



親水疎水ランダム共重合体の含水状態における秩序構造形成

山本勝宏
名古屋工業大学

キーワード：マイクロ相分離構造，シリカ微粒子

1. 背景と研究目的

ブロック共重合体が形成するマイクロ相分離を利用したナノスケールの秩序構造形成・制御の研究が多く行われてきた。しかし、合成は比較的煩雑でもある。一方、二元ランダム共重合体は、モノマーの選択多様性があり合成も容易であることから、例えば、側鎖に液晶性を持つものを導入することによって10nm以下のスケールで秩序構造が形成することが知られている。本研究では、液晶性側鎖などの単独で秩序構造形成能を持たない、親水・疎水モノマーからなる両親媒性ランダム共重合体を用いることによって、10nm以下のスケールを持つ秩序構造を形成させることに成功した。その構造解析の一環として、この構造は、含水した時のみに発現する系であったことから、水とわずかなメタノールを加えることでコントラスト変調法を用いて、より詳細な構造解析が可能であるかについて検討した。

2. 実験内容

親水成分として高い親水性を持つN-methylmethylenepyrrolidinone (NMMP)、疎水成分としてかさ高い側鎖を持つTris(trimethylsiloxy)-3-methacryloxy propylsilane (TRIS)を用いて、フリーラジカル重合によって両親媒性ランダム共重合体を合成した（重量組成比はNMMP/TRIS = 49/51wt%）。溶媒キャスト法によってSAXS用のフィルムを作製した。作製した試料の乾燥状態と含水状態、および水に10%程度のメタノールを混合した溶液に含侵した状態でSAXS測定を行った。カメラ長0.45m、X線波長0.15nm、カプトンフィルムを張り合わせた試料セルに詰めて測定を行った。

3. 結果および考察

図1に乾燥状態および含水中、含溶媒中でのSAXSプロファイルを示す。乾燥状態（赤線）で散乱ベクトル $q = 1.5 \text{ nm}^{-1}$ に鋭いピークが観測されていることが分かり、側鎖と主鎖の相分離に対応する散乱である。含水状態（緑）になるとピークは小角側へシフト（膨潤による）し、さらに高次ピークが出現したことが分かる。つまり秩序性が向上したことが確認できた。この状態にメタノールを5,10%加えると、1次ピーク強度が相対的に小さくなっていくことが分かる。これは含水したドメインの電子密度が低下したことによるものであり、単純な2層系ではなく、3層モデルが推測される。単に、水を含む親水性領域と、水（極性溶媒）を含まない疎水性量領域からなる2成分とすると、実験プロファイルの変化を説明することはできない（相似的にピーク強度の減少が起こる）。コントラスト変調実験によるドメイン構造の詳細な解析が可能であることが示唆された。

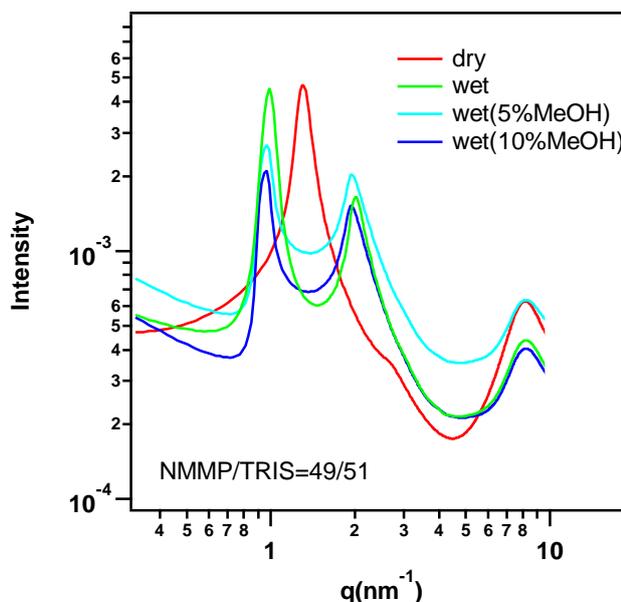


Figure 1. 1D SAXS profiles of spherical particles with different concentrations, 1, 2, 4, and 6wt%.