

動的核スピン偏極によるコントラスト変調小角中性子散乱法を用いた多成分系高分子ブロック共重合体の構造解析

メニコン・伊藤恵利, 名古屋工業大学・山本勝宏

1. Introduction

ブロック共重合体のマイクロ相分離構造解析に小角散乱法はもっとも有効な手段の一つである。中でも中性子散乱法 (SANS) は系内の重水素化率を変更するなどの手法を用いたコントラスト変調 SANS は特定成分あるいは成分間の部分散乱関数を求めることで、詳細なナノ構造について議論が可能となる。水素核の散乱長 b_H はその偏極度 P_H に依存する ($b_H = -0.374 + 1.456P_H$ (10^{-12}cm)) ので、水素の偏極率を制御することでコントラスト変調実験が可能となる。実験的には、水素核の高い偏極率を得るには、高磁場環境且つ極低温で高い偏極率を持つ電子スピン (系内にドーブされた TEMPO ラジカルなど) からマイクロ波の照射によって、偏極を水素核スピンへ移動させる動的核スピン偏極法 (DNP) を利用する。本研究では一方の成分を重水素化ブロックとし、さらに TEMPO ラジカルを共有結合で側鎖に導入したブロック共重合体試料を用いた (Figure 1)。単純な系ではあるが、ブロック共重合体のマイクロ相分離構造解析に DNP-SANS を利用した結果について検討し、DNP-SANS 法の有効性について理解を深めることを目的とする。

2. Experiment

ブロック共重合体はスチレン(ST)と *tert*-Butyl acrylate を ATRP 法で重合し、得られた共重合体の PMA 側鎖を重水素化メタノールでエステル交換より完全に置換した重水素化したポリスチレ-*b*-ポリメチルアクリレート(PS-*b*-dPMA)を合成した。さらに 4-amino-TEMPO を用い PMA 側鎖の一部を TEMPO に置換した。ラジカル濃度は 44mM であった。ブロック共重合体は PS の分子量 37,100 dPMA が 38,800、PS の体積分率が 53% である。試料はトルエン溶液から一週間かけてゆっくりとキャストした。完全に乾燥させたフィルムを、真空中 140°C で 3 時間熱処理した。DNP-SANS 実験は J-PARC 茨城県のビームライン BL20 iMaterial にて、7T で 1.1K の極低温で行った。

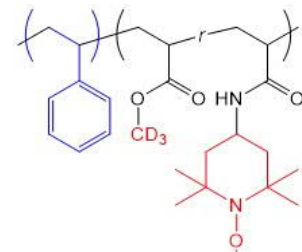


Figure 1. Chemical structure of the block copolymer.

3. Results

Figure 2 にプロトンのスピン偏極率の違いによる SANS プロファイルと比較として SAXS プロファイルを載せる。モルフォロジーは散乱ピークが整数倍の位置に観測されることからラメラ構造であることが分かる。偏極率がプラス方向 (実際には中性子の偏極率 P_N がマイナスであるため負偏極) へ変化するにつれ、散乱強度が増大することが分かる。これは、スチレンのプロトンの散乱長が減少し、PS と PMA ドメインの散乱長密度差が大きくなることによると理解できる (重水素、酸素、炭素、窒素核の散乱長は変化しない)。広角領域のレベルの増大も水素核の非干渉性散乱の増大によるものである。特徴的な変化は、2 次ピーク (4 次もわずかに変化している可能性がある) の散乱強度の変化であり、偏極率+58% (実際は負偏極) において、明らかに 2 次ピーク強度が顕著にな

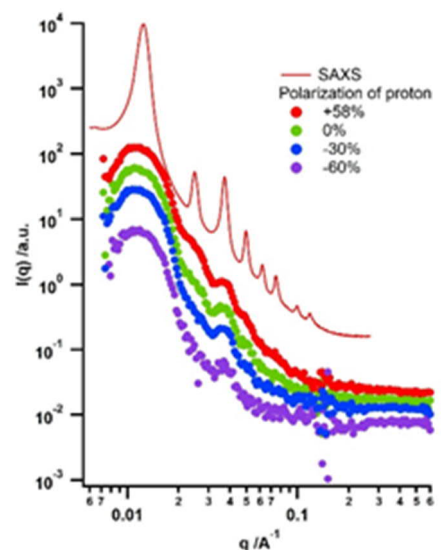


Figure 2. DNP SANS and SAXS profiles of PS-*b*-dPMA with TEMPO radicals. SAXS profile was shifted vertically to avoid overlapping.

っていることである。2成分のドメインの散乱長のみが変化するのであれば、偏極率に伴い散乱強度のみ変化し、プロファイルは相似的に変化するはずである。しかし、そうになっていないのは、単純な2成分モデルでは説明がつかないことを意味する。散乱プロファイルの変化を説明するには、例えば、界面の混合領域の散乱長変化も含めた考察が必要であると思われる。詳細については、モデルを立てて散乱プロファイルの再現を行い、実験結果と比較することで考察してゆく。

4. Conclusion

今回、PS-*b*-dPMA をスピンラベル化した試料を用いて、DNP-SANS によるコントラスト変調実験を行った。解析はまだ完全ではないが、コントラストの変化に伴い、散乱プロファイルが非相似的に変化した。このことは、単純な二成分の相分離したラメラ構造では説明がつかない。二相間の界面の SLD も考慮したモデルで考察する必要があると思われる。コントラスト変調が可能であることから、X線散乱法では見えない僅かな変化をとらえることができているのではないかとと思われる。