

Title	結晶性ブロック共重合体の表面構造形成に及ぼす溶媒の影響
Author(s)	宮崎, 宏之
Citation	
Issue Date	2002-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2885
Rights	
Description	Supervisor:野島 修一, 材料科学研究科, 修士

結晶性ブロック共重合体の表面構造形成に及ぼす溶媒の影響

宮崎 宏之（野島研究室）

【緒言】我々のグループでは結晶性-非晶性2元ブロック共重合体の高次構造に関して、主にX線小角散乱（SAXS）法を用いた研究を行ってきた。そこで得られる知見はバルク状態に関するものであり、本研究の特色は表面構造に着目した点にある。特にそのキャスト膜表面には直径数十 μm 、深さ約1 μm の窪みが観察される。この窪みの形成は「結晶性ブロック鎖の結晶化」と「溶媒蒸発」による複合的高次構造形成に由来するものと考えられる。そこで本研究では、溶媒蒸発速度という因子が結晶性-非晶性2元ブロック共重合体キャスト膜の表面構造に与える影響について知見を得ることを目的とする。

【実験】試料として、リビングアニオン重合法により合成したpoly(ϵ -caprolactone)-*block*-polybutadiene (PCL-*b*-PB)を用いた(表1)。まず蒸発速度の異なる溶媒を用いて5 wt%のPCL-*b*-PB溶液を調製する。その後、溶液をガラス基板の上にスピコートリングすることで薄膜の調製を行った。表面の構造は走査型共焦点レーザー顕微鏡(CLSM)と原子間力顕微鏡(AFM)を用いて観察した。CLSMからは μm オーダーの構造情報、AFMからはnmオーダーの構造情報を得ることができる。

【結果・考察】CLSMの結果より、窪み構造が時間と共に成長していることから、窪み形成は溶媒蒸発に係り、窪みの成長速度及び窪みの面積比率は溶媒蒸発速度に依存していると考えられる。ほとんどの溶媒で窪みの発生したCL40及びCL58においては、溶媒蒸発速度の速い溶媒ほど、窪みの成長速度は速くなり、かつ、平衡到達後の窪みの面積比率は小さくなるという傾向が見られた。

AFMの結果より、CL40及びCL58で窪みの発生したものについては、窪みの内部と外部では、基本的に異なる方向のラメラくり返し構造が観察された。一方、CL34、及び、CL58で窪みの発現しなかったものでは、溶媒蒸発が速いものほどラメラくり返し構造の表面に占める割合は大きくなった(図1)。また、極めて溶媒蒸発が遅い場合、ラメラくり返し構造の表面に占める割合は非常に小さくなった。

以上の結果は、溶媒の種類、特に、溶媒蒸発速度の違いが表面構造形成に対し大きな影響を与えていることを示唆する。ここで得られた結果より、分子量や組成に基づく結晶性鎖の結晶化速度と溶媒蒸発速度を制御することによって結晶性-非晶性2元ブロック共重合体の表面構造を支配することができると考えられる。

表1 試料のキャラクタリゼーション

notation	total M_n^a	M_w / M_n^b	PCL : PB ^c (vol %)
CL34	8400	1.13	34 : 66
CL40	8300	1.10	40 : 60
CL58	17000	1.29	58 : 42

a : Determined by vapor pressure osmometer (VPO).

b : Determined by GPC.

c : Determined by ^1H -NMR.

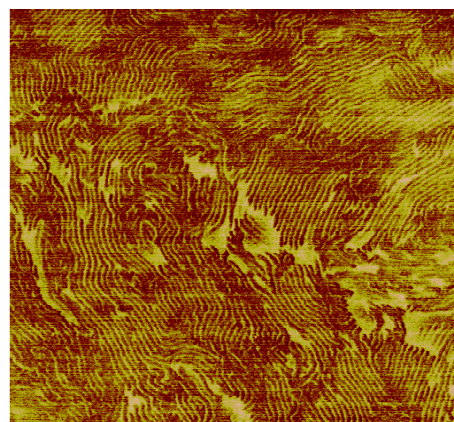


図1 CL34/ CHCl_3 系のキャスト薄膜表面のAFM画像

keywords : 結晶性-非晶性2元ブロック共重合体、表面構造、ラメラ、原子間力顕微鏡