃ったものを2組合成した。SAXS測定により、これら全ての試料が厚み0.1~0.2mmの溶媒キャスト膜(5.2・3参照)中で交互ラメラ構造を形成することを確認した。

表4.1 試料の分子特性

Sample Code	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Φ
DP-77	92 - 75	1.09	0.50 - 0.50
SDP-5	30 - 17 - 42	1.02	0.33 - 0.18 - 0.49
SDP-6	45 - 4 - 46	1.14	0.55 - 0.03 - 0.42
DSP-2	17 - 37 - 45	1.03	0.18 - 0.39 - 0.43
DSP-3	7 - 41 - 51	1.02	0.07 - 0.47 - 0.46

4.3 反射率測定用の薄膜の調製(スピんキャスト法)

反射率測定用の薄膜は、直径7.5cm、厚み5mmのシリコン基板(Semiconductor Processing社製)の研磨面上にスピんキャスト法により調製した。このシリコン基板は使う直前に強酸化剤(濃硫酸と30%過酸化水素水の体積比7:3の混合物)中に数時間浸けることにより研磨面上の不純物の除去を行ない、水洗後、ヘリウムガスを吹き付けて研磨面を乾燥させた。この研磨面上に共重合体のトルエン溶液(ポリマー濃度が約2wt%)をポアサイズ0.2 μ mのフィルター(MILLIPORE社製)を通して滴下し、面全体が溶液で満たされてから基板を2000rpmで高速回転させ均一な厚みの薄膜を面上に塗布した。ここでは均一な厚みの膜を得るためにスピんキャスト時の基板の水平度にも気を配った。薄膜の厚みは、溶液濃度とスピんキャストの回転速度を変えることにより調節が可能である。共重合体薄膜は真空下、温度約150°Cで3日間以上熱処理を行なってから測定に用いた。

薄膜の厚み(d)は、X線反射率測定により決定した。X線反射率測定は、原理的にはNR測定と同じだが、X線の場合の反射は薄膜中の電子密度差に起因して起こる。ここで用いたPS-P2VPブロック共重合体では、そのブロック成分間の電子密度差が大きくないために、反射率プロファイル上に膜厚に起因した反射率の振動(oscillation)が観測された。そこで、この振動の間隔(Δq)から次の関係式を用いてdを見積もった。

$$d = 2\pi / \Delta q \quad (4.3)$$

ここで、qはX線の薄膜表面に対して垂直な方向のmomentum transferである。得られた薄膜の厚みは120~250nmであった。以下にX線反射率の測定装置を示す。

X線反射率計

装置: XDS2000 (SCINTAC INC.)

X線発生装置: PHILIPS

LONG FINE FOCUS

Cu、出力45kV×40mA

4.4 反射率のモデル計算

反射率測定では、散乱長密度 (b/v) プロファイルを設定し、それから計算される反射率を実験結果に合わせるにより薄膜中の構造を明らかにする。ここでは、その反射率の計算にParrattの漸化式^{56),57)}を用いた。

シリコン基板上の薄膜がn-層から成る多層構造であると仮定し、薄膜表面から数えてj-番目の層の厚みを d_j 、散乱長密度を $(b/v)_j$ とする。さらに、これら層間の界面は厚みの無い理想界面と仮定すると、b/vプロファイルは矩形で表される(図4.1)。このような多層構造中のj-層での反射係数は次のような漸化式の形で与えられる。

$$r'_{j-1,j} = \frac{r'_{j-1,j} + r'_{j,j+1} \exp(2id_j q_j)}{1 + r'_{j-1,j} r'_{j,j+1} \exp(2id_j q_j)} \quad (4.4)$$

$r'_{j-1,j}$ は次のFresnelの公式で与えられる理想界面の反射係数である。

$$r'_{j,j+1} = \frac{q'_j - q'_{j+1}}{q'_j + q'_{j+1}} \quad (4.5)$$

q'_j はj-層中での中性子の移行運動量 (momentum transfer) で、次の式で $(b/v)_j$ と関係づけられる。

$$q'_j = [q^2 - 16\pi(b/v)_j]^{1/2} \quad (4.6)$$

この式(4.4)による反射係数の計算を、薄膜/基板間界面の下層から順に空気での反射係数 ($r_{0,1}$) が得られるまで繰り返し行なう。反射率 (R) は、得られた $r_{0,1}$ により次式で与えられる。

$$R(q) = r_{0,1} r_{0,1}^* \quad (4.7)$$

$r_{0,1}^*$ は $r_{0,1}$ の共役複素数である。

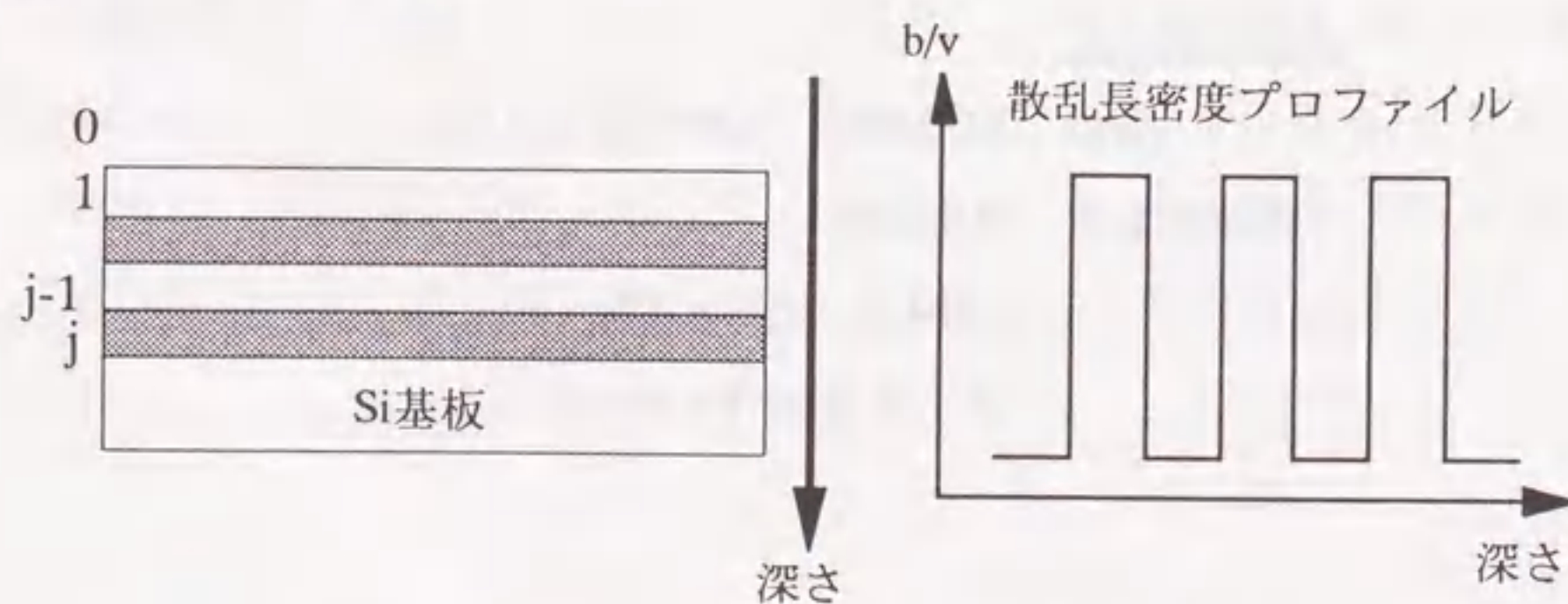


図4.1 理想界面を持った多層構造の概念図

Parrattの漸化式では層間の界面を理想界面と仮定しているが、現実の物質間界面(空気/薄膜間、薄膜/シリコン基板間、ラメラ界面)は必ず有限の厚みを持ち、またマイクロドメイン中の部分ブロック鎖の分布は矩形では表せない。そこで、薄膜中のb/vプロファイルが矩形で書けない部分を便宜上任意の数および厚みの薄層に分割し、そのb/vプロファイルを矩形で近似してからParrattの漸化式を適用した(図4.2)。この反射率の計算は、層の厚み d_j および散乱長密度 $(b/v)_j$ 、界面の厚みをパラメータとして、実測の反射率プロファイルに合う最適な計算プロファイルが得られるまで、繰り返す。実際の反射率の計算では、薄膜中のマイクロ相分離構造が平衡状態にあり、そのために膜中で同じ構造単位が周期的に繰り返されていると仮定した。反射率の計算に必要な関連物質のb/v値を表4.2に示す。

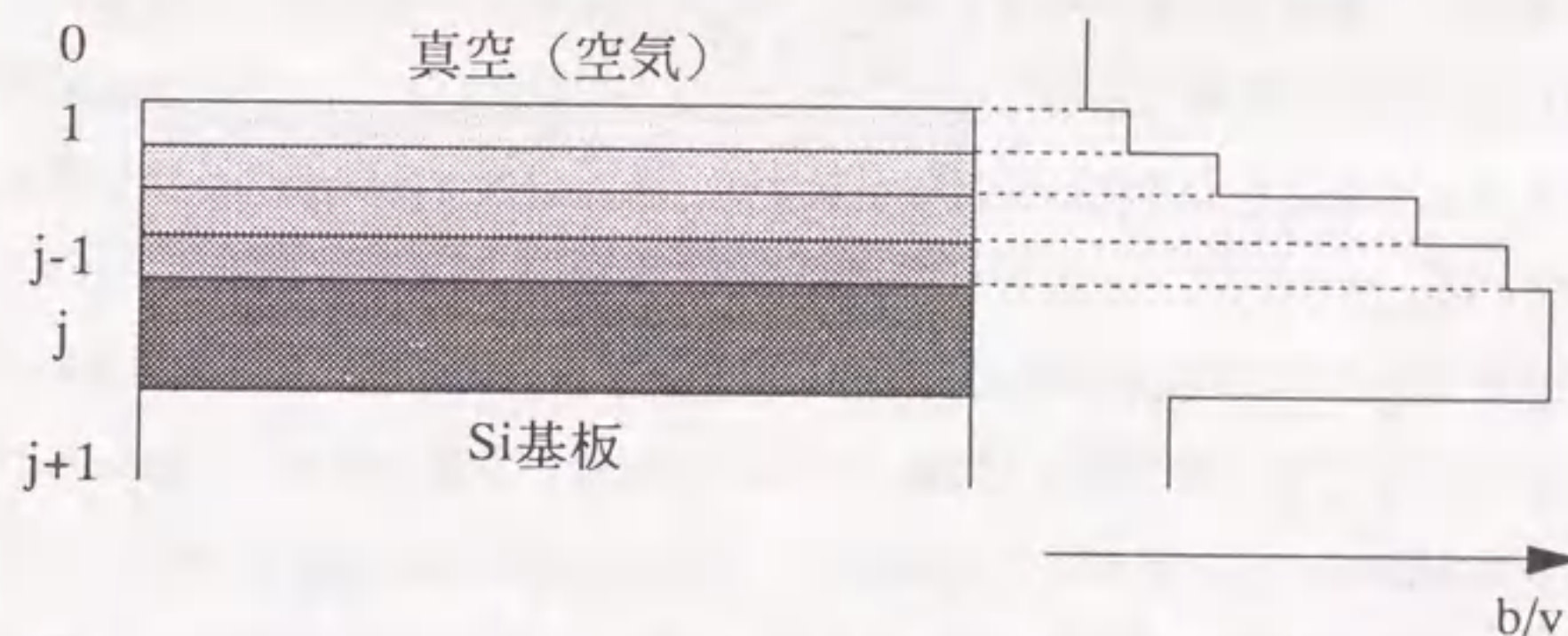


図4.2 界面分割の概念図

表4.2 物質の干渉性散乱長密度 (b/v)

物質	$b/v \times 10^4 \text{ (nm}^{-2}\text{)}$
Air	0
Poly(styrene-h ₈)	1.41
Poly(styrene-d ₈)	6.47
Poly(2-vinylpyridine)	1.95
SiO ₂	3.48
Si	2.09

4.5 反射率測定の結果

4.5.1 二元共重合体の結果

図4・3 (a) に、NG-7反射率計で測定したDP-77の中性子反射率プロファイルを示す。 q は薄膜深さ方向の中性子のmomentum transferで、 $q=(4\pi/\lambda)\sin\theta$ で定義される。図中の白丸で示した実測プロファイルが高次までBraggピークを示すことから、薄膜の深さ方向に規則構造が形成されていることが判る。また、臨界角よりも低い角度($q < 0.18\text{nm}^{-1}$)で反射率が1より低くなっているのは、微小な角度で入射した中性子のビーム面積が試料サイズより大きいために入射中性子の全てが試料に当たっていないことに起因する。この効果が現われるのは中性子の入射角が臨界角よりやや高いところまでで、それより高角での反射率には影響しないことから、この効果に対する実測プロファイルの補正は特に行なわなかった。さらに、界面に関する情報は高角の反射率プロファイルに反映されることから、実際の反射率のフィッティングでは低角よりも高角で反射率が合うことを優先した。図中の実線で示した、ベストフィットの計算プロファイルは臨界角近傍で実測プロファイルよりやや高い反射率を示すが、それ以外では実測プロファイルと良く一致している。

図4・3 (b) に、この反射率の計算に用いた薄膜深さ方向の散乱長密度 (b/v) プロファイルを示す。ここで、図の深さ(横軸)が0 nmの位置が薄膜の表面、約250nmの位置がシリコン基板表面に対応する。この図から、厚みが約250nmの薄膜中でPSラメラ相 ($b/v = 6.2 \times 10^4 \text{ nm}^{-2}$) とP2VPラメラ相 ($b/v = 1.9 \times 10^4 \text{ nm}^{-2}$) が69nmの周期 (L_{NR}) で交互に配列していることが判った。各相の b/v の値が純粋な物質の値にほぼ等しいことから、ラメラ構造が薄膜表面に対して平行な方向に優先的に配向していることが判った。また、薄膜の空気表面には表面自由エネルギーの小さいPS相が、シリコン基板との界面には基板上の酸化層 (SiO_2) との強い親和性のためにP2VP相が現われ、これらの相の厚みは膜内部の同成分のラメラが持つ厚みの約半分であった。シリコン基板上の酸化層 (SiO_2) は、実際の b/v プロファイル中の深さ約240nmの位置に示した、幅1.5nm、 $b/v = 3.5 \times 10^4 \text{ nm}^{-2}$ の鋭いピークとして考慮した。異種ラメラ界面での b/v プロファイルは誤差関数で表され、その半値幅で定義したラメラ界面の厚みは約4.5nmであった。

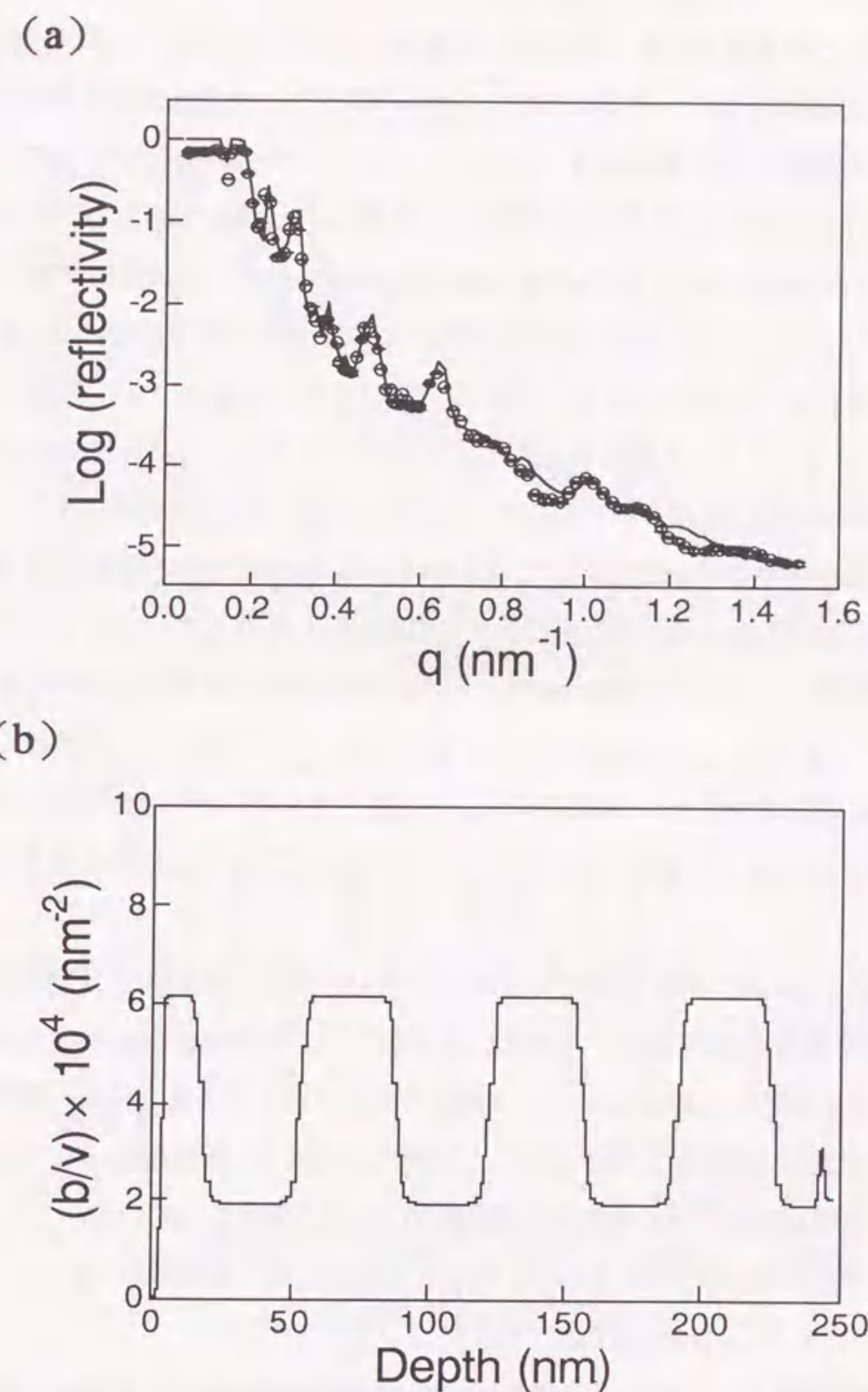


図4・3 (a) 二元共重合体の反射率プロファイル (DP-77)

(○: 実験値、実線: 計算値)

(b) 薄膜深さ方向の散乱長密度プロファイル

4.5.2 中央ラベル共重合体の結果

図4・4 (a)と図4・5 (a)に、各々BT-7反射率計で測定したSDP-5とSDP-6の中央ラベル共重合体の反射率プロファイルを示す。これら中央ラベル共重合体は反射率プロファイル中に明瞭なBraggピークを高次まで示すことから、これら共重合体中のスチレン-d₈ (D)セグメントは薄膜の深さ方向に規則正しく配列し、しかもそれらの局在の度合いが比較的高いことが判る。また、臨界角より低い角度 ($q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$) での反射率が1より低い値を示すが、前述のDP-77の場合と同様に実測プロファイルの補正は特に行なわなかった。図中の実線で示した計算プロファイルは、図4・4 (b)と図4・5 (b)に示す薄膜の深さ方向のb/vプロファイルより計算された。b/vプロファイル中のピークの形は全て誤差関数だけで作られているにもかかわらず、これより計算される反射率プロファイルは実測データと細部まで良く一致した。これらb/vプロファイルから、薄膜中でラメラ構造が形成され、DセグメントがPS相中のラメラ界面付近に局在していることが判った。SDP-5とSDP-6のL_{NR}はどちらも約43nmで、ラメラ界面の厚みは前述のDP-77と同じ約4.5nmであった。また、これらb/vプロファイル中には、DP-77の場合と同様にシリコン基板表面のSiO₂層を考慮した。SDP-5のピークb/v値 ($4.0 \times 10^4 \text{ nm}^{-2}$) はSDP-6 ($2.3 \times 10^4 \text{ nm}^{-2}$) よりは高いけれども、純粋なDセグメント ($6.47 \times 10^4 \text{ nm}^{-2}$) と比べるとその値はかなり低い。

図4・4 (b)に示したSDP-5のb/vプロファイル中で、薄膜表面のPSラメラに相当する部分のb/v値が薄膜内部のPSラメラより低いことから、この薄膜表面がかなり乱れていると考えられる。最近、このようなラメラ構造を示すブロック共重合体が、薄膜表面に構造繰り返し周期Lと同程度の深さを持った"hole"、あるいは高さを持った"island"を形成することが光学顕微鏡^{58),59)}や原子間力顕微鏡⁶⁰⁾によって観察されている。これら"hole"や"island"は、膜厚dが次の条件に合わない場合に形成されると理解されている。

$$d = (n + 1/2)L \quad (4.8)$$

ここで、nは整数である。しかし、薄膜表面にLと同程度の深さあるいは高さを持った構造欠陥が作られていると仮定すると、反射率のフィットが悪くなることから、ここで観測されている薄膜表面の乱れは"hole"や"island"とは違うと考えられる。しかし、PS-P2VPが薄膜表面に"hole"や"island"を形成しないと結論づける根拠は何もなく、他の測定法を使って薄膜表面の乱れを直接観察する必要がある。

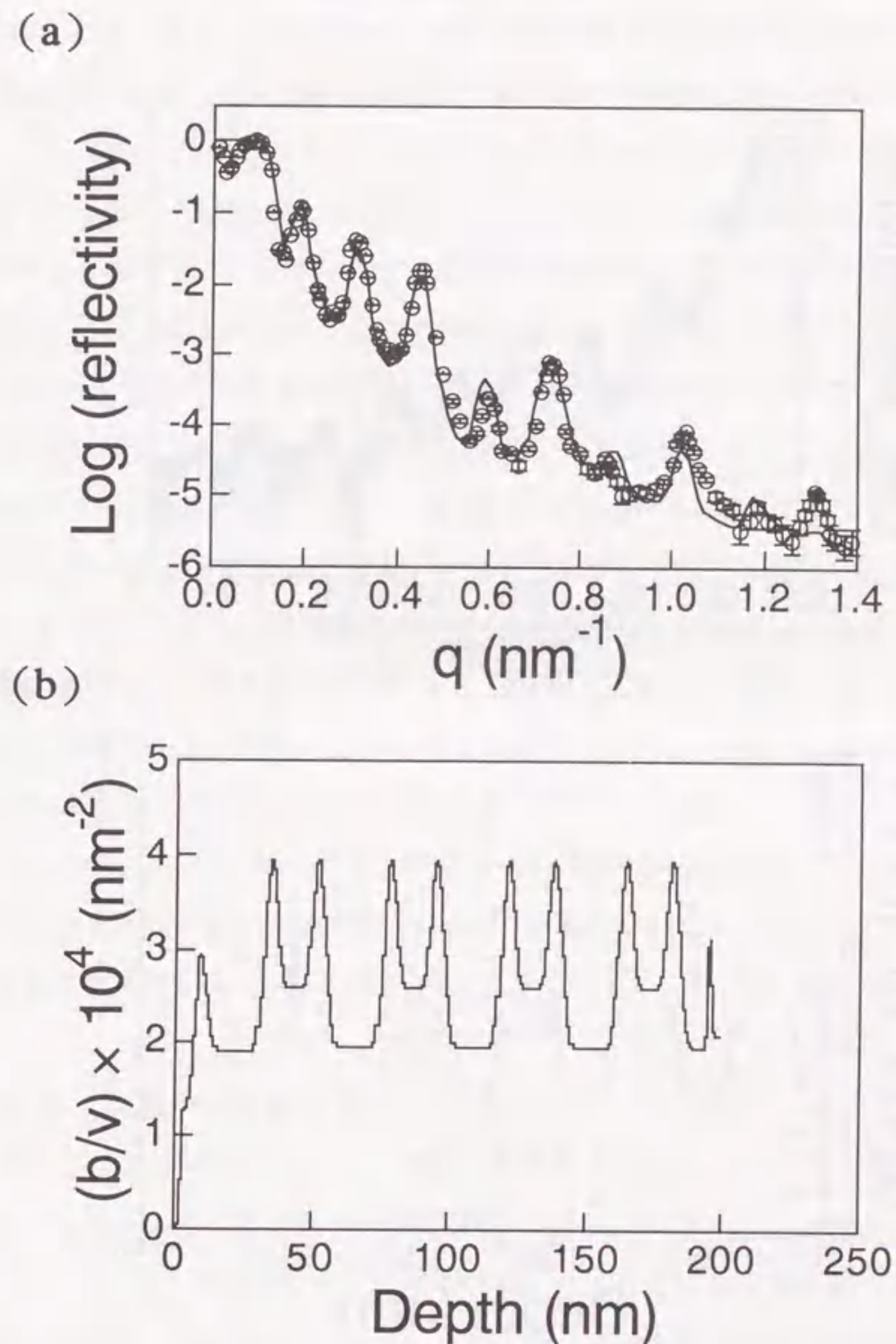
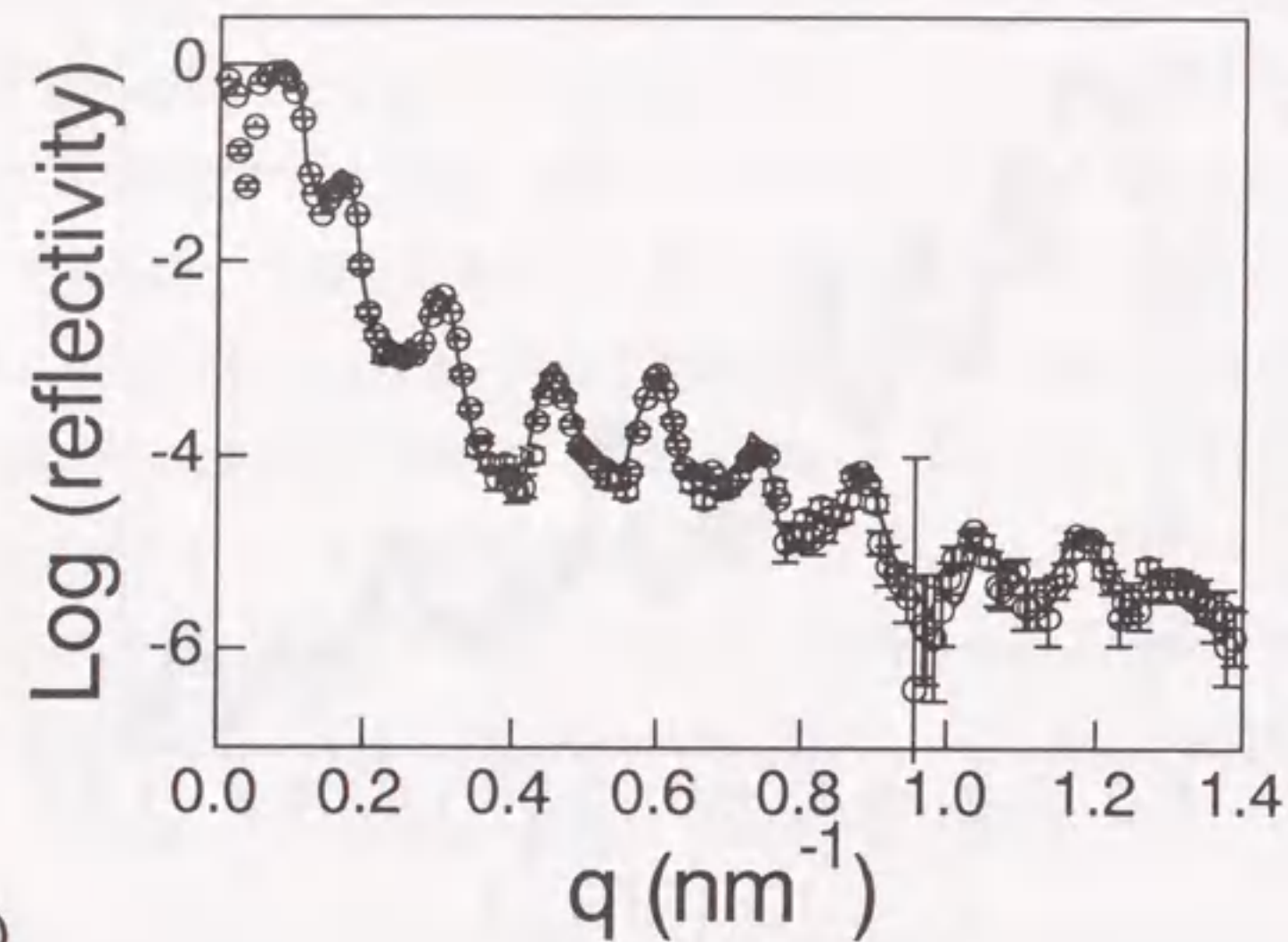


図4・4 (a) SDP-5の反射率プロファイル
(○ : 実験値、実線 : 計算値)
(b) 薄膜深さ方向の散乱長密度プロファイル

(a)



(b)

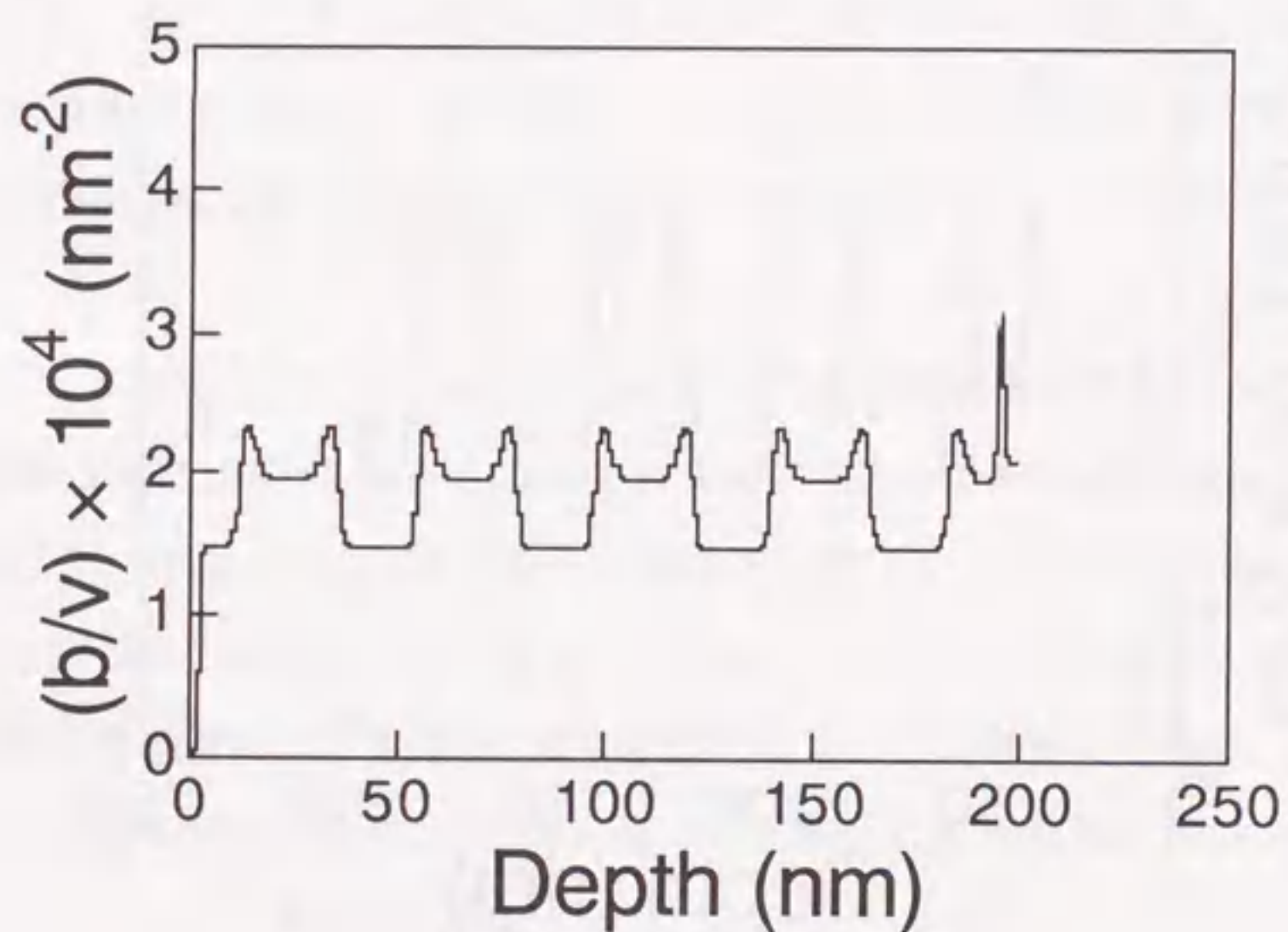


図4・5 (a) SDP-6の反射率プロファイル

(○: 実験値、実線: 計算値)

(b) 薄膜深さ方向の散乱長密度プロファイル

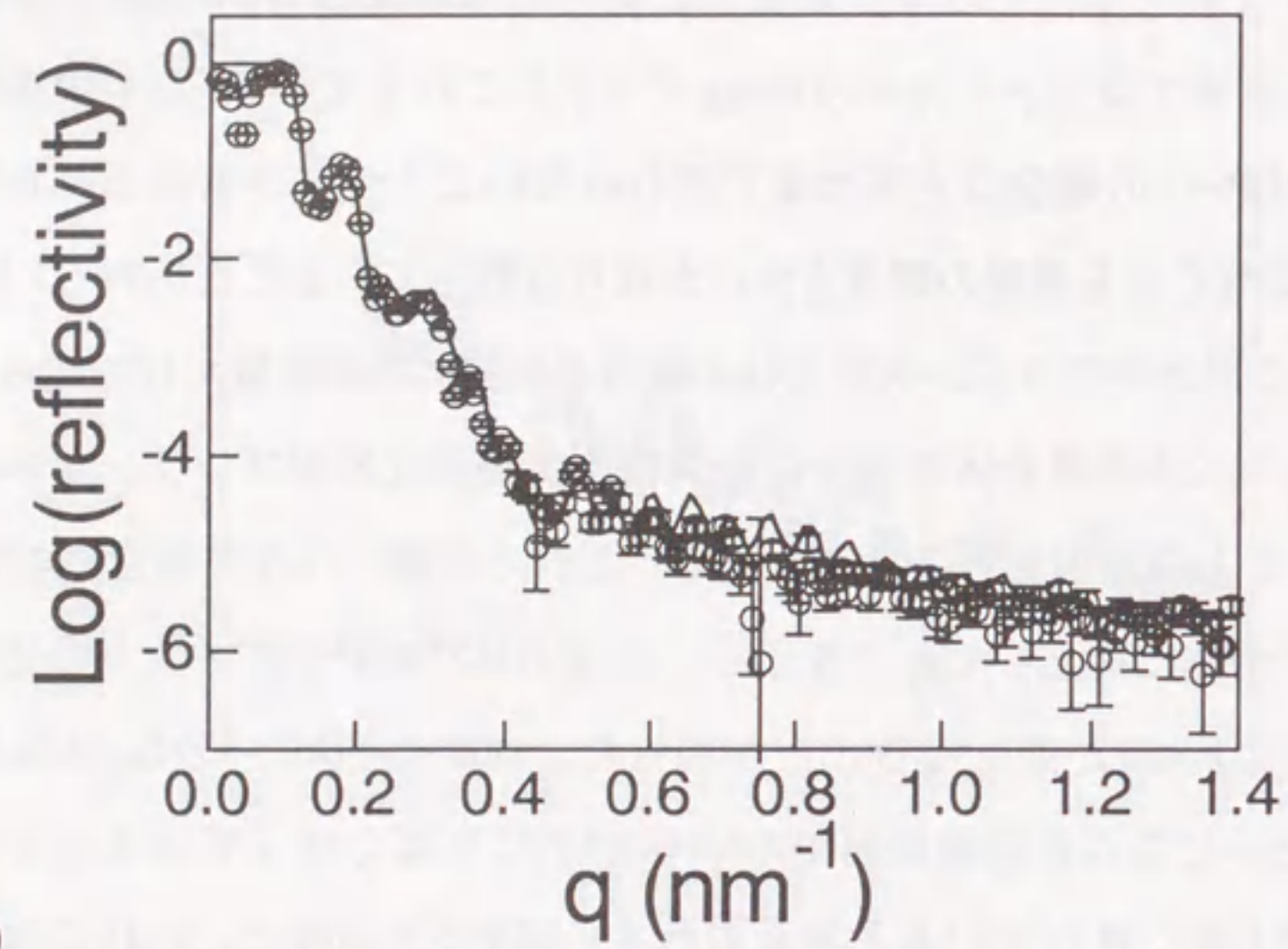
4.5.3 末端ラベル共重合体の結果

図4・6と図4・7に、各々DSP-2とDSP-3の末端ラベル共重合体のBT-7反射率計で測定した反射率プロファイルとそのモデル計算に使った薄膜深さ方向の b/v プロファイルを示す。これら反射率プロファイル中のBraggピークがこれまでのDP-77や中央ラベル共重合体(SDP-5とSDP-6)の場合ほど高次まで現われないことから、末端ラベル共重合体のDセグメントは少なくとも薄膜の深さ方向にかなり分散していることが判る。 b/v プロファイル中のピークの形は中央ラベル共重合体の場合と同様に誤差関数だけで作られており、このことが末端ラベル共重合体の場合に計算値を実測の反射率プロファイルに細部まで合わせられないことの原因として考えられる。これら末端ラベル共重合体の b/v プロファイルはPSラメラ全体に幅広いピークを示し、共重合体中のDセグメントの分率が高いほどこれらピークの b/v 値が高くなることが判った。DSP-2とDSP-3の L_{NR} は各々27.4nmと23.4nmであった。どちらも薄膜表面での b/v 値がかなり低くなっていることから、これら薄膜の表面が大きく乱れていると考えられる。SDP-5と同様に、これら薄膜表面の直接観察が必要である。DSP-2とSDP-5を比較すると、Dセグメントの分率がほぼ揃っているにも関わらず、DSP-2が示すピーク b/v 値はSDP-5より明らかに低い。またDセグメントの分率が低いDSP-3の場合でも、PS相中の幅広いピークの両側に $b/v=1.41 \times 10^4 \text{ nm}^2$ の純粋なポリ(スチレン- h_8)相に相当する部分が観察されなかった。これらのことからブロック鎖の自由末端セグメントがPSラメラ全体に広く分布していることが示唆された。

4.5.4 反射率の計算パラメーター

表4・3に反射率のフィッティングで得られたスチレン、2-ビニルピリジン相の厚み($L_{PS,NR}$ 、 $L_{P2VP,NR}$)およびドメイン恒等周期($L_{NR}=L_{PS,NR}+L_{P2VP,NR}$)、スチレン相の体積分率($\Phi_{PS,NR}=L_{PS,NR}/L_{NR}$)を示す。 L_{NR} が、SAXS測定により溶媒キャスト膜に対して得られた値(L_{SAXS})とよく一致することから、これらラメラ構造が平衡構造であることが示された。また、 $\Phi_{PS,NR}$ は元素分析により得られた値と一致した。

(a)



(b)

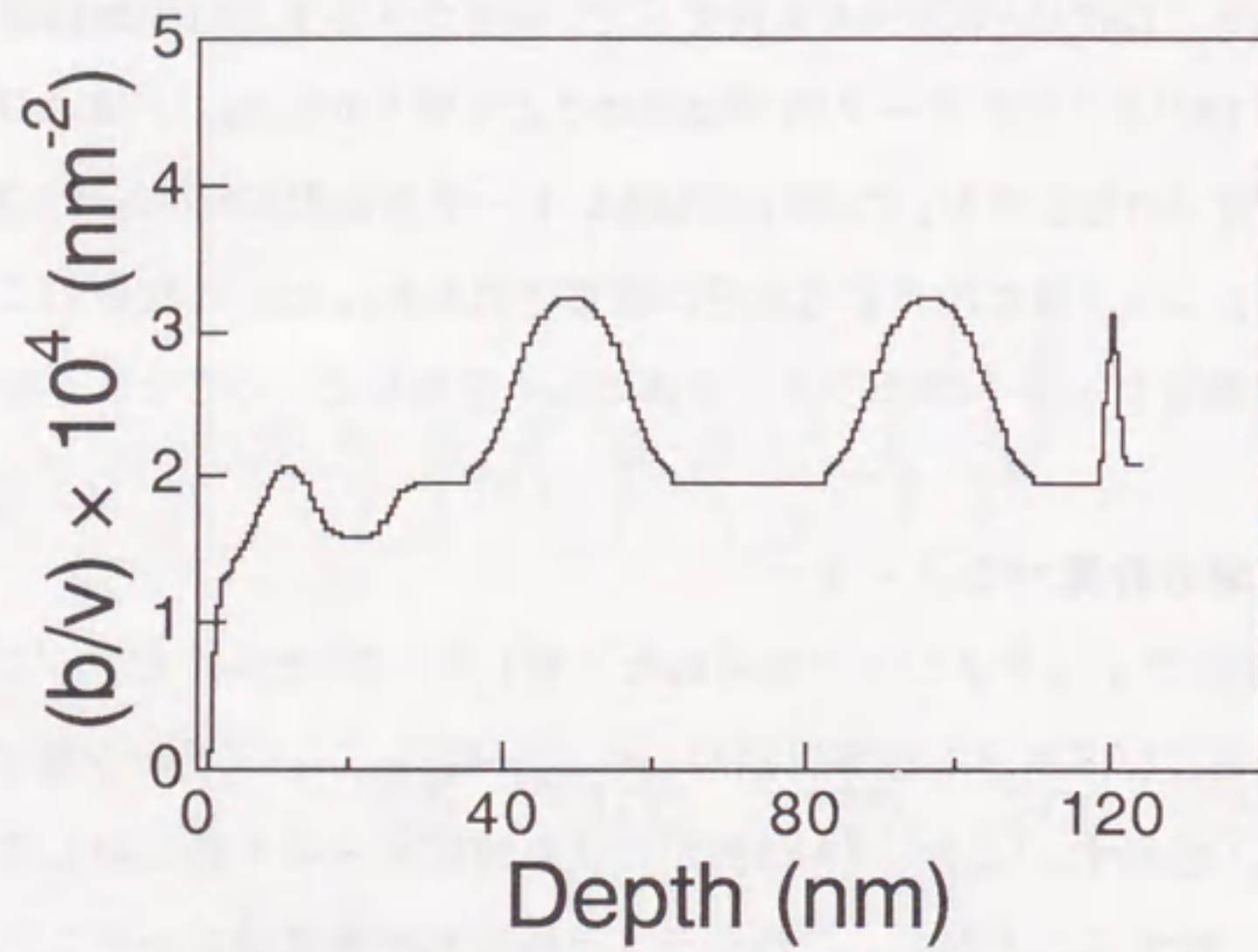
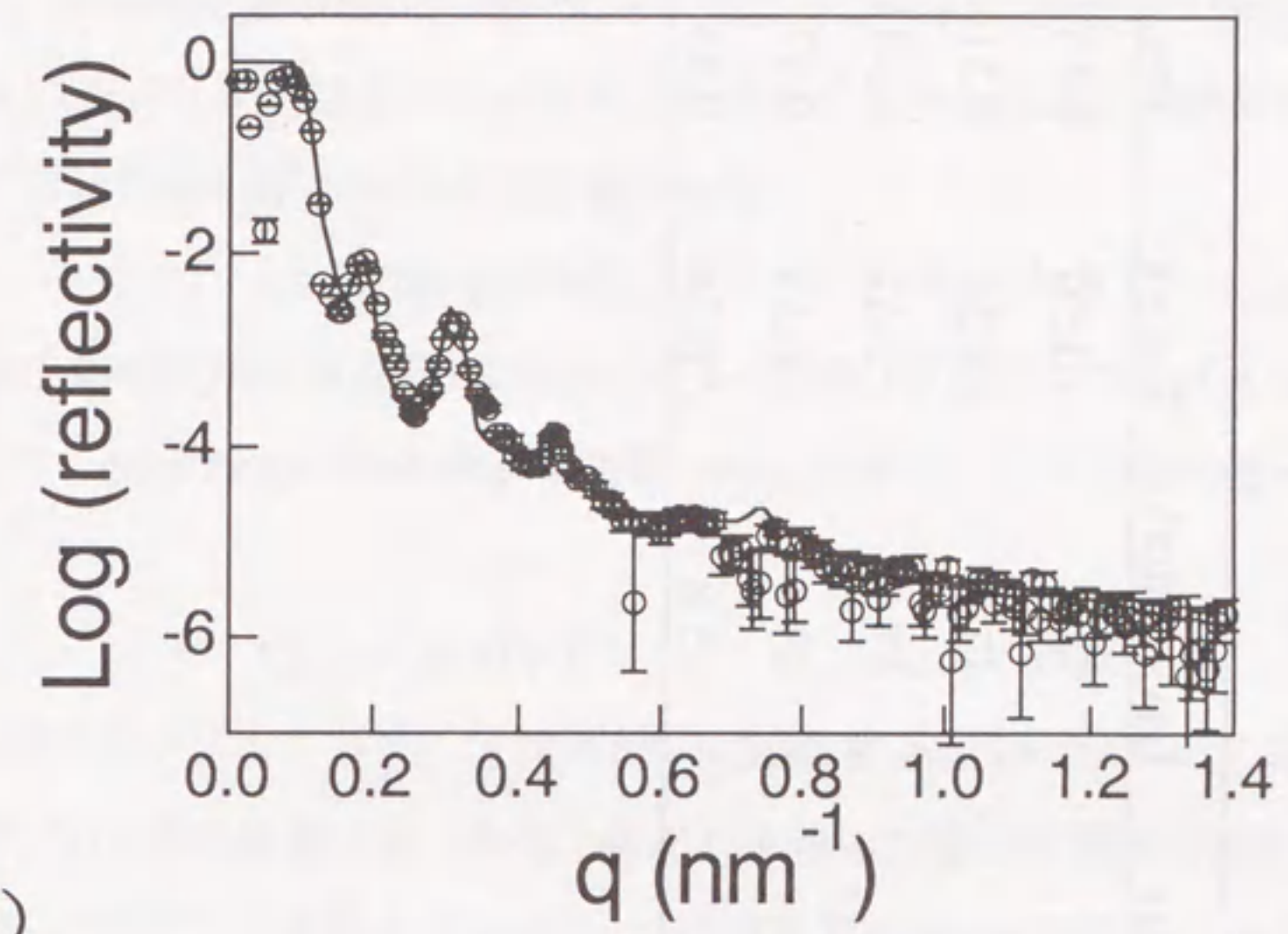


図4・6 (a) DSP-2の反射率プロファイル

(○ : 実験値、実線 : 計算値)

(b) 薄膜深さ方向の散乱長密度プロファイル

(a)



(b)

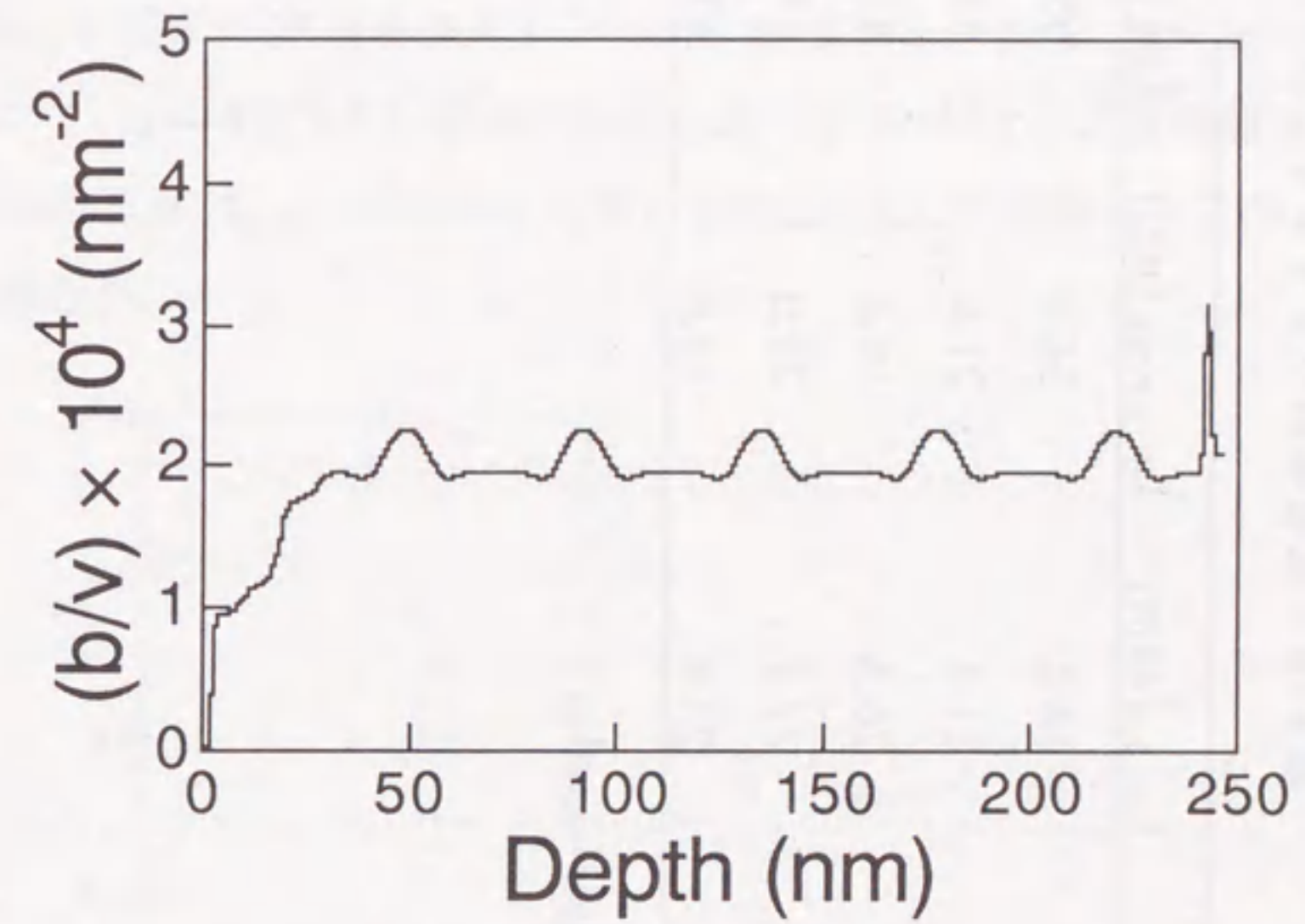


図4・7 (a) DSP-3の反射率プロファイル

(○ : 実験値、実線 : 計算値)

(b) 薄膜深さ方向の散乱長密度プロファイル

表 4・3 反射率のフィッティングで得られたラメラ相の厚み

Sample Code	$L_{PS,NR}$ (nm)	$L_{P2VP,NR}$ (nm)	L_{NR} (nm)	L_{SAXS} (nm)	$\Phi_{PS,NR}^a$	Φ_{PS}
DP-77	34.4	34.3	68.7	76.9	0.50	0.50
SDP-5	21.8	21.6	43.4	47.3	0.50	0.51
SDP-6	26.2	16.6	42.8	47.9	0.61	0.58
DSP-2	27.4	20.0	47.4	48.4	0.58	0.57
DSP-3	23.4	19.6	43.0	45.8	0.54	0.54

^a $\Phi_{PS,NR} = L_{PS,NR} / L_{NR}$

4.6 ラメラ界面

ラメラ構造のドメイン恒等周期をよく予測することで知られるHelfand-Wassermanの理論¹²⁾では、成分間反発の相互作用が大きい強偏析 (strong segregation limit) 下でのブロック共重合体のラメラ界面は分子量が無限大のホモポリマー界面に等価なものとして扱われる。そこでは界面の厚みは次式で定義される。

$$t_i = 1 / (d\phi_i(z)/dz)_{\phi_i=0.5} \quad (4.9)$$

$\phi_i(z)$ は界面に垂直な方向 (z方向) に沿った、i-成分の界面プロファイルである。平均場理論⁶¹⁾により、 $\phi_i(z)$ はhyperbolic tangent 関数 (tanh) の形で、その界面の厚みは次式で与えられる。

$$t_{i,H-W} = 2a / (6\chi)^{1/2} \quad (4.10)$$

aはKuhnの統計セグメント長で、 χ はFlory-Huggins 相互作用パラメータである。

ここで、 $\phi_i(z)$ の半値幅と式(4.9)各々で定義した場合の界面の厚みを図4.8と比較する。PS-P2VP二元共重合体の場合、NR測定で4.5nmと見積もったラメラ界面の厚みは、式(4.9)の定義を使えば2.4nmに相当する。また、PS-P2VPに対して $a=0.68\text{nm}$ ^{20),42)}、 $\chi=0.073$ ⁶²⁾ ($T=423\text{K}$) を使えば、式(4.10)により理論的に求められるラメラ界面の厚み ($t_{i,H-W}$) は2.1nmとなる。このようにして見積もったPS-P2VPのラメラ界面の厚みを、

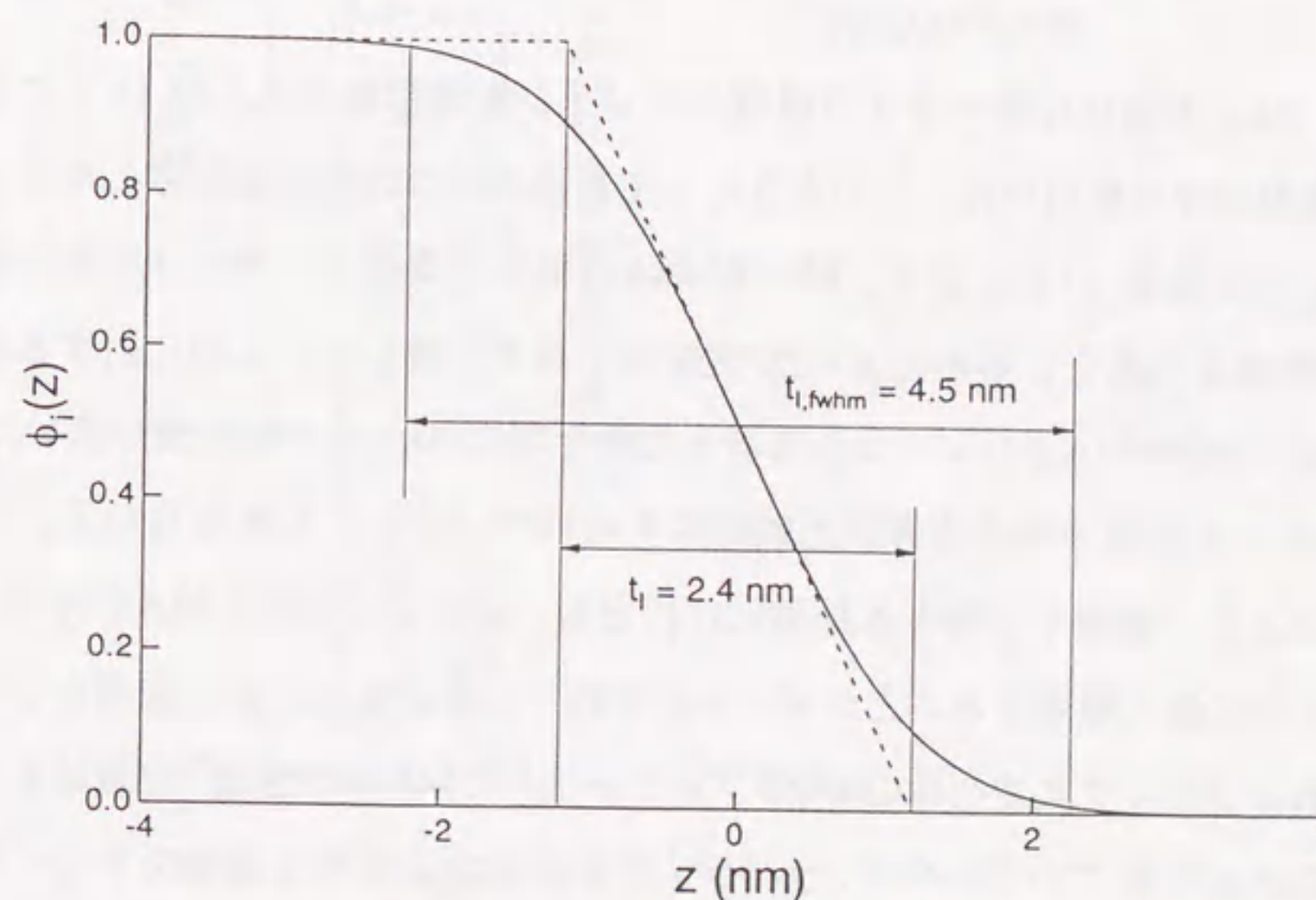


図 4・8 界面厚みの定義の違い

Anastasiadisらが報告したPS-PMMAの結果²⁷⁾と共に、表4・4に示す。 χ パラメーターの違いから予測できるように、PS-P2VPのラメラ界面の厚みはPS-PMMAよりかなり薄い、どちらもNR測定で見積もった値がHelfand-Wasserman理論の予測値より高いことが判った。

Shullら⁶³⁾やSemenov⁶⁴⁾は、Helfand-Wassermanの理論では説明できなかったPS-PMMAが示す厚いラメラ界面を、分子内で異種ブロック鎖が結合していることの効果と界面での揺らぎの効果の両方を考慮することにより定量的に解釈した。両者のアプローチの仕方に大きな違いがなく得られる結果が殆ど同じであることから、ここではShullらの手法に従ってPS-P2VPのラメラ界面の厚みを見積もった。異種ブロック鎖が繋がっていることの効果は、Shullの平均場理論による結果(文献63中のFigure 4)をそのまま引用して見積もった。この効果を考慮して見積もった界面の厚み($t_{i,con}$)は、表4・4に示すように、 $t_{i,H-W}$ よりわずかに高い値を示し、実験値とほぼ一致した。さらに、界面でのゆらぎの効果を見積もるために、液体界面でのcapillary waveの概念を用いた⁶⁴⁾。それによれば、界面でのゆらぎの大きさは次式で与えられる。

$$(\Delta t_{i,flu})^2 = (k_B T / 2\pi\gamma) \ln(\lambda_{max} / \lambda_{min}) \quad (4 \cdot 11)$$

k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 γ は異種高分子の界面張力、 λ_{max} と λ_{min} は各々ゆらぎが持つ波長の上限值と下限値である。 γ の値は次の関係式⁶¹⁾を用いて見積もった。

$$\gamma = k_B T a \rho_0 (\chi/6)^{1/2} \quad (4 \cdot 12)$$

また、 λ_{max} と λ_{min} の値には各々ラメラ構造のドメイン恒等周期と式(4・10)で与えられるラメラ界面の厚みを用いた。このようにして前述の二つの効果を考慮したラメラ界面の厚み($t_{i,con+flu}$)を表4・4に示す。PS-PMMAの場合と異なり、PS-P2VPの場合では $t_{i,con+flu}$ は実測値より高く、寧ろ $t_{i,con}$ の方が実測値と良く一致した。これに対する説明として、P2VPの方がPMMAよりシリコン基板上の酸化層(SiO_2)への親和性が強いためにPS-P2VPのラメラ界面でのゆらぎが比較的抑えられていることも考えられる。実際に赤外分光法により、低分子に対する結果だけでも、ピリジン⁶⁶⁾の方がメチルエステル⁶⁷⁾よりもシリカに強く吸着することが明らかにされている。また、別の説明として、無秩序状態にあるブロック共重合体のSANSプロファイルにLeiblerの理論⁶⁸⁾が適応することが定量的に確かめられていないので、 χ パラメータの値が定量的な議論をするには信頼性に欠けることも考えられる。

表4・4 PS-P2VPとPS-PMMAのラメラ界面厚みの比較

	χ	N^a	$t_{i,exp}$ (nm)	$t_{i,H-W}$ (nm)	$t_{i,con}$ (nm)	$t_{i,con+flu}$ (nm)
PS-P2VP	0.073 (T=423K)	1530	2.4	2.1	2.5	3.8
PS-PMMA	0.037 (T=443K)	2830	5.0	3.0	3.6	4.8

*Nは二元共重合体の重合度

4.7 ミクロドメイン中のブロック鎖のセグメント分布

4.7.1 異種ブロック鎖間の結合点近傍のセグメント

中央ラベル共重合体のb/vプロファイルから、異種ブロック鎖をつなぐ結合点近傍のセグメントはラメラ界面付近に強く局在することが判った。これは、異種ブロック鎖間の結合点自身がラメラ界面という非常に狭い領域に局在していることに起因する。これらの結果は、Mayesら²⁹⁾が報告したPS-PMMAの結果と定性的に一致した。しかし、PS-P2VPのラメラ界面はPS-PMMAよりかなり薄い(4.6参照)ことから、異種ブロック鎖の結合点近傍のセグメントが示す局在の度合いはPS-P2VPの方がPS-PMMAより高いと考えられる。

4.7.2 ブロック鎖の自由末端セグメント

用いた末端ラベル共重合体はスチレン-d₈(D)、スチレン-h₈(S)、2-ビニルピリジン(P)の3成分から成り、それらが薄膜中で形成するラメラ構造は薄膜表面に対して平行な方向に配向する。ここで非圧縮性を仮定すると、図4.6(b)と図4.7(b)に示した末端ラベル共重合体のb/vプロファイルに対して次のような関係式が成り立つ。

$$(b/v)(z) = \sum_i (b/v)_i \phi_i(z) \quad (4.13)$$

$$\sum_i \phi_i(z) = 1 \quad (4.14)$$

(b/v)_i はi-セグメント (i = D, S, P) のb/v値で、 $\phi_i(z)$ は薄膜表面に対して垂直な方向の位置zでのi-セグメントの体積分率である。PSラメラ中では $\phi_p = 0$ 、P2VPラメラ中では $\phi_D + \phi_S = 0$ と仮定することにより、式(4.13)及び式(4.14)からミクロドメイン中の各 $\phi_i(z)$ を見積もった。ラメラ界面でのスチレン(D+S)と2-ビニルピリジン(P)のセグメント分布は各々半値幅4.5nmの誤算関数で表せると仮定した。DSP-2とDSP-3に対する計算結果を各々図4.9と図4.10に示す。図中の太線で示したDセグメントの分布から末端ラベル共重合体のDセグメントがPSラメラ全体に幅広いピークを示すことが判った。

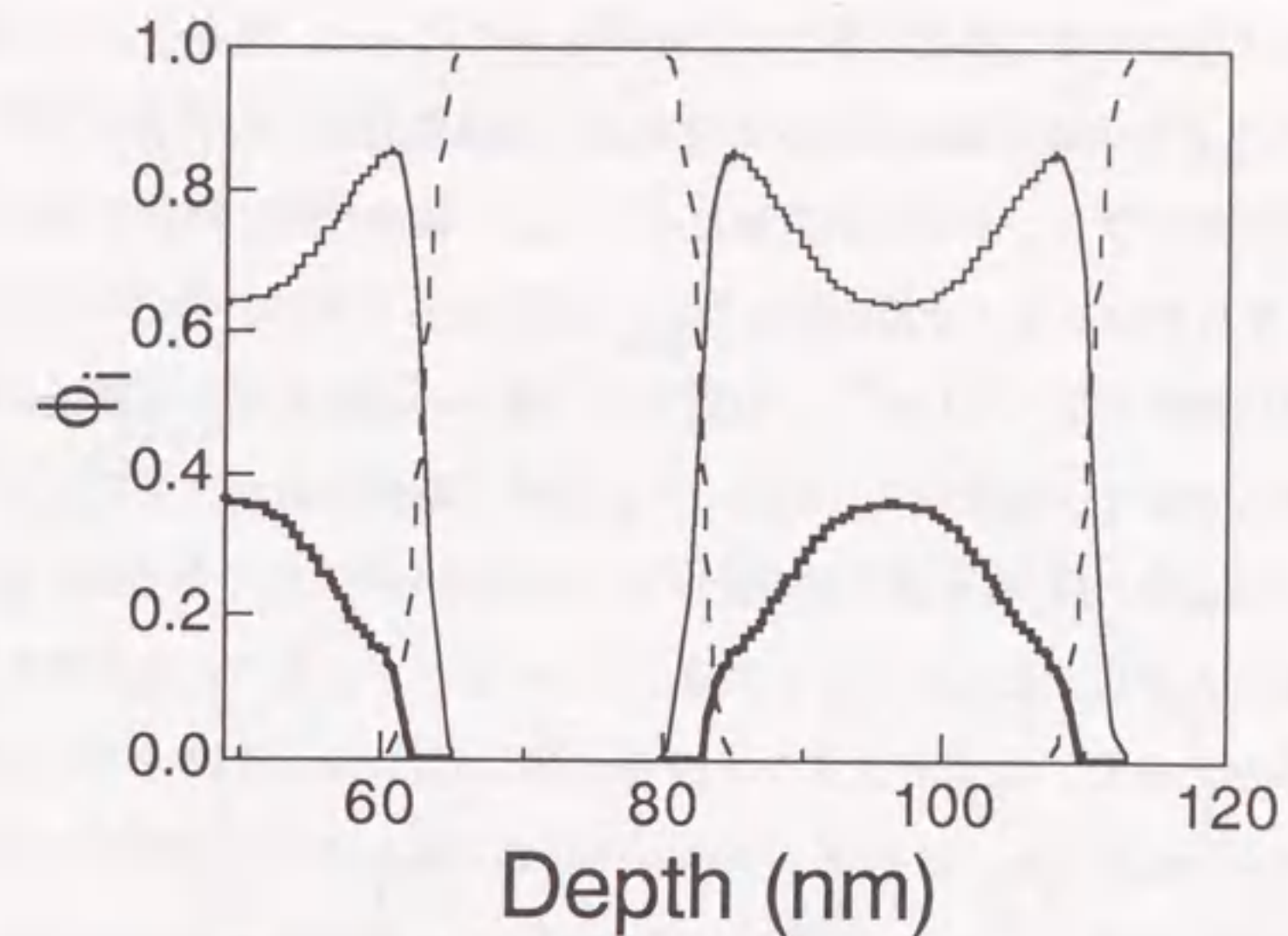


図4.9 DSP-2のセグメント密度プロファイル
(太線：D成分、細線：S成分、波線：P成分)

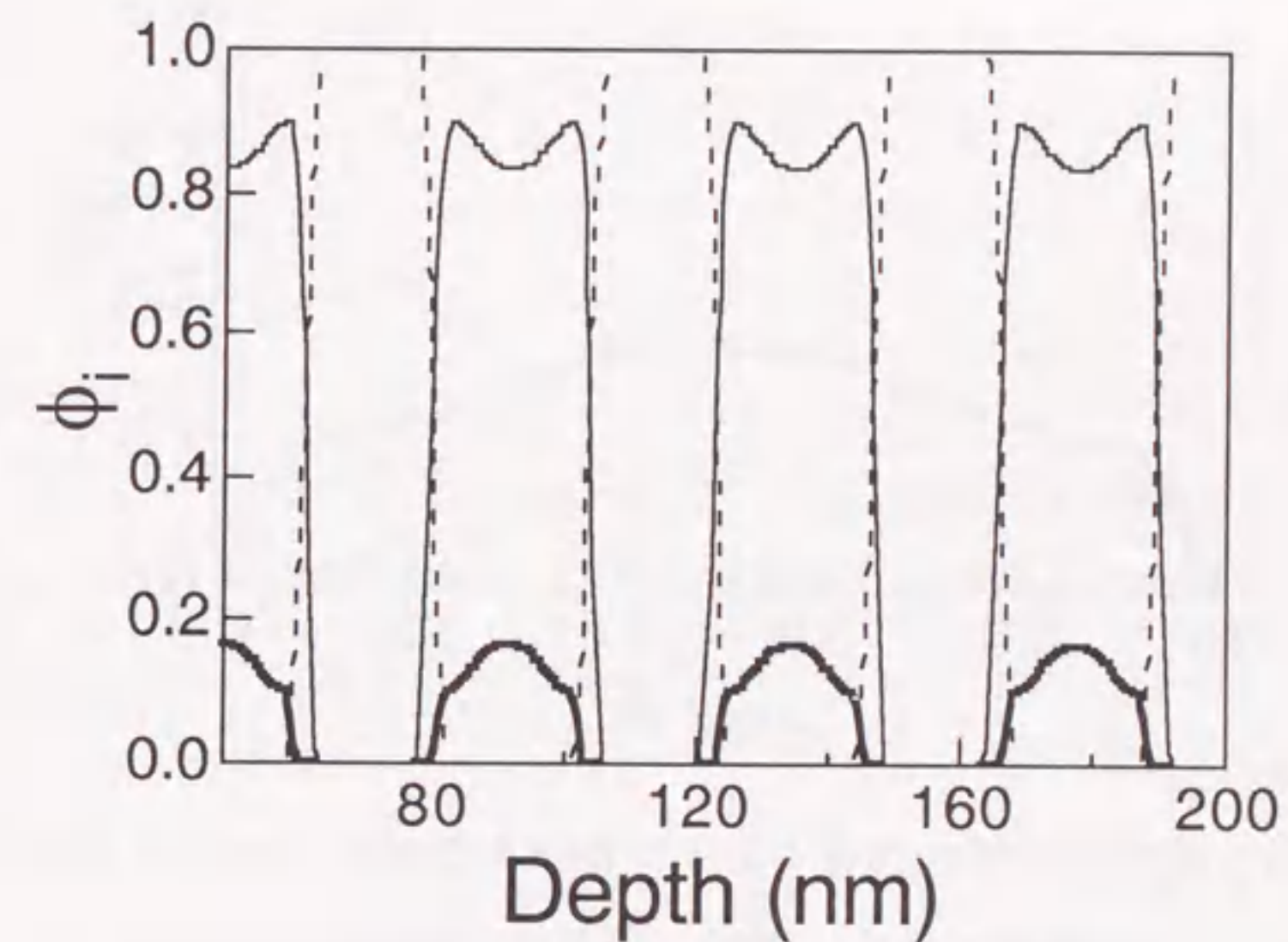
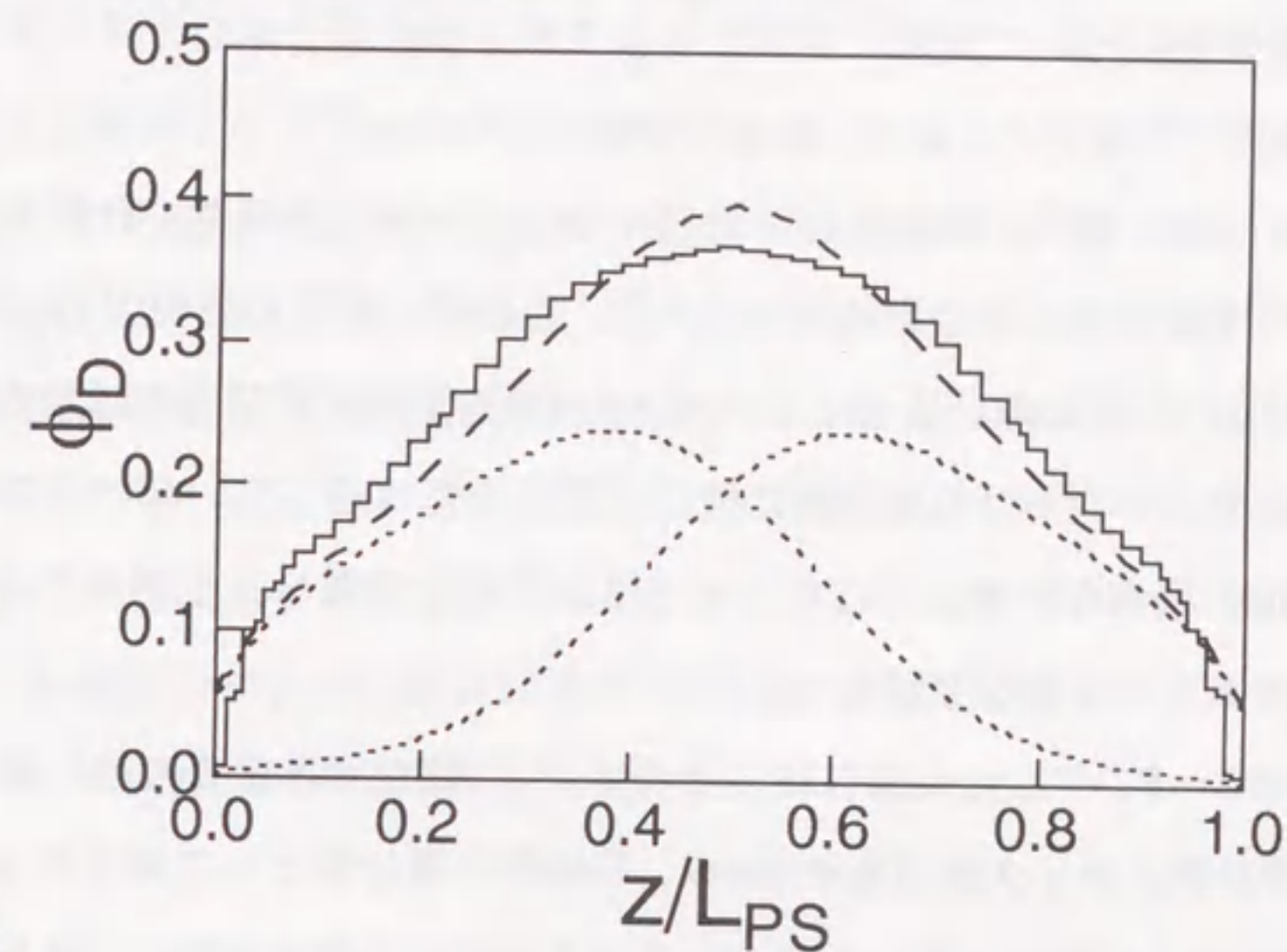


図4.10 DSP-3のセグメント密度プロファイル
(太線：D成分、細線：S成分、波線：P成分)

このことから、ブロック鎖の自由末端セグメントはマイクロドメイン全体に広く分布し、その分布はラメラの中央で極大を示すことが明らかになった。図4・11で、NR測定により得られたPSラメラ中の末端セグメント分布と平均場理論からの予測を比較する。平均場理論による末端セグメント分布の計算については、後の付録に簡単に述べる。図の横軸は深さ(z)をスチレンラメラ相の厚み(L_{PS})で規格化しており、その0と1の位置が各々ラメラ界面の位置に対応している。この図から、図中の波線で示した理論分布と実線で示した実測分布がよく一致することが判った。波線の理論分布が、スチレンラメラ相の両側の界面($z/L_{PS}=0, 1$)各々から伸びたブロック鎖の分布(図中の点線)を重ね合わせたものであることから、これらブロック鎖がマイクロドメイン中でかなり相互貫入していることが判った。また、末端セグメント分布に関してはPS-P2VPとPS-PMMA²⁹⁾で大きな違いが見られなかった。これは、ブロック鎖の末端セグメント分布がブロック鎖間に働く相互作用の大きさよりも、形態エントロピーにより決まっているためと考えられる。

(a)



(b)

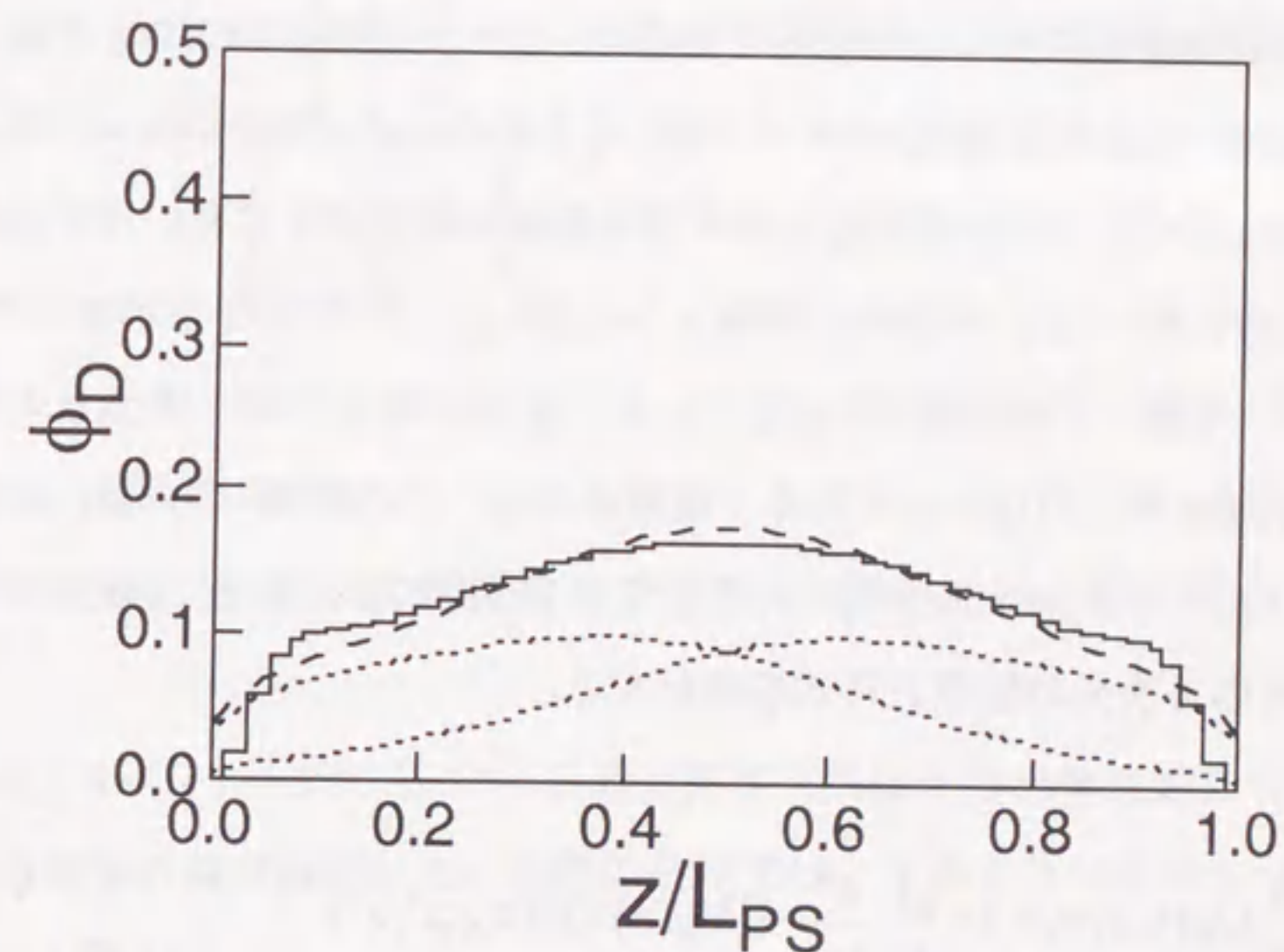


図4・11 ブロック鎖の末端セグメント分布の平均場理論との比較

(実線：実測値、波線、点線：理論値)

(a) DSP-2の場合、(b) DSP-3の場合

(付録) 平均場理論とその計算法

ここでは、ブロック鎖の末端セグメント分布を理論的に予測するために用いた平均場理論とその計算法について簡単に説明する。ブロック共重合体のマイクロ相分離構造を平均場近似の範囲で計算するための一般的な骨組みはHelfand^{12a)}により提案された。後に、この方法はラメラ状、柱状、球状といった種々のマイクロ相分離構造を計算するために薄い界面の近似を採用することで単純化された¹²⁾。この薄い界面の近似は界面の厚みがドメインサイズと比べて十分に薄い場合にドメインサイズを評価する場合には妥当であるが、本研究のようにセグメント分布を詳細に検討する場合には適していない。このため、本研究ではHelfandの厳密な計算法^{12a)}にならって厚い界面を考慮し、マイクロドメイン中のブロック鎖のセグメント分布を見積もった。

重合度NのPS-P2VP二元共重合体のセグメントに0からNまでの通し番号(τ)をつけると、PS、P2VPブロック鎖は各々 $0 \leq \tau \leq J$ 、 $J \leq \tau \leq N$ の部分鎖として表される。 $\tau=J$ はPS鎖とP2VP鎖の結合点に相当する。ここで、ラメラ界面に垂直な方向にz軸をとり、その原点をラメラ界面の中心に置く。平均場理論では、ラメラ構造中のブロック鎖のコンフォメーションは統計的重み関数 $Q_K(\tau, z; \tau', z')$ で記述される。この $Q_K(\tau, z; \tau', z')$ は、K-部分鎖 (K=PS or P2VP) の τ -番目と τ' -番目のセグメントを各々位置zとz'に見出す確率である。この系はxy-方向に均一で、z-方向に間隔 $L (=L_{PS}+L_{P2VP})$ の周期性を示すので、間隔が $-L/2 \leq z \leq L/2$ (今後、この間隔をLと呼ぶ。)、底面が高分子鎖1本当りの界面領域に等しい柱状の領域を考えれば十分である。境界条件は、この間隔Lの両側に設定される。

高分子鎖のコンフォメーションにガウス統計を用いると、統計的重み関数 $Q_K(\tau, z; \tau', z')$ は次の1次元の拡散方程式を満足する。

$$\frac{\partial}{\partial \tau} Q_K(\tau, z; \tau', z') = \left[\frac{a^2}{6} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \beta V_K(z) \right] Q_K(\tau, z; \tau', z') \quad (4.15)$$

aはKuhnの統計的セグメント長、 $\beta=1/k_B T$ 、 $V_K(z)$ は位置zのK-セグメントに働く平均場である。式(4.15)の初期条件は

$$Q_K(0, z; 0, z') = \delta(z-z') \quad (4.16)$$

である。

平均場 $V_K(z)$ は次式で与えられる。

$$\beta V_K(z) = \sum_{K'} \varepsilon_{KK'} \frac{\phi_{K'}(z)}{\phi_0} + \frac{1}{\kappa} \left[\sum_{K'} \phi_{K'}(z) - \phi_0 \right] \quad (4.17)$$

$\phi_K(z)$ は位置zでのK-種のセグメント密度、 $\varepsilon_{KK'}$ は最近接位置に置かれた一対のK-種とK'-種のセグメント間の相互作用エネルギーを $k_B T$ で割ったもの、 ϕ_0 は平衡での全セグメント濃度、 κ は圧縮率を $k_B T$ で割ったものである。式(4.17)の右辺第1項は最近接セグメント間の相互作用、右辺第2項は非圧縮性に起因する。この時の圧縮率 κ は、非圧縮性が満たされる範囲であれば任意にとることができる。

セグメント濃度分布 $\phi_K(z)$ は統計的重み関数 $Q_K(\tau, z; \tau', z')$ を使って計算される。スチレンについては、 $\phi_S(z)$ は次式のように表現される。

$$\phi_S(z) = \frac{\int_0^J d\tau \int_L dz_0 \int_L dz_J \int_L dz_N Q_S(0, z_0; \tau, z) Q_S(\tau, z; J, z_J) Q_P(J, z_J; N, z_N)}{\int_L dz_0 \int_L dz_J \int_L dz_N Q_S(0, z_0; J, z_J) Q_P(J, z_J; N, z_N)} \quad (4.18)$$

ここで、 $\int_L dz$ は積分区間がLの積分を意味する。同様の式が $\phi_P(z)$ についても成り立つ。

これら式(4.15)ー式(4.18)の連立方程式系は、自己無撞着になるように繰り返し法による数値計算で解かれる。実際の計算では、次のような積分された統計的重み関数が定義される。

$$Q_S(\tau, z) = A \int_L dz_0 Q_S(0, z_0; \tau, z) \quad (4.19)$$

$$Q_S^J(\tau, z) = A^2 \int_L dz_J \int_L dz_N Q_S(J, \tau, z; J, z_J) Q_P(J, z_J; N, z_N) \quad (4 \cdot 20)$$

同様の関数がP2VPブロック鎖に対して定義される。これらは式(4・15)と同じ拡散方程式を満足し、計算上のコストを減らすために $Q_K(\tau, z; \tau', z')$ の代わりに用いられる。式(4・15)の拡散方程式は標準的なCrank-Nicholsonの陰的差分法を用いて解かれ、その時の空間的なメッシュ幅は界面の厚みよりも十分に小さい。統計的重み関数 $Q_K(\tau, z; \tau', z')$ あるいは $Q_K(\tau, z)$ が得られれば、マイクロドメイン中の重水素化セグメントの密度分布は式(4・18)と同様の式で

$$\text{積分} \int_0^J d\tau \text{を} \int_0^{Nd} d\tau \text{で置き換えることにより計算される。}$$

平均場近似の妥当性をチェックするために、次式で示される系の自由エネルギー F を最小にするような平衡状態でのラメラ構造のドメイン恒等周期を見積もった。

$$F = -k_B T \ln Z \quad (4 \cdot 21)$$

Z は共重合体1本当りの状態和で、次のように定義される。

$$Z = A^3 \int_L dz_0 \int_L dz_J \int_L dz_N Q_{PS}(0, z_0; J, z_J) Q_{P2VP}(J, z_J; N, z_N) \quad (4 \cdot 22)$$

共重合体の χ パラメーターと重合度の実験値を用いて計算したラメラ構造のドメイン恒等周期は、DSP-2とDSP-3で実験的に得た値と良く一致した。

第5章 二元ブロック共重合体／ホモポリマー混合系のラメラ恒等周期と構成鎖の分子形態

5.1 序

AB型二元ブロック共重合体とその構成成分ホモポリマー(A and/or B)の混合系は、マイクロ相分離とマクロ相分離の共存のために、非常に複雑な相分離挙動を示すことが知られている。この混合系の相図は実験と理論の両面から調べられ^{31)・34)}、その相分離挙動が系内のホモポリマーの組成(Φ_H)だけでなく、混合するホモポリマーの分子量(M_H)にも依存することが明らかにされている。 M_H がブロック鎖の分子量(M_B)より低い場合($M_H/M_B < 1$)には混合系がマイクロ相分離を起こすのに対し、 $M_H/M_B > 1$ の場合には共重合体-rich相とホモポリマー-rich相にマクロ相分離を起こすことが判っている。

これまでの二元共重合体／ホモポリマー混合系の研究は、高分子混合系のモルフォロジー制御への興味から、形成される相分離構造、特にマイクロ相分離構造のモルフォロジー転移に関して多くなされてきた。橋本ら^{35)・36)}やWineyら^{37)・40)}はAB/A(or AB/B)二成分混合系が示すモルフォロジーをSAXSとTEMにより調べ、 $M_H/M_B \ll 1$ の混合系がマイクロドメインのモルフォロジー転移を示すのに対し、 $M_H/M_B \approx 1$ の場合はマイクロ相分離を起こすがモルフォロジー転移を示さないことを明らかにしている。さらに、SAXS測定で見積もられたマイクロドメインのサイズ変化から、 $M_H/M_B \ll 1$ の混合系ではホモポリマーは共重合体がつくるマイクロドメイン中に均一に混合するのに対し、 $M_H/M_B \approx 1$ ではホモポリマーはマイクロドメイン中に溶解するがドメイン中央に局在しやすいことを明らかにしている。この結果は、Mayesら²⁸⁾が中性子反射率測定により得た、ラメラ構造中のホモポリマーの分布プロファイルで見られる傾向と定性的に一致した。これらの結果から、 $M_H/M_B \ll 1$ のAB/A二成分混合系では、A-ホモポリマーの均一混合によりA-ドメイン側だけ界面に沿って広げられるためにモルフォロジー転移が起こると理解されている。実際に、分子量が等しいA、Bホモポリマーを同量ブレンドしたAB/A/B三成分混合系では、 $M_H/M_B \ll 1$ の場合でもモルフォロジー転移を起こさないことが判っている。したがって、この混合系が形成する相分離構造を分子レベルで理解するためには、この二成分系と三成分系の違いに注目して、構造中の分子の混合状態と共に構成鎖の分子形態を調べるのが重要である。

ここでは、スチレン (PS) と 2-ビニルピリジン (P2VP) を成分とする二元共重合体とその構成成分ホモポリマー (PS and/or P2VP) の混合系でラメラ構造を作り、X線小角散乱測定で見積もられるドメインサイズの変化量から分子の混合状態を調べた。また、中性子小角散乱測定によりこれら混合系内のホモポリマーとブロック鎖の分子形態を観察した。そして、これらの結果を二成分系と三成分系で比較を行なった。

5.2 二元ブロック共重合体/ホモポリマー混合系の調製

5.2.1 コントラストマッチ

中性子小角散乱 (SANS) 測定で凝集構造中の分子の形態を調べる場合、マイクロ相分離構造のような多相構造を形成する系では相間のコントラストの差により構造に起因するドメイン散乱が生じ、分子からの粒子散乱だけを観察することが困難である。この問題を解決する手段として、Koberstein²³⁾が提案したのがコントラストマッチ法で、分子特性の等しい重水素ラベル分子と非ラベル分子を特定の比で混合し相間のコントラスト差のない状態を作ることにより、ドメイン散乱を消し、粒子散乱だけを観察する方法である。Matsushita²⁴⁾やHasegawa²⁵⁾は、このコントラストマッチ法を二元共重合体のラメラ構造に適用して、構造中のブロック鎖の分子形態を明らかにしている。ここでは、二元共重合体にその構成成分ホモポリマーを混合した系について、系内のホモポリマーあるいはブロック鎖の分子形態を観察する場合に必要とされるコントラストマッチ法⁶⁹⁾を解説する。

多成分系が(m+1)個の成分からなり、その中のj-成分は b_j の干渉性散乱長を持った構成単位 (モノマー) Z_j 個から成るとする。ここで簡単のために構成単位は全て同じ体積を持つと仮定し、 b_j を単位体積当りの散乱長すなわちj-成分の散乱長密度(b/v)に比例するものとして扱う。SANS測定でこの多成分系に対して得られる干渉性散乱強度 $I_{coh}(q)$ は次式で表される。

$$I_{coh} \propto \sum_j^{m+1} \sum_k^{m+1} b_j b_k S_{jk}(q) \quad (5.1)$$

$$S_{jk}(q) = \exp[iq(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)] \quad (5.2)$$

$S_{jk}(q)$ はモノマー (散乱要素) j, k間の散乱関数である。この系に非圧縮性を仮定すると

$$\sum_j^{m+1} S_{jk}(q) = 0 \quad (5.3)$$

であるから、式(5.1)は

$$I_{coh}(q) \propto \sum_j^m \sum_k^m (b_j - b_0)(b_k - b_0) S_{jk}(q) \quad (5.4)$$

となる。ここで添え字の0は基準となる任意の成分を表している。

$S(q)$ を、同種のモノマー間の散乱関数 $S_{jj}(q)$ あるいは $S_{kk}(q)$ と異種のモノマー間の散乱関数 $S_{jk}(q)$ に分けて表すと

ホモポリマーの場合

$$S_{jj}(q) = N_j Z_j^2 P_j(q) + N_j^2 Z_j^2 Q_{jj}(q) \quad (5.5)$$

$$S_{jk}(q) = N_j Z_j N_k Z_k Q_{jk}(q) \quad (5.6)$$

二元ブロック共重合体の場合

分子中の異種モノマー間の散乱の寄与が $S_{jk}(q)$ に加わるために式(5.6)が

$$S_{jk}(q) = N_j Z_j Z_k P_{jk}(q) + N_j Z_j N_k Z_k Q_{jk}(q) \quad (5.7)$$

となる。ここで、 $P_j(q)$ が高分子の粒子散乱因子で、 $Q_{jj}(q)$ および $Q_{jk}(q)$ は同種および異種分子の間の分子間散乱関数である。 N_j はj-分子の数密度である。

A-B型二元共重合体に普通のA-ホモポリマー (H) と重水素ラベルしたA-ホモポリマー (D) を混合した場合を考える。HとDのA-ホモポリマーが重水素ラベルした以外は全く同じ分子特性を持つと仮定すると

$$P_H(q) = P_D(q) = P(q) \quad (5.8)$$

$$Q_{HH}(q) = Q_{DD}(q) = Q_{HD}(q) = Q(q) \quad (5.9)$$

$$Z_H = Z_D = Z \quad (5.10)$$

が成り立つ。これら式(5.4) - (5.10)より、この混合系で得られる散乱強度は

$$I_{coh}(q) \propto (\Delta_H^2 N_H + \Delta_D^2 N_D) Z^2 P(q) + (\Delta_H N_H + \Delta_D N_D)^2 Z^2 Q(q) \\ + \Delta_A^2 N_A Z_A^2 P_A(q) + \Delta_A^2 N_A^2 Z_A^2 Q_{AA}(q) \\ + 2(\Delta_H N_H + \Delta_D N_D) \Delta_A N_A Z_A Z Q_{AH}(q) \quad (5.11)$$

と表せる。ここで、 $\Delta_j = b_j - b_0$ である。この中から右辺第1項のA-ホモポリマーの粒子散

乱因子 $P(q)$ だけを見るためには、混合系が次の2つの条件を同時に満たす必要がある。

$$\Delta_H N_H + \Delta_D N_D = 0 \quad (5.12)$$

$$\Delta_A = 0 \quad (5.13)$$

つまり、A-B二元共重合体/A-ホモポリマー混合系中のA-ホモポリマーの分子形態を観察する場合には、

式(5.12)：分子特性が等しいDとHのA-ホモポリマーの混合物で、その平均の散乱長密度がB-ブロック鎖と等しい。

式(5.13)：A-ブロック鎖がD、Hセグメントのランダム共重合体で、その分子内の散乱長密度がB-ブロック鎖と等しい。

前者のような混合物をcomposition-matched (CM) ブレンド、後者をphase-matched (PM) ポリマーと呼ぶ。

次に、A-ブロック鎖の重水素化以外は全く同じ分子特性を持つAD-BとA-Bの二元共重合体混合物にA-ホモポリマー(H)を混合した系を考えると、散乱強度は

$$I_{\text{coh}}(q) \propto (\Delta_{AD}^2 N_{AD} + \Delta_A^2 N_A) Z_A^2 P_A(q) + (\Delta_{AD} N_{AD} + \Delta_A N_A)^2 Z_A^2 Q_{AA}(q) + \Delta_H^2 N_H Z_H^2 P_H(q) + \Delta_H^2 N_H Z_H^2 Q_{HH}(q) + 2(\Delta_{AD} N_{AD} + \Delta_A N_A) \Delta_H N_H Z_H Z_A Q_{AH}(q) \quad (5.14)$$

と表せる。この場合も、右辺第1項のA-ブロック鎖の粒子散乱因子 $P_A(q)$ だけを見るために、混合系が次の2つの条件を満たす必要がある。

$$\Delta_{AD} N_{AD} + \Delta_A N_A = 0 \quad (5.15)$$

$$\Delta_H = 0 \quad (5.16)$$

つまり、A-B二元共重合体/A-ホモポリマー混合系中のA-ブロック鎖の分子形態を観察する場合には、

式(5.15)：分子特性が等しいAD-BとA-B共重合体の混合物で、その平均の散乱長密度がB-ブロック鎖と等しい。

式(5.16)：A-ホモポリマーがD、Hセグメントのランダム共重合体で、その分子内の散乱長密度がB-ブロック鎖と等しい。

5.2.2 試料の分子特性と混合比

この研究で用いた二元共重合体/ホモポリマー混合系は全て、Kobersteinのコントラストマッチング法⁶⁹⁾に従って調製した。ここで、スチレン- h_8 (S)、スチレン- d_8 (D)、2-ビニルピリジン (P) の干渉性散乱長密度(b/v)を表5.1に示す。この表から、(b/v)の大小関係は $S < P < D$ の順で、SとDを $S/D=89/11$ (wt%)の比で混合すればその平均の散乱長密度がPに揃えられることが判る。本研究で試料成分に用いたスチレンと2-ビニルピリジンは、このようにコントラストマッチができる組み合わせであることから選ばれている。したがって、SANS測定用の混合系の調製には、SポリマーとDポリマーを $S/D=89/11$ wt%の比で混合したCMブレンドと、 $S/D=89/11$ wt%のPMポリマーを組み合わせ用いた。

表5.1 物質の密度と干渉性散乱長密度

物質	密度 (g/cm ³)	$b/v \times 10^4$ (nm ⁻²)
スチレン- h_8 (S)	1.05	1.41
スチレン- d_8 (D)	1.13	6.47
2-ビニルピリジン (P)	1.14	1.95

混合系中のスチレンホモポリマーの拡がりを観察する場合

PMスチレンをブロック鎖として持つ二元共重合体にスチレンホモポリマーのCMブレンドを混合した。試料の分子特性を表5.2に示す。3種類のスチレンCMブレンドは、各々スチレンブロック鎖に対する分子量比(M_H/M_B)が0.5、1、2である。分子量の低い順に共重合体との混合系をPMH-L、-M、-Hと呼び、それら混合系内のホモポリマーの体積分率(ϕ_h)は0.10、0.05、0.01である。

表 5・2 試料の分子特性

blend code	Homopolymer		Block Copolymer		
		$M_n (\times 10^{-3})$	$M_n (\times 10^{-3})$	M_w/M_n^d	ϕ_s^e
PMH-L	L ^a	16.6(15.4) ^c	34.2-29.1 (S)-(P)	1.04	0.50
	U ^b	13.0			
PMH-M	L ^a	33.7(31.3) ^c			
	U ^b	29.7			
PMH-H	L ^a	78.1(72.5) ^c			
	U ^b	76.7			

^a重水素ラベルポリスチレン ^b非ラベルポリスチレン

^c非ラベルポリスチレンに対する換算分子量

混合系内のスチレンブロック鎖の拡がりを調べる場合

二元共重合体のCMブレンドにPMスチレン(RMS) and/or 2-ビニルピリジン(VPK)ホモポリマーを混合した。二元共重合体のCMブレンド(CMB)の調製には、分子特性が揃った

ポリ(スチレン-*h*_g-*b*-2-ビニルピリジン)(SP)

ポリ(スチレン-*d*_g-*b*-2-ビニルピリジン)(DP)

を用いた。これら二元共重合体とホモポリマーの分子特性を各々表5・3と表5・4に示す。ここでは、CMB/RMS/VPKの三成分混合系とCMB/RMS or CMB/VPKの二成分混合系の2種類を調製した。三成分混合系については、CMBに分子量が揃ったRMSとVPKを同量混合した。

表 5・3 二元共重合体の分子特性

Sample Code	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Φ_S
SP-77	77-72	1.02	0.53
SP-43	72-84	1.02	0.51
DP-77	92-75	1.09	0.50

表 5・4 ホモポリマーの分子特性

Sample Code	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	M_H/M_B
RMS-7	3.7	1.02	0.05
VPK-19	6.9	1.30	0.08
RMS-3	13	1.08	0.17
VPK-17	16	1.16	0.22
RMS-4	30	1.02	0.38
VPK-14	29	1.02	0.40
RMS-5	61	1.02	0.78
VPK-18	57	1.02	0.79

5.2.3 測定用フィルムの調製(溶媒キャスト法)

試料混合物をスチレンと2-ビニルピリジンの共通良溶媒であるTHFに溶かして総ポリマー濃度が約5%の溶液を調製し、THF雰囲気中のデシケーター中に静置したシャーレー上で1週間ぐらいかけてゆっくり溶媒をキャストし、測定用のフィルムを調製した。得られたフィルムは、溶媒キャスト時にフィルム中に取り込まれた非平衡因子を除去するために、真空下、温度約150℃で1週間以上熱処理をしてから測定に用いた。

5.3 透過型電子顕微鏡写真観察の結果

二元共重合体単独、及びそのホモポリマーとの混合系について、透過型電子顕微鏡写真(TEM)によるモルフォロジー観察を行なった。TEM観察には、長さ1cm、幅1mm程度のくさび型に切り出した溶媒キャストフィルムをオスミウム酸(osmic oxide, O_3O_4)水溶液で染色し、エポキシ樹脂に包埋した後、マイクロトームで超薄切片にしてから用いた。電顕観察前に、もう一度超薄切片を、今度はオスミウム酸蒸気で染色した。電顕写真では、オスミウム酸により選択的に染色される2-ビニルピリジン相が濃い像、染色されないスチレン相が淡い像を作る。透過型電子顕微鏡写真撮影の条件を以下に示す。

撮影条件

装置：JEOL2000FX

出力：75kV

図5・1に電顕写真の一例を示す。電顕写真観察を行なった結果、混合したホモポリマーはマクロに相分離せず、混合系はラメラ構造を形成していることが判った。また、これらラメラ構造が溶媒キャスト膜の膜面に対して平行な方向に優先的に配向していることも判った。

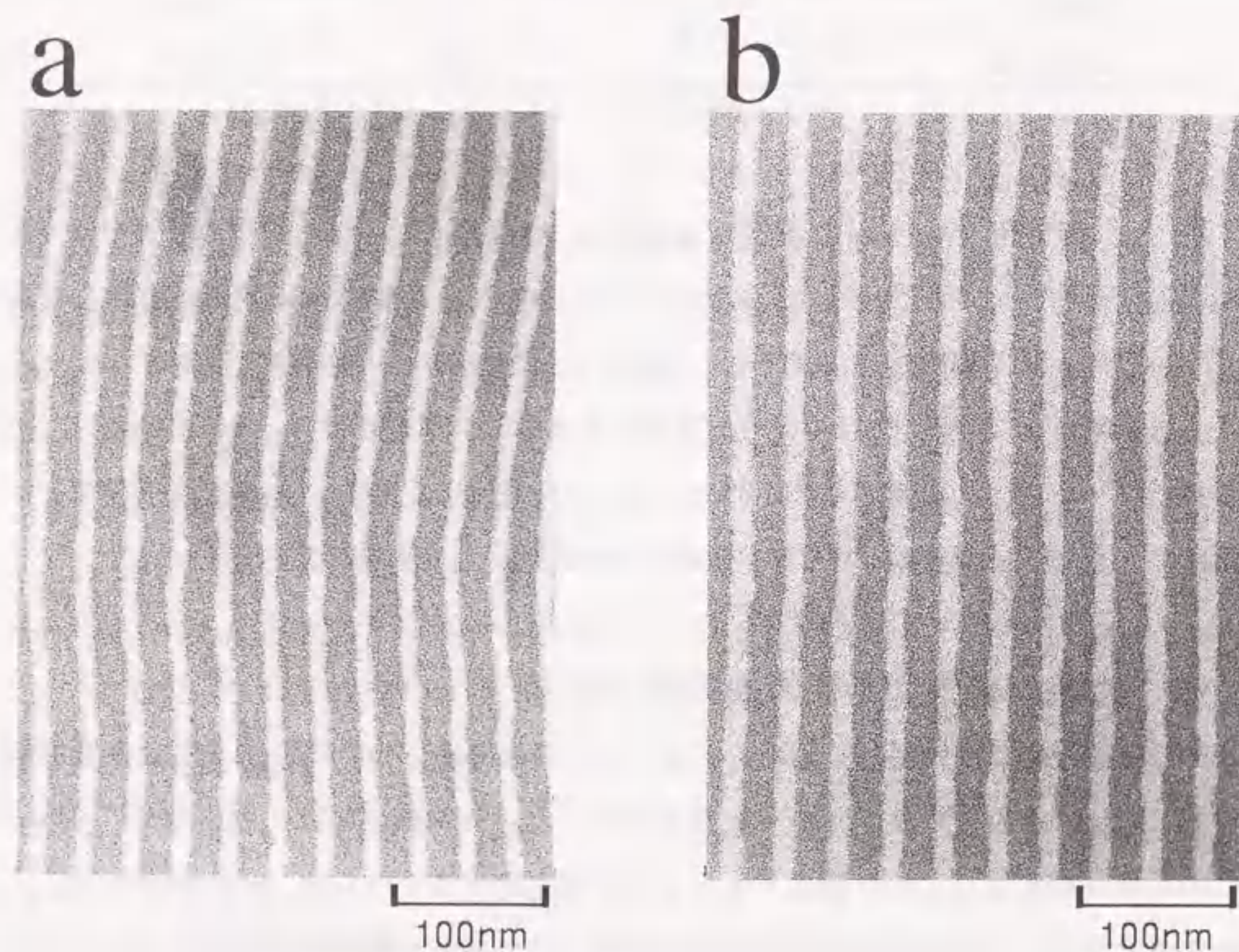


図5・1 電顕写真の一例 (a) PM-1、(b) PMH-H

5.4 混合系のラメラ恒等周期と分子の混合状態

5.4.1 X線小角散乱測定

X線小角散乱 (Small-Angle X-ray Scattering, SAXS) 測定は、混合系が呈するモルフォロジーの確認と構造の大きさを見積もるために行なった。X線は物質中の電子密度差に起因して散乱するので、X線に対して軽水素と重水素はコントラストが同じである。そのために、SANS用に調製した混合系内のX線に対するコントラストの差はスチレン相と2ビニルピリジン相の間にしかないので、SAXS測定により構造に起因した散乱が得られる。SAXS測定の条件を以下に示す。

X線小角散乱測定

X線発生装置：DX-GE-2D (JEOL)

出力：30mA×40kV

X線：CuK α 線 (波長 $\lambda=0.154$ nm)

単色化： β フィルターと波高分析器の併用

測定装置：Kratky U-slit Camera (Anton Paar)

カメラ長：210mm

検出器：シンチレーション計数管

スリット系：60 μ m (ES) - 150 μ m (CS)

測定温度：室温

5.4.2 SAXS測定の結果

ここで示すSAXS測定の結果は、SANSでブロック鎖の拡がりを観察するために調製した混合系について行なったものである。SAXS測定では、交互ラメラ構造が溶媒キャスト膜の膜面に平行な方向に優先的に配向することを利用して、図5・2に示すような膜面に平行な方向からX線を照射するEdge Viewでラメラ構造の回折プロファイルを観測した。図5・3 (a)、(b)に、各々三成分系と二成分系のSAXSプロファイルを示す。これら散乱プロファイルが1次ピーク位置 q_1 の整数倍の位置に高次のBraggピークを示すことから、混合系はラメラ構造を呈していることが確認できた。三成分系と二成分系のプロファイルで異なる次数のピークが見えないのは寄与する孤立ラメラからの散乱因子が

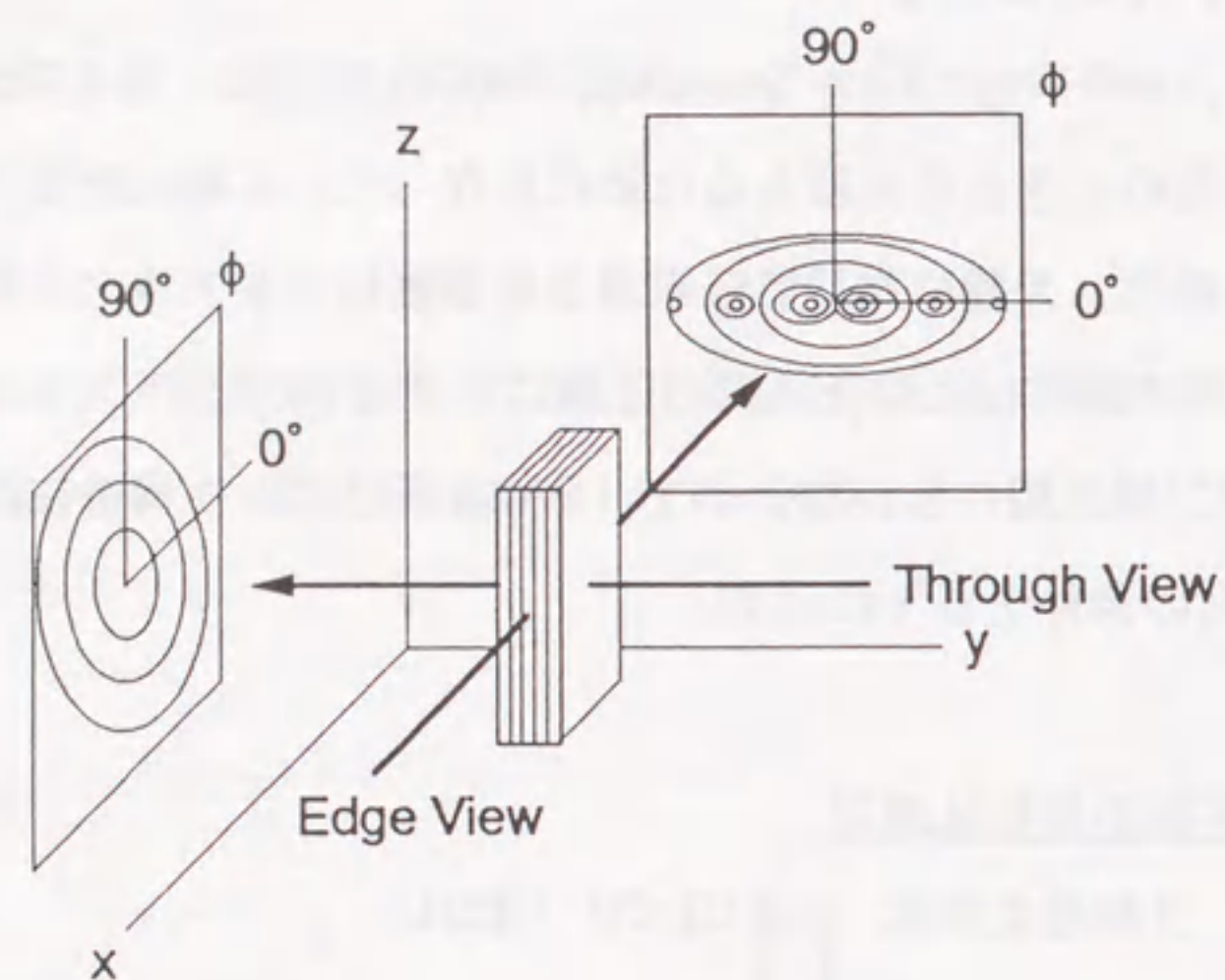


図5・2 SAXS、SANS測定でのフィルム表面と測定方向の位置関係

違うためである。このような見えないピークの次数が異種ラメラの厚みの比を反映し、偶数次のピークが見えない共重合体単独の場合と三成分系ではPSラメラとP2VPラメラの厚みの比がほぼ1 : 1なのに対して、5次のピークが見えない二成分系 ($\Phi_H=0.33$) ではホモポリマーの混合によりラメラ厚みの比が約3 : 2に変わることが判る。また、マイクロドメイン中のホモポリマーの体積分率 Φ_H が同じであっても、系内のホモポリマーの M_H が高いほどBraggピークの位置がlow-q側にシフトすることが判った。

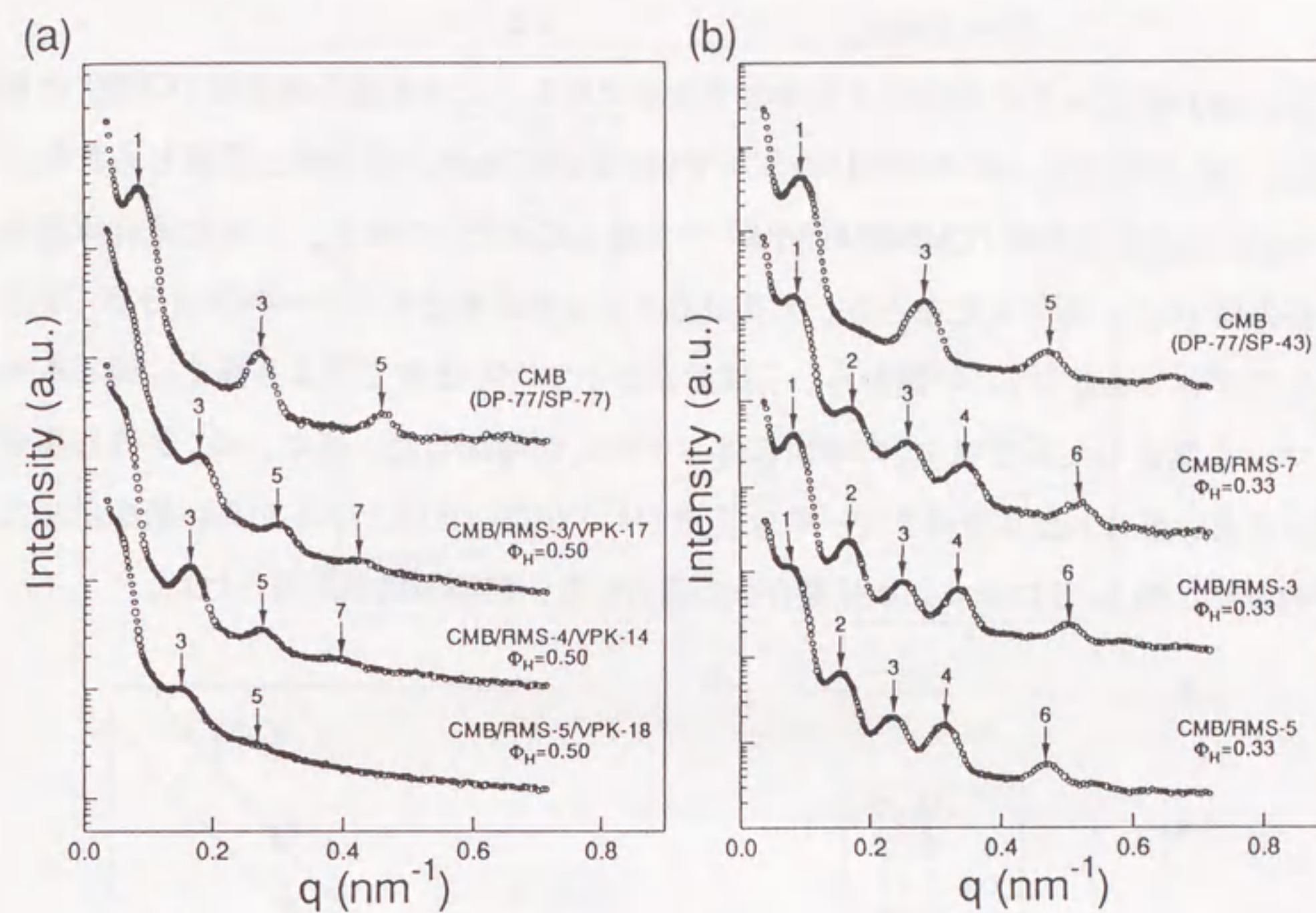


図5・3 SAXSプロファイル (Edge View)

(a) CMB/RMS/VPK ($\Phi_H=0.50$)

(b) CMB/RMS ($\Phi_H=0.33$)

これらSAXSプロファイル中の回折ピークの位置から、次のBraggの回折条件によりラメラ構造のドメイン恒等周期(D)を見積もった。

$$D = 2\pi n/q_n \quad (5.17)$$

ここで、 q_n はn次ピークの散乱ベクトルの大きさである。二元共重合体単独(CMB)の場合には、DP-77/SP-77、DP-77/SP-43の各々でDの値が67.0nm、67.3nmと見積もられた。図5.4に三成分混合系(CMB/RMS/VPK)で見積もられたDの値を、二元共重合体単独の場合の値(D_0)に対して比をとり、マイクロドメイン中のホモポリマーの体積分率(Φ_H)に対してプロットした。この図から、三成分系が示す D/D_0 は全て1より高く、同じホモポリマーを混合した系では Φ_H の増加に伴って D/D_0 が増加した。また、 Φ_H が同じ場合で比べると、混合したホモポリマーの分子量(M_H)が高い系ほど D/D_0 が高い値を示すことが判った。図5.5に示す二成分混合系の場合にも、同様の結果が得られた。

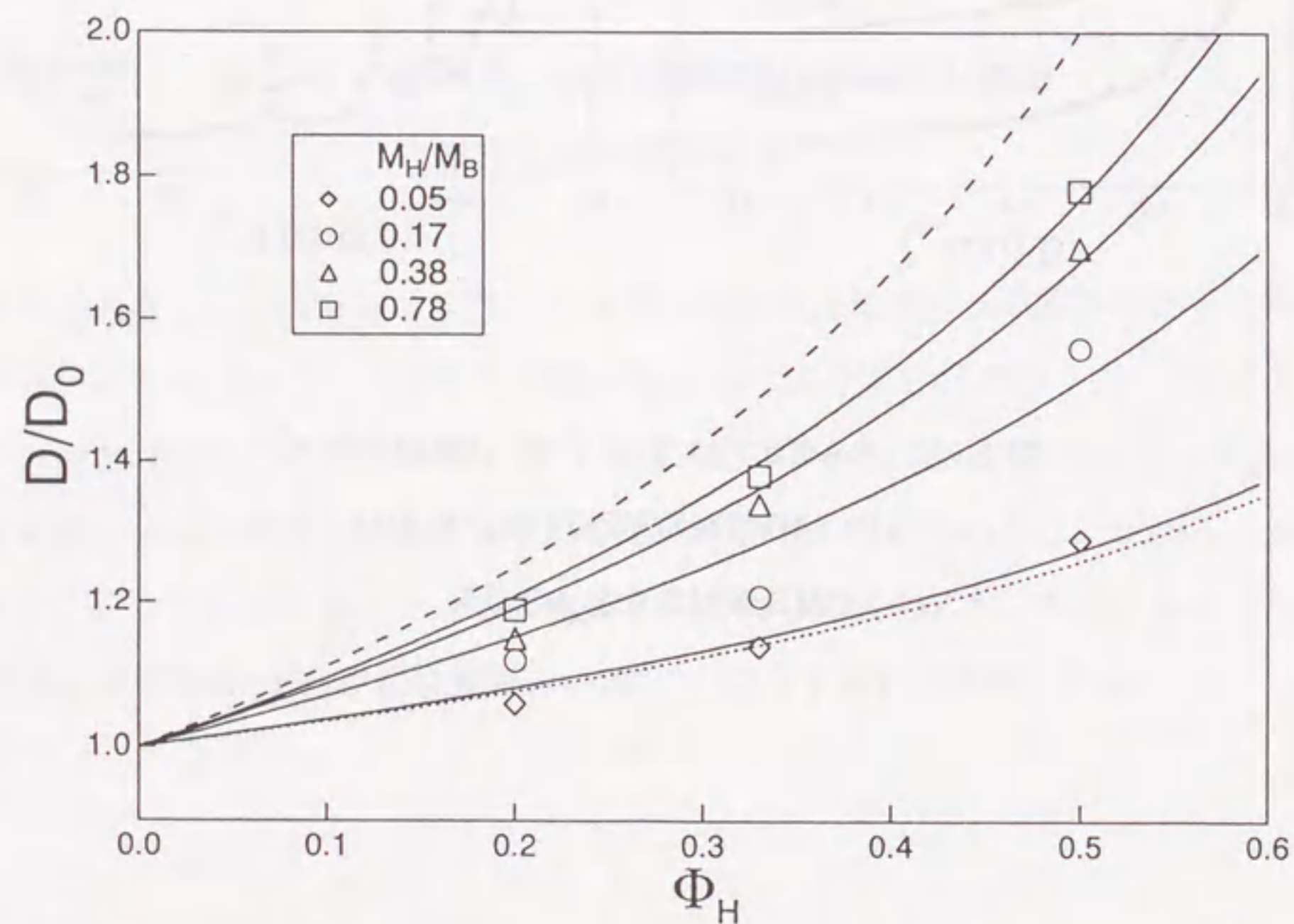


図5.4 三成分混合系(CMB/RMS/VPK)のドメイン恒等周期(D/D_0)の Φ_H 依存性

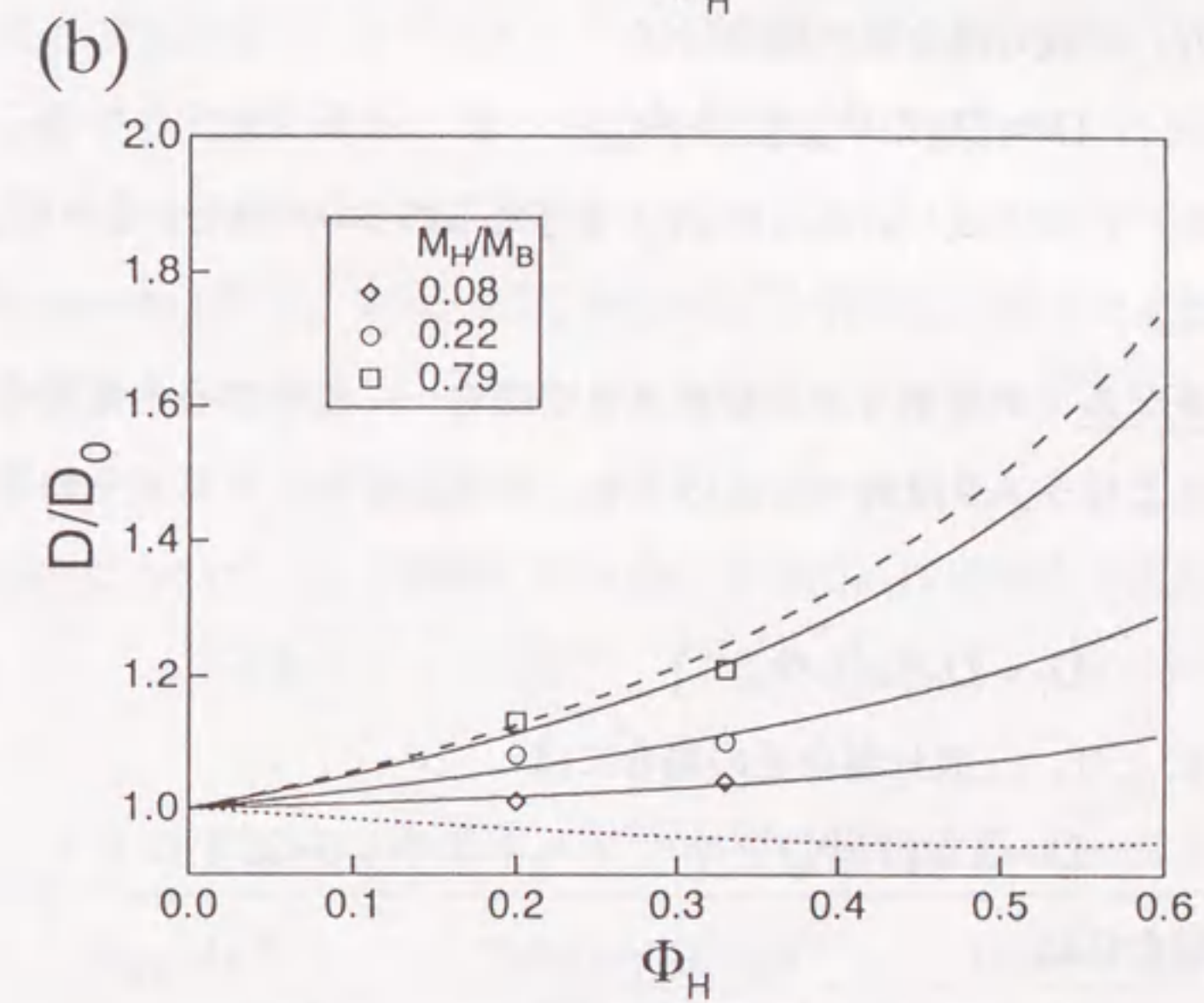
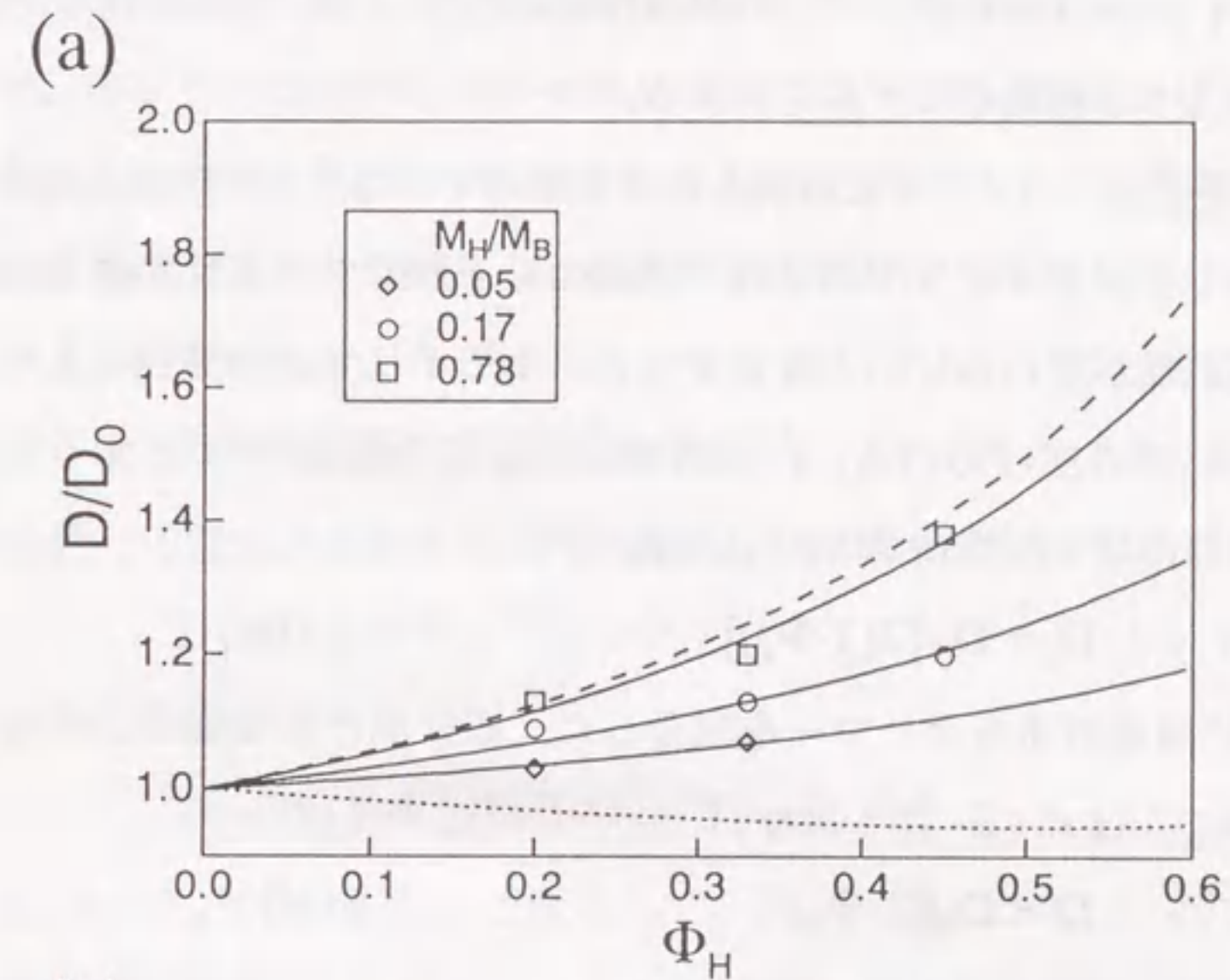


図5.5 二成分混合系の D/D_0 の Φ_H 依存性
(a) CMB/RMS、(b) CMB/VPK

5.4.2 考察

マイクロドメイン中のホモポリマーの混合様式として、(a) 中央局在モデルと (b) 均一混合モデルの2つの極端なモデルを考える。

(a) 中央局在モデル ラメラ中に溶解したホモポリマーはラメラ中央に完全に局在し、このことによりマイクロドメイン中のブロック鎖の分子形態やラメラ界面上の異種ブロック鎖の結合点間距離が変わらないと仮定すると、ホモポリマーの混合によりラメラは界面に垂直な方向にのみ広げられる。二元共重合体自身の組成を0.5とすると、その広げられたラメラの厚み D_i ($i=PS$ or $P2VP$) は次式で与えられる。

$$D_i = D_0/[2(1-\Phi_H)] \quad (5.18)$$

PS相とP2VP相に同量のホモポリマーを混合した三成分混合系の場合、そのラメラ恒等周期 $D (= D_{PS} + D_{P2VP})$ は式(5.18)より

$$D = D_0/(1-\Phi_H) \quad (5.19)$$

と導かれる。一方、二成分混合系の場合には

$$D = D_0(2-\Phi_H)/[2(1-\Phi_H)] \quad (5.20)$$

となる。これら式(5.19)及び、式(5.20)で与えられる D の値を、各々図5.4と図5.5に波線で示した。

(b) 均一混合モデル ホモポリマーがラメラ中に均一に混合すると仮定すると、ホモポリマーの混合によりラメラは均一に広げられ、その広げられたラメラの厚みは次式で与えられる。

$$D_i = D_0/[2(1-\Phi_H)^{1/3}] \quad (5.21)$$

この式(5.21)により、三成分混合系の場合には

$$D = D_0/(1-\Phi_H)^{1/3} \quad (5.22)$$

二成分混合系の場合には

$$D = D_0(2-\Phi_H)/[2(1-\Phi_H)^{1/3}] \quad (5.23)$$

で与えられる。これら式(5.22)及び、式(5.23)を、各々図5.4と図5.5に点線で示した。

図5.4および図5.5より、 Φ_H が同じであれば波線の中央局在モデルは点線の均一混合モデルより必ず高い D/D_0 の値を与えることが判った。また、全て実験値はこれら二つの曲線で挟まれた領域におさまり、 M_H の高いホモポリマーとの混合系ほど波線の中

央局在モデルに近づくことが判った。このことにより、ホモポリマーは二つの極端な混合モデル(中央局在と均一混合)の中間状態でラメラの中に混合していることが示唆された。ここで、ラメラ中に溶解したホモポリマー(Φ_H)の内、ラメラ中央に完全に局在するものの割合を x ($0 \leq x \leq 1$)、均一に混合するものの割合を $1-x$ と仮定すると、ホモポリマーの混合により広がるラメラの厚みは混合状態の異なるホモポリマー各々からの寄与の和で次式のように表される。

$$D_i = D_0/[2(1-\Phi_H)^{1/3}(1-x\Phi_H)^{2/3}] \quad (5.24)$$

式(5.24)を使って混合系のラメラ恒等周期は、三成分系の場合には

$$D = D_0/[(1-\Phi_H)^{1/3}(1-x\Phi_H)^{2/3}] \quad (5.25)$$

二成分混合系の場合には

$$D = D_0(2-\Phi_H)/[2(1-\Phi_H)^{1/3}(1-x\Phi_H)^{2/3}] \quad (5.26)$$

と与えられる。 x は Φ_H に依存しないと仮定して、式(5.25)と式(5.26)を、各々図5.4と図5.5に示す実験値に x をパラメーターとしてフィットさせた。フィッティングの結果をそれら図中の実線で示し、得られた x の値を表5.5に示す。三成分系、二成分系ともに、 M_H の高いホモポリマーほどラメラ中央に局在する割合が高いことが判った。この結果はHashimotoら^{35,36}、Wincyら⁴⁰、Mayesら²⁸が報告した結果と定性的に一致する。さらに、同分子量のホモポリマーを混合した場合には、三成分系よりも二成分系の方が、ホモポリマーはラメラ中央に局在しやすいことが判った。このラメラ構造中のホモポリマーの分布について、より詳細に明らかにするためには中性子反射率測定を行なう必要がある。

表5.5 ミクロドメイン中でドメイン中央に局在するホモポリマーの割合 x

M_H/M_B ^a	Ternary Blend ^b	Binary Blend ^b
0.05 (0.08)	0.04	0.47 (0.35)
0.17 (0.22)	0.48	0.68 (0.62)
0.38 (0.40)	0.70	—
0.78 (0.79)	0.80	0.95 (0.93)

^a () 内の数字はVPKホモポリマーに対応する値

5.5 ミクロドメイン中のホモポリマーの拡がり

5.5.1 SANS測定の結果

測定には、NISTの8m-SANSスペクトロメーターを装置に用いた。

先ず、図5・6にPM-1、PMH-Lおよび-MのEdge viewプロファイルを示す。PMH-Lおよび-Mの2つの混合系はPM-1と比べ、 $0.1\text{nm}^{-1} < q < 0.4\text{nm}^{-1}$ で散乱強度が高く、 $q=0.16$ 、 0.32nm^{-1} 付近に弱いけれどもラメラ構造に起因するドメイン散乱を示した。このようなドメイン散乱が現われた散乱プロファイルからホモポリマーのsingle-chain scatteringだけを取り出すのが困難なため、この方向からホモポリマーの拡がりを見積もることを断念した。

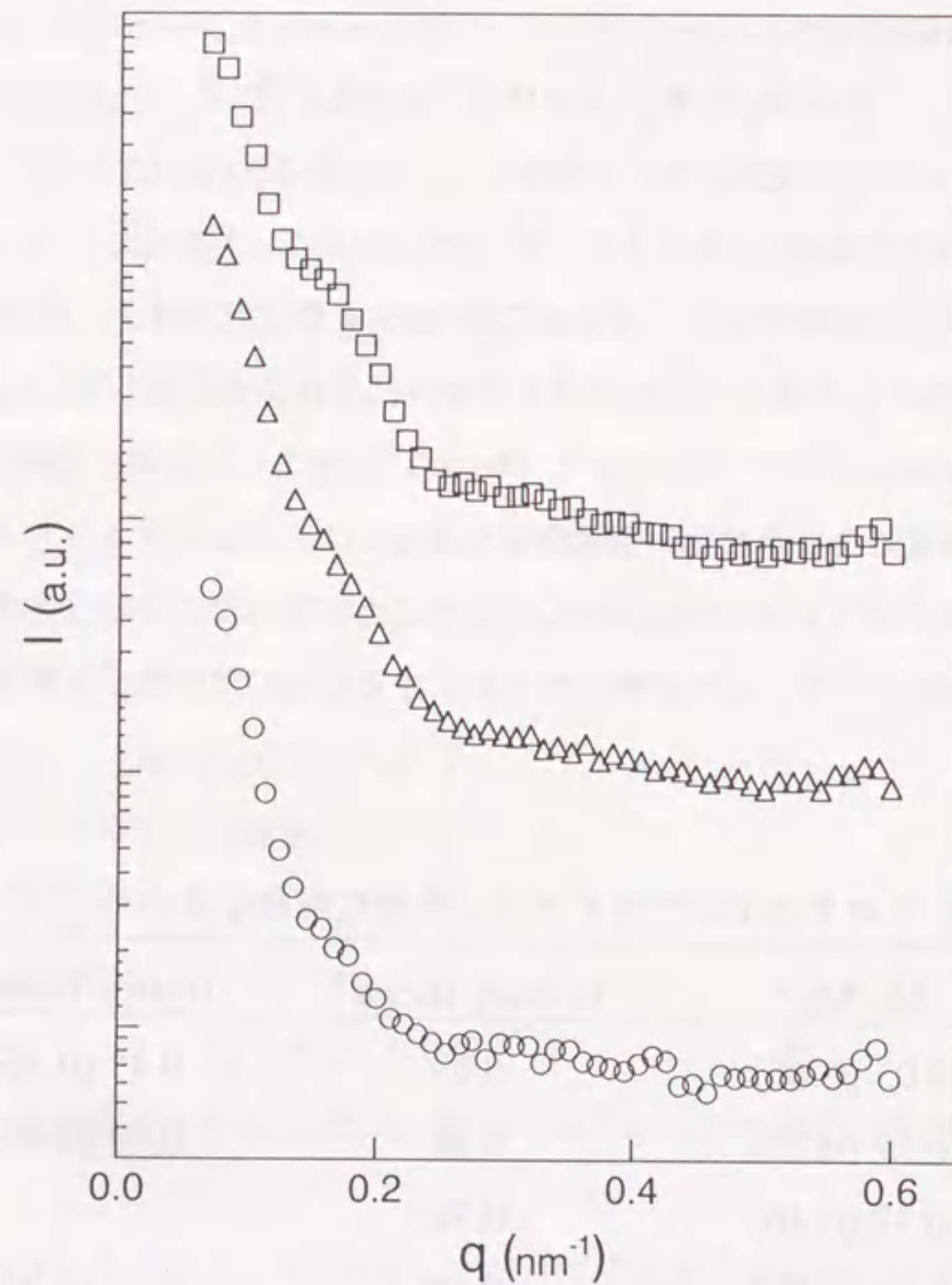


図5・6 SANSプロファイル (Edge view) の比較
(○ : PM-1、△ : PMH-L、□ : PMH-M)

次に、Through viewについて、図5・7に示すプロファイルにラメラ構造に起因するドメイン散乱が見られなかったため、この方向ではPSホモポリマーのsingle-chain scatteringだけが観測されていると考えられ、その散乱強度 $I(q)$ はホモポリマーの k -軸方向の回転半径($R_{g,k}$)と次のような関係にある。

$$I(q) = I(0) \exp(-q^2 R_{g,k}^2) \quad (k=x, y, z) \quad (5.27)$$

そこで、散乱強度のGuinierプロット ($\ln I(q)$ vs q^2) により、その傾きからホモポリマーのラメラ界面に平行な方向の拡がり ($R_{g,x}$) を見積もった。図5・8にGuinierプロットの例を示す。図中の波線は $q^2 R_{g,k}^2 < 1.3^2/3$ で与えられるGuinier領域の上限を示す。

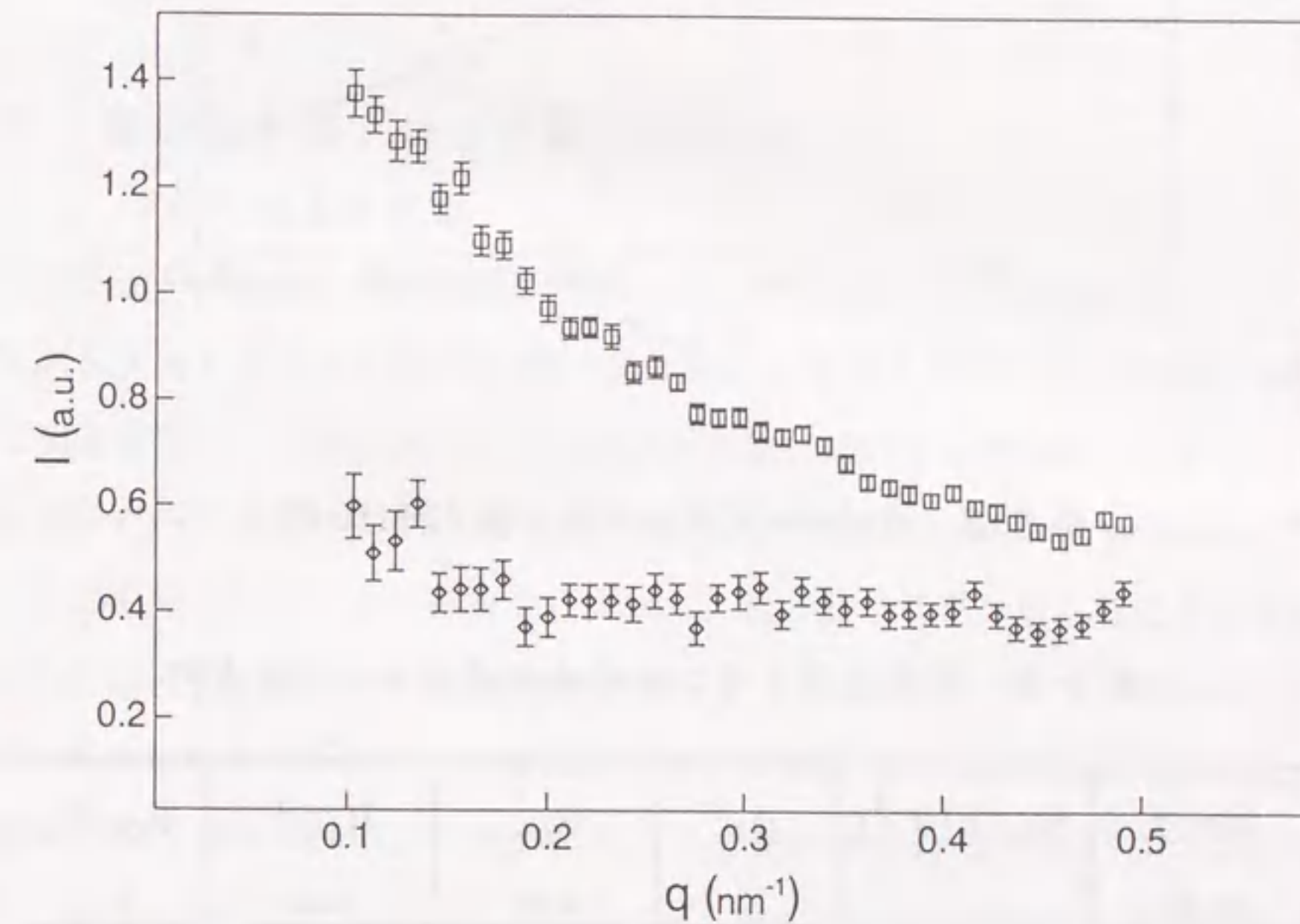


図5・7 SANSプロファイル (Through view)
(◇ : PM-1、□ : PMH-H)

得られたホモポリマーの $R_{g,x}$ の値を、各々の分子量(M)から次式を使って計算されるポリスチレンの非摂動状態での拡がり ($R_{g,x0}$) と表5・6で比較した。

$$R_{g,k0} = 0.0165M^{1/2} \text{ (nm)} \quad (5.28)$$

その結果、ラメラ界面に平行な方向のホモポリマーの拡がり是非摂動鎖と同程度であることが判った。

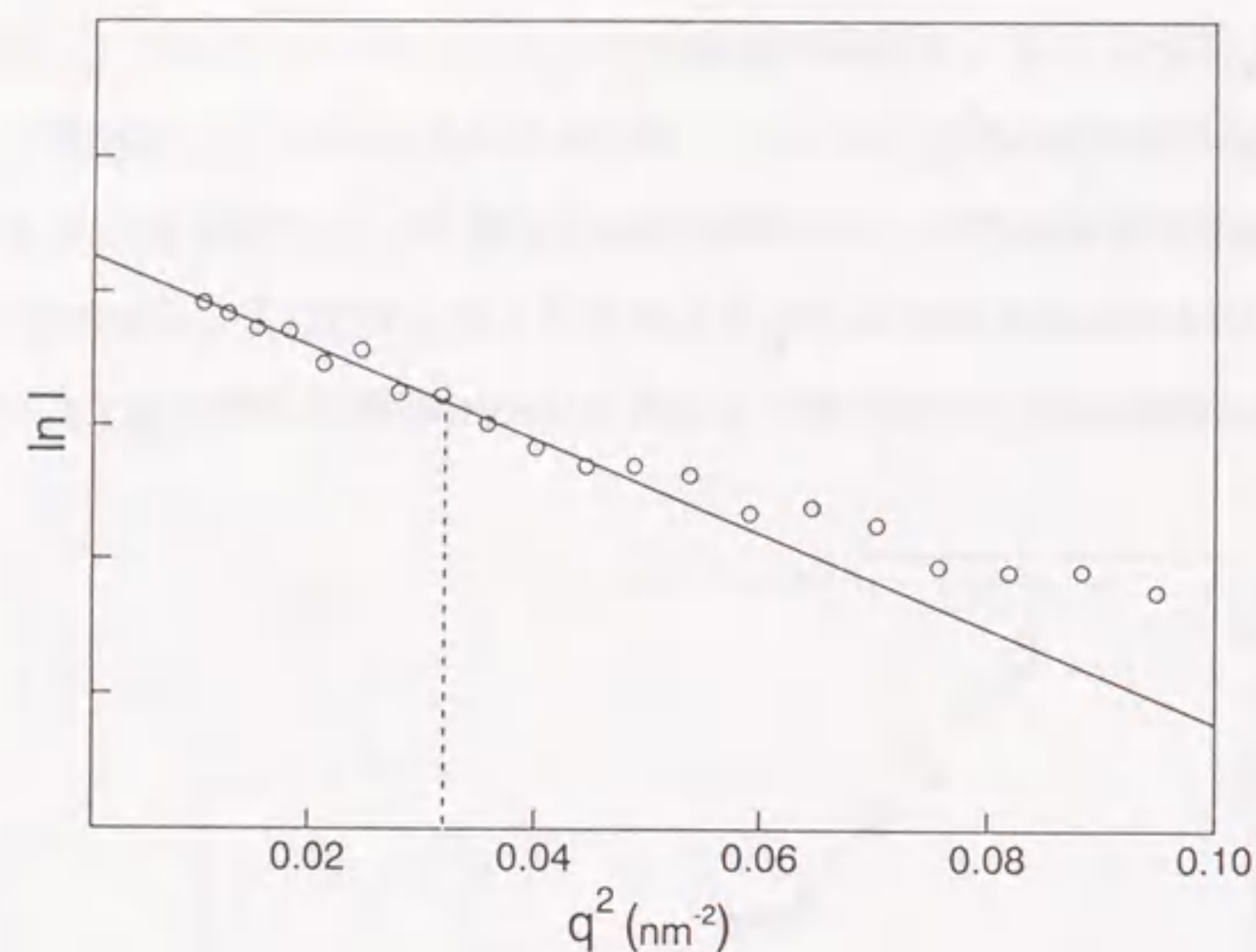


図 5.8 Guinierプロットの一例 (PMH-H)

表 5.6 ミクロドメイン中のホモポリマーの拡がり

blend code	$M_n (\times 10^{-3})$	ϕ_h^a	$R_{g,x}$ nm	$R_{g,x0}^b$ nm	$R_{g,x}/R_{g,x0}$
PMH-L	13.0	0.10	1.94 ± 0.06	1.88	1.03 ± 0.03
PMH-M	29.7	0.05	2.88 ± 0.10	2.84	1.01 ± 0.04
PMH-H	76.7	0.01	4.23 ± 0.39	4.57	0.93 ± 0.08

5.5.2 考察

図 5.6 から、PM-1 では phase-matching がかなり良く達成できるのに対し、これにホモポリマーを混合した PMH では composition-matching が成功しないことが判った。コント

ラストマッチの条件にもかかわらず mismatching が起きる原因は、ホモポリマーがドメイン中で均一に混合していないためであろう。前述のようにホモポリマーの分子量が高くなると均一に混合しにくくなるので、PMH-M は系内のホモポリマーの濃度が低いにもかかわらず、そのピーク強度が PMH-L より高いことが判る (図 5.6)。つまり、ホモポリマーの分子量の増加に伴って mismatching の度合いが高くなる傾向が観察された。

前述の SAXS 測定で得られた結果から、これら二成分混合系ではホモポリマーの多くがミクロドメインの中央に局在しているために、その $R_{g,x}$ はブロック鎖の影響を受けず非摂動鎖と同程度の値を示すと考えられる。

5.6 混合系中のブロック鎖の拡がり

5.6.1 SANS 測定の結果

測定には、日本原子力研究所の SANS-J スペクトロメーターを用いた。

コントラストマッチの程度を調べるために、幾つかのブレンド試料について Edge View で測定を行なったが、どの試料もラメラ構造に起因する回折ピークを示した。このような回折ピークを持つプロファイルからブロック鎖の single-chain scattering だけを取り出すことが困難なため、この方向からブロック鎖の拡がりを見積もることを断念した。

図 5.9 に示すように、Through view プロファイルには回折ピークが見られなかった。そこで、Through view プロファイルにはブロック鎖からの single-chain scattering だけが観測されていると考えられる。したがって、その散乱強度は式 (5.27) の Guinier 近似で表せる。図 5.10 に示すような Guinier プロットからブロック鎖のラメラ界面に平行な方向の回転半径 ($R_{g,x}$) を見積もった。

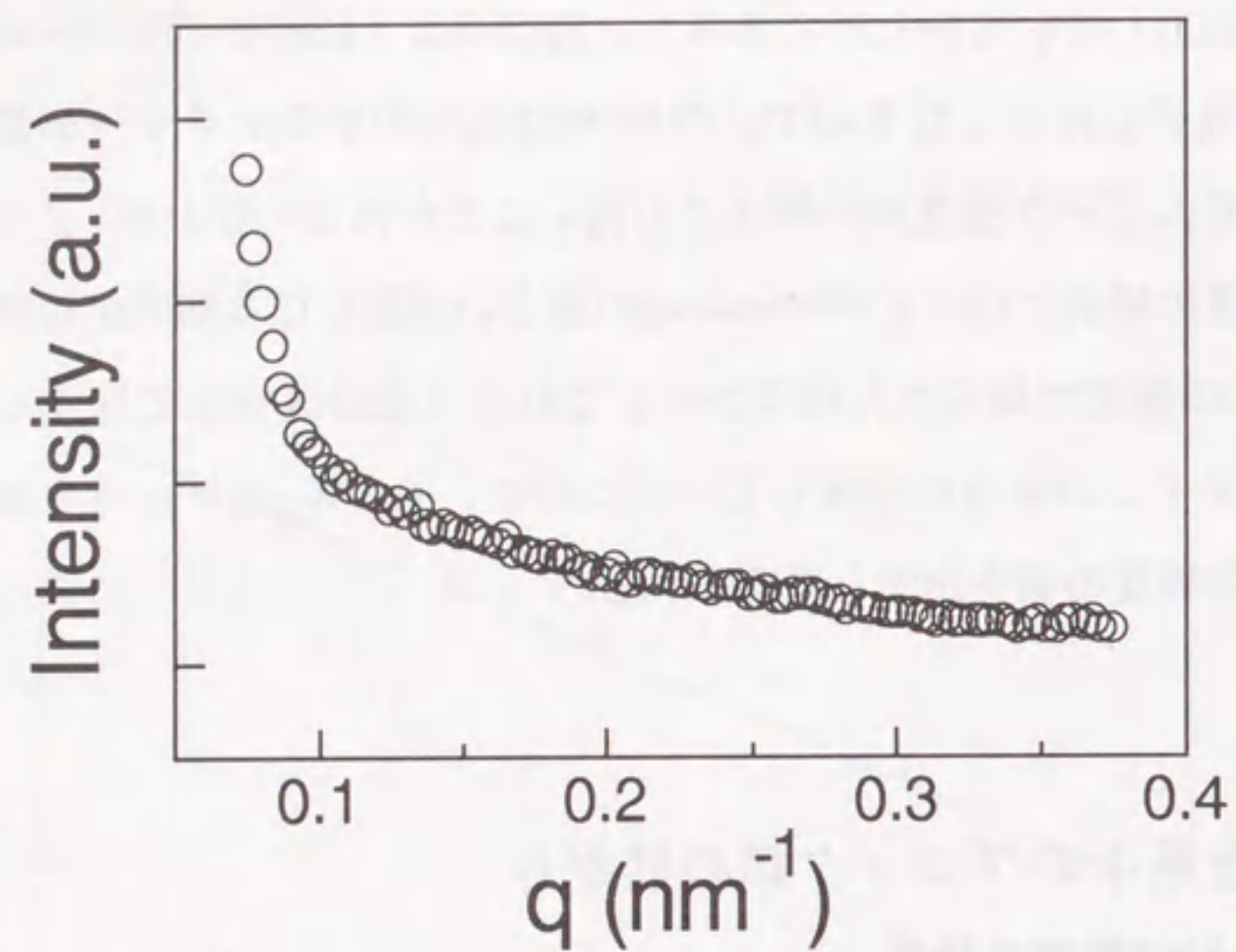


図5.9 SANSプロファイル (Through view)
(Sample: CMB/RMS-5/VPK-18、 $\Phi_H=0.33$)

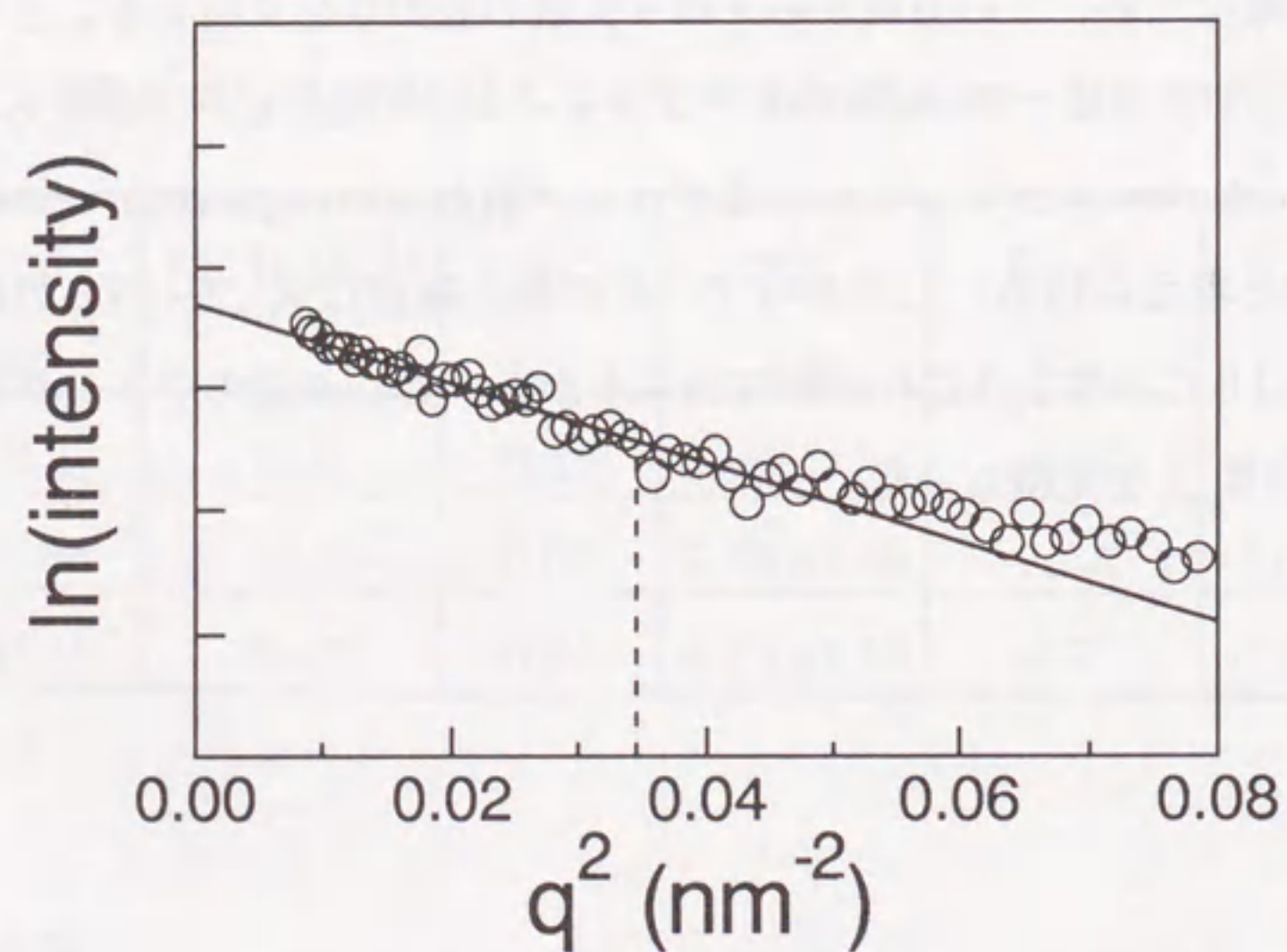


図5.10 Guinierプロットの一例
(Sample: CMB/RMS-5/VPK-18、 $\Phi_H=0.33$)

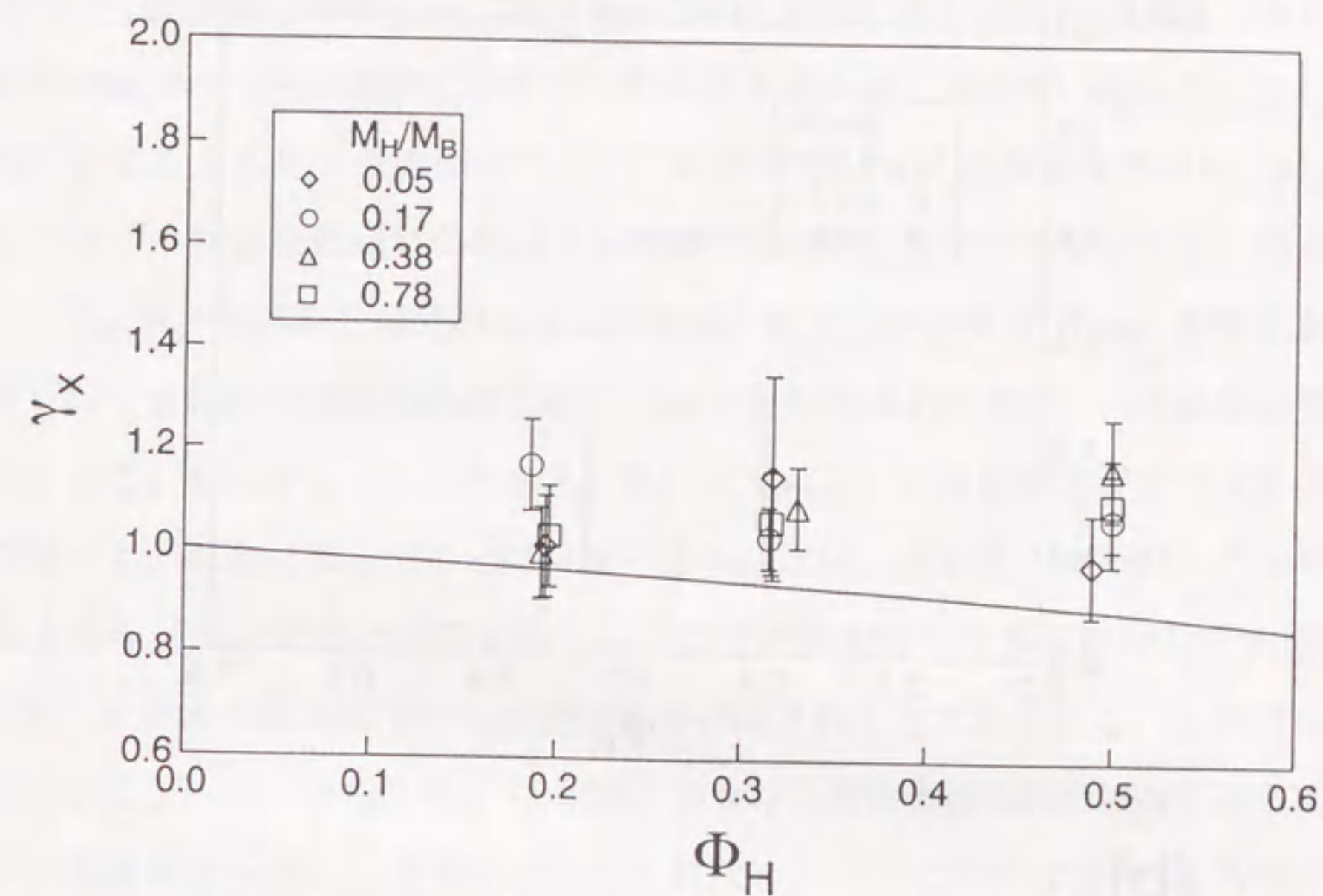


図5.11 三成分混合系 (CMB/RMS/VPK) 中のPSブロック鎖の拡がり
 $R_{g,x}/R_{g,x0}$ ($=\gamma_x$) の Φ_H 依存性

ブロック共重合体単独の場合に見積もられた $R_{g,x}$ の値は、DP-77/SP-77とDP-77/SP-43で各々 $3.7_4 \pm 0.12$ nmと $3.8_4 \pm 0.23$ nmであった。三成分系と二成分系で得られた $R_{g,x}$ の値をブロック共重合体単独の場合での値 ($R_{g,xp}$) と比をとり、各々図5.11と図5.12に Φ_H に対してプロットした。実験誤差が多少大きいけれども、 $R_{g,x}/R_{g,xp}$ ($=\gamma_x$) の値は Φ_H にも M_H にも依存せず、若干1より高い値を示した。

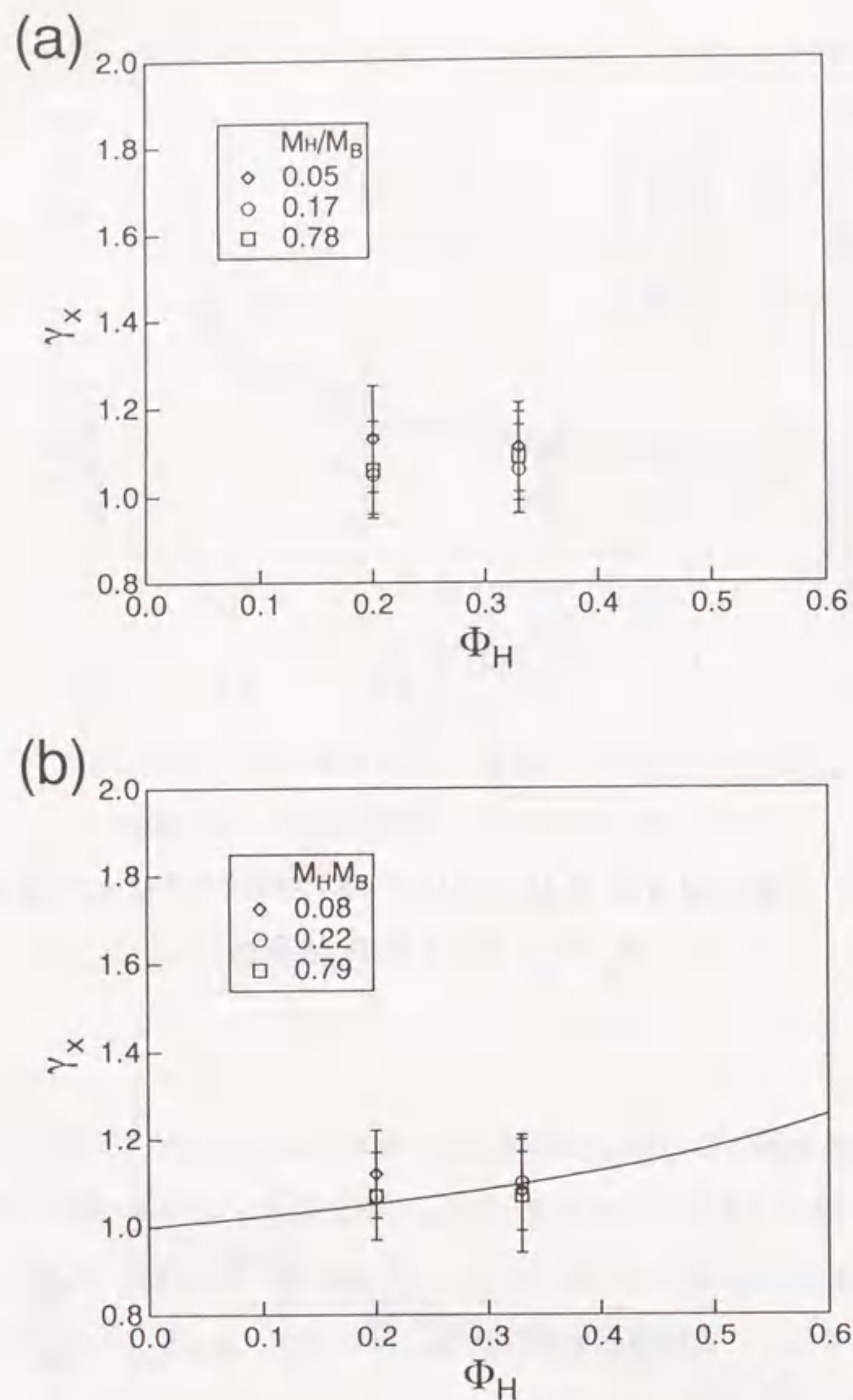


図5・12 二成分混合系中のPSブロック鎖の γ_x の Φ_H 依存性
(a) CMB/RMS、(b) CMB/VPK

5.6.2 考察

まず、三成分系とRMSとの二成分系について考察する。両者は、標識ブロック鎖と同成分のホモポリマーが系内に混合されていることから、同じ扱いをする。これら混合系では、少なくともラメラ界面に平行な方向のPSブロック鎖の回転半径は、 M_H に依存せず、ブロック共重合体単独の場合と同程度であった。前述のSAXS測定で得られた結果から、 $M_H/M_B=0.05$ の三成分混合系以外では、混合したホモポリマーの多くがマイクロドメインの中央に局在するためにブロック鎖の拡がりはホモポリマーの影響を受けないと考えられる。したがって、これら混合系内でブロック鎖の拡がりがブロック共重合体単独の場合と同程度になったことは理解できる。次に、ホモポリマーがマイクロドメイン中に完全に均一混合すると仮定すると、ブロック鎖がラメラ界面に対して垂直な方向(y-方向)にラメラ厚みの増加と同程度引き伸ばされると考えられる。したがって、その増加分は式(5・21)から $(1-\Phi_H)^{1/3}$ となる。ブロック共重合体単独の場合のようにブロック鎖が占有体積を一定にして変形するとすれば、ラメラに平行な方向(x-方向)の縮む割合 γ_x は次式で与えられる。

$$\gamma_x = (1-\Phi_H)^{1/6} \quad (5.29)$$

式(5・29)を図5・11に実線で示したが、実験誤差が多少大きいけれども $M_H/M_B=0.05$ の三成分混合系の γ_x は実線より高い値を示した。このことから、この混合系中のブロック鎖はx-方向に式(5・29)に従って縮むが、ホモポリマーの混合により生じた排除体積効果による膨張によってその効果が打ち消されるために、ブロック鎖のx-方向の拡がりはブロック共重合体単独の場合と変わらないと考えられる。

一方、VPKとの二成分混合系についても、PSブロック鎖の R_{gx} は Φ_H にも M_H にも依存せず、ブロック共重合体単独の場合と大きく変わらない。比較的高い M_H を持ったホモポリマーとの混合系では、ホモポリマーはP2VPラメラの中央に局在するのでラメラ界面でのブロック鎖の結合点間距離(a_1)はブロック共重合体単独の場合と変わらず、そのためにPSラメラの厚みも変わらない。したがって、このような混合系では、PSブロック鎖の拡がりも変わらないと考えられる。 M_H がかなり低い場合には、ホモポリマーがP2VPドメイン中に均一に混合すると仮定すれば、 a_1 が広げられ、セグメント密度を一定にするためにPSラメラはy-方向に縮むと考えられる。ホモポリマーがxだけP2VPドメインに均一に混合したとすると、P2VPラメラの厚みは式(5・24)に従って増し、 a_1 も

$\{(1-x\Phi_H)/(1-\Phi_H)\}^{1/3}$ で広げられる。したがって、PSラメラの厚みが縮むのに伴ってPSブロック鎖もy-方向に $\{(1-\Phi_H)/(1-x\Phi_H)\}^{2/3}$ だけ縮む。ブロック共重合体単独の場合と同様にブロック鎖は占有体積を変えないようにx-方向に伸びると仮定すると、 γ_x は次のように導かれる。

$$\gamma_x = (1-x\Phi_H)^{1/3}/(1-\Phi_H)^{1/3} \quad (5.30)$$

表5.5に示したxの値をこの式に代入して見積もった $M_H/M_B=0.08$ のVPKとの二成分混合系に対する γ_x を図5.12(b)に実線で示した。その結果、実験誤差範囲内で実験データと一致することが判った。

第6章 結語

本研究により得られた結果を以下に要約する。

- (1) 中性子反射率法及び中性子小角散乱法による分子レベルでの構造観察を行なうために、分子量分布、組成分布が狭く、且つ各測定法に応じた重水素化がなされたスチレン-2-ビニルピリジン二元共重合体(PS-P2VP)とその各構成成分ホモポリマーをアニオン重合法により合成した。
- (2) PSブロック鎖の全体あるいは、その一部分を重水素ラベルしたPS-P2VPを試料として用い、そのラメラ構造について中性子反射率測定により次のことを明らかにした。
 - a) 反射率測定のためにシリコン基板上に調製した厚み数百nmの薄膜中で、これらの共重合体が膜表面に対して平行な方向に優先的に配向した交互ラメラ構造を形成し、薄膜の空気界面側にPS相、シリコン基板側にP2VP相が現われる。
 - b) PS-P2VPのラメラ界面の厚みは約2.4nmと見積もられた。異種ブロック鎖間の相互作用が小さいスチレン-メチルメタクリレート二元共重合体(PS-PMMA)の場合と比較し、PS-P2VPのラメラ界面はかなり薄い。PS-P2VPのラメラ界面の厚みは、非相溶高分子間の界面についてのHelfandの理論に異種ブロック鎖が連結していることの影響を考慮した非相溶ブロック共重合体の平均場理論によって説明されるが、PS-PMMAの場合と異なりさらに界面のゆらぎの影響を考慮すると界面の厚みを過大評価する。この原因の1つとして、P2VPがシリコン基板の酸化層に対して強い親和性を持つために、界面のゆらぎが抑えられていることも考えられる。
 - c) 異種ブロック鎖間の結合点近傍のセグメントはラメラ界面付近に強く局在する。
 - d) ブロック鎖の自由末端セグメントはラメラ相全体に広く分布し、その分布はラメラ相の中央で極大値を示す。この分布は非相溶ブロック共重合体の平均場理論の予測とよく一致する。このことは、ラメラ相の相対する界面から伸びたブロック鎖がラメラ相中でかなり相互貫入していることを示している。尚、PS-P2VPとPS-PMMAとでは、界面の厚みとは異なり末端セグメント分布には大きな違いは

見られない。これは、ブロック鎖の末端セグメント分布が異種ブロック鎖間の相互作用の大きさではなく、形態エントロピーによって支配されているためと考えられる。

(3) PS-P2VP二元共重合体とその構成成分ホモポリマー (PS and/or P2VP) の混合系については、交互ラメラ構造を作り、この構造が溶媒キャスト膜の膜表面に対して平行な方向に優先的に配向することを利用して分子レベルでの構造観察を行なったところ、次のような点が明らかにされた。

- a) X線小角散乱測定により見積もった混合系のラメラ恒等周期 (D) が、混合系内のホモポリマーの組成 (Φ_H) ばかりでなく、その分子量 (M_H) にも依存する。このDの M_H 依存性を理解するために、マイクロドメイン中のホモポリマーの混合様式について中央局在モデルと均一混合モデルの2つの極端なモデルを想定し、各モデルからDを予測した。このモデル計算値と実測値を比べることにより、ホモポリマーは M_H が高い程マイクロドメインの中央に局在し、 M_H が低い程ドメイン全体に均一に溶解する傾向にあることを示した。
- b) 同じ分子量のホモポリマーを一方の相のみに混合した二成分混合系 (PS-P2VP/PS or PS-P2VP/P2VP) と両方の相に混合した三成分混合系 (PS-P2VP/PS/P2VP) を比べると、前者のホモポリマーの方がドメイン中央への局在の度合いが高い。
- c) 中性子小角散乱測定で構成鎖 (ホモポリマー、ブロック鎖) の拡がりを観察するために、これら混合系をコントラストマッチを満たす条件で調製したにも関わらず、膜表面に対して平行な方向からの測定でラメラ構造に起因するドメイン散乱が観察され、この方向からの構成鎖の拡がりを見積もることができなかった。これは、ラメラ相中にD体とH体が均一に混合しないことを示している。
- d) ドメイン散乱の現われない膜面に垂直な方向からの中性子小角散乱測定によれば、比較的 M_H が高いホモポリマーの拡がりは非摂動鎖と同程度である。
- e) 膜面に垂直な方向からの中性子小角散乱測定によれば、PSホモポリマーを混合した二成分混合系 (PS-P2VP/PS) とPSとP2VPを混合した三成分混合系 (PS-P2VP/PS/P2VP) では、PSブロック鎖のラメラ界面に沿った方向の拡がりは、 M_H や Φ_H に依存せずほぼ一定となり、ブロック共重合体単独の場合よりやや高い値を示す。また、P2VPを混合した二成分混合系 (PS-P2VP/P2VP) でも、PSブロッ

ク鎖の拡がりについて同様の結果が得られる。これら混合系内の構成鎖の拡がりを、SAXS測定で得たドメイン中の分子の混合状態と関連づけて理解することができる。

次に、この研究の問題点や今後の展望について簡単に述べる。

本研究ではラメラ構造中のブロック鎖のセグメント分布を調べるために、試料の深さ方向に高い分解能を有する中性子反射率法を用いたが、その高すぎる分解能のために、調製時にできた薄膜の欠陥や構造欠陥などが測定結果に影響するという問題が生じる。現実的には数Åの精度で試料の調製を制御することが困難であるため、むしろこういった試料欠陥が反射率測定の結果 (鏡面反射) にどのように反映されるのかを理解しておく必要がある。このためには鏡面反射測定と併せて、入射角と異なる角度で反射を観測する非鏡面反射 (off-specular reflection) 測定を行ない、試料の反射面内の情報を得ることが必要となる。この非鏡面反射測定は、装置開発も含め現在盛んに研究がなされている。今後に進展が期待される。

本研究では単純なAB型二元共重合体のラメラ界面を反射率測定で調べたが、ABA型三元、ABC型三元共重合体などの異なる分子構造を持ったブロック・グラフト共重合体の界面構造を調べ、比較することは興味を持たれる。特に、ABB型モデルグラフト共重合体のように異種高分子鎖が非対称につながった場合に形成する相分離界面の構造は興味深い研究対象である。この非対称性の効果がモルフォロジーの組成依存性に現われることは明らかにされているが、合成が困難であるために界面構造や構造中のグラフト鎖の分子形態など未解決な問題が多い。

本研究で行なわれたマイクロ相分離構造の分子レベルでの構造観察は、高分子多相系のモルフォロジー制御を利用した実用的な材料設計の指針になるものとして考えられる。

新しい測定手段の開発も含め、この分野の研究のさらなる発展に期待したい。

参考文献

- 1) Staudinger, H. *Ber.* **1930**, 63, 222.
- 2) Carothers, W. H. *Chem. Revs.* **1931**, 8, 353.
- 3) Ziegler, K. et al. *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541.
- 4) Natta, G. *J. Polym. Sci.* **1955**, 16, 143.
- 5) Szwark, M. "Carbanions Living Polymers and Electron Transfer processes", Interscience Pub., NY, 1968.
- 6) Flory, P. J. "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press: Ithaca, NY, 1953.
- 7) de Gennes, P. -G. "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press: Ithaca, NY, 1979.
- 8) Inoue, T.; Soen, T.; Hashimoto, T.; Kawai, H. *J. Polym. Sci. Part A-2* **1969**, 7, 1283.
- 9) Gallot, B. R. M. *Adv. Polym. Sci.* **1978**, 29, 85.
- 10) Molau, G. E. "Block Polymers", Aggarwal, S. L. Ed.; Plenum Press: NY, 1970.
- 11) Meier, D. J. "Block and Graft Copolymers", Burke, J. J., Weiss, V. Ed.; Syracuse University Press: Syracuse, NY, 1973.
- 12) a) Helfand, E. *Macromolecules* **1975**, 8, 552. b) Helfand, E.; Wasserman, Z. R. *Macromolecules* **1976**, 9, 879. c) Helfand, E.; Wasserman, Z. R. *Macromolecules* **1978**, 11, 960.
- 13) Hasegawa, H.; Tanaka, H.; Yamasaki, K.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **1987**, 20, 1651.
- 14) Thomas, E. L.; Alward, D. B.; Kinning, D. J.; Martin, D. C.; Handlin, D. L., Jr.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1986**, 19, 2197.
- 15) Matsushita, Y.; Mori, K.; Saguchi, R.; Nakao, Y.; Noda, I.; Nagasawa, M. *Macromolecules* **1990**, 23, 4313.
- 16) Hashimoto, T.; Shibayama, M.; Kawai, H. *Macromolecules* **1980**, 13, 1237.
- 17) Semenov, A. N. *Sov. Phys. JETP* **1985**, 61, 733.
- 18) Ohta, T.; Kawasaki, K. *Macromolecules* **1986**, 19, 2621.
- 19) Benoit, H.; Decker, D.; Higgins, J. S.; Picot, C.; Cotton, J. P.; Farnoux, B.; Jannink, G.; Ober, R. *Nature*. **1973**, 245, 13.
- 20) Ballard, D. G. H.; Wignall, G. D.; Schelten, J. *Eur. Polym. J.* **1973**, 9, 965.
- 21) Kirste, R. G.; Kruse, W. A.; Schelten, J. *Makromol. Chem.* **1973**, 162, 299.
- 22) Flory, P. J. *J. Chem. Phys.* **1949**, 17, 303.
- 23) Koberstein, J. T. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1982**, 20, 593.
- 24) Matsushita, Y.; Mori, K.; Mogi, Y.; Saguchi, R.; Noda, I.; Nagasawa, M.; Chang, T.; Glinka, C. J.; Han, C. C. *Macromolecules* **1990**, 23, 4317.
- 25) Hasegawa, H.; Hashimoto, T.; Kawai, H.; Lodge, T. P.; Amis, E. J.; Glinka, C. J.; Han, C. C. *Macromolecules* **1985**, 18, 67.
- 26) Bouchaud, E.; Farnoux, B.; Sun, X.; Daoud, M.; Jannink, G. *Europhys. Lett.* **1986**, 2, 315.
- 27) Anastasiadis, S. H.; Russell, T. P.; Satija, S. K.; Majkrzak, C. F. *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 5677.
- 28) Mayes, A. M.; Russell, T. P.; Satija, S. K.; Majkrzak, C. F. *Macromolecules* **1992**, 25, 6523.
- 29) Mayes, A. M.; Johnson, R. D.; Russell, T. P.; Smith, S. D.; Satija, S. K.; Majkrzak, C. F. *Macromolecules* **1993**, 26, 1047.
- 30) Mayes, A. M.; Russell, T. P.; Bassereau, P.; Baker, S. M.; Smith, G. S. *Macromolecules* **1994**, 27, 749.
- 31) Zin, W.-C.; Roe, R.-J. *Macromolecules* **1984**, 17, 183.
- 32) Roe, R.-J.; Zin, W.-C. *Macromolecules* **1984**, 17, 189.
- 33) Hong, K. M.; Noolandi, J. *Macromolecules* **1983**, 16, 1083.
- 34) Whitmore, M. D.; Noolandi, J. *Macromolecules* **1985**, 18, 2486.
- 35) Tanaka, H.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **1991**, 24, 240.
- 36) Hashimoto, T.; Tanaka, H.; Hasegawa, H. *Macromolecules* **1990**, 23, 4378.
- 37) Winey, K. I.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J. *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 9367.
- 38) Winey, K. I.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1992**, 25, 422.
- 39) Winey, K. I.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1992**, 25, 2645.
- 40) Winey, K. I.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1991**, 24, 6182.
- 41) Fujimoto, T.; Ozaki, N.; Nagasawa, M. *J. Polym. Sci., A*, **1965**, 3, 2259.
- 42) Matsushita, Y.; Shimizu, K.; Nakao, Y.; Choshi, H.; Noda, I.; Nagasawa, M.

- Polym. J.* **1986**, 18, 361.
- 43) Matsushita, Y.; Choshi, H.; Fujimoto, T.; Nagasawa, M. *Macromolecules* **1980**, 13, 1053.
- 44) Matsushita, Y.; Nakao, Y.; Saguchi, R.; Choshi, H.; Nagasawa, M. *Polym. J.* **1986**, 18, 493.
- 45) Ohtani, H.; Tsuge, S.; Matsushita, Y.; Nagasawa, M. *Polym. J.* **1982**, 14, 495.
- 46) Ohtani, H.; Tsuge, S.; Matsushita, Y.; Nagasawa, M. *Polym. J.* **1984**, 16, 727.
- 47) Guiselin, O.; Lee, L. T.; Farnoux, B.; Lapp, A. *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 4632.
- 48) Lee, L. T.; Guiselin, O.; Farnoux, B.; Lapp, A. *Macromolecules* **1991**, 24, 2518.
- 49) Henderson, J. A.; Richards, R. W.; Penfold, J.; Shackelton, C.; Thomas, R. K. *Polymer* **1991**, 32, 3284.
- 50) Kent, M. S.; Lee, L.-T.; Farnoux, B.; Rondelez, F. *Macromolecules* **1992**, 25, 6240.
- 51) Cosgrove, T.; Heath, T. G.; Phipps, J. S.; Richardson, R. M. *Macromolecules* **1991**, 24, 94.
- 52) Field, J. B.; Toprakcioglu, C.; Ball, R. C.; Stanley, H. B.; Dai, L.; Barford, W.; Penfold, J.; Smith, G.; Hamilton, W. *Macromolecules* **1992**, 25, 434.
- 53) Fernandez, M. L.; Higgins, J. S.; Penfold, J.; Ward, R. C.; Shackelton, C.; Walsh, D. J. *Polymer* **1988**, 29, 1923.
- 54) Fernandez, M. L.; Higgins, J. S.; Penfold, J.; Shackelton, C.; Walsh, D. J. *Polymer* **1990**, 31, 2146.
- 55) Matsushita, Y.; Mori, K.; Saguchi, R.; Noda, I.; Nagasawa, M.; Chang, T.; Glinka, C. J.; Han, C. C. *Macromolecules* **1990**, 23, 4387.
- 56) Parratt, L. G. *Phys. Rev.* **1954**, 95, 359.
- 57) Russell, T. P. *Mater. Sci. Rep.* **1990**, 5, 171.
- 58) Coulon, G.; Ausserre, D.; Russell, T. P. *J. Phys. Fr.* **1990**, 51, 777.
- 59) Coulon, G.; Collin, B.; Ausserre, D.; Chatenay, D.; Russell, T. P. *J. Phys. Fr.* **1990**, 51, 2801.
- 60) Collin, B.; Chatenay, D.; Coulon, G.; Ausserre, D.; Gallot, Y. *Macromolecules* **1992**, 25, 1621.
- 61) Helfand, E.; Tagami, Y. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 3592.

- 62) Takahashi, Y. et al. in preparation.
- 63) Shull, K. R. *Macromolecules* **1992**, 25, 2122.
- 64) Shull, K. R.; Mayes, A. M.; Russell, T. P. *Macromolecules* **1993**, 26, 3929.
- 65) Semenov, A. N. *Macromolecules* **1993**, 26, 6617.
- 66) Griffiths, D. M.; Marshall, K.; Rochester, C. H. *J. Chem. Soc. (Faraday I)* **1974**, 70, 400.
- 67) Mills, A. K.; Hockey, J. A. *J. Chem. Soc. (Faraday I)* **1975**, 71, 2398.
- 68) Leibler, L. *Macromolecules* **1980**, 13, 1602.
- 69) Quan, X.; Koberstein, J. T. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1987**, 25, 1381.

発表論文

- 1) Matsushita, Y.; Torikai, N.; Mogi, Y.; Noda, I.; Han, C. C.
Macromolecules **1993**, 26, 6346-6349.
- 2) Matsushita, Y.; Torikai, N.; Mogi, Y.; Noda, I.; Han, C. C.
Macromolecules **1994**, 27, 4566-4569.
- 3) Torikai, N.; Matsushita, Y.; Noda, I.; Karim, A.; Satija, S. K.; Han, C. C.
Physica B **1995**, 213&214, 694-696.
- 4) Torikai, N.; Noda, I.; Matsushita, Y.; Karim, A.; Satija, S. K.; Han, C. C.; Ebisawa, T.
J. Phys. Soc. Jpn., in press.
- 5) Torikai, N.; Noda, I.; Karim, A.; Satija, S. K.; Han, C. C.; Matsushita, Y.; Kawakatsu, T.
Macromolecules, accepted.
- 6) Torikai, N.; Takabayashi, N.; Noda, I.; Koizumi, S.; Morii, Y.; Matsushita, Y.
Macromolecules, submitted.

これらの論文の内容と本論文との対応は下記の通りである。

- 1) : 第3章、第5章
- 2) : 第2章、第3章、第5章
- 3) : 第3章、第4章
- 4) : 第3章、第4章
- 5) : 第3章、第4章
- 6) : 第3章、第5章

関連論文

- 1) Ebisawa, T.; Tasaki, S.; Otake, Y.; Funahashi, H.; Soyama, K.; Torikai, N.; Matsushita, Y.
Physica B **1995**, 213&214, 901-903.

謝辞

本研究を遂行するにあたり終始御指導、御鞭撻を頂いた野田一郎教授に心から感謝致します。本研究の企画推進に関し、御指導と御助言、有益な議論を頂いた東京大学物性研究所の松下裕秀助教授に深く感謝致します。中性子反射率測定および中性子小角散乱測定において多大な御協力を頂いたアメリカ商務省National Institute of Standards and TecknologyのDr. Charles C. Han、Dr. Sushil K. Satija、Dr. Alamgir Karimに感謝を致します。また、反射率の解析プログラムの使用を快諾して頂いたミズーリ大学のDr. John Anknerに心から感謝致します。国内での中性子小角散乱測定において御協力を頂いた日本原子力研究所の小泉智氏、森井幸生氏に感謝の意を表します。ブロック鎖の末端セグメント分布の理論計算と有意義な御教示を頂いた東京都立大学理学部の川勝年洋助教授に感謝致します。熱分解ガスクロマトグラフィーを用いた重水素化試料の組成決定で多大な御協力と御指導を頂いた名古屋大学工学部の柘植新教授、大谷肇助教授、石田康行助手、伊藤芳郎氏に感謝致します。本研究を進める上で常に激励と御協力を頂いた調子春久技官をはじめ野田研究室の諸氏、試料合成上のガラス細工技術において多大な御協力と激励を頂いた実験実習工場の渡辺寿栄技官、井村立美技官に心から感謝致します。本研究の一部は茂木靖浩氏、高林直巳氏との共同研究であり、特に実験を進める上で多大な御協力を頂き心より感謝致します。また実験上の御協力と激励を頂いた渡辺淳氏、野村真人氏、田村匡希氏、吉田祐馬氏、三輪靖氏、百瀬陽氏に感謝致します。

