

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 4月16日現在

機関番号：13903
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2009年度～2011年度
 課題番号：21550208
 研究課題名（和文） 新規に発見した準希薄溶液中で生成するマイクロ相分離構造の普遍性と
 その形成メカニズム
 研究課題名（英文） Universality of Microphase-Separation in Semi-Dilute Solutions
 and Mechanism of Structure Formation
 研究代表者
 岡本 茂（OKAMOTO SHIGERU）
 名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：50262944

研究成果の概要（和文）：

課題の現象を精査したところ、さまざまな種類のブロック共重合体に対して、トルエン、テトラヒドロフラン、ジオクチルフタレート、ジイソプロピルベンゼン、ベンゼンなどの共通溶媒とメタノール、シクロヘキサン、オクタン、デカン、テトラデカンなどの貧溶媒の組み合わせで発現する事を確認した。さらに溶媒の選択性を温度によっても制御できることが分かった。これを利用してグレインの成長過程の構造観察をも可能とした。

研究成果の概要（英文）：

We found that microphase separation takes place in semi-dilute solutions of various kinds of block copolymers using common solvent, such as toluene, tetrahydrofuran, dioctylphthalate, diisopropylbenzene, benzene, etc and non-solvent, such as methanol, cyclohexane, octane, tetradecane, etc. It was also found that selectivity was effectively controlled by temperature change to induce microphase separation in semi-dilute solutions. This technique allowed us to observe the grain formations in detail.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
21年度	1,300,000	390,000	1,690,000
22年度	1,200,000	360,000	1,560,000
23年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,100,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：ポリマーアロイ

1. 研究開始当初の背景

ユビキタス社会の到来により、高速の光デバイスへの移行が期待され、その一つとして、フォトニック結晶（PC）が注目を集めている。高機能が期待できる2次元、3次元といった多次元のフォトニック結晶の創製は困難である。特に3次元のフォトニック結晶の作製

には、これまでのトップダウン型微細加工技術は限界に近く、新原理に基づく自己組織的ボトムアップ型新技術の創出が必要である。そこで申請者は上述の通り、超高分子量のブロック共重合体を用いた3次元PCの創製を試みている。一般に、高分子ブロック共重合体を構成する高分子同士は互いに非相溶で

あり、相分離して分子サイズと同程度の大きさの**周期構造を自己組織的に形成する(マイクロ相分離構造)**。構成高分子の体積分率を変えることで、マイクロ相分離構造の**形態を制御**できることはよく知られている。いずれの形態もフォトニック結晶の性能発現に有利である。また、分子全体の分子量を変えることで、**構造の周期を制御**できる。非常に大きな分子量の高分子ブロック共重合体では、**光の波長オーダーの周期構造を得る**こともできる。実際、申請者は、**分子量が 10^6 g/mol 程度の超高分子量ブロック共重合体の作製に成功**した。しかしながら、超高分子量のために絡み合い点密度が高くなり、バルクでは構造の緩和時間が長すぎて、数ミリメートルの厚みのキャストフィルムでは高秩序の構造が得られなかった。同様の研究はマサチューセッツ工科大学の Thomas らが精力的に行っており、溶媒蒸発法により成膜したフィルムを1次元のフォトニック結晶へ応用する例を報告している(*Macromolecules*, **39**, 1913-1919, 2006)。しかし、その可視分光スペクトルのピークの半値全幅は数十ナノメートルもありその秩序性は非常に低い。我々以外では、これまでのところ最も秩序高いと思われる構造は薄膜でしか得られていない(Yoon J.; Lee W.; Thomas E. L. *nanoletter*, **6**, 10, 2211-2214, 2006)。そこで、我々は共通溶媒を添加して系の粘度を下げて、構造緩和の時間を短縮することを考えた。実際、ポリマー濃度の低下とともに、分光スペクトルのピーク幅が著しく減少する事を確認した。しかしフォトニック結晶として利用できるほどではなかったのも、さらに低濃度(数%)にした。ところが、分子量が非常に高いといえども相分離構造が消滅し無秩序状態に至ってしまった。しかし、ここで大変興味ある事には、この溶液に貧溶媒(この例では水)を添加するとマイクロ相分離が誘起される事を発見した。さらに、貧溶媒添加による秩序-無秩序転移領域の近傍において、グレイン構造(配向の揃ったマイクロドメイン構造の集合体)のサイズが非常に大きくなり、数センチメートルの大きさにまで成長する事を発見した。また、その分光スペクトルのピーク幅は数ナノメートル以下となり、非常に高秩序な構造が得られた。この構造を利用して、我々は既に(1)レーザー共振器の創製(*Nature Photonics* に投稿中)、および(2)光カー効果を利用した光学非線形材料の創製に成功していた(Tsuchiya et al., *OPTICS EXPRESS*, Vol. 16, No. 8, pp. 5362-5371, 2008)。

2. 研究の目的

申請者はブロック共重合体を用いた高機能を有する3次元フォトニック結晶の創製を目指している。これまでに**超高分子量ブロック共重合体の準希薄溶液中に貧溶媒を添**

加することにより、「単結晶」様の巨大グレインを自己組織に形成することを発見している。また、その構造の秩序性が非常に高いため、前述の通り、この巨大グレインを**3次元フォトニック結晶として応用利用することにも成功**している。我々の発見した構造の特徴は、準希薄溶液中において貧溶媒(水)を添加することによりマイクロ相分離構造が発現するということである。これは僅かながらも水が PMMA 鎖に溶解性があるため、THF/水の混合溶媒が強い選択溶媒として働いたためと考えられる。また、小角 X 線散乱(SAXS)測定法による予備的な検討により、貧溶媒添加量の増加すなわち混合溶媒の選択性の増大により相間の体積分率が劇的に変化しモルホロジー転移が起こることも分かった。

このような現象の普遍性を他の組み合わせのブロック共重合体を用意して確かめたい。また、形成される構造を小角 X 線散乱法により観察し、上記のシミュレーション手法を用いてその構造変化について検討する。

3. 研究の方法

超高分子量ブロック共重合体試料には、前述のポリスチレン-*b*-ポリメチルメタクリレート(PS-*b*-PMMA)およびポリスチレン-*b*-ポリテブチルメタクリレート(PS-*b*-PtBMA)以外に、我々がデータを多く蓄積するポリスチレン-*b*-ポリブタジエン(PS-*b*-PB)、ポリスチレン-*b*-ポリイソブレン(PS-*b*-PI)を用いる。ここで、貧溶媒添加によりマイクロ相分離が誘起される現象を確認する方法について簡単に説明する。PS-*b*-PtBMA($M_w=8.2 \times 10^5$ 、PSの体積分率43%)を用いて測定した相図の例を挙げる。ポリマー濃度で、THF中の水の濃度により相図を作製した。水を添加しないTHF溶媒のみの場合はポリマー濃度が11%以下ではマイクロ相分離構造は消失し無秩序状態である。しかし、これに水を添加するとマイクロ相分離が誘起されることが分かった。さらに、水濃度に依存してマイクロ相分離構造のモルホロジーが転移することを示唆する小角 X 線散乱データも得ている。水の添加により、驚く事に共通溶媒であるTHFもがPS相からPMMA(またはPtBMA)相へ移動し、その結果PS相の体積分率が大きく減少するためモルホロジー転移が起きたと考えている。これは、シミュレーションによっても支持されている。このような簡易な方法でマイクロ相分離の誘起を確認することが可能である。この時生成するマイクロ相分離構造を小角 X 線散乱法により詳細に解析し、各相の体積分率の変化や、それに伴うモルホロジーの変化を観察する。さらにここで得られた構造変化の様子を、SUSHIを用いたシミュレーションによって詳細に検討する。この解析から、混合溶媒の選択性

が構造変化に及ぼす影響についての知見が得られる。

4. 研究成果

(1) 種々の溶媒によるマイクロ相分離の誘起
 ポリスチレン-ポリメタクリル酸メチル超高分子量ブロック共重合体 (PS-*b*-PMMA) ($M_w = 9.9 \times 10^5$ g/mol, PDI=1.17, $f_{PS} = 0.67$) を真空下逐次リビングアニオン重合法により合成した。共通溶媒としてトルエンを用い、分化誘導非溶媒には Methanol (MeOH)、Ethanol (EtOH)、Hexanol (HexOH)、Octanol (OctOH)、Decanol (DecaOH) の 5 種類のアルコールを用いた。これらの分化誘導非溶媒は高分子鎖中に極性基であるカルボニル基を有している PMMA に対して若干の親和性がある。小角 X 線散乱 (SAXS) 法を用いて準希薄溶液中でマイクロ相分離構造が形成する領域を調べた。さらに自己無撞着場理論を用いた計算機シミュレーションソフト SUSHI (<http://octa.jp/>) を用いてポリマー-溶媒間、共通溶媒-分化誘導非溶媒間の χ パラメーターの評価を行った。

図1 にアルコールに MeOH を用いた時のマイクロ相分離構造の形成領域を示す。縦軸はポリマー濃度 (vol %) を示し、横軸には混合溶媒中における分化誘導非溶媒の割合 (体積比) を示している。相図中の黒丸の点は SAXS 測定よりシャープな一次ピークが観察された点である。ポリマー濃度約 12 vol % において、MeOH を添加していくと MeOH / (Tol+MeOH) = 6.5 % の時マイクロ相分離構造が形成した。ポリマー濃度 8 vol % の時は、MeOH / (Tol+MeOH) = 11 % まで添加することでマイクロ相分離が発現し始めた。ポリマー濃度が下がり、より深い disorder 状態になればなる程マイクロ相分離を誘起するのにより多くの

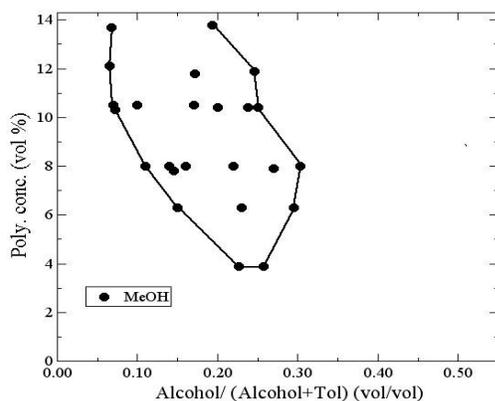


Fig.1 Phase diagram of microdomain structures formed by using MeOH.

MeOH の添加量が必要となる。そのために、相図は右下がりの'半島'のような形をしている。我々はこのような相図を'半島相図'と名付けた。

図2 はアルコールに MeOH, EtOH, HexOH, OctOH, DecaOH を用いたときのマイクロ相分離構造を形成する領域 (横軸は溶媒中のアルコールの体積比) を表している。 χ はギブスの自由エネルギーを考えると、エントロピー項、エンタルピー項はともにポリマー濃度 (体積分率) で一義的に決まるため、横軸をアルコールの体積分率で表した。アルコールの炭素数が伸びるにつれてマイクロ相分離構造を形成するために必要なアルコールの添加量は多くなり、相図は右にシフトする。また、HexOH, OctOH を用いたときは MeOH, EtOH に比べてマイクロ相分離構造の形成領域が狭まっていることが分かる。DecaOH を加えたときはマイクロ相分離構造を形成しなかった。図3 は図2 の MeOH, EtOH, HexOH を用いたときの相図をシミュレーション上で再現したものである。MeOH を用いた時、 $\chi_{St-Methanol} = 3.1$ となり、スチレン-アルコール間の χ は最も大きい。炭素数が伸びるにつれスチレン-アルコール間の χ は単調に減少する ($\chi_{St-EtOH} = 2.6$, $\chi_{St-HexOH} = 1.6$)。トルエン-アルコール間の χ も同様に、MeOH を用いたときに $\chi_{Tol-Methanol} = 2.21$ と一番大きく、炭素数が伸びるにつれ、 $\chi_{Tol-EtOH} = 2.16$, $\chi_{Tol-HexOH} = 2.0$ と減少する。一方、図4 は分化誘導非溶媒のアルコール分子の OH 基と PMMA 鎖のカルボニル基の数に着目し、相図の横軸を溶媒中のアルコールのモル分率で plot した相図である。炭素数が伸びるにつれ、図2 のように相図全体がアルコール分率の多い側にシフトすることはなく相図は縮んで行く。図5 は図4 の MeOH, EtOH, HexOH を用いたときの相図をシミュレーション上で再現したことである。計算されたマイクロ相分離構造の形成領域は実験的に明らかにされたマイクロ相分離構造の形成領域の変化 (図4) と概ね一致する。アル

アルコールのモル分率で plot した相図である。炭素数が伸びるにつれ、図2 のように相図全体がアルコール分率の多い側にシフトすることはなく相図は縮んで行く。図5 は図4 の MeOH, EtOH, HexOH を用いたときの相図をシミュレーション上で再現したことである。計算されたマイクロ相分離構造の形成領域は実験的に明らかにされたマイクロ相分離構造の形成領域の変化 (図4) と概ね一致する。アル

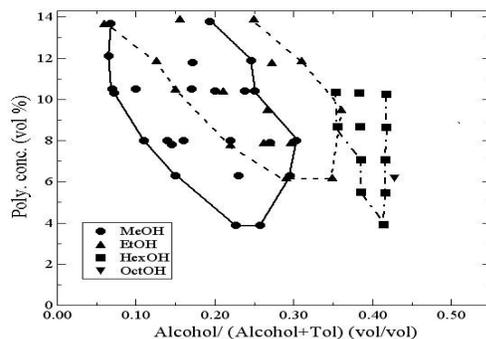


Fig.2 Phase diagram by using MeOH, EtOH, HexOH and OctOH by means of SAXS measurement. Bottom axis is volume fraction.

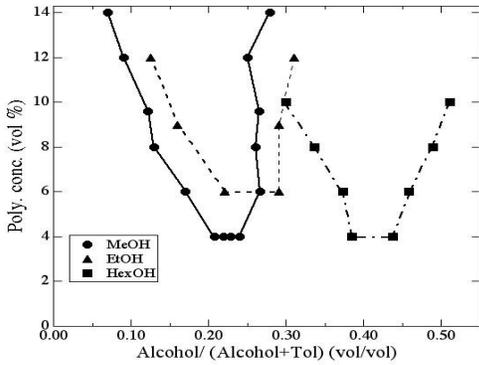


Fig.3 Phase diagram by using MeOH, EtOH, HexOH by means of computer simulation. Bottom axis is volume fraction.

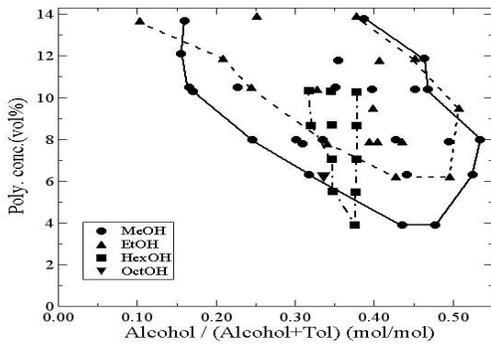


Fig.4 Phase diagram by using MeOH, EtOH, HexOH and OctOH by means of SAXS measurement. Bottom axis is mol fraction.

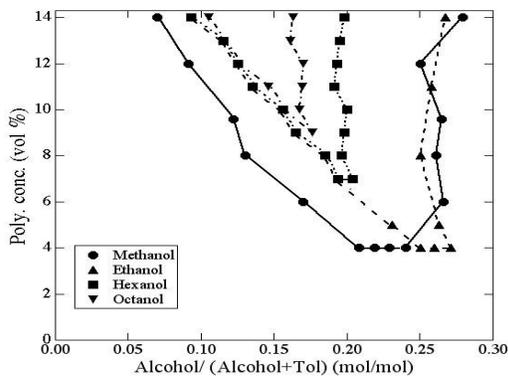


Fig.5 Phase diagram by using MeOH, EtOH, HexOH and OctOH by means of SAXS measurement. Bottom axis is mole fraction.

コールに MeOH を時、 $\chi_{St-Methanol} = 3.1$ となり、スチレン-アルコール間の χ は最も大きな値となる。一方、Octanol を用いた時には $\chi_{St-Octanol} = 2.4$ と最も小さな値となった。トルエンとアルコール間の χ は MeOH の時に $\chi_{Tol-Methanol} = 2.21$ と最も小さく、炭素数が伸

びるにつれ上昇し、Octanol の時に $\chi_{Tol-Octanol} = 2.7$ と最も大きな値を示した ($\chi_{Tol-EtOH} = 2.25$, $\chi_{Tol-HexOH} = 2.5$)。SAXS より得られたマイクロ相分離構造の形成領域の横軸を溶媒中のアルコールの体積分率で plot した時と、モル分率で plot した時にアルコールの炭素数が伸びて行くときのトルエン-アルコール間の χ の変化が異なった。

(2) 溶媒の選択性の温度による制御とグレイン構造成長メカニズム

用いたポリマーは SEP (Mn=170 kg/mol, PDI=1.09, $\phi_{PS}=28wt\%$) (クレイトンジャパン製) であり、これを isotridecyl isononanoate (日清オイリオより提供) によって、ポリマー濃度 10wt% の溶液を調整した。溶媒が poly(ethylene-*alt*-propylene) に対して強い選択性を有するため、溶液は本実験における温度範囲 (25~130° C) ではポリスチレンをドメインとする Body-Centered Cubic 構造を形成する。これを SPring8 の BL40B2 と名工大内の Nanoviewer (Rigaku 社製) で SAXS 法による構造解析を行い、MCR301 (Anton Paar 社製) を用いてレオロジー測定を行った。

あ溶液をポリスチレンが溶媒に溶ける温度 (114° C) より十分高い温度である 130° C に昇温させた後、所定の温度 (25~80° C) でアニールを行うことによりグレインを形成させた。アニール時間とともにそれまで等方的であった散乱プロファイルがスポット状に変化することからグレインが形成されたと判断した (Figure 1. a. b.)。25° C を下回るアニール温度ではグレインが形成しない。これは低い温度ではポリマー鎖がほぼ凍結状態であるのでグレイン形成に超長時間かかるため形成されなかったと考えられる。また溶液を昇温していくと、85° C 付近で急激に散乱ピークの強度が落ち、かつブロードになる。この変化は DSC にも吸熱ピークとして現われ、ポリスチレン相に溶媒がより多く溶解できるようになり偏斥力が急激に低下したために、それまで凍結していた構造が急に崩れたと考えられる。SAXS 測定と同様の条件下でレオロジー測定を行なった。SAXS でスポット状の散乱が得られた時間とほぼ同じ時間に G' が G'' を上回った (Figure 2)。このことからグレインの形成によってマイクロ相分離構造がグレインの端にまでわたって長距離にコネクティビティを持ち、ゲルのように流れにくい構造に変わったと考えられる。

Figure 1c から分かるように、グレインからの散乱プロファイルを詳しく観ると、同じ格子面からの散乱でもスポットの位置が q 方向にわずかにずれて存在するものがある。また大きな一つのスポットに見える散乱も細かく見ると複数のスポットからできている

ものがある。金属結晶においては小さなサブグレインが凝集することにより、見た目には大きな結晶となる系があることが知られており[2]、この溶液においても、わずかにドメインスペーシングの異なる複数のサブグレインが一つのグレインを形成していると考えられる。またアニーリング過程において二つのスポットが融合したり、分裂したりするような動きも見られる。このことから Figure 3 に描写されるように少しドメインスペーシングや角度が違うサブグレインもその端でつながり、その後は変形して一つのグレインになると考えられる。また、逆に一つのグレインでも歪みを含んでいると不安定であり、より歪みの少ないサブグレインに分かれて安定な形をとる場合もあると考えられる。

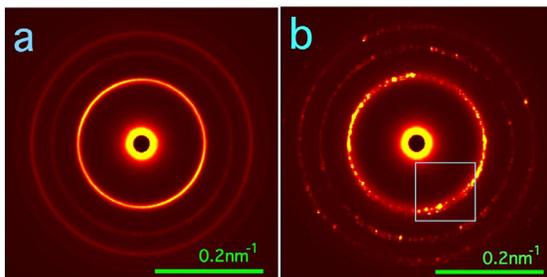


Figure 1. a. b. c. 2d patterns of SAXS.

a. Before the thermal treatment. b. Annealed at 70°C for 52min after the temperature drop from 130°C. c. Magnified picture of the square in figure. b.

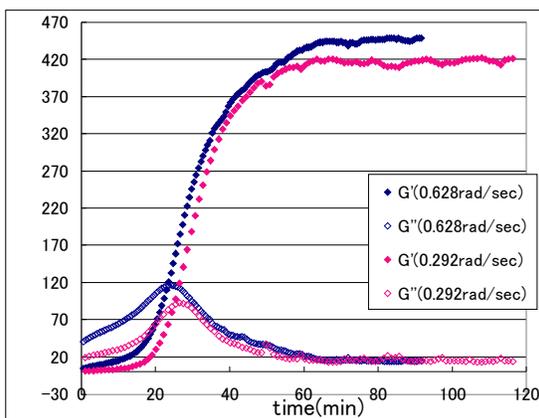


Figure 2. Dynamic stragemodulus G' and dynamic loss modulus G'' at 0.292 and 0.628 rad/sec as a function of time. Time indicate the annealing time at 60°C after the temperature drop from 130°C.

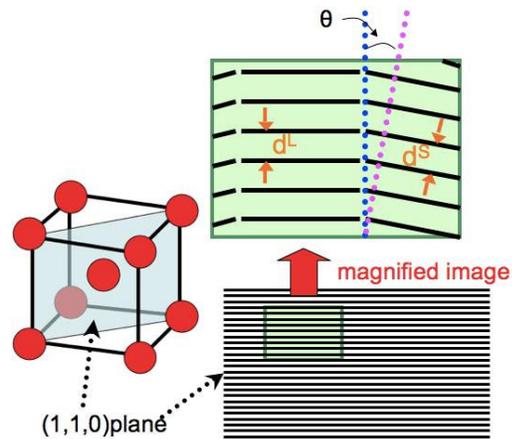


Figure 3. A grain was illustrated as stacks of lattice planes. A large consists of sub-grains with slightly different plane angle (θ). d^L and d^S , indicating domain spacings, have this relationship, $d^L \cos \theta = d^S$.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件 全て査読あり)

- 1) “Microphase Separation Induced by a Differentiating Non-Solvent in a Semi-Dilute Solution of an Ultra-High-Molecular-Weight Block Copolymer” Koji Ando, Takahiko Yamanaka, Shigeru Okamoto, Naoki Sakamoto, Hirokazu Hasegawa, and Naokiyo Koshikawa, *Journal of the Society of Materials Science Japan*, **60**, 24-28 (2011).
- 2) “Microphase Separation Induced by Differentiating Non-Solvent in a Semi-Dilute Solution Studied by Rheometry and SANS” Koji Ando, Takahiko Yamanaka, Shigeru Okamoto, Tadashi Inoue, Naoki Sakamoto, Daisuke Yamaguchi, Satoshi Koizumi, Hirokazu Hasegawa, and Naokiyo Koshikawa, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, Vol. 14, 012012-1 – 012012-10 (2010).
- 3) “Gelation of Photonic Microdomain Structures Formed in Semi-Dilute Solutions of Ultra-High-Molecular-Weight Polystyrene-b-Polybutadiene with Various Polybutadiene Contents” Shigeru Okamoto, Shinpei Ito, Koji Ando, Masahiro Mouri, Akihiko Ikeda, Hirokazu Hasegawa, and Naokiyo Koshikawa, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. and Eng.*, **14**, 012008-1 – 012008-14 (2010).
- 4) “SCFT Simulation and SANS Study on Spatial Distribution of Solvents in Microphase Separation Induced by a Differentiating Non-Solvent in a Semi-Dilute Solution of an Ultra-High-Molecular-Weight Block

Copolymer” Koji Ando, Takahiko Yamanaka, Shigeru Okamoto, Naoki Sakamoto, Daisuke Yamaguchi, Satoshi Koizumi, Hirokazu Hasegawa, and Naokiyo Koshikawa, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **247**, 012040-1 – 012040-11 (2010).

5) “高分子ブロック共重合体を用いたフォトニック結晶の創製”岡本茂, 日本画像学会誌, Vol. 49, 513(31) -520(38) (2010)

6) “高分子ブロック共重合体を用いたフォトニック結晶の創成”岡本茂, 高分子, Vol. 59, 334-335 (2010)

7) “フォトニック結晶としてのブロックポリマー” 岡本茂, EKISHO, Vol. 14, 91(13)-97(19) (2010)

8) “Spontaneous Perpendicular Orientation of Cylindrical Microdomains in a Block Copolymer Thick Film” Shinichi Sakurai, Hiromichi Bando, Hidekazu Yoshida, Ryoko Fukuoka, Masahiro Mouri, Katsuhiko Yamamoto, and Shigeru Okamoto, *Macromolecules*, **42**, 2115 - 2121, (2009).

9) “ブロック共重合体からのフォトニック結晶材料”岡本茂, 日本結晶成長学会誌, Vol. 36, 44-48 (2009)

〔学会発表〕 (計 9 件)

招待講演

1) “Photonic Crystals Fabricated in Semi-Dilute Solutions of Ultra-High-Molecular- Weight Block Copolymers” Shigeru Okamoto, POLYCHAR 19 (Mar. 20-24, 2011), Kathmandu, Nepal

2) “Giant Single Crystals of Block Copolymers” Shigeru Okamoto, Koji Ando, Kazuhiro Sato, Takahiko Yamanaka, Masahiro Mouri, Akihiko Ikeda, Hirokazu Hasegawa, and Naokiyo Koshikawa, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Dec. 15-20, 2010), Honolulu, US

3) “Universality of Microphase Separation Induced by Strongly Selective Solvents in Semi-Dilute Solutions of Block Copolymers”, S. Okamoto, K. Ando, Y. Yoshida, K. Wakita, A. Matsushita, A. Ikeda, H. Hasegawa, and N. Koshikawa, International Symposium on Non-Equilibrium Soft Matter (Aug. 17-20, 2010), Nara, Japan

国際会議

4) “Small-Angle X-ray and Neutron Scattering Study on Microphase Separation Induced by Non-Solvent in a Semi-Dilute Solution of an Ultra-High-Molecular-Weight Block Copolymer”, Shigeru Okamoto, International Conference on Neutron and X-ray Scattering 2009 (Jun. 29, 2009) Kuala Lumpur, Malaysia

5) ” Formation and Fixation of Microdomain Structures in Semi-Dilute Solutions of

Ultra-High-Molecular-Weight Block Copolymers and its Application for Photonic Crystals” Shigeru Okamoto, Synchrotron Radiation in Polymer Science 4 (Sep 10, 2009) the Netherlands

6) “Microphase Separation Induced by Highly-Selective-Solvent in a Semi-Dilute Solution Studied by Rheometry and SANS” Koji Ando et al., Synchrotron Radiation in Polymer Science 4 (Sep 11, 2009) the Netherlands

7) “Microphase Separation Induced by Highly-Selective-Solvent in a Semi-Dilute Solution of an Ultra-High-Molecular-Weight Block Copolymer” Koji Ando et al., XIV International Conference on Small-Angle Scattering (Sep 14, 2009) Oxford Univ., UK

8) “Formation and Electric-Field-Induced Alignment of Highly-Ordered Microdomain Structures in a Semi-Dilute Solution of a Block Copolymer” Shigeru Okamoto, XIV International Conference on Small-Angle Scattering (Sep 16, 2009) Oxford Univ., UK

9) “Versatile Technique Induce Microphase Separation in Seim-dilute Solutions of Block Copolymers” Shigeru Okamoto et al., The 12th Pacific Polymer Conference (Nov. 16, 2011) Korea

〔産業財産権〕

○取得状況 (計 1 件)

名称：マイクロ相分離構造体、固定化されたマイクロ相分離構造体、および該構造体を備えた波長可変レーザー発振器、温度センサー、及び光フィルター

発明者：岡本茂，山本勝宏，岩間立洋，岡田麻由，原滋郎，瀧口義浩，毛利政博，渡邊克史

権利者：名古屋工業大学，宇宙航空研究開発機構，浜松ホトニクス(株)，旭化成イーマテリアルズ(株)

種類：PCT 出願

番号：国際公開番号 W02008/047514 A1

取得年月日：2012 年予定

国内外の別：国外

〔その他〕

ホームページ等

<http://okamotolab.web.nitech.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡本 茂 (OKAMOTO SHIGERU)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：50262944