

Title	結晶性ブロック共重合体の特異的表面構造CGIによる検索について
Author(s)	大和, 弘斉
Citation	
Issue Date	2001-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2759
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特異的表面構造

大和 弘斉（野島研究室）

【目的】 結晶性-非晶性2元ブロック共重合体の薄膜表面では特異的に μm スケールの窪みが観察される。これは、結晶性ホモポリマーと非晶性ホモポリマーでは観察される事の無いものである。本研究で様々なブロック共重合体の薄膜表面を μm スケールから nm スケールまで直接観察し、窪みの有無と試の分子量・組成の関係から、窪み構造の形成機構に対する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により合成したpoly(ϵ -caprolactone)-*b*-polybutadiene (PCL-*b*-PB)を用いた。試料の5 wt% トルエン溶液をガラス基板上にスピンコーティングする事で薄膜を調製した。その薄膜表面を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では、 μm オーダーの観察を行い、薄膜調製後の経時変化に関しても追跡した。また、AFM では、窪み構造に対する nm オーダーの観察を行い、小角X線散乱 (SAXS) 測定の結果とも比較検討した。

【結果・考察】 CLSMによって、窪みの成長過程を時間とともに追跡する事に成功した。この窪みは薄膜調製後、時間の経過とともに徐々に成長し、約24時間後には平衡に達した。最終的な窪みのサイズは多くの場合、直径40 μm 、深さ1 μm 前後であった。窪み発現の有無は Fig. 1 に示すように、分子量・結晶性成分 (PCL 鎖) の体積分率によって決定された。これらの結果は、この巨大な窪み構造の形成に溶媒の蒸発が関係している事を示唆している。 Fig. 2 は、窪み近傍のAFM像である。そこでは、基板に対して垂直なラメラ繰り返し構造の存在が確認された。同時に得られる高さ情報から垂直なラメラが観察された部分は窪みの内側、観察されない部分は窪みの外側と判断した。窪みの内側に観察されたラメラ繰り返し構造周期は20 nm であり、SAXS 測定から得られたバルクでの値 (20.8 nm) と近い結果が得られた。また、窪みの外側においては基板と平行なラメラ繰り返し構造が見られ、薄膜表面における2方向のラメラ繰り返し構造の共存が確認された。 結晶性-非晶性ブロック共重合体の系では、結晶鎖が結晶化する際、溶媒は結晶相から排除され、その部分を溶媒が通過する事が困難になる。その結果溶媒の蒸発は非晶相を通じて行われる事になり、より溶媒の蒸発に適した垂直なラメラの領域から窪み発現するという機構が考えられる。つまり、本研究で報告されるブロック共重合体の薄膜表面における窪み構造は、「結晶性成分の結晶化」と「溶媒の蒸発」という2つの因子から複合的に発現していると言える。

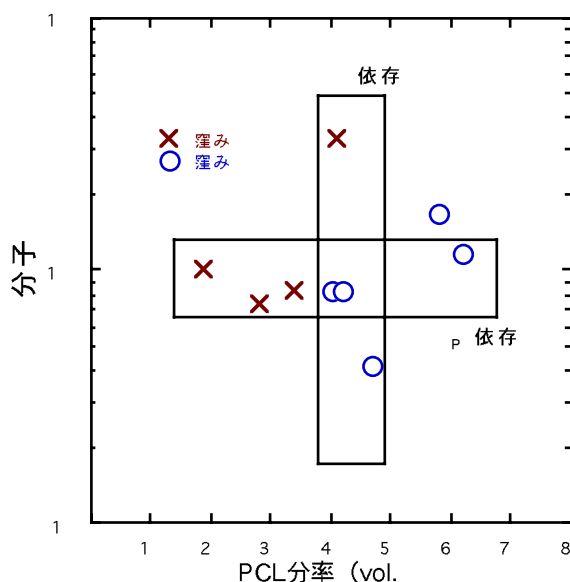


Fig. 1 窪みの有無と試料の分子特性の関係

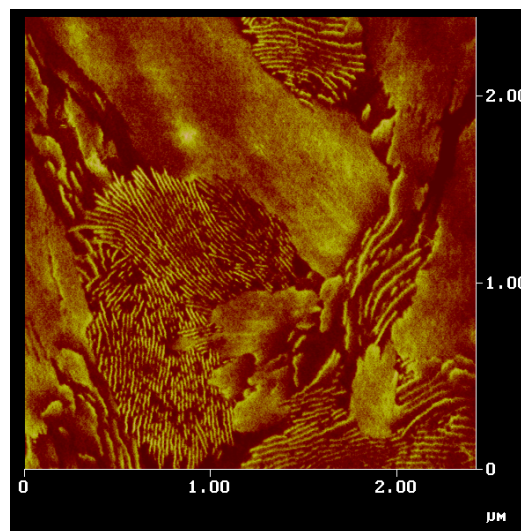


Fig. 2 窪みの境界近傍AFM画像
分子量：4200, PCL分率：47 vol. %
(Tapping モード, 位相差像)

Keywords 結晶性-非晶性2元ブロック共重合体, 表面, モルホロジー, ラメラ, 原子間力顕微鏡