

# 強偏斥系結晶性－結晶性ブロック共重合体の階層構造形成に関する研究

能島, 士貴

<https://doi.org/10.15017/1806986>

---

出版情報：九州大学, 2016, 博士（工学）, 課程博士  
バージョン：  
権利関係：全文ファイル公表済

九州大学大学院 工学府 物質創造工学専攻  
学位論文

強偏斥系結晶性-結晶性ブロック共重合体の  
階層構造形成に関する研究

平成 29 年 2 月

能島 士貴

## 目次

**第1章 序論**

|               |    |
|---------------|----|
| 1.1 緒言        | 5  |
| 1.2 本研究の目的・構成 | 15 |
| 1.3 参考文献      | 17 |

**第2章 強偏斥系結晶性-結晶性ブロック共重合体の階層構造形成過程**

|  |    |
|--|----|
| 2.1 緒言   | 22 |
| 2.2 実験   | 24 |
| 2.2.1 使用試薬   | 24 |
| 2.2.2 PEG- <i>b</i> -PFA-C <sub>8</sub> の調製            | 26 |
| 2.2.3 PEG- <i>b</i> -PFA-C <sub>8</sub> の一次構造評価        | 27 |
| 2.2.4 PEG- <i>b</i> -PFA-C <sub>8</sub> の熱物性評価         | 28 |
| 2.2.5 PEG- <i>b</i> -PFA-C <sub>8</sub> の階層構造評価        | 30 |
| 2.3 結果および考察  | 32 |
| 2.3.1 PEG- <i>b</i> -PFA-C <sub>8</sub> の一次構造          | 32 |
| 2.3.2 PEG- <i>b</i> -PFA-C <sub>8</sub> の等温結晶化挙動       | 34 |
| 2.3.3 PEG- <i>b</i> -PFA-C <sub>8</sub> の階層構造          | 38 |
| 2.3.4 PEG- <i>b</i> -PFA-C <sub>8</sub> の構造形成過程とその解析方法 | 45 |
| 2.3.5 急冷過程および等温結晶化初期過程における構造ゆらぎ                        | 47 |
| 2.3.6 等温結晶化後期過程における構造ゆらぎ                               | 51 |
| 2.4 結論   | 54 |
| 2.5 参考文献   | 55 |

**第3章 強偏斥系結晶性-結晶性ブロック共重合体の結晶化制御**

|  |    |
|--|----|
| 3.1 緒言   | 59 |
| 3.2 実験   | 61 |
| 3.2.1 PEG- <i>b</i> -PFA-C <sub>8</sub> の熱物性評価                   | 61 |
| 3.2.2 PEG- <i>b</i> -PFA-C <sub>8</sub> の階層構造評価                  | 62 |
| 3.3 結果および考察  | 64 |
| 3.3.1 異なる降温過程における PEG- <i>b</i> -PFA-C <sub>8</sub> の結晶化挙動の比較    | 64 |
| 3.3.2 異なる降温過程における PEG- <i>b</i> -PFA-C <sub>8</sub> の階層構造形成過程の比較 | 67 |
| 3.4 結論   | 73 |
| 3.5 参考文献   | 74 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>第 4 章 強偏斥系結晶性-結晶性ブロック共重合体薄膜の階層構造制御</b>   |     |
| 4.1 緒言  | 77  |
| 4.2 実験  | 78  |
| 4.2.1 PEG- <i>b</i> -PFA-C <sub>8</sub> の調製   | 78  |
| 4.2.2 PEG- <i>b</i> -PFA-C <sub>8</sub> の一次構造評価                                     | 78  |
| 4.2.3 PEG- <i>b</i> -PFA-C <sub>8</sub> の熱物性評価                                      | 78  |
| 4.2.4 バルク状態の PEG- <i>b</i> -PFA-C <sub>8</sub> の階層構造評価                              | 79  |
| 4.2.5 PEG- <i>b</i> -PFA-C <sub>8</sub> 薄膜の階層構造評価                                   | 79  |
| 4.3 結果および考察   | 82  |
| 4.3.1 PEG- <i>b</i> -PFA-C <sub>8</sub> の一次構造                                       | 82  |
| 4.3.2 PEG- <i>b</i> -PFA-C <sub>8</sub> の相転移挙動                                      | 83  |
| 4.3.3 バルク状態の PEG- <i>b</i> -PFA-C <sub>8</sub> の階層構造                                | 85  |
| 4.3.4 PEG- <i>b</i> -PFA-C <sub>8</sub> 薄膜の階層構造                                     | 87  |
| 4.3.5 エネルギー可変 X 線光電子分光測定を用いた PEG- <i>b</i> -PFA-C <sub>8</sub> 薄膜<br>最表面の分子鎖凝集構造の推定 | 103 |
| 4.4 結論  | 107 |
| 4.5 参考文献  | 108 |

## 第 5 章 総括

## 謝辞

# 第 1 章

## 序論

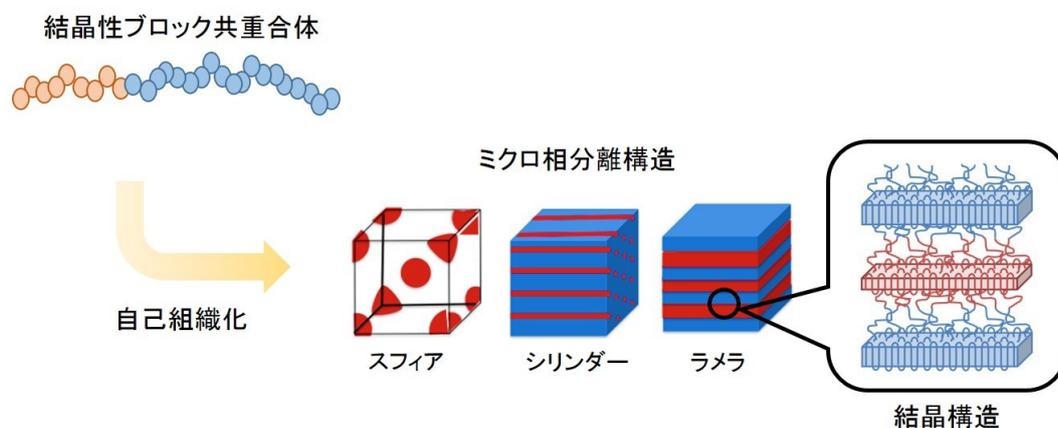
## 1.1 緒言

2017年現在、日本を取り巻く産業、ビジネスの環境はめまぐるしく変化し、中国や新興国の台頭、各国間での自由貿易協定の締結など、新たな競争時代を迎え、日本の産業・貿易構造は大きな転換期を迎えている。我が国は資源・原料を海外から輸入して、高い技術で加工・製品化して輸出するスタイルで経済成長を遂げてきた。しかし、急速な円高により製品の価格販売競争が激しくなる中、製造業は製造にかかるコストを削減するために、人件費や材料費を低コストで確保できるアジアの国々を中心とする海外へ工場を建設し、現地で生産を開始した。その結果、日本国内の製造現場が減少し、モノづくりで支えられてきた技術水準を保てない問題が生じている。この対策として、先端技術の開発、新たな産業の構築による国内の需要の拡大が必要とされている。

高分子材料は、金属、セラミックスとともに三大材料の一つであり、成型加工性、軽量性に優れ、金属、セラミックス材料の代替品としてガスバリア性材料、有機薄膜太陽電池、生分解性、生体適合性材料などに利用されている。これらの機能性を引き出す手法は様々あり、その一つとして結晶性ブロック共重合体の自己組織化がある。異なる高分子鎖が結合したブロック共重合体は自己組織化により、数ナノメートルから数十ナノメートルオーダーで周期的に相分離し、成分鎖の体積分率と分子鎖の剛直性に依存して、スフィア、シリンダー、ジャイロイド、ラメラなど様々な形態のマイクロ相分離構造を形成する。<sup>1-1)</sup> Figure 1-1 に示すように、結晶性高分子を一成分鎖以上含む結晶性ブロック共重合体はマイクロ相分離構造内で分子鎖が0.1ナノメートルから数ナノメートルオーダーで折りたたまれて結晶構造を形成し、高度に充填することで特徴的な階層的秩序構造形成し、物性や機能性を発現することが知られている。構造に階層が存在する特徴は高分子以外の非生物材料では見られない現象であり、各階層構造に起因する物性が共存し、高分子材料に優れ

た特徴をもたらす。また、各階層に異なる機能をもたせると、機能の複合化を実現できる。

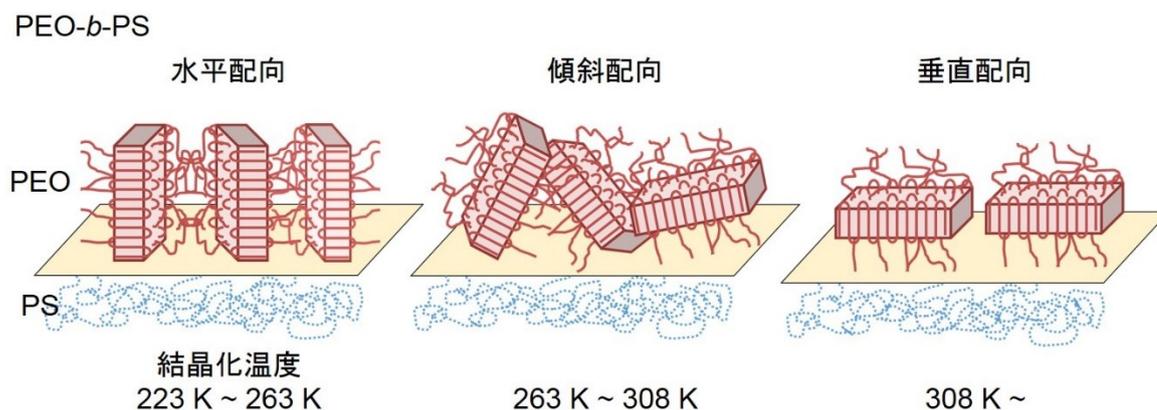
### マイクロ相分離構造と結晶構造からなる階層構造



**Figure 1-1.** Schematic illustration of hierarchical structure composed of microphase separated structure and crystalline structure.

具体的には、結晶性-非晶性ブロック共重合体の場合、球状マイクロ相分離構造のスフィア内で結晶性成分鎖が結晶化すると、弾性率が向上することが報告されている。<sup>1-2)</sup> さらに、球状マイクロドメインのサイズを数十ナノメートルオーダーの可視光の波長よりも小さくなるように調整すると、結晶化後に白濁せずに透明な材料が得られる。ラメラ状マイクロドメイン内で結晶性成分鎖の結晶化度と結晶配向を制御すると、ガス透過性の低い、弾力性のある材料が得られることが報告されている。<sup>1-3)</sup> 結晶性-結晶性ブロック共重合体の場合、生体適合性、生分解性を有する、異なる結晶性高分子を組み合わせ、その組成比を調整することで生分解性、力学的強度を調節できると報告されている。<sup>1-4,5)</sup> ドナー/アクセプターの半導体ブロックを有するブロック共重合体を用いて、マイクロ相分離構造のサイズを調節することで、広い界面の形成と電荷輸送経路の構築の両立を試みた有機薄膜太陽電池の開発が行われている。<sup>1-6,7)</sup> 電荷分離、輸送はマイクロ相分離構造の形態、サイズ、ドメイン内の結晶性成分鎖の配向に依存することが報告されている。

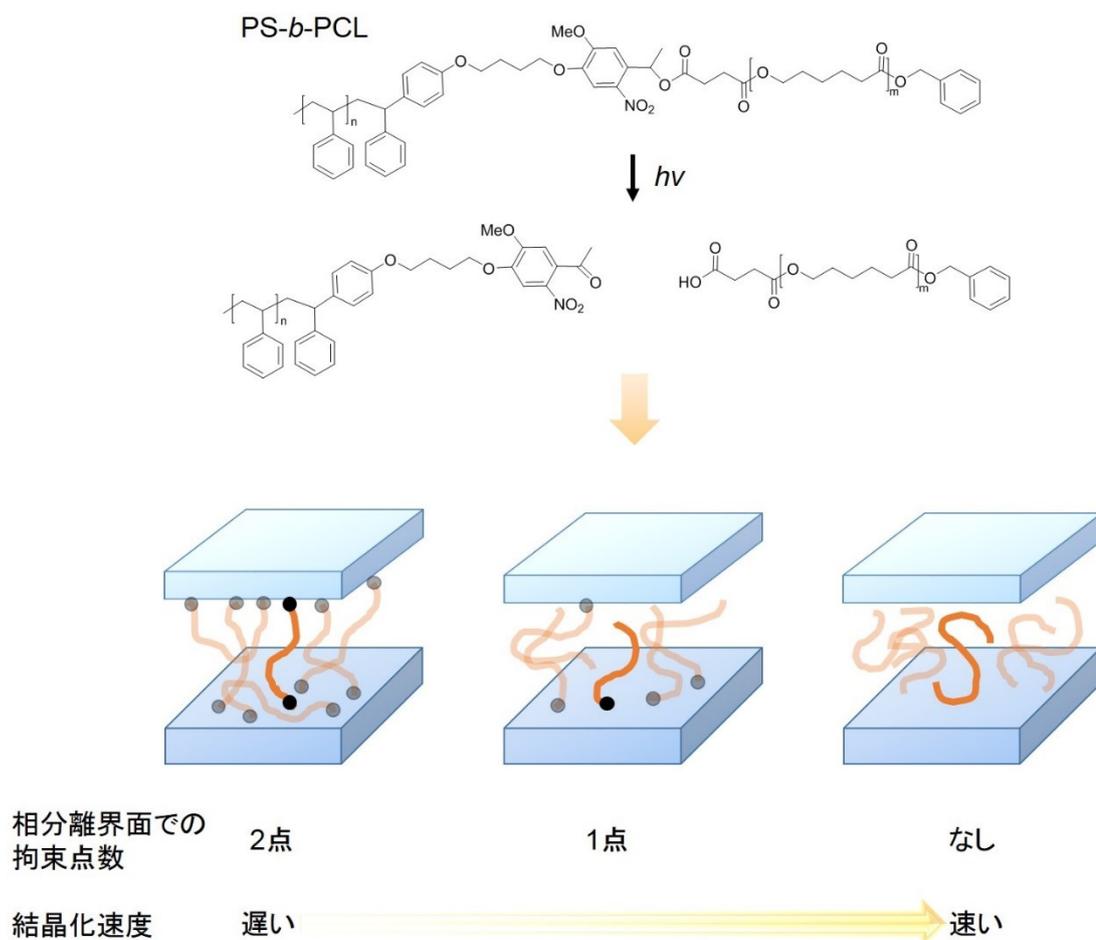
上記のように様々な物性や機能性を発現するには、マイクロ相分離構造内での結晶配向制御が重要である。例えば、結晶性-非晶性ブロック共重合体では、結晶性成分鎖の結晶化温度 ( $T_c$ ) が非晶性成分鎖のガラス転移温度 ( $T_g$ ) や秩序-無秩序転移温度 ( $T_{ODT}$ ) よりも低ければ、ラメラやシリンダーなどの制限空間内で結晶化し、結晶性成分鎖がマイクロ相分離構造内で配向結晶化する。実際に結晶性-非晶性ブロック共重合体 ( $T_{ODT} > T_g > T_c$ ) にせん断応力を印加してマイクロ相分離構造を一方向に配列させ、マイクロ相分離構造内での結晶配向を解析する研究が進められている。<sup>1-8,9)</sup> ポリエチレン (PE) を成分鎖とするブロック共重合体において、結晶の  $c$  軸 (分子鎖方向) がラメラ状マイクロ相分離界面に対して水平方向に配向する。これは結晶性、非晶性両成分鎖の結合点あたりの界面積を一致させるためであると報告されている。<sup>1-10,11)</sup> 一方、ポリエチレンオキシド (PEO) を成分鎖とするブロック共重合体は、結晶配向が分子量と結晶化温度に依存する。PEO が  $10,000 \text{ g mol}^{-1}$  の低分子量の場合、結晶配向は結晶化温度に依存して変化する。Figure 1-2 に示すように、結晶化温度が 223 K から 263 K の範囲で PEO の結晶の  $c$  軸がラメラ状マイクロ相分離界面に対して水平方向に配向する一方、308 K 以上では PEO の結晶の  $c$  軸がラメラ状マイクロ相分離界面に対して垂直方向に配向し、その中間領域では傾斜配向が出現する。<sup>1-12,13)</sup> PEO が高分子量体の場合、傾斜配向する温度領域が狭くなる。シリンダー状マイクロ相分離構造を形成する、PEO を結晶性成分鎖とするブロック共重合体においても、243 K 以上で PEO の結晶の  $c$  軸がシリンダー軸から傾いて傾斜配向し、温度上昇とともに傾斜角が増加して、結晶化温度 275 K 以上で PEO の結晶の  $c$  軸がシリンダーと垂直に配向する。<sup>1-14)</sup> このように PEO はラメラ状およびシリンダー状ドメイン内で結晶化した時、低温域から高温域にかけて PEO の結晶の  $c$  軸がマイクロドメイン界面に対してランダム配向から垂直配向に近づく。これは成長速度が最も大きい(120)面の成長方向を相分離界面と平行にするためと報告されている。



**Figure 1-2.** Schematic illustration of a crystal orientation within the confined lamella.

このようにマイクロ相分離構造内での結晶配向制御は精力的に研究されている。この他にも結晶性ブロック共重合体に関する研究は系統的に行われており、例えば、結晶性-非晶性ブロック共重合体において、非晶性成分鎖の分子易動度が結晶性成分鎖の結晶化に及ぼす影響を評価した研究例が存在する。<sup>1-15~20)</sup> 結晶性-ガラス状非晶性ブロック共重合体 [秩序-無秩序転移温度 ( $T_{ODT}$ ) > 非晶性成分鎖のガラス転移温度 ( $T_g$ ) > 結晶性成分鎖の結晶化温度 ( $T_c$ )] は結晶性-ゴム状非晶性ブロック共重合体 [ $T_{ODT} > T_c > T_g$ ] に比べて非晶性成分鎖の分子易動度が低いマトリクス内で結晶化するため、結晶性成分鎖の結晶化は抑制され、結晶化度、結晶サイズが低下することが報告されている。<sup>1-21~38)</sup> しかし、熔融状態のマイクロ相分離構造は破壊されることなく結晶化する利点も報告されている。また、結晶性-非晶性ブロック共重合体の結合点の相分離界面での拘束が結晶化に及ぼす影響を評価した、基礎的な研究が存在する。<sup>1-39,40)</sup> 紫外線照射により結合点が解離するブロック共重合体を調製し、マイクロ相分離構造形成後に結合点を解離せずにそのままドメイン内で結晶化させた場合と、結合点を解離後、ドメイン内で結晶化させた場合を比較することで相分離界面での拘束が及ぼす影響を調べた研究例を紹介する。シリンダー状マイクロドメイン内での結晶化において、結晶性成分鎖の結晶化速度は結合点の解離前後でシリンダー半径のサイズに依存した。シリンダーサイズが小さければ、解離後

の方が解離前よりも結晶化速度が速いが、シリンダーサイズが大きければ、結合点の解離前後で結晶化速度に違いは見られなかった。<sup>1-41)</sup> 結晶性成分鎖の拡散に伴う自由エネルギーはドメインサイズに依存することが明らかとなった。また、Figure 1-3 に示すように、結合点における解離が一か所または二か所ある ABA 型のトリブロック共重合体 (A: 非晶性成分鎖、B: 結晶性成分鎖) を用いて、ラメラ状マイクロ相分離構造内で結晶性成分鎖が相分離界面に一か所または二か所拘束された状態と拘束されていない状態を作り出し、相分離界面での拘束点の数が結晶化に及ぼす影響を調べた研究例を紹介する。<sup>1-42,43)</sup> 拘束点が一か所または拘束されていない場合は、結晶化温度の上昇とともに融点、結晶化度は増加したが、拘束点が二か所の場合は結晶化温度の上昇に関わらず融点、結晶化度は増加せず、非常に抑制された状態で結晶化すること明らかとなった。また、相分離界面での拘束点数が多いほど、結晶化速度は低下することが明らかとなった。

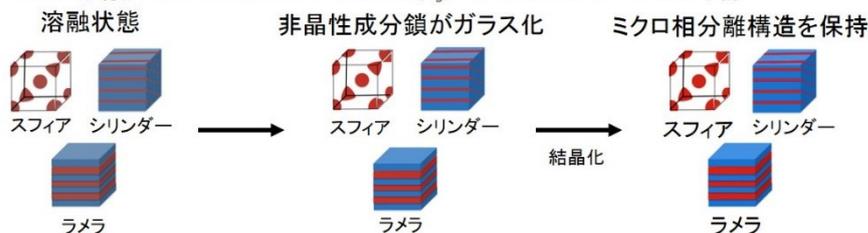


**Figure 1-3.** Schematic illustration of crystalline block and crystalline homopolymer spatially confined in lamellar microdomain.

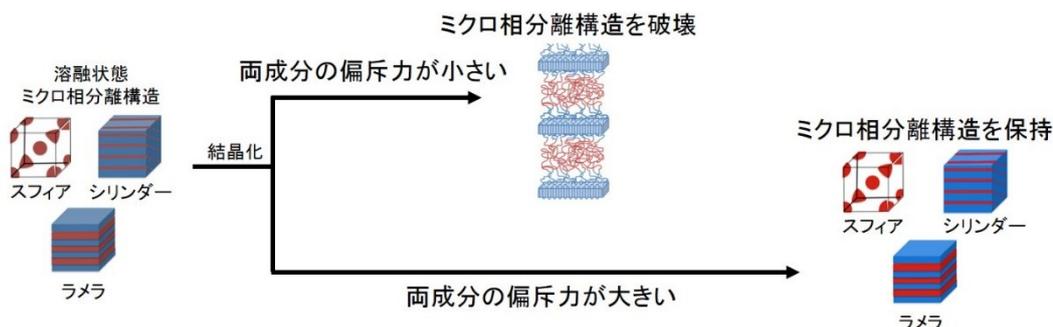
マイクロ相分離構造と結晶構造からなる階層構造の形成因子を明らかにした研究例も存在する。結晶性ホモポリマーは熔融状態からの結晶化過程で結晶化に有利なラメラ繰り返し構造を形成するが、結晶性ブロック共重合体はマイクロ相分離構造がラメラ繰り返し構造の形成を阻害するため、多様な形態の高次構造を形成する。結晶化の駆動力がマイクロ相分離の駆動力よりも強ければ、熔融状態でのマイクロ相分離構造の形態は結晶化過程で破壊され（マイクロ相分離構造を破壊する結晶化; **Break-out crystallization**）、ラメラ繰り返し構造を形成する。<sup>1-44-52)</sup> 一方、結晶化の駆動力がマイクロ相分離構造の駆動力よりも弱ければ、熔融状態でのマイクロ相分離構造の形態は結晶化過程で保持され（マイクロ相分離構造内に拘束された結晶化; **Confined crystallization**）、マイクロ相分離構造と結晶構造からなる階層構造を形成する。

Confined crystallization は①結晶性-ガラス状非晶性ブロック共重合体 [ $T_{ODT} > T_g > T_c$ ]、<sup>1-21~29)</sup> ②弱偏斥系以外の結晶性-ゴム状非晶性ブロック共重合体 [弱偏斥系以外、 $T_{ODT} > T_c > T_g$ ]、<sup>1-5,53,54)</sup> ③強偏斥系結晶性-結晶性ブロック共重合体 [強偏斥系、 $T_{ODT} > T_c$ ] <sup>1-4,5,55~57)</sup> の条件で形成される。Figure 1-4 に示すように、①は非晶性成分鎖が形成するマトリクスが結晶性成分鎖の結晶化に伴う拡散を抑制するため、両成分鎖の偏斥の強弱に関わらず、マイクロ相分離構造により制限された空間内で結晶化せざるを得ない。②は弱偏斥系では熔融状態のマイクロ相分離構造がラメラ繰り返し構造へと再編成するが、偏斥力が大きくなると、マイクロ相分離構造を保持しながら結晶化し、マイクロ相分離構造と結晶構造からなる階層構造を形成する。<sup>1-53,54)</sup> 従って、両成分鎖の偏斥力が重要な因子と考えられる。しかし、分子鎖の拡散速度が結晶化速度に比べて非常に遅い場合、マイクロ相分離構造の破壊を待たずに結晶化が進行することが報告されている。実際に、両成分鎖の偏斥が弱い場合でも、冷却速度に依存してマイクロ相分離構造を保持したまま結晶化することが報告されている。<sup>1-58)</sup> また、両成分鎖の偏斥が強い場合でも、マイクロドメインの形態に依存して構造が破壊され、ラメラ繰り返し構造に再編成することが報告されている。<sup>1-31)</sup> 従って、両成分鎖の偏斥が強ければマイクロ相分離構造を保持したまま結晶化する傾向は存在するが、必ずしも偏斥の強弱のみならず、動力学的因子やマイクロドメイン構造の形態も重要であるといえる。

## 結晶性-ガラス状非晶性ブロック共重合体

[秩序-無秩序転移温度 ( $T_{ODT}$ ) > 非晶性成分鎖のガラス転移温度 ( $T_g$ ) > 結晶性成分鎖の結晶化温度 ( $T_c$ )]

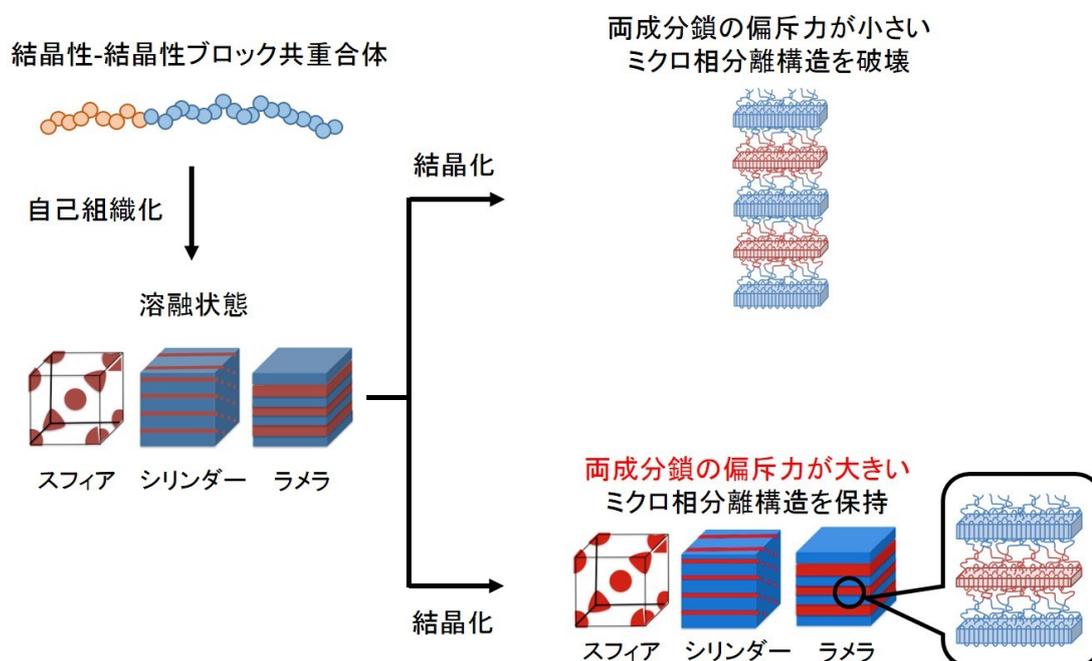
## 結晶性-ゴム状非晶性ブロック共重合体

[秩序-無秩序転移温度 ( $T_{ODT}$ ) > 結晶性成分鎖の結晶化温度 ( $T_c$ ) > 非晶性成分鎖のガラス転移温度 ( $T_g$ )]

**Figure 1-4.** Crystallization mechanisms of microphase separated crystalline-amorphous block copolymers.

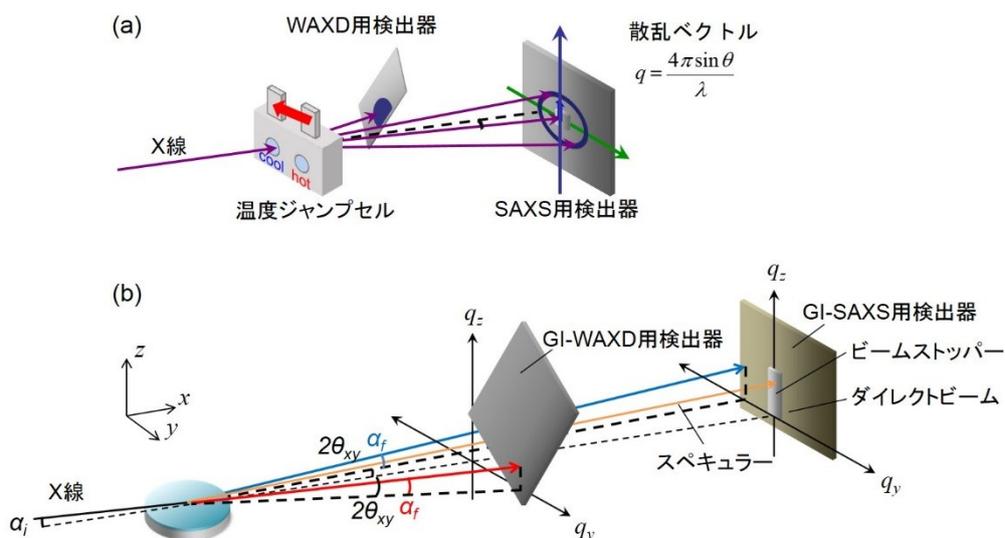
Figure 1-5 に示すように、③は強偏斥系ではマイクロ相分離構造を保持したまま、両成分鎖が結晶化することが報告されている。さらに、マイクロ相分離構造の保持、破壊は先に結晶化する成分鎖の結晶化度、結晶化速度に依存することが報告されている。先に結晶化する成分鎖の結晶化度が高ければ、成分鎖間の偏斥力が大きくなり、また、結晶化速度が速いため、素早い結晶化がマイクロ相分離構造を補強したと考えられる。このように、結晶性-非晶性ブロック共重合体において階層構造形成因子について系統的に評価されてきたが、結晶性-結晶性ブロック共重合体においては構造形成に関する知見が少ないものの、両成分鎖の偏斥が強く、先に結晶化する成分鎖の結晶化度が高ければ、マイクロ相分離構造を維持した状態で両成分鎖が結晶化することが報告されている。しかし、偏斥の強い成分鎖の組み合わせは限られているため、マイクロ相分離構造を維持した状態で両成分鎖が結晶化する **Confined crystallization** を達成した研究例は少なく、結晶性-結晶性ブロック共重合体の階層

構造形成に関する知見も少ない。これを理解することは新規機能性材料創製のための分子設計指針につながると考えられる。



**Figure 1-5.** Crystallization mechanisms of microphase separated crystalline-crystalline block copolymers.

また、近年、SPring-8などに代表される放射光施設に高分子専用のビームラインが建設され、Figure 1-6に示すようにシンクロトロン放射光を線源とする高輝度X線を用いた小角X線散乱/広角X線回折測定により、構造変化を非破壊で定量的に、秒単位で追跡することが可能になり、結晶性ブロック共重合体の結晶化とそれに伴う高次構造形成過程について検討されている。<sup>1-35)</sup> さらに、温度変化や圧力変化、一軸・二軸伸長、せん断などを試料に加えられる試料槽を備え付ければ、外場応答に対する時間発展の構造評価が可能である。また、最近、盛んに利用されるようになってきた微小角X線入射小角X線散乱/広角X線回折を用いれば、非破壊で薄膜内部の構造を評価でき、これまで解明されなかった現象が明らかとなりつつある。

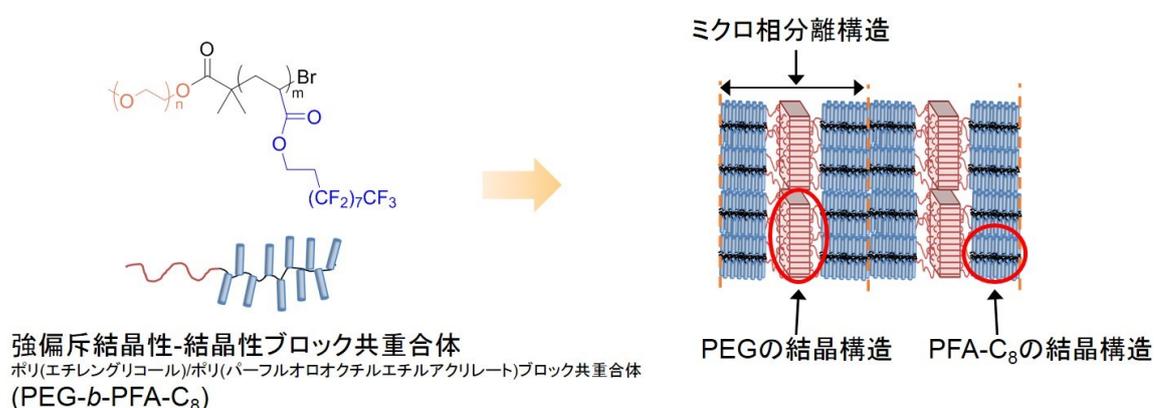


**Figure 1-6.** Schematic illustration of (a) *in-situ* simultaneous SAXS/WAXD measurements and (b) *in-situ* simultaneous GI-SAXS/WAXD measurements.

以上のように、結晶性-結晶性ブロック共重合体の階層構造形成についての理解は着々と進んでいるが、その構造形成に関する基礎的知見はまだ少なく、あらゆる観点から現象を理解することが必要である。また、実際に材料として使用する際は材料界面の影響を受ける。従って、バルクで得られた知見を基に薄膜に展開し、構造形成に関する基礎的知見を得ることも重要である。

## 1.2 本研究の目的・構成

1.1 で述べたように、結晶性-結晶性ブロック共重合体において、両成分鎖の偏斥が大きい結晶性高分子の組み合わせは限られているため、マイクロ相分離構造を維持した状態で両成分鎖が結晶化する **Confined crystallization** を達成した研究例は少なく、結晶性-結晶性ブロック共重合体の階層構造の形成および制御に関する知見も少ない。しかし、これを理解することは、新規機能性材料創製のための分子設計指針につながるため、学術的のみならず工業的にも極めて重要である。本論文では、Figure 1-7 に示すように、強偏斥系結晶性-結晶性ブロック共重合体の PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> を用いて、マイクロ相分離構造と結晶構造からなる階層構造を形成し、その構造形成過程の解明および結晶化制御、構造制御など基礎的知見を得ることを目的とした。



**Figure 1-7.** Schematic illustration of hierarchical structure composed of microphase separated structure and crystalline structure in PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>.

以下に本論文の構成を述べる。

第 2 章では、PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の熔融状態からの階層構造形成過程について述べた。

第 3 章では、熱履歴による PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> のマイクロ相分離構造内の結晶化制御について述べた。

第 4 章では、PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> 薄膜の階層構造制御について述べた。

第 5 章では、各章で得られた結論を述べ、総括した。

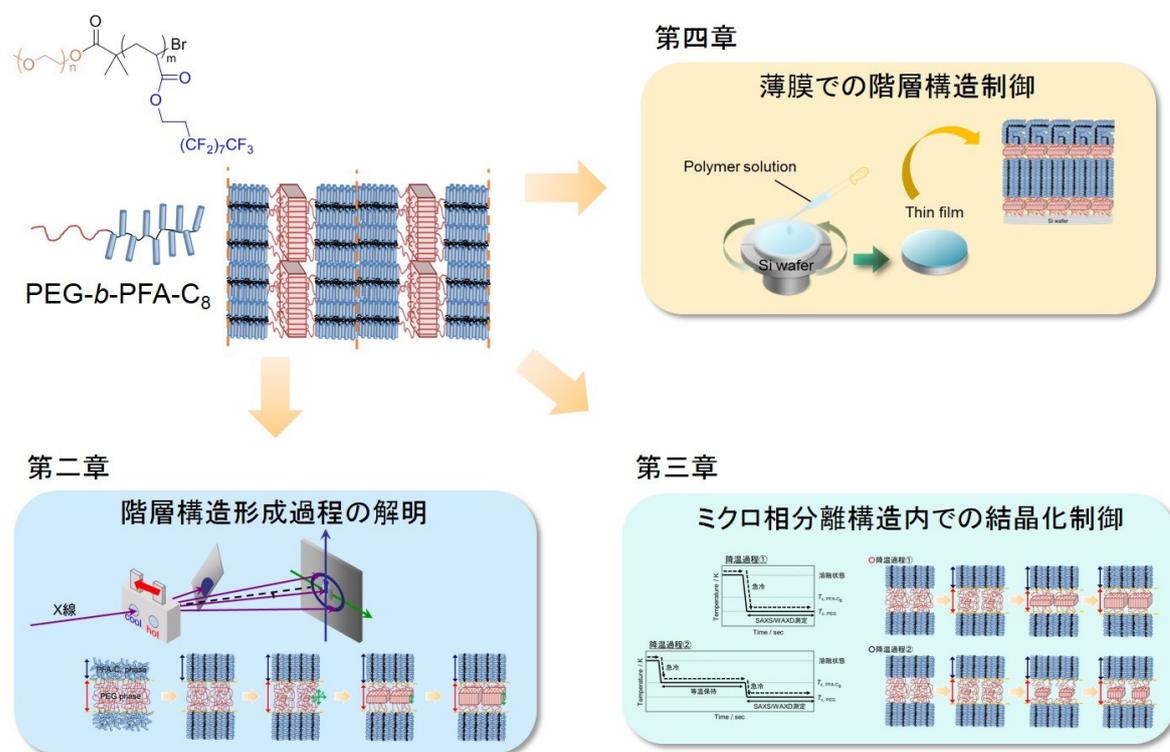


Figure 1-8. The construct of this thesis.

### 1.3 参考文献

- 1-1) Bates, F. S. *Science* **1991**, *251*, 898-905.
- 1-2) Nojima, S.; Inokawa, D.; Kawamura, T.; Nitta, K. *Polym. J.* **2008**, *40*, 986-991.
- 1-3) Lape N. K.; Mao, H. M.; Camper, D.; Hillmyer, M. A.; Cussler, E. L. *J. Membr. Sci.* **2005**, *259*, 1-9.
- 1-4) Castillo, R. V.; Muller, A. J.; Lin, M. C.; Chen, H. L.; Jeng, U. S.; Hillmyer, M. A.; *Macromolecules* **2008**, *41*, 6154-6164.
- 1-5) Castillo, R. V.; Arnal, M. L.; Mueller, A. J.; Hamley, I. W.; Castelletto, V.; Schmalz, H.; Abetz, V. *Macromolecules* **2008**, *41*, 879-889.
- 1-6) Gupta, G.; Singh, C. R.; Lohwasser, R. H.; Himmerlich, M.; Krischok, S.; Buschbaum, P. M.; Thelakkat, M.; Hoppe, H. *Acs Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 12309-12318.
- 1-7) Guo, G.; Lin, Y. H.; Witman, M. D.; Smith, K. A.; Wang, C.; Hexemer, A.; Strzalka, J.; Gomez, E. D.; Verduzco, R. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2957-2963.
- 1-8) Huang, P.; Cuo, Y.; Quirk, R. P.; Ruan, J.; Lotz, B.; Thomas, E. L.; Hsiao, B. S.; Avila-Orta, C. A.; Sics, I.; Cheng, S. Z. D. *Polymer* **2006**, *47*, 5457-5466.
- 1-9) Huang, P.; Zheng, J. X.; Leng, S.; Van Horn, R. M.; Jeong, K. U.; Guo, Y.; Quirk, R. P.; Cheng, S. Z. D.; Lotz, B.; Thomas, E. L.; Hsiao, B. S. *Macromolecules* **2007**, *40*, 526-534.
- 1-10) Hamley, I. W.; Fairclough, J. P. A.; Terrill, N. J.; Ryan, A. J.; Lipic, P. M.; Bates, F. S.; Town-Andrews, E. *Macromolecules* **1996**, *29*, 8835-8843.
- 1-11) Hamley, I. W.; Fairclough, J. P. A.; Ryan, A. J.; Bates, F. S.; Town-Andrews, E. *Polymer* **1996**, *37*, 4425-4429.
- 1-12) Huang, P.; Zhu, L.; Cuo, Y.; Ge, Q.; Jing, A. J.; Chen, W. Y.; Quirk, R. P.; Cheng, S. Z. D.; Thomas, E. L.; Lotz, B.; Hsiao, B. S.; Avila-Orta, C. A.; Sics, I. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3689-3698.

- 1-13) Zhu, L.; Cheng, S. Z. D.; Calhoun, B. H.; Ge, Q.; Quirk, R. P.; Thomas, E. L.; Hsiao, B. S.; Yeh, F.; Lotz, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5957-5967.
- 1-14) Huang, P.; Zhu, L.; Cheng, S. Z. D.; Ge, Q.; Quirk, R. P.; Thomas, E. L.; Lotz, B.; Hsiao, B. S.; Liu, L.; Yeh, F. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6649-6657.
- 1-15) Nojima, S.; Tanaka, H.; Rohadi, A.; Sasaki, S. *Polymer* **1998**, *39*, 1727-1737.
- 1-16) Zhu, L.; Mimnaugh, B. R.; Ge, Q.; Quirk, R. P.; Cheng, S. Z. D.; Thomas, E. L.; Lotz, B.; Hsiao, B. S.; Yeh, F.; Liu, L. *Polymer* **2001**, *42*, 9121-9131.
- 1-17) Ho, R. M.; Chung, T. M.; Tsai, J. C.; Kuo, J. C.; Hsiao, B. J.; Sics, I. *Macromol. Rapid. Commun.* **2005**, *26*, 107-111.
- 1-18) Ho, R. M.; Lin, F. H.; Tsai, C. C.; Lin, C. C.; Ko, B. T.; Hsiao, B. S.; Sics, I. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5985-5994.
- 1-19) Wen, T.; Liu, G.; Zhou, Y.; Zhang, X.; Wang, F.; Chen, H.; Loos, J.; Wang, D. *Macromolecules* **2012**, *45*, 5979-5985.
- 1-20) Xu, J. T.; Fairclough, J. P. A.; Mai, S. M.; Ryan, A. J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6937-6945.
- 1-21) Takeshita, H.; Gao, Y. J.; Natsui, T.; Rodriguez, E.; Miya, M.; Takenaka, K.; Shiomi, T. *Polymer* **2007**, *48*, 7660-7671.
- 1-22) Shiomi, T.; Tsukada, H.; Takashita, H.; Takenaka, K.; Tezuka, Y. *Polymer* **2001**, *42*, 4997-5004.
- 1-23) Nojima, S.; Kakihira, H.; Tanimoto, S.; Nakatani, H.; Sasaki, S. *Polym. J.* **2000**, *32*, 75-78.
- 1-24) Takeshita, H.; Ishii, N.; Araki, C.; Miya, M.; Takenaka, K.; Shiomi, T. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2006**, *44*, 3598-3604.
- 1-25) Chen, L.; Jiang, J.; Wei, L.; Wang, X.; Xue, G.; Zhou, D. *Macromolecules* **2015**, *48*, 1804-1812.
- 1-26) Malek, A.; Dingenouts, N.; Beskers, T. F.; Fehrenbacher, U.; Barner, L.; Wilhelm, M.

*Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 2704-2720.

- 1-27) Xu, J. T.; Yuan, J. J.; Cheng, S. Y. *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 2091-2098.
- 1-28) Zhu, L.; Cheng, S. Z. D.; Calhoun, B. H.; Ge, Q.; Quirk, R. P.; Thomas, E. L.; Hsiao, B. S.; Yeh, F.; Lotz, B. *Polymer* **2001**, *42*, 5829-5839.
- 1-29) Zhu, L.; Cheng, S. Z. D.; Calhoun, B. H.; Ge, Q.; Quirk, R. P.; Thomas, E. L.; Hsiao, B. S.; Yeh, F.; Lotz, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5957-5967.
- 1-30) Nojima, S.; Kanda, Y.; Sasaki, S. *Polym. J.* **1998**, *30*, 628-634.
- 1-31) Shiomi, T.; Takeshita, H.; Kawaguchi, H.; Nagai, M.; Takenaka, K.; Miya, M. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8056-8065.
- 1-32) Hsu, J. Y.; Hsieh, I. F.; Nandan, B.; Chiu, F. C.; Chen, J. H.; Jeng, U. S.; Chen, H. L. *Macromolecules* **2007**, *40*, 5014-5022.
- 1-33) Chen, H. L.; Wu, J. C.; Lin, T. L.; Lin, J. S. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6936-6944.
- 1-34) Nojima, S.; Kikuchi, N.; Rohadi, A.; Tanimoto, S.; Sasaki, S. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3727-3734.
- 1-35) Nojima, S.; Kato, K.; Yamamoto, S.; Ashida, T. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2237-2242.
- 1-36) Nojima, S.; Yamamoto, S.; Ashida, T. *Polym. J.* **1995**, *25*, 2237-2242.
- 1-37) Nojima, S.; Nakano, H.; Takahashi, Y.; Ashida, T. *Polymer* **1994**, *35*, 3479-3486.
- 1-38) Floudas, G.; Vazaiou, B.; Schipper, F.; Ulrich, R.; Wiesner, U.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2947-2957.
- 1-39) Nojima, S.; Ohguma, Y.; Kadena, K.; Ishizone, T.; Iwasaki, Y.; Yamaguchi, K. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3916-3923.
- 1-40) Nakagawa, S.; Kadena, K.; Ishizone, T.; Nojima, S.; Shimizu, T.; Yamaguchi, K.; Nakahama, S. *Macromolecules* **2012**, *45*, 1892-1900.
- 1-41) Nakagawa, S.; Tanaka, T.; Ishizone, T.; Nojima, S.; Kikuchi, Y.; Yamaguchi, K.; Nakahama, S. *Macromolecules* **2013**, *46*, 2199-2205.
- 1-42) Nakagawa, S.; Tanaka, T.; Ishizone, T.; Nojima, S.; Kamimura, K.; Yamaguchi, K.;

- Nakahama, S. *Polymer* **2014**, *55*, 4394-4400.
- 1-43) Nakagawa, S.; Ishizone, T.; Nojima, S.; Kamimura, K.; Yamaguchi, K.; Nakahama, S. *Macromolecules* **2015**, *48*, 7138-7145.
- 1-44) Nojima, S.; Ito, K.; Ikeda, H. *Polymer* **2007**, *48*, 3607-3611.
- 1-45) Higa, T.; Nagakura, H.; Sakurai, T.; Nojima, S. *Polymer* **2010**, *51*, 5576-5584.
- 1-46) Ikeda, H.; Ohguma, Y.; Nojima, S. *Polym. J.* **2008**, *40*, 241-248.
- 1-47) Sakurai, T.; Ohguma, Y.; Nojima, S.; *Polym. J.* **2008**, *40*, 971-978.
- 1-48) Hamley, I. W.; Parras, P.; Castelletto, V.; Castillo, R. V.; Muller, A. J.; Pollet, E.; Dubois, P.; Martin, C. M. *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 941-953.
- 1-49) Lin, M. C.; Chen, H. L.; Su, W. B.; Su, C. J.; Jeng, U. S.; Tzeng, F. Y.; Wu, J. Y.; Tsai, J. C.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **2012**, *45*, 5114-5127.
- 1-50) Castillo, R. V.; Muller, A. J.; Raquez, J. M.; Dubois, P. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4149-4160.
- 1-51) Huang, S. H.; Huang, Y. W.; Cheng, Y. W.; Hsiao, T. J.; Mao, Y. C.; Chiang, C. H.; Tsai, J. C. *Macromolecules* **2016**, *49*, 9048-9059.
- 1-52) Myers, S. B.; Register, R. A. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6773-6779.
- 1-53) Quiram, D. J.; Register, R. A.; Marchand, G. R. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4551-4558.
- 1-54) Quiram, D. J.; Register, R. A.; Marchand, G. R.; Ryan, A. J.; *Macromolecules* **1997**, *30*, 8338-8343.
- 1-55) Lin, M. C.; Wang, Y. C.; Chen, J. H.; Chen, H. L.; Mueller, A. J.; Su, C. J.; Jeng, U. S. *Macromolecules* **2011**, *44*, 6875-6884.
- 1-56) Nojima, S.; Fukagawa, Y.; Ikeda, H. *Macromolecules* **2009**, *42*, 9515-9522.
- 1-57) Hijikawa, R.; Huang, L.; Kiyofumi, G.; Marubayashi, H.; Nojima, S. *Polymer* **2014**, *55*, 6960-6966.
- 1-58) Rangarajan, P.; Register, R. A.; Fetters, L. J.; Bras, W.; Naylor, S.; Ryan, A. J. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4932-4938.

## 第2章

# 強偏斥系結晶性-結晶性ブロック共重合体の 階層構造形成過程

## 2.1 緒言

結晶性-結晶性ブロック共重合体は熔融状態においてマイクロ相分離構造を形成後、先に結晶化した成分鎖が形成した制限空間内で他方の成分鎖が結晶化し、様々な形態の階層構造を形成する。<sup>2-1-8)</sup> さらに、先に結晶化した成分鎖が形成した結晶構造と階層構造を破壊しながら、もう一方の成分鎖が結晶化することが報告されている。<sup>2-9-11)</sup> その構造形成過程が放射光 X 線構造解析により評価されてきたが、両成分鎖の電子密度差が小さいため、マイクロ相分離構造の構造変化を正確に追跡できていない。さらに、WAXD 測定から得られた両成分鎖由来の回折ピークをそれぞれ波形分離できず、制限空間内での結晶化挙動を正確に理解できていない。従って、構造形成過程の描写を正確に理解できておらず、先に結晶化した成分鎖が形成する結晶構造と階層構造の構造破壊過程は明らかになっていない。これを解明することはマイクロ相分離構造内での結晶化を理解し、制御する上で重要な知見となる。

本章では、強偏斥系結晶性-結晶性ブロック共重合体の PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> を用いて、熔融状態からの等温結晶化過程でのマイクロ相分離構造および結晶構造変化を小角 X 線散乱/広角 X 線回折その場同時時分割測定により明らかにすることを目的とする。親水性の PEG と疎水性の PFA-C<sub>8</sub> から構成されるブロック共重合体は  $\chi$  パラメータの値が大きく、明確な相分離界面を形成し、理想的な相分離構造を形成する。<sup>2-12,13)</sup> さらに、両成分鎖の偏斥力が大きいので、熔融状態のマイクロ相分離構造を維持した状態で両成分鎖が結晶化し、マイクロ相分離構造内の構造変化を詳細に解析可能である。PEG ブロックと PFA-C<sub>8</sub> ブロック由来の電子密度差が大きいので、SAXS 測定から明確な散乱ピークが得られ、マイクロ相分離構造の構造変化を詳細に解析できる。また、WAXD 測定より、PEG 結晶と PFA-C<sub>8</sub> 結晶由来の回折ピークを分離でき、制限空間内での結晶化挙動を詳細に解析できる。このように PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> は結晶性-結晶性ブロック共重合体の階層構造形成過程を解明するのに適切なモ

デル試料と考えられる。

## 2.2 実験

### 2.2.1 使用試薬

#### (1) 2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate (FA-C<sub>8</sub>)

ダイキン工業株式会社より提供していただいた FA-C<sub>8</sub> / 2-(perfluorodecyl)ethyl acrylate (FA-C<sub>10</sub>) 混合液を水素化カルシウム (CaH<sub>2</sub>) 存在下で2回常圧蒸留した。

#### (2) 臭化銅(I) (CuBr)

市販品 (和光純薬, 99.9%) を酢酸中にて 10 分間攪拌後、静置して上澄みを捨て、上澄みの色が青色を呈さなくなるまでこの操作を繰り返した。酢酸を取り除くため、エタノールを用いて同様の操作を行い、上澄み液が黄色を呈さなくなるまで繰り返した。その後、減圧乾燥した。

#### (3) トリエチルアミン (Et<sub>3</sub>N)

市販品 (東京化成, >99.0%) を水素化カルシウム (CaH<sub>2</sub>) 存在下で常圧蒸留したものを使用した。

#### (4) テトラヒドロフラン (THF)

市販品 (和光純薬, 97.0%) を溶媒精製装置 (アーンスト・ハンセン商会製) で精製して使用した。

#### (5) メタノール

市販品 (和光純薬, 99.5%) をそのまま使用した。

## (6) Poly(ethylene glycol) monomethyl ether (MeO-PEG)

市販品 (Aldrich) をジクロロメタンに溶かし、脱水トルエン中に再沈殿し、吸引ろ過した後、沈殿物を減圧乾燥した。数平均分子量 ( $M_n$ ) は 20,000 g/mol、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は 1.1 以下である。

## (7) ジクロロメタン

市販品 (キシダ化学, 98.0%) をそのまま使用した。

## (8) トルエン

市販品 (和光純薬, 98%) を溶媒精製装置 (アーンスト・ハンセン商会製) で精製して使用した。

## (9) エタノール

市販品 (日本アルコール販売株式会社, 99%) をそのまま使用した。

## (10) 2-bromo-2-methylpropionyl bromide

市販品 (Aldrich, 98%) をそのまま使用した。

## (11) 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol (HFIP)

市販品 (セントラル硝子, 99.9%) をそのまま使用した。

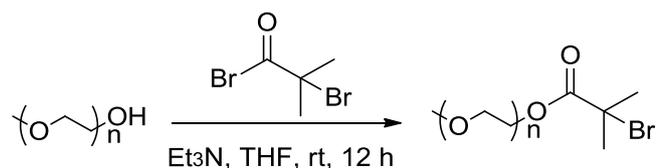
(12) Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amine (Me<sub>6</sub>TREN)

市販品 (Alfa Aesar, 99%) をそのまま使用した。

(13) 1,1-dichloro-2,2,3,3,3-pentafluoropropane/1,3-dichloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropane  
の混合溶媒 (AK-225)

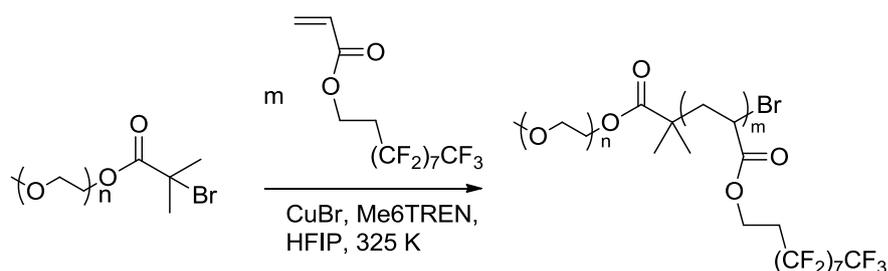
市販品 (旭硝子) をそのまま使用した。

## 2.2.2 PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の調製



**Scheme 1.** Synthesis of PEG macroinitiator.<sup>2-14)</sup>

100 mL三口フラスコに MeO-PEG を 2.01 g (1.01 mmol)、脱水 THF を 6 mL、トリエチルアミンを 0.303 mL (2.17 mmol) それぞれ加えた。ベーキングした滴下漏斗を用いて 2-Bromo-2-methylpropionyl bromide 0.250 mL (2.03 mmol) / 脱水 THF 2 mL 溶液を氷浴中で滴下し、298 K、アルゴン雰囲気下で 11 時間攪拌した。反応の進行を <sup>1</sup>H-NMR 測定で確認した後、反応溶液をろ過し、溶媒を半分留去した。残った反応溶液を冷ジエチルエーテルに再沈殿し、吸引ろ過した後、沈殿物を 6 時間真空乾燥したところ黄白色の生成物が得られた。<sup>1</sup>H-NMR 測定により目的物の他に塩が残存していたため、これらをジクロロメタンに溶解し、冷エタノールに再沈殿し、吸引ろ過した後、沈殿物を 12 時間真空乾燥したところ以前よりも黄色が薄れた生成物が得られた。<sup>1</sup>H-NMR 測定により目的物の他に塩がまだ残存していたため、これらをジクロロメタンに溶解し、冷エタノールに再沈殿し、ろ液と沈殿物をともにコンニカルバイアルに入れ、273 K、8000 rpm の条件で 10 分間遠心分離した。ろ液を捨てて沈殿物のみ回収し、12 時間真空乾燥したところ白色の生成物が得られた。



**Scheme 2.** Synthesis of PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> by atom transfer radical polymerization of FA-C<sub>8</sub> with a PEG macroinitiator.

ベーキングした重合管[1]に FA-C<sub>8</sub> を 3.18 mL (10.1 mmol)、PEG マクロイニシエータを 1.33 g (0.0665 mmol)、HFIP を 13.3 mL 加え、凍結脱気した。また、ベーキングした重合管[2]に CuBr を 8.99 mg (0.0627 mmol) 秤量し、真空脱気およびアルゴン置換した。その後、重合管[3]に 0.14 M の Me<sub>6</sub>TREN / HFIP 溶液を 0.680 mL (0.0952 mmol) 調製し、凍結脱気して重合管[2]に加えた。調製した CuBr / Me<sub>6</sub>TREN / HFIP 溶液を凍結脱気し、重合管[1]に 0.680 mL 加え、凍結脱気を十分に行い、減圧下で封管してバイオシェーカーにて 325 K、190 rpm の条件で 3 時間重合した。液化窒素で冷却し、重合を停止させたのち HFIP で希釈し、メタノール中に再沈殿した。

### 2.2.3 PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の一次構造評価

調製した PEG マクロイニシエータおよび PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の化合構造、PEG/PFA-C<sub>8</sub> の組成比をプロトン核磁気共鳴 (<sup>1</sup>H-nuclear magnetic resonance; <sup>1</sup>H-NMR) 測定に基づき評価した。<sup>1</sup>H-NMR 測定は AVANCE-III 400 (Bruker Co., Ltd.) を用い、サンプルは重クロロホルム中または重クロロホルム/AK-225 混合溶液 (vol/vol = 1/1) 中で測定し、ケミカルシフトは内部標準テトラメチルシラン (0 ppm) を基準にした。

調製した PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の分子量および分子量分布をサイズ排除クロマトグラフィー (size exclusion chromatography; SEC) 測定に基づき算出した。SEC 測定は

Waters 1515 HPLC system、RI 検出器に RID-10A、デガッサーに DGU-20A<sub>3</sub>、送液ポンプに CTO-10As<sub>vp</sub> を用い、送液速度は 0.5 mL/min で、カラムオーブンを 313 K に設定して測定した。溶離液として HFIP を用い、分析カラムは TSK guard column, TSK gel  $\alpha$ -6000, TSK gel  $\alpha$ -5000, TSK gel  $\alpha$ -4000 を直列に接続したものを使用した。標準サンプルとして PMMA ( $M_n = 625,500, 106,100, 52,550, 4900$  g/mol) を用いた。

調製した PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の絶対分子量をサイズ排除クロマトグラフィー-多角度光散乱 (size exclusion chromatography-multiangle light scattering; SEC-MALS) 測定に基づき算出した。SEC は前記述のセットアップと同じであり、MALS 検出器は DAWN-HELEOS (Wyatt Technology, 30 mW GaAs linearly polarized laser, wavelength:  $\lambda = 658$  nm) を用い、溶離液は HFIP、送液速度は 0.5 mL/min で、カラムオーブンを 313 K に設定して測定した。散乱角 90°での Rayleigh 比は 298 K, 632.8 nm の波長でトルエン (Kanto Chemicals, 分光分析用) を用いた。MALS における散乱角 90°以外の検出角度補正と他の検出器との溶出体積のズレは poly(MMA) を用いて補正した。RI 定数は  $9.1259 \times 10^{-5}$  を用いた。313 K、HFIP 中での PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の示差屈折率増分値 ( $dn/dc$ ) は DRM-3000 (Otsuka Electronics, wavelength  $\lambda = 632.8$  nm) を用いて算出しており、その値は  $0.1020$  mL g<sup>-1</sup> であった。

#### 2.2.4 PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の熱物性評価

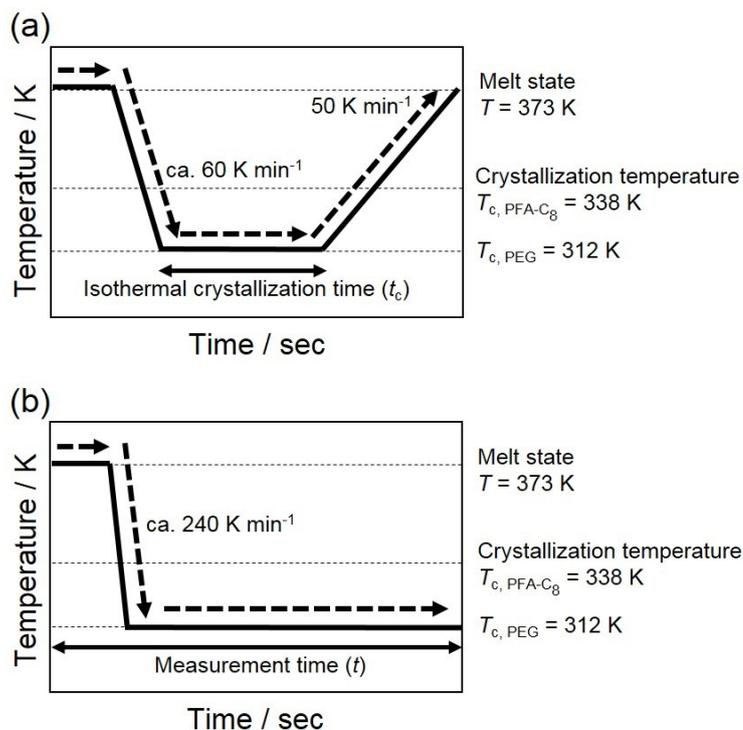
調製した PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の融点 ( $T_m$ )、結晶化温度 ( $T_c$ )、結晶化度 ( $X_c$ ) を示差走査熱量測定 (differential scanning calorimetry; DSC) に基づき算出した。装置は PerkinElmer Diamond DSC (PerkinElmer Inc.) を用い、試料はフィルム状で、約 1 mg をアルミニウムパンに封入し、温度範囲 213 K-473 K (1<sup>st</sup> スキャン : 298K → 473 K → 213 K, 2<sup>nd</sup> スキャン : 213 K → 473 K → 213 K, 3<sup>rd</sup> スキャン : 213 K → 473 K) で、走査速度 10 K/min、窒素雰囲気下で測定した。吸熱ピークおよび発熱ピークのピークトップをそれぞれ融点および結晶化温度とし、また、吸熱ピークの面

積から融解エンタルピー ( $H_m$ ) を求めた。2nd スキャンの測定結果を実験値とした。結晶化度は式(2-1)より算出した。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{f_w \Delta H_m^0} \quad (2-1)$$

$\chi_c$  は結晶化度、 $f_w$  は成分鎖の重量分率、 $\Delta H_m$  は融解エンタルピー、 $\Delta H_m^0$  は 100% 結晶化した時の融解エンタルピーであり、PEG の  $\Delta H_m^0$  は  $8.93 \text{ kJ mol}^{-1}$  (2-15) である。

PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> および PEG ホモポリマーの等温結晶化挙動を DSC により評価した。Figure 2-1(a)に示すように、PEG ブロック、PFA-C<sub>8</sub> ブロックともに熔融状態の 373 K から PEG ブロックの結晶化温度の 312 K まで 60 K/min で急冷した後、等温保持し、373 K まで 50 K/min で昇温して PEG および PFA-C<sub>8</sub> ブロックの融点、融解エンタルピーをそれぞれ得た。等温保持時間を変えて上記の測定を繰り返し、等温保持時間に対して PEG および PFA-C<sub>8</sub> ブロックの融点、融解エンタルピーをそれぞれプロットした。



**Figure 2-1.** Temperature profiles applied in (a) DSC and (b) *in-situ* time-resolved simultaneous SAXS/WAXD measurements.

### 2.2.5 PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>の階層構造評価

大型放射光施設 SPring-8 ((財) 高輝度光科学研究センター (JASRI), 兵庫県) BL40B2 ビームライン にて PEG ブロックの等温結晶化挙動とマイクロ相分離構造変化を小角 X 線散乱 (small angle X-ray scattering; SAXS) / 広角 X 線回折 (wide angle X-ray diffraction; WAXD) その場同時時分割測定より評価した。散乱ベクトルを  $q = 4\pi\sin(\theta) / \lambda$  と定義し、入射 X 線として波長  $\lambda = 0.1$  nm、検出器として小角領域はピクセルサイズ  $43.1 \times 43.1 \mu\text{m}^2$ 、ピクセル数  $2048 \times 2048$  のイメージインテシファイア CCD カメラ (Hamamatsu Photonics)、広角領域はピクセルサイズ  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ 、ピクセル数  $1024 \times 1024$  のフラットパネル (Hamamatsu Photonics) を用い、カメラ長 2261 mm (SAXS)、70.7 mm (WAXD) の条件で測定した。標準試料としてベヘン酸銀と酸化セリウム(IV)を用い、SAXS/WAXD 測定のビーム中心およびカメラ長を算出した。Figure 2-1(b)、Figure 2-2 に示すように実験ハッチ内に冷却用の温度ジャンプ装置を備え付け、PEG ブロック、PFA-C<sub>8</sub> ブロックともに熔融状態 373 K に設定した Heater block I で試料を融解し、288 K に設定した cooling block に試料を移動して PEG ブロックの結晶化温度 312 K まで冷却速度 120 K/min で急冷した後、312 K に設定した Heater block II に試料を移動して 1800 秒間等温保持した。この一連の過程を露光時間 4 秒 (露光後 1 秒待機) の条件で SAXS/WAXD その場同時時分割測定し、結晶化挙動とマイクロ相分離構造変化を追跡した。また、測定部に備え付けた熱電対で試料温度を検知し、温度変化を追跡した。本冷却装置はリンカム冷却加熱ステージなどの市販の冷却装置よりも冷却速度が早く、さらに試料の温度変化を追跡できる点で優れている。試料は  $60 \mu\text{m}$  の金属スペーサー内に封入し、 $120 \mu\text{m}$  の石英ガラスで挟み、厚みを  $60 \mu\text{m}$  にした。得られた二次元パターンは等方的であり、円環平均して一次元プロファイルを得た。一次元プロファイルから検出器のバックグラウンドを減算し、試料による X 線の吸収を補正した。

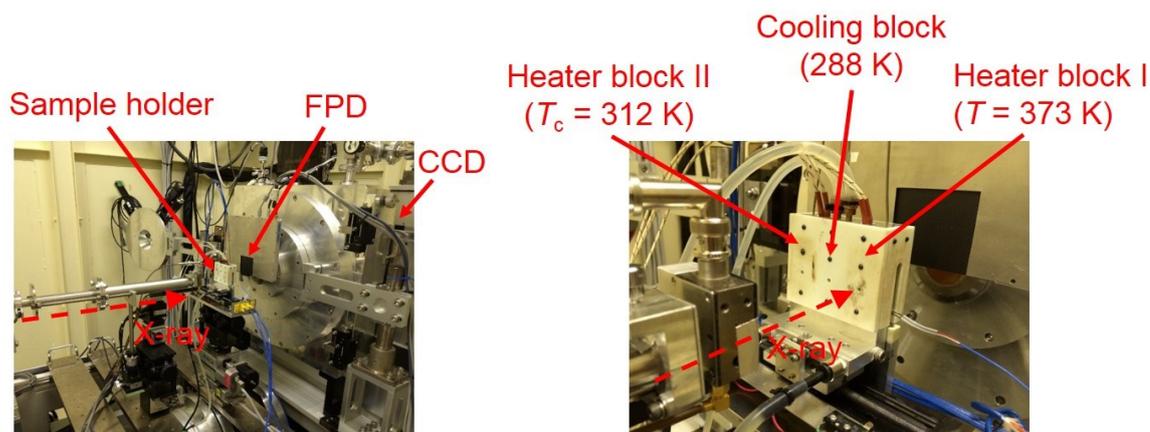


Figure 2-2. Image of sample holder for temperature jump experiments.

大型放射光施設 SPring-8 BL02B2 ビームラインにて結晶融解挙動を粉末 X 線回折測定より評価した。散乱ベクトルを  $q = 4\pi\sin(\theta)/\lambda$  と定義し、入射 X 線の波長は  $\lambda = 0.1 \text{ nm}$  である。透過型粉末回折計である大型デバイシェラーカメラが設置されており、このカメラは検出器としてピクセルサイズ  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  のイメージングプレート (IP) を  $2\theta$  軸に搭載しており、カメラ半径  $286.48 \text{ mm}$ , 測定角度範囲  $0-75^\circ$ ,  $0.01^\circ$  ステップ ( $2\theta$ ) で測定した。本施設では窒素ガス吹き付けによる温調測定が可能であり、本実験では  $298 \text{ K}$  から  $373 \text{ K}$  の範囲で昇温した。試料は広角領域にバックグラウンドの小さいリンデンマン (Hilgenberg) キャピラリーガラス ( $\Phi 0.9 \text{ mm}$ ) に封入した。

## 2.3 結果および考察

### 2.3.1 PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>の一次構造

調製した PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の数平均分子量 ( $M_{n,NMR}$ ,  $M_{n,SEC}$ ,  $M_{n,MALS}$ )、分子量分布 ( $M_w/M_n$ )、PEG ブロックの重量分率 ( $f_{w,PEG}$ )、PEG ブロックの体積分率 ( $f_{v,PEG}$ ) はそれぞれ 58,300 g mol<sup>-1</sup>、180,000 g mol<sup>-1</sup>、56,300 g mol<sup>-1</sup>、1.39、34%、44%であった。Figure 2-3 に示すように  $\delta_{NMR}$  3.90-3.48 ppm ( $I_{3.90-3.48}$ ) の PEG ブロックの (-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) プロトン由来のシグナルと  $\delta_{NMR}$  4.70-4.15 ppm ( $I_{4.70-4.15}$ ) の PFA-C<sub>8</sub> ブロックの (-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) プロトン由来のシグナルの積分比を基に、PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の数平均分子量、PEG ブロックの重量分率、体積分率をそれぞれ算出した。<sup>2-16-19)</sup> Figure 2-4 に示すように PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の SEC プロファイルは単峰性であり、PEG マクロイニシエータの SEC プロファイルよりも溶出時間が短いため、FA-C<sub>8</sub> モノマーの原子移動ラジカル重合により分子量が制御されたと考えられる。<sup>1</sup>H-NMR 測定から得られた数平均分子量 ( $M_{n,NMR}$ ) は SEC-MALS 測定から得られた絶対分子量 ( $M_{n,MALS}$ ) とよく一致したが、SEC 測定から得られた相対分子量 ( $M_{n,SEC}$ ) は  $M_{n,NMR}$  や  $M_{n,MALS}$  よりも約 3 倍大きな値を示した。両親媒性の分子鎖は溶離液中で凝集してミセル状の凝集体を形成し、カラムのゲルの細孔内に取り込まれず早く溶出したと考えられる。<sup>2-20)</sup>

PEG ブロックと PFA-C<sub>8</sub> ブロック間の偏斥力は  $\chi N$  値 ( $\chi$ : Flory-Huggins 相互作用パラメータ、 $N$ : 重合度) によって見積もられる。 $\chi$  値は Leibler により提唱された乱雑位相近似を用いた平均場理論から導出される散乱関数を用いて無秩序状態における SAXS プロファイルをフィッティングすることで求められる。しかし、PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> は秩序-無秩序転移する前に試料が熱分解するため、秩序-無秩序転移温度は観測されなかった。また、ラメラ状マイクロ相分離構造を基板に対して水平配向させた PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> 薄膜を調製し、中性子反射率測定により界面厚を求め、Flory-

Huggins 相互作用パラメータを算出する方法も存在する。今回は、式(2-2)の Fedors が提案した方法により PEG および PFA-C<sub>8</sub> の溶解度パラメータ ( $\delta_{SP}$ ) をそれぞれ計算し、その値を基に式(2-3)を用いて Flory-Huggins 相互作用パラメータを算出した。

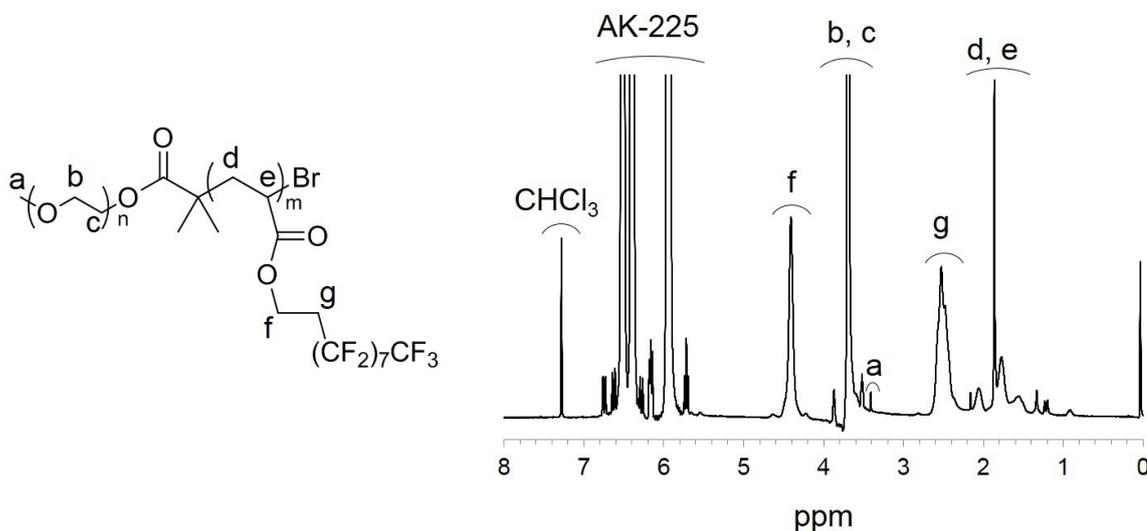
2-21)

$$\delta = \left( \frac{\Delta E}{V} \right)^{1/2} \quad (2-2)$$

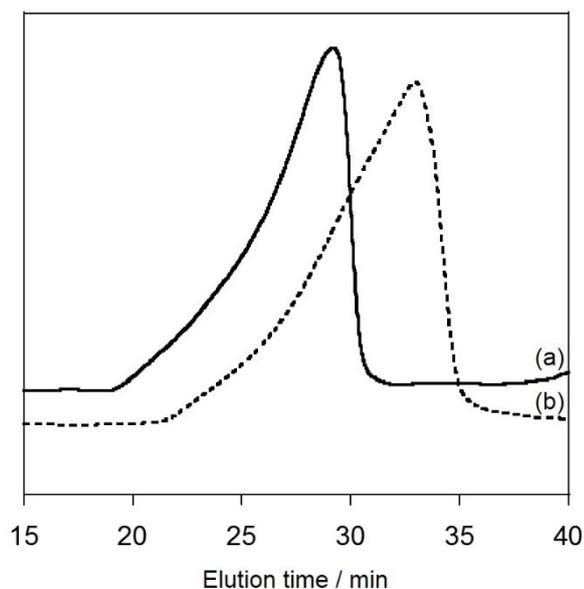
$\delta$  は溶解度パラメータ、 $\Delta E$  は凝集エネルギー (蒸発エネルギー)、 $V$  はモル分子容である。

$$\chi_{AB} = \frac{V_R (\delta_A - \delta_B)^2}{RT} \quad (2-3)$$

$\chi$  は Flory-Huggins 相互作用パラメータ、 $R$  は気体定数、 $T$  は温度である。PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の  $\chi N$  値は約 89 ( $T = 298 \text{ K}$ ,  $\delta_{SP,PEG} = 9.34 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ ,  $\delta_{SP,PFA-C8} = 7.70 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ ,  $\chi = 0.17$ ,  $N = 525$ ) で、一般的に強偏斥系として定義されている  $\chi N = 50$  よりも大きな値を示した。<sup>2-22)</sup>



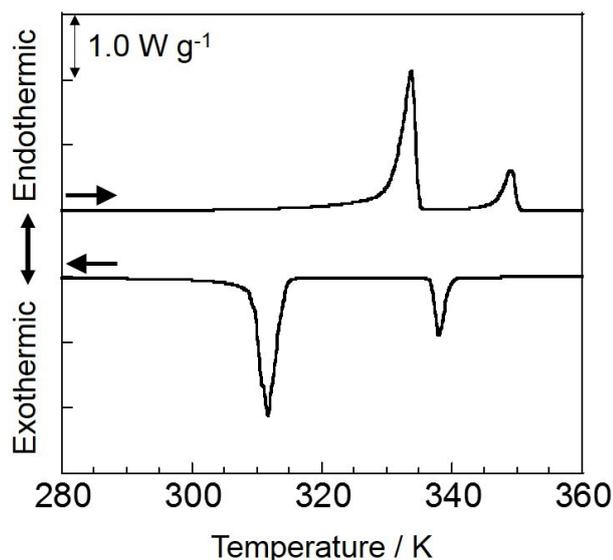
**Figure 2-3.** <sup>1</sup>H NMR spectrum of PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> obtained by using mixed deuterated solvent of CDCl<sub>3</sub>/AK-225 = 1/1 (vol/vol).



**Figure 2-4.** SEC traces of (a) PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> and (b) PEG macroinitiator in HFIP.

### 2.3.2 PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>の等温結晶化挙動

Figure 2-5 に PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> のセカンドスキンの DSC 曲線を示す。サンプルの熱履歴を消去するために両成分鎖の融点以上の 473 K まで昇温し、続くセカンドスキンの DSC 曲線に再現性が得られた。転移温度と結晶化度を Table 2-1 に示す。PEG と PFA-C<sub>8</sub> 結晶の融解に伴う吸熱ピークが 334 K と 349 K にそれぞれ観測され、結晶化に伴う発熱ピークが 312 K と 338 K にそれぞれ観測された。PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の融点は PEG および PFA-C<sub>8</sub> ホモポリマーの融点よりもわずかに低く、また、PEG ブロックの結晶化度は PEG ホモポリマーの結晶化度よりも低い値を示した。これはブロック共重合体の結合点の相分離界面での拘束とコンファイメント効果が結晶化に伴う分子鎖の拡散を抑制し、結晶化度の低下、結晶サイズの減少をもたらしたと考えられる。<sup>2-23,24)</sup>



**Figure 2-5.** DSC thermograms of PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> during second heating and cooling process at a scanning rate of  $\pm 10 \text{ K min}^{-1}$  under dry N<sub>2</sub> gas.

**Table 2-1.** Melting and Crystallization Temperature ( $T_m$  and  $T_c$ ), and Degree of Crystallinity ( $X_c$ ) of the PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>, PEG macroinitiator and PFA-C<sub>8</sub> homopolymer

| Sample name                       | $T_m / \text{K}$ |                    | $T_c / \text{K}$ |                    | $X_c / \%$       |
|-----------------------------------|------------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------|
|                                   | PEG              | PFA-C <sub>8</sub> | PEG              | PFA-C <sub>8</sub> | PEG <sup>a</sup> |
| PEG- <i>b</i> -PFA-C <sub>8</sub> | 334              | 349                | 312              | 338                | 64               |
| PEG homopolymer                   | 335              | -                  | 312              | -                  | 75               |
| PFA-C <sub>8</sub> homopolymer    | -                | 351                | -                | 338                | -                |

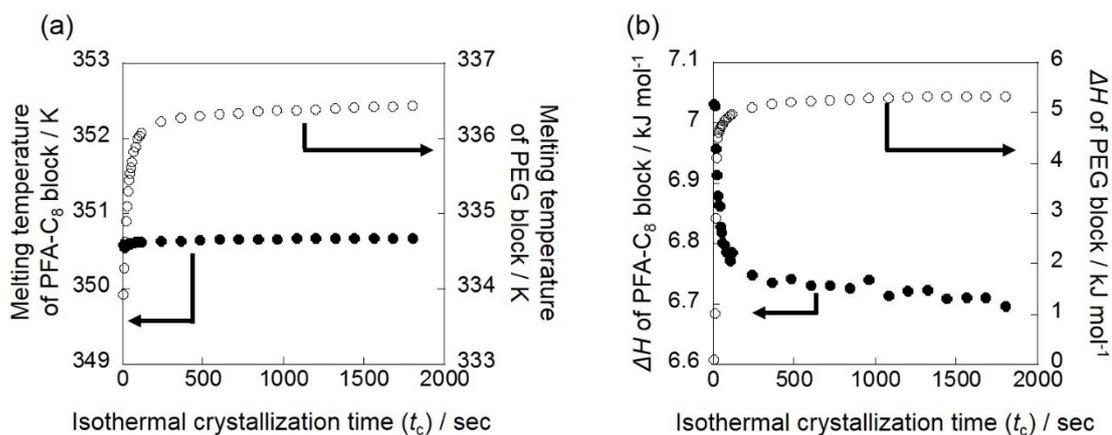
<sup>a</sup> Calculated using  $\Delta H_m^0 = 8.93 \text{ kJ mol}^{-1}$  for ideal PEG crystals.

PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>のPEGブロックの結晶化はPFA-C<sub>8</sub>結晶存在下で進行する。Figure 2-6に等温結晶化時間 ( $t_c$ ) に対するPEGおよびPFA-C<sub>8</sub>結晶の融点および融解エンタルピーの変化をそれぞれ示す。PEG結晶の融点は等温保持時間の増加とともに上昇しており、これはPEG結晶のラメラ厚が等温保持時間の増加とともに増大したことを意味する。PEG結晶の融解エンタルピーは増大したが、PFA-C<sub>8</sub>結晶の融解エンタルピーは  $t_c = 0 \sim 200$  秒間に減少した。これはPEGブロックの結晶化が先

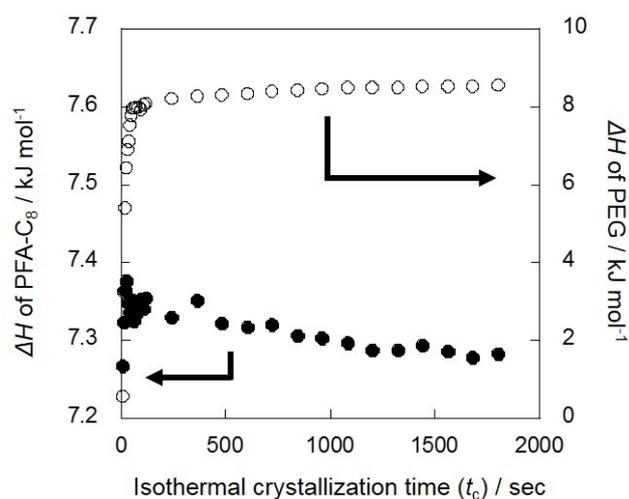
に結晶化した PFA-C<sub>8</sub> ブロックの結晶構造を破壊したことを意味する。Figure 2-7 に等温保持時間 ( $t_c$ ) に対する PEG/PFA-C<sub>8</sub> ブレンドの PEG の融解エンタルピー変化を示す。PEG 結晶の融解エンタルピーは等温保持時間の増加とともに増大したが、PFA-C<sub>8</sub> 結晶の融解エンタルピーは変化しなかった。これは PEG/PFA-C<sub>8</sub> ブレンドにおいて、PEG の結晶化が共有結合で結合していない PFA-C<sub>8</sub> の結晶構造に影響を及ぼさないことを意味する。従って、PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> において、PEG ブロックの結晶化に伴う分子鎖の拡散が共有結合で結合した PFA-C<sub>8</sub> ブロックの結晶構造を破壊したと考えられる。DSC によって得られた等温保持時間に対する PEG ブロックの相対結晶化度を式(2-4)の Avrami 式に当てはめた。

$$X_c(t_c) = 1 - \exp(-kt_c^n) \quad (2-4)$$

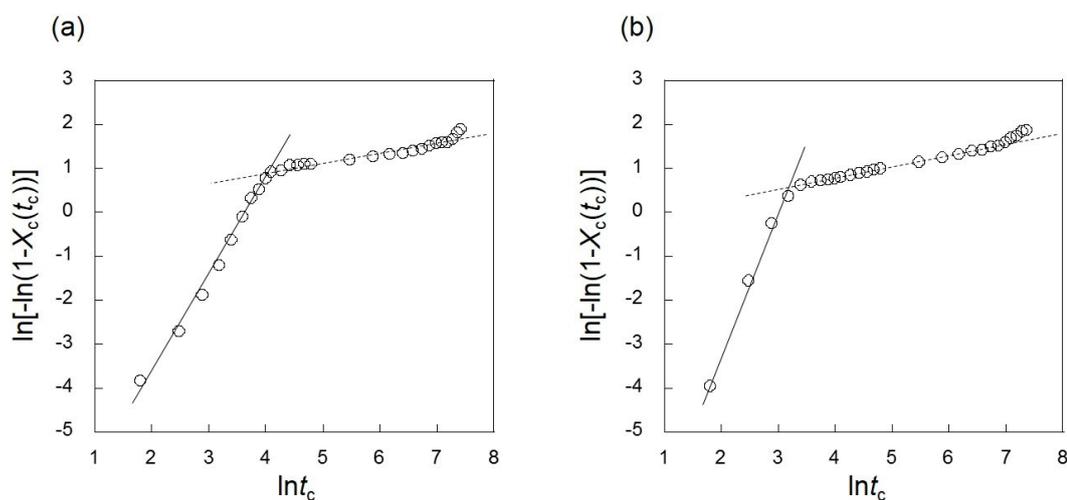
$X_c$  は相対結晶化度、 $k$  は核生成や成長速度を表す結晶化速度定数、 $n$  は核生成モードや成長次元を表すアブラミ定数である。Figure 2-8 に(a)PEG ホモポリマーおよび(b)PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> のアブラミプロットをそれぞれ示す。二つの結晶化過程が観測され、そのアブラミプロットの結果を Table 2-2 に示す。 $n_1$  と  $n_2$  の値は等温結晶化初期過程と等温結晶化後期過程のアブラミ定数であり、PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> は PEG ホモポリマーよりも大きな  $n_1$  値を示した。この結果は Cheng らによって報告された PEO-*b*-PS の結果とよく一致した。<sup>2-25)</sup> PEO ホモポリマーのラメラ晶は幾何学的に束縛されていないため、等温結晶化初期過程においてラメラ晶の厚化は起こらないが、PEO-*b*-PS の PEO ブロックのラメラ晶は等温結晶化初期過程において三次元的に結晶成長し、PS 層によって引き起こされる束縛に抵抗して、フラストレーションを解消すると報告されている。 $n_2$  は  $n_1$  よりも小さい値を示したため、結晶化初期過程よりも後期過程において PEG ブロックの結晶化は抑制されている。



**Figure 2-6.** (a) Melting temperature and (b) melting enthalpy of (○) PEG and (●) PFA- $C_8$  block plotted as a function of isothermal crystallization time ( $t_c$ ) for PEG-*b*-PFA- $C_8$  crystallized at 312 K.



**Figure 2-7.** Melting enthalpy of (○) PEG and (●) PFA- $C_8$  plotted against isothermal crystallization time ( $t_c$ ) for PEG/PFA- $C_8$  blend crystallized at 315 K. The  $M_n$  and  $M_w/M_n$  of PEG homopolymer is 20,000  $\text{g mol}^{-1}$  and 1.1. The PFA- $C_8$  homopolymer was synthesized by atom transfer radical polymerization with a 2-Bromo-2-methylpropionyl bromide in HFIP at 325 K. The  $M_{n,SEC}$  and  $M_w/M_n$  was determined by size-exclusion chromatography. PMMA standards were used to calibrate the SEC curve. The  $M_{n,SEC}$  was 34,700  $\text{g mol}^{-1}$  and the  $M_w/M_n$  was 1.07. The weight fraction of PEG/PFA- $C_8$  blend was 34/66 (%), respectively, which was the same with the weight fraction of PEG-*b*-PFA- $C_8$ .



**Figure 2-8.** The Avrami plots of the (a) PEG homopolymer and (b) PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> crystallized at  $T_c = 312$  K.

**Table 2-2.** Avrami Parameters Obtained from Isothermal Crystallization Data Obtained by DSC

|                                   | $n_1^a$ | $K_1$ (sec <sup>-n</sup> ) <sup>a</sup> | $n_2^b$ | $K_2$ (sec <sup>-n</sup> ) <sup>b</sup> |
|-----------------------------------|---------|---|---------|---|
| PEG homopolymer                   | 2.18    | $3.43 \times 10^{-4}$                   | 0.202   | 1.13                                    |
| PEG- <i>b</i> -PFA-C <sub>8</sub> | 3.18    | $7.06 \times 10^{-5}$                   | 0.258   | 0.784                                   |

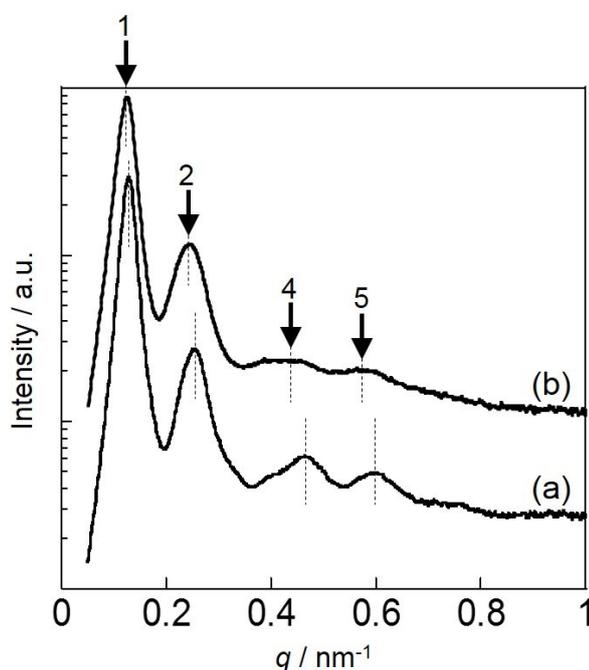
<sup>a</sup>Avrami exponent and crystallization constant in the early crystallization stage of PEG block

<sup>b</sup>Avrami exponent and crystallization constant in the late crystallization stage of PEG block

### 2.3.3 PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>の階層構造

Figure 2-9 に (a) 溶融状態および (b) 312 K で 30 分間等温保持した後の PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の SAXS プロファイルを示す。散乱ピーク比  $q/q^*$  ( $q^*$ : 一次の散乱ベクトル) が 1 : 2 : 4 : 5 と整数倍なので、PEG 相と PFA-C<sub>8</sub> 相からなるラメラ状マイクロ相分離構造を形成した。また、PEG と PFA-C<sub>8</sub> 相の厚みの比が 1 : 2 なので消滅則により、3 次の散乱ピークは観測されなかった。溶融状態の方が等温結晶化後に比べて、高次の散乱ピークが明瞭に観測された。これは PEG および PFA-C<sub>8</sub> 両ブロックの結晶化によりマイクロ相分離構造の秩序性が低下したことを意味する。また、PFA-C<sub>8</sub> 結晶 (545 electron nm<sup>-3</sup>、298 K) と PEG 結晶 (405 electron nm<sup>-3</sup>、298 K) または PFA-C<sub>8</sub>

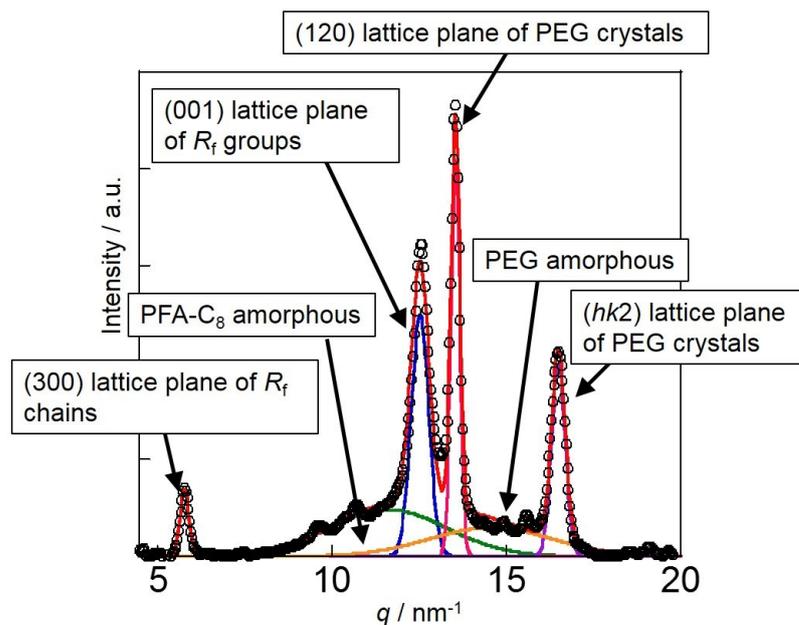
結晶と PEG の非晶 ( $369 \text{ electron nm}^{-3}$ , 298 K) 間の電子密度差が PEG の結晶と非晶間の電子密度差よりもはるかに大きいため、PEG のラメラ晶の積層に由来する散乱ピークは観測されなかった。



**Figure 2-9.** SAXS intensity profiles of PEG-*b*-PFA- $C_8$  in (a) the melt state ( $T = 373 \text{ K}$ ) and (b) the thermodynamically equilibrium state after holding at isothermal crystallization temperature ( $T_c = 312 \text{ K}$ ).

Figure 2-10 に PEG-*b*-PFA- $C_8$  の WAXD プロファイルを示す。Figure 2-11 (a)に示すように、PEG は単斜晶の結晶格子 ( $a = 0.805 \text{ nm}$ ,  $b = 1.304 \text{ nm}$ ,  $c = 1.948 \text{ nm}$ ,  $\beta = 125.4^\circ$ ) であり、 $q = 13.5$  と  $16.4 \text{ nm}^{-1}$  の回折ピークは PEG 結晶の(120)面、(*hk*2)面に由来する。<sup>2-26,27)</sup> (*hk*2)面の回折ピークは(032), (-132), (112), (-212)面の回折ピークが重なって観測されたものとして表現する。Figure 2-11 (b)に示すように、PFA- $C_8$  は  $R_f$  基が六方最密充填して凝集構造を形成し、その凝集構造が積層して積層ラメラ構造を形成する。Figure 2-10 の  $q = 5.76 \text{ nm}^{-1}$  の回折ピークは  $R_f$  基の積層ラメラ構造に由来する、三次の回折ピークであり、 $R_f$  基の(300)面と記述する。その層の間隔は  $3.18 \text{ nm}$  であり、 $R_f$  基の側鎖の長さ  $1.6 \text{ nm}$  の約 2 倍に対応する。 $q = 12.6 \text{ nm}^{-1}$  の回折ピ

ークは六方最密充填した  $R_f$  基の(001)面 ( $d = 0.50$  nm) に由来する。Figure 2-12 に PEG-*b*-PFA- $C_8$  の昇温過程の WAXD プロファイルを示す。PEG 結晶に由来する回折ピークは PEG ブロックの融点以上の 334 K で消失し、 $R_f$  基の積層ラメラ構造と六方最密充填に由来する回折ピークは PFA- $C_8$  ブロックの融点以上の 349 K で消失した。これらの相転移挙動は DSC の結果と一致した。



**Figure 2-10.** (○) WAXD intensity profiles of PEG-*b*-PFA- $C_8$  after isothermal crystallization ( $T_c = 312$  K,  $t = 1800$  sec). The solid lines indicate a fit curve of Gaussian peaks.

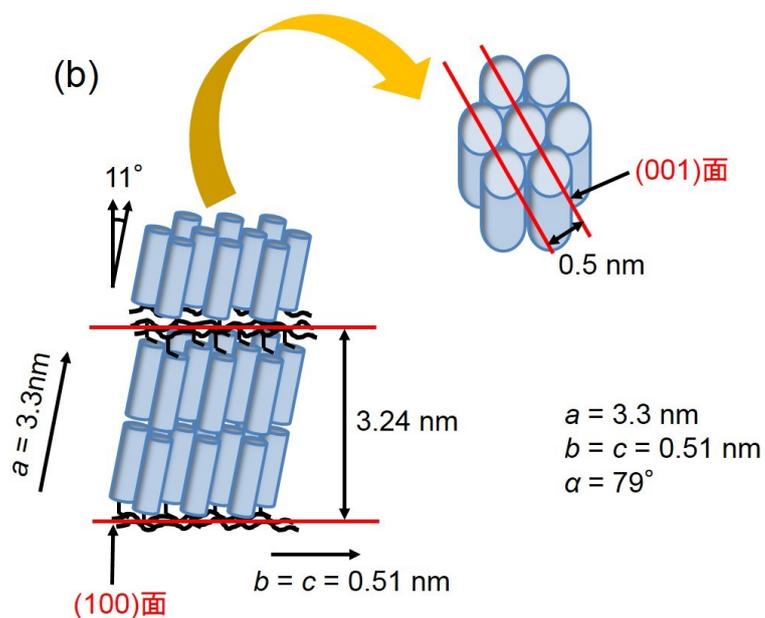
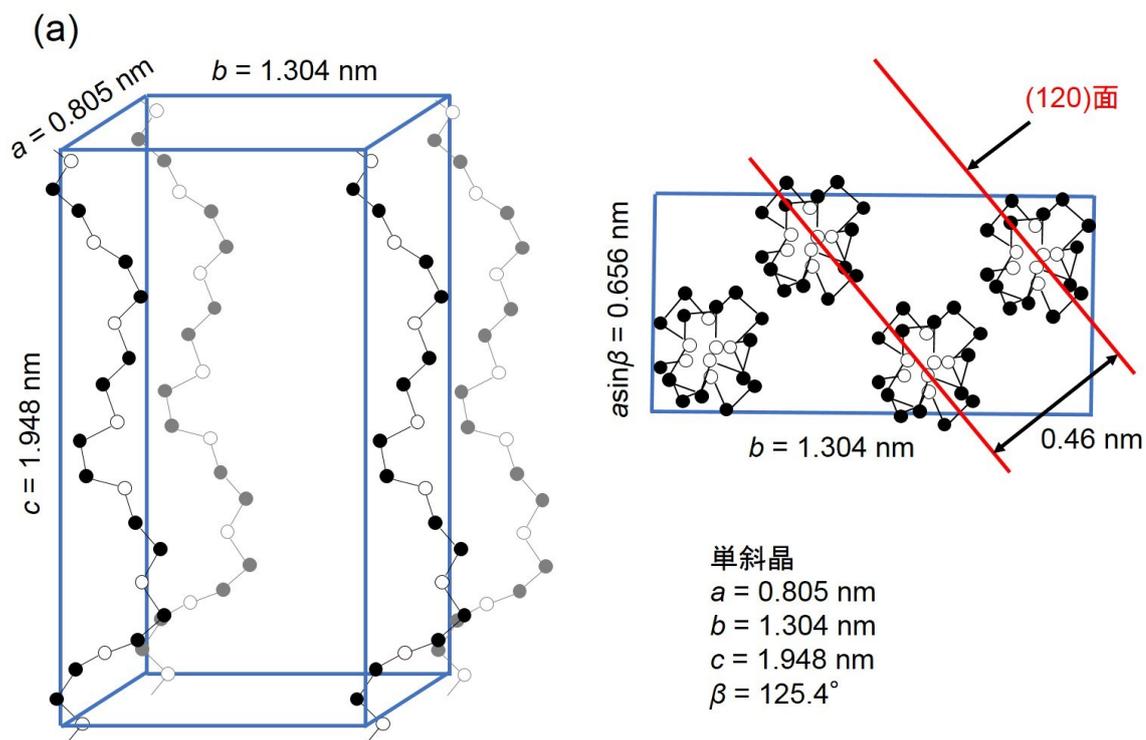
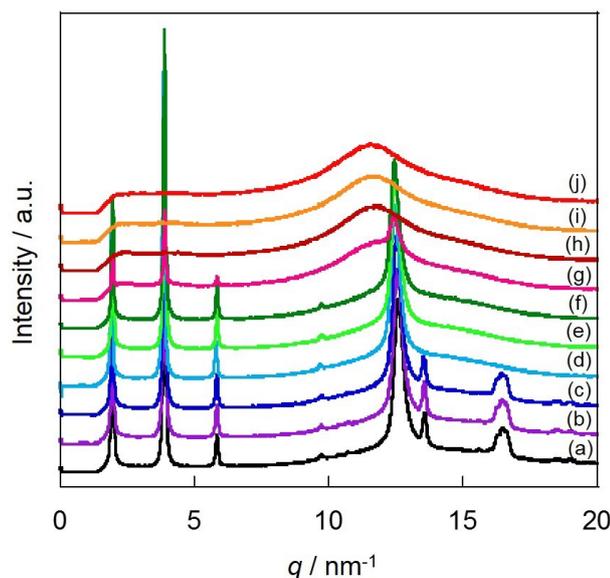


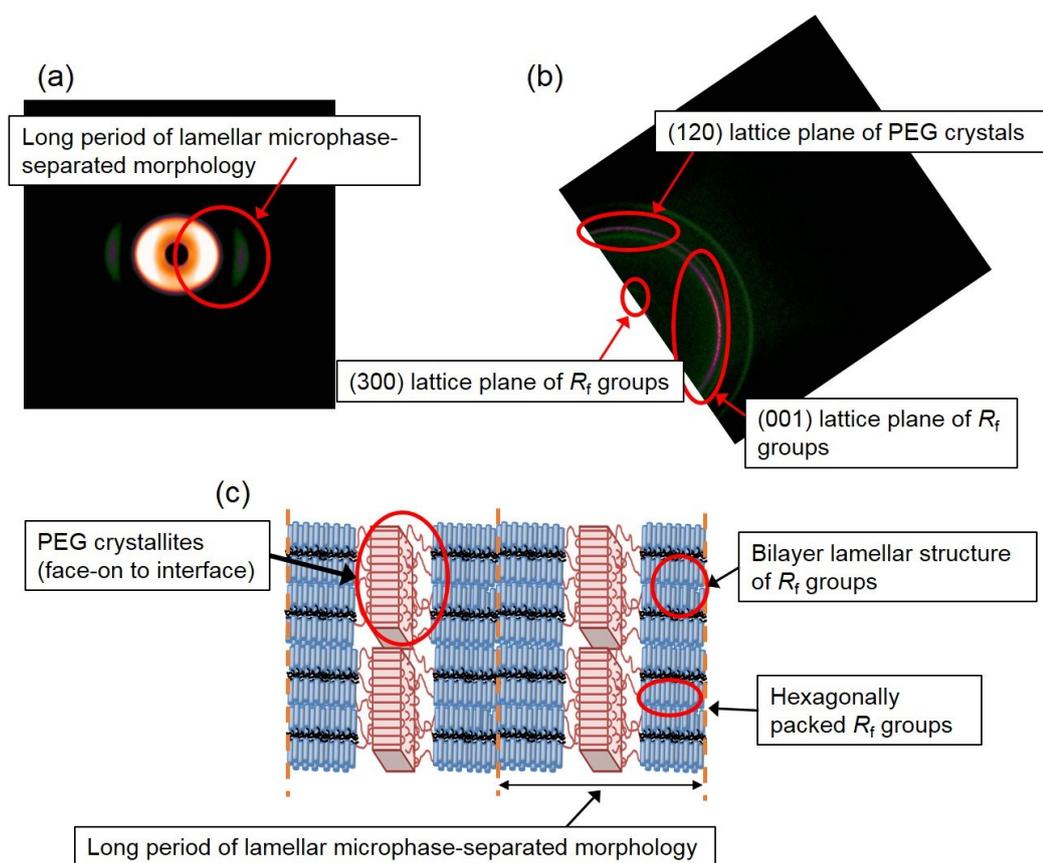
Figure 2-11. Schematic illustration of (a) PEG and (b) PFA-C<sub>8</sub> crystalline structure.



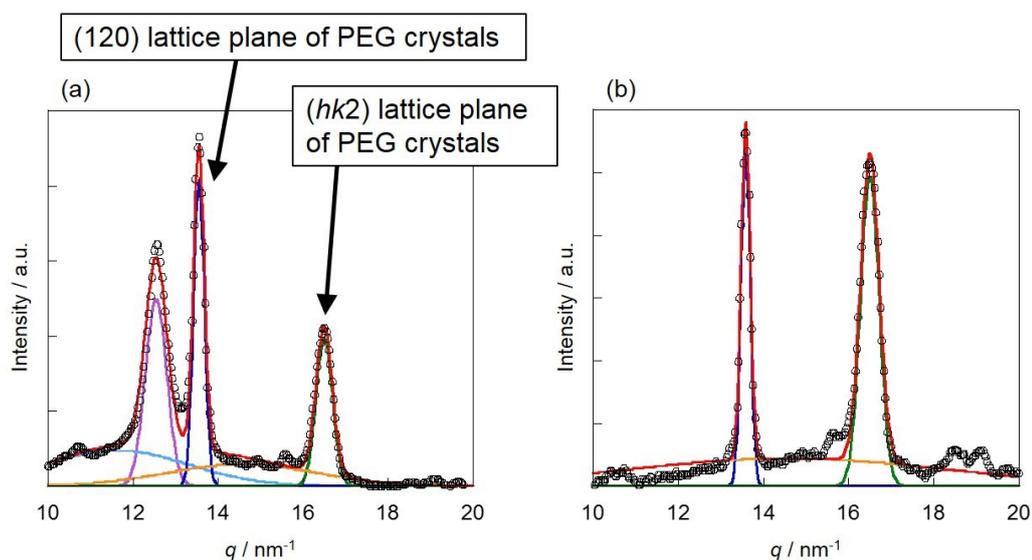
**Figure 2-12.** WAXD intensity profiles for PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> at different temperature: (a) 300 K, (b) 313 K, (c) 323 K, (d) 333 K, (e) 338 K, (f) 343 K, (g) 348 K, (h) 353 K, (i) 363 K and (j) 373 K.

Figure 2-13 にせん断配向した PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> 膜の二次元(a)SAXS/(b)WAXD パターンをそれぞれ示す。サンプルを 60  $\mu\text{m}$  の厚みの金属リングスペーサー内に封入し、120  $\mu\text{m}$  の厚みのガラスプレートで挟むことで、サンプルの厚みを 60  $\mu\text{m}$  に調節した。せん断前に 373 K で 10 分間熱処理し、回折像に対して垂直方向にせん断配向した後、室温まで徐冷した。二次元 SAXS パターンから赤道方向に散乱ピークが観測され、これはラメラ状マイクロ相分離構造が赤道方向に配向したことを示す。二次元 WAXD パターンから PEG 結晶の(120)面の回折ピークと  $R_f$  基の積層ラメラ構造に由来する、三次の回折ピーク [ $R_f$  基の(300)面の回折ピーク] が子午線方向に観測され、六方最密充填した  $R_f$  基の(001)面の回折ピークが赤道方向に観測された。得られた二次元 SAXS/WAXD パターンから、Figure 2-13(c)に示す模式図を描写した。相分離界面での PFA-C<sub>8</sub> ブロックと PEG ブロックとの接触を最小限にするために、PFA-C<sub>8</sub> の主鎖は相分離界面に対して垂直方向に配向し、 $R_f$  基の積層ラメラ構造は界面に対して水平方向に配向した。<sup>2-28)</sup> PEG ブロックのラメラ晶は相分離界面に対して face-on 配向した。成長速度が最も大きい(120)面の成長方向を相分離界面に

対して水平方向に向けた状態で、結晶成長したと考えられる。<sup>2-29)</sup> また、マイクロ相分離構造の厚みは有限であり、相分離界面近傍で結晶化するセグメントは存在しないので、相分離界面に対して水平方向への結晶成長に制限されたと考えられる。従って、結晶核は PEG 層の中心に現れ、(120)面の結晶成長は相分離界面に対して水平方向に進行し、結果としてラメラ晶は face-on 配向した。Figure 2-14 に(a) PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> および(b) PEG ホモポリマーの WAXD プロファイルと波形分離の結果をそれぞれ示す。PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>、PEG ホモポリマーともに PEG の(120)面および(*hk*2)面の回折ピークがそれぞれ観測されており、その回折強度比 ( $I_{120} : I_{hk2}$ ) は PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の場合  $I_{120} : I_{hk2} = 2.1 : 1.0$  であり、PEG ホモポリマーの場合  $I_{120} : I_{hk2} = 1.1 : 1.0$  である。従って、PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> において(120)面の回折ピーク強度が大きく、これは PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の方が PEG ホモポリマーよりもラメラ厚に対する(120)面の結晶サイズが大きいことを示唆する。PEG のラメラ晶は face-on 配向しているため、ラメラ厚方向 (相分離界面に対して垂直方向) は結晶成長が制限される一方、分子鎖に対して垂直方向 (相分離界面に対して水平方向) は結晶成長が制限されない。従って、結晶成長方向が制限された PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の方が PEG ホモポリマーよりもラメラ厚に比べて(120)面の結晶サイズが大きくなり、(120)面の回折ピーク強度が大きくなったと考えられる。



**Figure 2-13.** (a) 2D-SAXS and (b) 2D-WAXD patterns of a shear oriented PEG-*b*-PFA- $C_8$  film. The shear direction was vertical in images. (c) Schematic representation of the hierarchical ordered structure in PEG-*b*-PFA- $C_8$ .



**Figure 2-14.** WAXD intensity profiles of (a) PEG-*b*-PFA- $C_8$  and (b) PEG homopolymer after isothermal crystallization ( $T_c = 312 \text{ K}$ ,  $t = 1800 \text{ sec}$ ). The solid lines indicate a fit curve of Gaussian peaks.

### 2.3.4 PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>の構造形成過程とその解析方法

Figure 2-15 は熔融状態から等温結晶化までの PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の SAXS/WAXD プロファイルの経時変化を示す。測定時間 ( $t$ ) は  $T_i = 373$  K で保持 ( $t = 0 \sim 5$  秒)、急冷過程 ( $t = 5 \sim 20$  秒)、 $T_f = 312$  K で等温結晶化 ( $t = 20 \sim 1800$  秒) からなる。SAXS プロファイルにおいて、一次ピーク的位置は小角側にややシフトしたが、ほぼ変化しなかった。結晶化過程で PEG 相と PFA-C<sub>8</sub> 相間の電子密度差が減少したため、散乱強度がしだいに減衰した。熔融状態で PEG および PFA-C<sub>8</sub> ブロックは強く偏斥しており、急冷過程および等温結晶化過程でラメラ状マイクロ相分離構造を維持した状態で、PEG および PFA-C<sub>8</sub> ブロックともに結晶化した。SAXS 測定から得られたデータを基に式(2-5)の一次元電子密度相関関数を用いて PEG ブロックの結晶成長過程での構造ゆらぎを調べた。

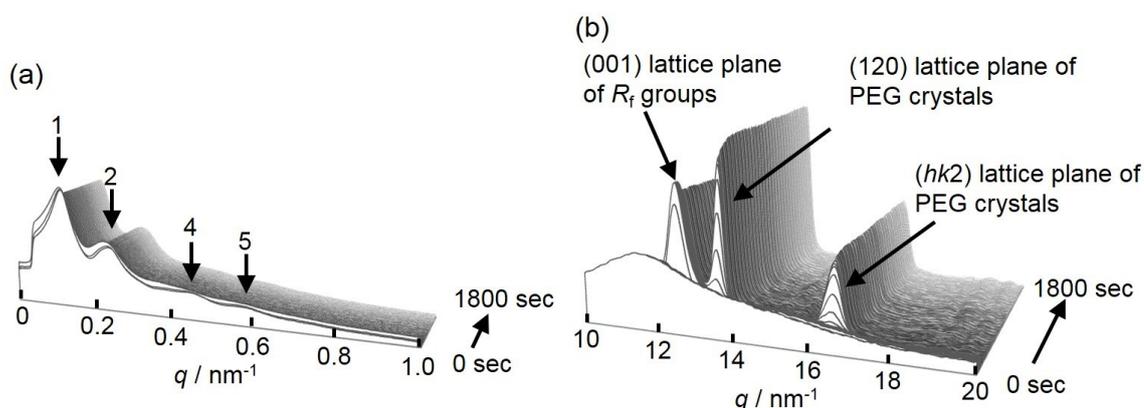
$$\gamma(r) = \frac{\int_0^{\infty} I(q) q^2 \cos(q \cdot r) dq}{\int_0^{\infty} I(q) q^2 dq} \quad (2-5)$$

$I(q)$  は散乱強度、 $r$  はラメラが積層した方向への距離である。熱散漫散乱の寄与は Porod 則に従い減算した。<sup>2-30,31)</sup> Figure 2-16 に示すように、Strobl により提案された一次元電子密度相関関数を計算することで、ラメラ状マイクロ相分離構造の長周期 ( $L$ )、PEG 層の厚み ( $d_{\text{PEG}}$ )、PFA-C<sub>8</sub> 層の厚み ( $d_{\text{PFA-C}_8} = L - d_{\text{PEG}}$ )、比内部界面などの構造パラメータの経時変化を求めた。<sup>2-32)</sup> 比内部界面とは単位体積に対するラメラ状マイクロドメイン界面の面積である。

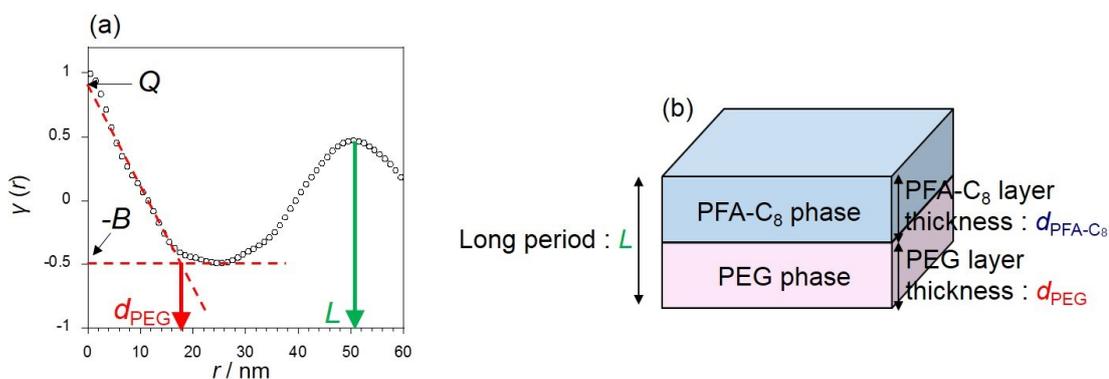
WAXD プロファイルにおいて、急冷過程で  $q = 12.6 \text{ nm}^{-1}$  の六方最密充填した  $R_f$  基の(001)面の回折ピークが急に出現し、続いて  $q = 13.5 \text{ nm}^{-1}$  と  $q = 16.4 \text{ nm}^{-1}$  の PEG 結晶の(120)面と( $hk2$ )面に由来する回折ピークが出現し、その強度がしだいに増大した。WAXD プロファイルをガウス関数を用いて PEG 結晶の(120)面、( $hk2$ )面の回折ピーク、 $R_f$ 基の積層ラメラ構造に由来する、三次の回折ピーク [ $R_f$ 基の(300)面の回折ピーク]、六方最密充填した  $R_f$  基の(001)面の回折ピーク、PEG および PFA-C<sub>8</sub>

のアモルファスハローに波形分離し、PEG 結晶の(120)面および六方最密充填した  $R_f$  基の(001)面の回折ピークの半値幅の経時変化を求めた。結晶および非晶由来のピーク面積 ( $I_{\text{cryst}}(q)$ および  $I_{\text{amor}}(q)$ ) から式(2-6)を用いて PEG ブロックの結晶化度を算出し、その経時変化を求めた。 $q_1$  と  $q_2$  は  $4.5 \text{ nm}^{-1}$  と  $20 \text{ nm}^{-1}$  として計算した。

$$\Phi_{\text{PEG}} = \frac{\int_{q_1}^{q_2} q^2 I_{\text{cryst}}(q) dq}{\int_{q_1}^{q_2} q^2 (I_{\text{cryst}}(q) + I_{\text{amor}}(q)) dq} \quad (2-6)$$



**Figure 2-15.** Evolution of time-resolved (a) SAXS and (b) WAXD intensity profiles of PEG-*b*-PFA- $C_8$  during the temperature quenching and isothermal crystallization.

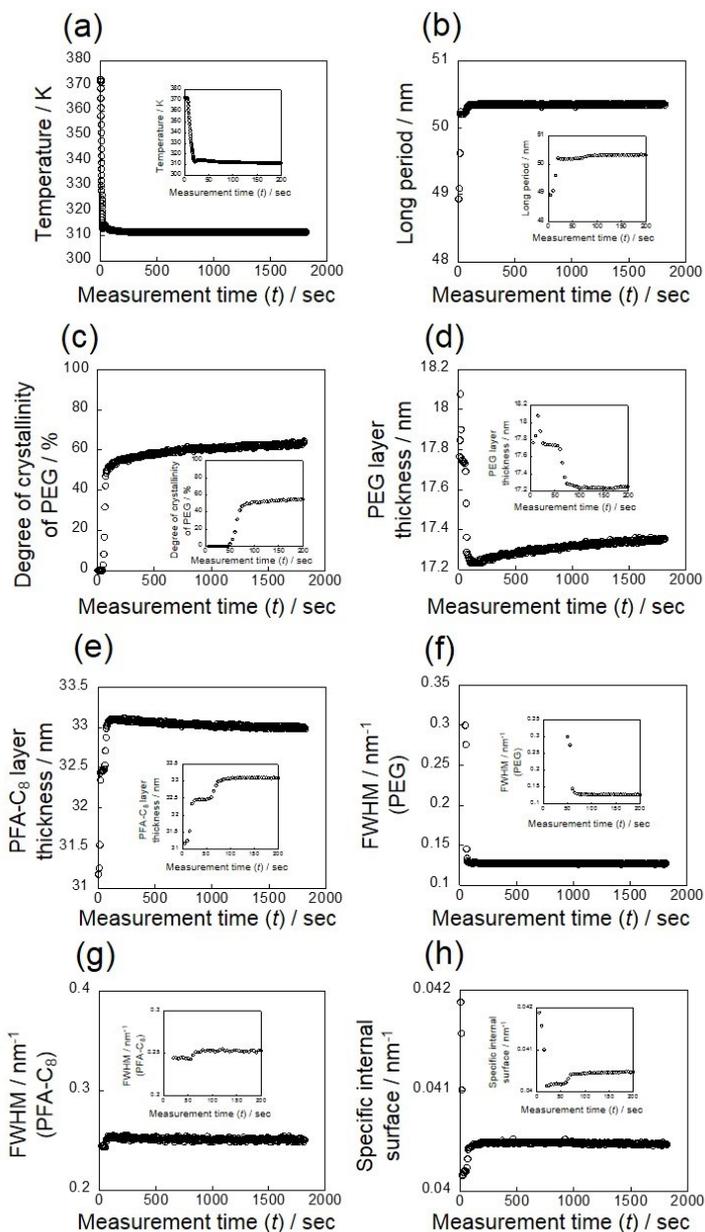


**Figure 2-16.** (a) Normalized one-dimensional (1D) electron density correlation function curves,  $r(r)$ , calculated from SAXS intensity profiles of PEG-*b*-PFA- $C_8$ .  $L$  is long period of lamellar microdomains.  $d_{\text{PEG}}$  is PEG layer thickness.  $d_{\text{PFA-C}_8}$  is PFAC $_8$  layer thickness ( $d_{\text{PFA-C}_8} = L - d_{\text{PEG}}$ ).  $B$  and  $Q$  is the parameter to obtain the interface area of the lamellar microdomains per unit volume, which is called specific internal surface and is described as ( $O = \frac{2}{d_{\text{PEG}}} \frac{B}{B+Q}$ ). (b) Schematic model for lamellar microphase separated morphology of PEG-*b*-PFA- $C_8$  assigned to long period, PFA- $C_8$  and PEG layer thickness.

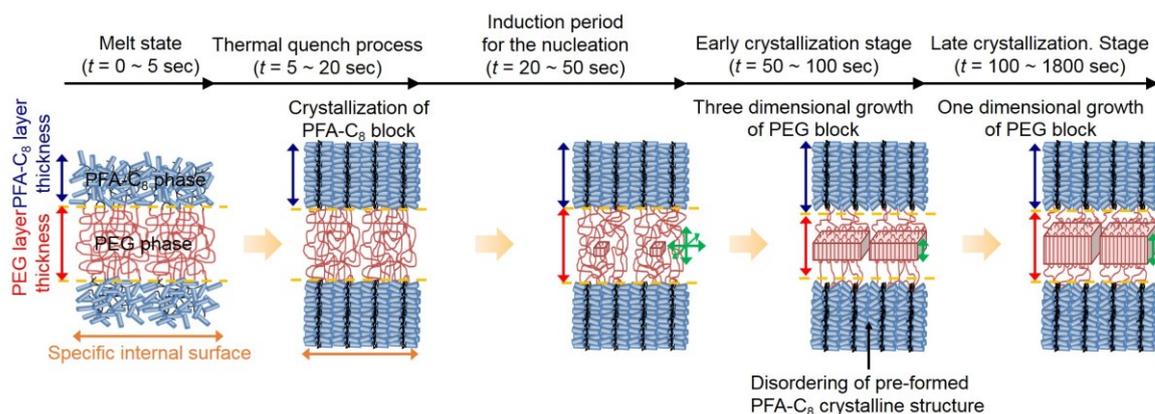
### 2.3.5 急冷過程及び等温結晶化初期過程における構造ゆらぎ

Figure 2-17 に **2.3.4** で説明した各構造形成パラメータ、Figure 2-18 にその構造形成パラメータを基に描写化した、急冷過程および等温結晶化過程における構造ゆらぎの模式図をそれぞれ示す。  $t = 5 \sim 20$  秒での急冷過程でラメラ状マイクロ相分離構造の長周期は増大した。これは試料の冷却に伴う成分鎖の非相溶性の増大が原因である。<sup>2-33)</sup>  $t = 10 \sim 50$  秒で六方最密充填した  $R_f$  基の(001)面の回折ピークの半値幅は一定となったので、PFA- $C_8$  ブロックは瞬時に結晶化した。急冷後、マイクロ相分離構造の長周期は増大し、比内部界面は減少した。これは PFA- $C_8$  ブロックの主鎖がラメラ状マイクロドメイン界面に対して垂直方向に伸長したため、PFA- $C_8$  層の厚みが増大し、長周期が増大したことが原因である。しかし、結晶化により密度が上昇し、PFA- $C_8$  相の体積が減少するため、 $R_f$  基の充填によりラメラ状マイクロ相分離界面に対して水平方向の面積が減少し、比内部界面は減少した。 $t = 20 \sim 50$  秒の PEG ブロックの核生成に伴う誘導期後、PEG ブロックの結晶化が開始した。 $t = 50 \sim 100$  秒で PEG 結晶の(120)面の回折ピークの半値幅が急激に減少し、PEG ブロックの結晶化度がシグモイダル状に増加した。核生成後、PEG 結晶の(120)面の回折ピークの半値幅の減少と **2.3.2** の PEG 結晶の融点の増大により、PEG のラメラ晶は相分離界面に対して水平方向と垂直方向 (ラメラ晶の厚化) に成長したと考えられる (三次元的に成長)。PEG ブロックの三次元結晶成長に伴い PEG 相が体積減少し、その内部応力により PFA- $C_8$  相を PEG 相側に引きずり込み、PEG 層の厚みが減少し、PFA- $C_8$  層の厚みが増大した。また、同時に六方最密充填した  $R_f$  基の(001)面の回折ピークの半値幅が増大したため、PFA- $C_8$  相の結晶秩序性が低下した。これは **2.3.2** の DSC を用いた等温結晶化の実験結果と一致した。熔融状態 ( $T = 373$  K) から  $T = 312$  K まで急冷し、等温保持した時の PFA- $C_8$  ホモポリマーの(a)WAXD プロファイルと(b)六方最密充填した  $R_f$  基の(001)面の回折ピークの半値幅の経時変化を Figure 2-18 にそれぞれ示す。PFA- $C_8$  ホモポリマーの場合、急冷過程で結晶構造は

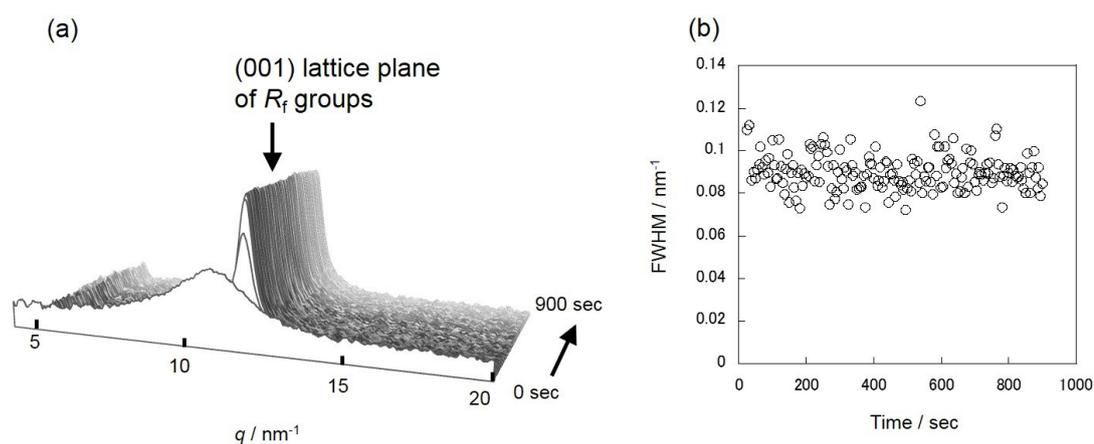
瞬時に形成され、等温保持過程において半値幅は不変である。しかし、PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>の場合、PFA-C<sub>8</sub>ブロックの半値幅が増大したのは、PEGブロックの結晶化に伴うPEG相の体積減少による内部応力が原因である。このように急冷過程及び等温結晶化過程で、PEGブロックの結晶化に伴う内部応力によりマイクロ相分離構造はゆらぎ、PFA-C<sub>8</sub>相の結晶秩序性は低下した。しかし、両成分鎖の偏斥力が大きいので、ブロック共重合体の結合点がラメラ状相分離界面から離脱するのを防ぎ、結晶化過程でマイクロ相分離構造を維持したと考えられる。



**Figure 2-17.** Time evolutions of (a) sample temperature, (b) long period of lamellar microdomains, (c) degree of crystallinity for PEG, (d) PEG layer thickness, (e) PFA-C<sub>8</sub> layer thickness, (f) FWHM of the diffraction peak corresponding to the (120) plane of PEG crystals, (g) FWHM of the diffraction peak corresponding to the (001) lattice plane of hexagonally packed  $R_f$  groups and (h) specific internal surface at the period from  $t = 0 \sim 1800$  sec. The insets shows data against  $t = 0 \sim 200$  sec to emphasize the early stage of the isothermal crystallization.



**Figure 2-18.** Schematic representation of structural building process of PEG-*b*-PFA- $C_8$  during the temperature quenching and isothermal crystallization.

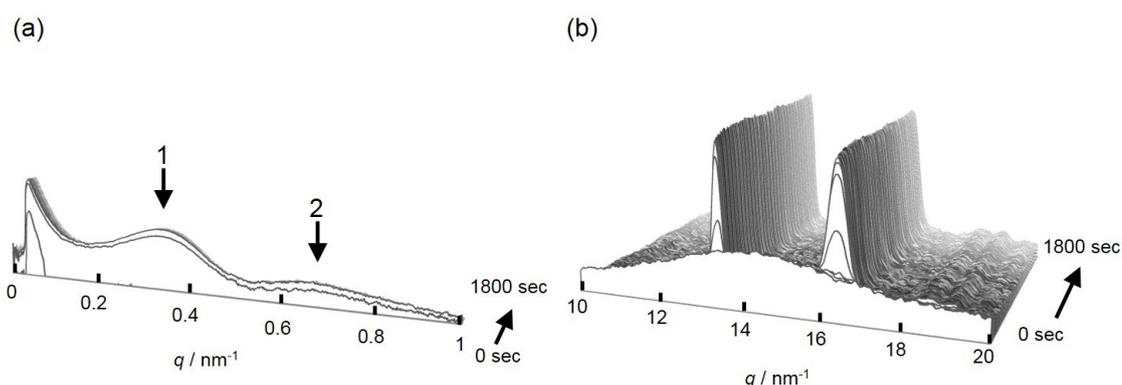


**Figure 2-19.** (a) The evolution of time-resolved WAXD intensity profiles of PFA- $C_8$  homopolymer during the temperature quenching and isothermal crystallization processes at  $T_c = 312$  K. The WAXD data were collected every 5 sec (exposure time: 4 sec, waiting time : 1sec). The PFA- $C_8$  homopolymer was synthesized by atom transfer radical polymerization with a 2-Bromo-2-methylpropionyl bromide in HFIP at 325 K. The  $M_{n,SEC}$  and  $M_w/M_n$  was determined by size-exclusion chromatography . PMMA standards were used to calibrate the SEC curve. The  $M_{n,SEC}$  was  $67,700 \text{ g mol}^{-1}$  and the  $M_w/M_n$  was 1.12. (b) Time evolution of FWHM of the diffraction peak corresponding to the (001) lattice plane of hexagonally packed  $R_f$  groups of PFA- $C_8$  homopolymer at the period from  $t = 0$  to 900 sec.

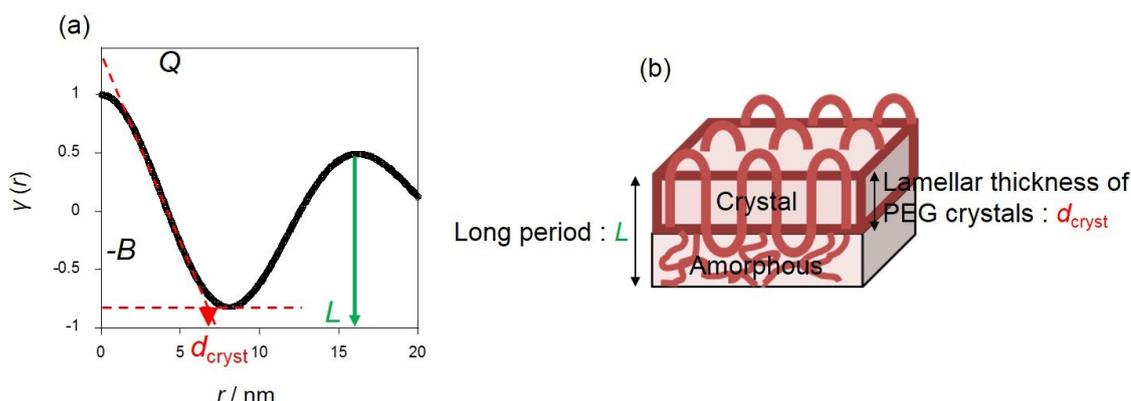
### 2.3.6 等温結晶化後期過程における構造ゆらぎ

等温結晶化後期において、PEG 結晶の(120)面の回折ピークの半値幅は一定であるが、PEG ブロックの結晶化度は増加し続けた。**2.3.2** の PEG 結晶の融点は上昇し続けているため、PEG のラメラ晶の成長次元は相分離界面に対して水平方向ではなく、垂直方向 (ラメラ晶の厚化) に成長したと考えられる (一次元的に成長)。そして、PEG 層の厚みが増大し、PFA-C<sub>8</sub>層の厚みが減少した。SAXS 測定より PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> は PEG ブロックのラメラ晶の積層に由来する散乱ピークが観測されないため、ラメラ晶の厚化は確認できなかった。PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> を用いて PEG ブロックのラメラ晶の積層を直接観測するかわりに、PEG ホモポリマーの熔融状態からの等温結晶化過程を SAXS/WAXD その場同時時分割測定に基づき調べた。Figure 2-20 に熔融状態から PEG ホモポリマーの結晶化温度  $T_c = 312$  K まで急冷し、等温保持した時の SAXS および WAXD プロファイルの経時変化をそれぞれ示す。Figure 2-21 に SAXS 測定から得られたデータを基に式(2-5)の一次元電子密度相関関数を計算することで、ラメラ晶の長周期 ( $L$ )、ラメラ晶の厚み ( $d_{\text{cryst}}$ )、線結晶化度 ( $X_c = d_{\text{cryst}}/L$ )、比内部界面などの構造パラメータの経時変化をそれぞれ求めた。WAXD プロファイルをガウス関数を用いて PEG 結晶の(120)面、( $hk2$ )面の回折ピーク、PEG のアモルファスハローに波形分離し、PEG 結晶の(120)面の回折ピークの半値幅の経時変化を求めた。さらに、式(2-6)より波形分離したピーク面積から PEG ブロックの結晶化度を算出し、その経時変化を求めた。Figure 2-22 に示すように等温結晶化後期において PEG のラメラ晶が厚化し、折りたたみ面の面積が減少した。 $M_n$  が  $12,600 \text{ g mol}^{-1}$  以上の高分子量体で、分子量分布の狭い PEG の場合、PEG のラメラ晶は等温結晶化後期に厚化することが報告されている。<sup>2-15,34</sup> 非整数倍に折りたたまれた分子鎖 (nonintegral folding chain, NIF) が形成する結晶は分子鎖末端がラメラ晶内部に存在し、また、ラメラ晶表面は分子鎖がゆるく折りたたまれているため、不規則で粗く、熱力学的に最も不安定な状態となっている。NIF 結晶を等温保

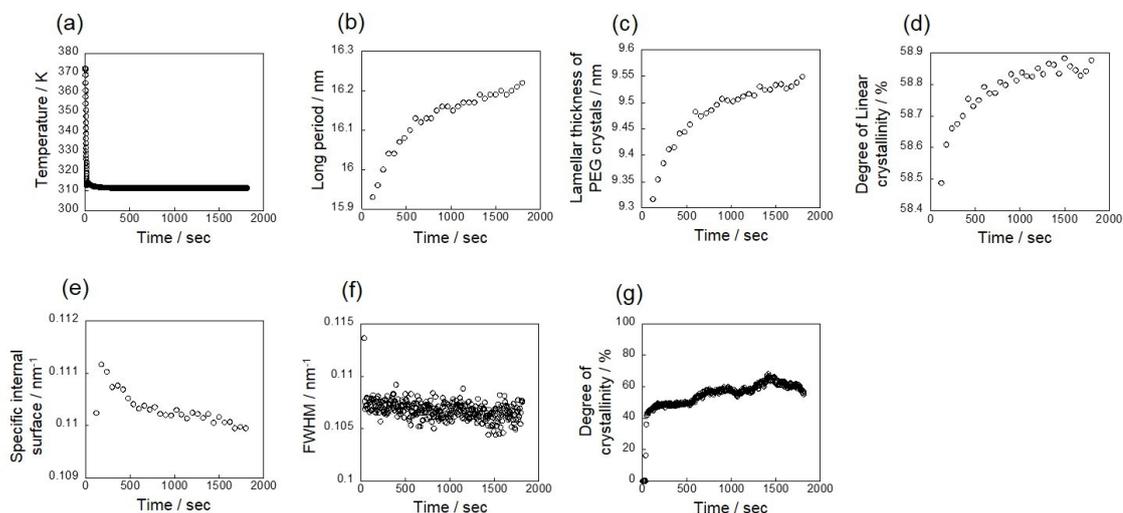
持することで、厚化または薄化して、整数倍に降りたたまれた (integrally folded, IF) 結晶に転移する。 $M_n$  が  $12,600 \text{ g mol}^{-1}$  以上の高分子量体において、NIF 結晶から IF 結晶への転移は熱力学的に、速度論的に抑制される。従って、NIF 結晶は最終的に準安定的な結晶構造として存在するが、PEG の分子鎖は協同運動しながら結晶の  $c$  軸 (分子鎖軸) にそって拡散し、折りたたみ面の面積を減少させ、熱力学的に安定状態に移行したと考えられる。等温結晶化初期で PEG ブロックの結晶化に伴う体積減少による内部応力により、PFA- $C_8$  ブロックの結晶構造を部分的に破壊しながら PFA- $C_8$  相は PEG 相側に引きずり込まれ、PEG 層の厚みは減少し、PFA- $C_8$  層の厚みは増大した。従って、PEG ブロックはエンタルピー的に利得したものの、PFA- $C_8$  ブロックの分子鎖は引き伸ばされたため、エントロピー的に損失したと考えられる。しかし、等温結晶化後期で PEG のラメラ晶が相分離界面に対して垂直方向に厚化したため、引き伸ばされた PFA- $C_8$  ブロックの分子鎖は解放され、エントロピー損失を解消したと考えられる。その結果、PEG 相の厚みが増大し、PFA- $C_8$  層の厚みが減少したと考えられる。



**Figure 2-20.** Time-resolved (a) SAXS/(b) WAXD intensity profiles of PEG homopolymer during the temperature quenching and isothermal crystallization at  $T_c = 312 \text{ K}$ . The SAXS data were collected every 61 sec (exposure time : 60 sec, waiting time : 1 sec) to get clear SAXS intensity profiles, and the WAXD data were collected every 5 sec (exposure time : 4 sec, waiting time : 1 sec).



**Figure 2-21.** (a) Normalized one-dimensional (1D) electron density correlation function curves,  $r(r)$ , calculated from SAXS intensity profiles of PEG homopolymer.  $L$  is long period of stacked PEG lamellar crystals.  $d_{\text{PEG}}$  is lamellar thickness of PEG crystals.  $B$  and  $Q$  is the parameter to obtain the interface area of the stacked PEG lamellar crystals per unit volume, which is called specific internal surface and is described as ( $O = \frac{2}{d_{\text{PEG}}} \frac{B}{B+Q}$ ). The degree of linear crystallinity is described as ( $\frac{d_{\text{cryst}}}{L}$ ). (b) Schematic model for stacked PEG lamellar crystal assigned to long period and lamellar thickness of PEG crystals.



**Figure 2-22.** Time evolutions of (a) sample temperature, (b) long period, (c) lamellar thickness of PEG crystals, (d) degree of linear crystallinity, (e) specific internal surface, (f) FWHM of the diffraction peak corresponding to the (120) plane for PEG block, (g) degree of crystallinity at the period from  $t = 0$  to 1800 sec.

## 2.4 結論

本章では、マイクロ相分離構造と結晶構造からなる階層構造を形成する強偏斥系結晶性-結晶性ジブロック共重合体の熔融状態からの結晶化挙動とその階層構造形成過程を DSC および SAXS/WAXD その場同時時分割測定に基づき評価した。熔融状態からの試料の冷却とともに先に結晶化した成分鎖が形成した制限空間内で後から結晶化する成分鎖が等温結晶化した。等温結晶化初期過程において、後から結晶化する成分鎖のラメラ晶は三次元的に結晶成長し、結晶化に伴う体積減少による内部応力により、先に結晶化した成分鎖の結晶構造を部分的に破壊することが明らかとなった。等温結晶化後期過程において、ラメラ晶は一次元的に成長し、先に結晶化した成分鎖の結晶構造に影響を及ぼさないことが明らかとなった。本章で得られた知見は、結晶性-結晶性ブロック共重合体の結晶化挙動とマイクロ相分離構造変化を理解する上での一助となることを期待する。

## 2.5 参考文献

- 2-1) Lin, M. C.; Wang, Y. C.; Chen, J. H.; Chen, H. L.; Mueller, A. J.; Su, C. J.; Jeng, U. S. *Macromolecules* **2011**, *44*, 6875-6884.
- 2-2) Nojima, S.; Fukagawa, Y.; Ikeda, H. *Macromolecules* **2009**, *42*, 9515-9522.
- 2-3) Castillo, R. V.; Muller, A. J.; Lin, M. C.; Chen, H. L.; Jeng, R. S.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6154-6164.
- 2-4) Castillo, R. V.; Arnal, M. L.; Mueller, A. J.; Hamley, I. W.; Castelletto, V.; Schmalz, H.; Abetz, V. *Macromolecules* **2008**, *41*, 879-889.
- 2-5) Nojima, S.; Ito, K.; Ikeda, H. *Polymer* **2007**, *48*, 3607-3611.
- 2-6) Higa, T.; Nagakura, H.; Sakurai, T.; Nojima, S. *Polymer* **2010**, *51*, 5576-5584.
- 2-7) Hijikawa, R.; Huang, L.; Kiyofumi, G.; Marubayashi, H.; Nojima, S. *Polymer* **2014**, *55*, 6960-6966.
- 2-8) Takeshita, H.; Fukumoto, K.; Ohnishi, T.; Ohkubo, T.; Miya, M.; Takenaka, K.; Shiomi, T. *Polymer* **2006**, *47*, 8210-8218.
- 2-9) Ikeda, H.; Ohguma, Y.; Nojima, S. *Polym. J.* **2008**, *40*, 241-248.
- 2-10) Sakurai, T.; Ohguma, Y.; Nojima, S.; *Polym. J.* **2008**, *40*, 971-978.
- 2-11) Hamley, I. W.; Parras, P.; Castelletto, V.; Castillo, R. V.; Muller, A. J.; Pollet, E.; Dubois, P.; Martin, C. M. *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 941-953.
- 2-12) Ren, Y.; Lodge, T. P.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3889-3894.
- 2-13) Helfand, E.; Tagami, Y. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Lett.* **1971**, *9*, 741-746.
- 2-14) Tian, Y. Q.; Watanabe, K.; Kong, X. X.; Abe, J.; Iyoda, T. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3739-3747.
- 2-15) Lisowski, M. S.; Liu, Q.; Cho, J. D.; Runt, J.; Yeh, F. J.; Hsiao, B. S. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4842-4849.
- 2-16) Hussain, H.; Budde, H.; Horing, S.; Kressler, J. *Macromol. Chem. and Phys.* **2002**, *203*,

2103-2112.

- 2-17) Li, H.; Gu, W.; Li, L.; Zhang, Y.; Russell, T. P.; Coughlin, E. B. *Macromolecules* **2013**, *46*, 3737-3745.
- 2-18) Xu, J. T.; Fairclough, J. P. A.; Mai, S. M.; Ryan, A. J.; Chaibundit, C. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6937-6945.
- 2-19) Kim, J.; Efimenko, K.; Genzer, J.; Carbonell, R. G. *Macromolecules* **2007**, *40*, 588-597.
- 2-20) He, J.; Ni, P.; Liu, C. *J. Polym. Sci. Part a Polym. Chem.* **2008**, *46*, 3029-3041.
- 2-21) Fedors, R. F. *Polym. Eng. and Sci.* **1974**, *14*, 147-154.
- 2-22) Matsen, M. W.; Bates, F. S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1091-1098.
- 2-23) Nakagawa, S.; Tanaka, T.; Ishizone, T.; Nojima, S.; Kamimura, K.; Yamaguchi, K.; Nakahama, S. *Polymer* **2014**, *55*, 4394-4400.
- 2-24) Nakagawa, S.; Ishizone, T.; Nojima, S.; Kamimura, K.; Yamaguchi, K.; Nakahama, S. *Macromolecules* **2015**, *48*, 7138-7145.
- 2-25) Zhu, L.; Cheng, S. Z. D.; Calhoun, B. H.; Ge, Q.; Quirk, R. P.; Thomas, E. L.; Hsiao, B. S.; Ye, F.; Lotz, B. *Polymer* **2001**, *42*, 5829-5839.
- 2-26) Zhu, L.; Cheng, S. Z. D.; Calhoun, B. H.; Ge, Q.; Quirk, R. P.; Thomas, E. L.; Hsiao, B. S.; Ye, F.; Lotz, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5957-5967.
- 2-27) Takahashi, Y.; Tadokoro, H. *Macromolecules* **1973**, *6*, 672-675.
- 2-28) Maeda, R.; Hayakawa, T.; Tokita, M.; Kikuchi, R.; Kouki, J.; Kakimoto, M.; Urushibata, H. *React. Funct. Polym.* **2009**, *69*, 519-529.
- 2-29) Chen, J. H.; Cheng, S. Z. D.; Wu, S. S.; Lotz, B.; Wittmann, J. C. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1995**, *33*, 1851-1855.
- 2-30) Porod, G. *Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polym.* **1952**, *125*, 51-57.
- 2-31) Porod, G. *Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polym.* **1951**, *124*, 83-114.
- 2-32) Strobl, G. *The Physics of Polymers*, 3rd Ed., Springer, 2007, pp. 484-491.
- 2-33) Sakamoto, N.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6825-6834.

- 2-34) Cheng, S. Z. D.; Chen, J. H.; Barley, J. S.; Zhang, A. Q.; Habenschuss, A.; Zschack, P.  
R. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1453-1460.

## 第3章

# 強偏斥系結晶性-結晶性ブロック共重合体の 結晶化制御

### 3.1 緒言

結晶性-非晶性ブロック共重合体は、結晶性-ガラス状非晶性 [秩序-無秩序転移温度 ( $T_{ODT}$ ) > 非晶性成分鎖のガラス転移温度 ( $T_g$ ) > 結晶性成分鎖の結晶化温度 ( $T_c$ )] と結晶性-ゴム状非晶性 [ $T_{ODT} > T_c > T_g$ ] ブロック共重合体の二種類に分類される。マイクロドメイン内の非晶性成分鎖の分子運動性が結晶性成分鎖の結晶化やマイクロ相分離構造の形態に及ぼす影響はこれまでに報告されている。<sup>3-1-6)</sup> 結晶性-ガラス状非晶性ブロック共重合体では、ガラス状の非晶性成分鎖の分子運動性が低いので、ガラス状ドメイン内での結晶化は阻害され、熔融状態において形成されたマイクロ相分離構造は結晶化過程で維持される。<sup>3-7-15)</sup> 一方、結晶性-ゴム状非晶性ブロック共重合体では、ゴム状の非晶性成分鎖の分子運動性が高いので、ゴム状ドメイン内での結晶化は阻害されず、成分鎖の偏斥力が弱ければ、熔融状態において形成されたマイクロ相分離構造が結晶化過程で破壊される。<sup>3-16-24)</sup> 最終的なマイクロ相分離構造の形態は結晶化速度、分子鎖の拡散、成分鎖の偏斥力の競合により決まる。このように、結晶性-非晶性ブロック共重合体において、非晶性成分鎖の分子運動性が続く結晶性成分鎖の結晶化に影響を及ぼすことが明らかになっている。しかし、結晶性-結晶性ブロック共重合体において、先に結晶化した成分鎖の分子運動性が、続く他方の結晶性成分鎖の結晶化に及ぼす影響を明らかにした研究例はない。

強偏斥系結晶性-結晶性ジブロック共重合体の PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> を用いれば、先に結晶化した PFA-C<sub>8</sub> ブロックの結晶秩序性、結晶化度を調節することで PFA-C<sub>8</sub> 相の偏斥力が変化し、PFA-C<sub>8</sub> ブロックの分子運動性を制御できると予想した。本章では、PFA-C<sub>8</sub> ブロックの偏斥力が後から結晶化する PEG ブロックの結晶化やマイクロ相分離構造の形態に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。PFA-C<sub>8</sub> ブロックの結晶化度は熱履歴によって調節され、熔融状態から PFA-C<sub>8</sub> ブロックの結晶化温度で等温保持することで R<sub>f</sub> 基が高度にパッキングして高秩序相を形成し、PFA-C<sub>8</sub> 相

の偏斥力が大きくなり、PEGブロックの結晶化に伴う PFA-C<sub>8</sub>ブロックの分子鎖の移動を抑制すると考えられる。一方、熔融状態から急冷すると R<sub>f</sub> 基がゆるくパッキングして低密度相を形成し、PFA-C<sub>8</sub>相の偏斥力が小さくなり、PEGブロックの結晶化に伴い、PFA-C<sub>8</sub>ブロックの分子鎖が移動しやすくなると考えられる。各々の階層構造形成過程を小角 X 線散乱/広角 X 線回折その場同時時分割測定に基づき正確に評価した。

## 3.2 実験

### 3.2.1 PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>の熱物性評価

測定に用いた試料は2章で使用したのと同じPEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>であり、数平均分子量 ( $M_{n,NMR}$ ,  $M_{n,SEC}$ ,  $M_{n,MALS}$ )、分子量分布 ( $M_w/M_n$ )、PEGブロックの重量分率 ( $f_{w,PEG}$ )、PEGブロックの体積分率 ( $f_{v,PEG}$ ) はそれぞれ  $58,300 \text{ g mol}^{-1}$ 、 $180,000 \text{ g mol}^{-1}$ 、 $56,300 \text{ g mol}^{-1}$ 、1.39、34%、44%である。

PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>の等温結晶化挙動をDSCより評価した。装置はPerkinElmer Diamond DSC (PerkinElmer Inc.) を用い、試料はフィルム状で、約1 mgをアルミニウムパンに封入した。Figure 3-1(a) (b)に2種類の降温過程を示す。

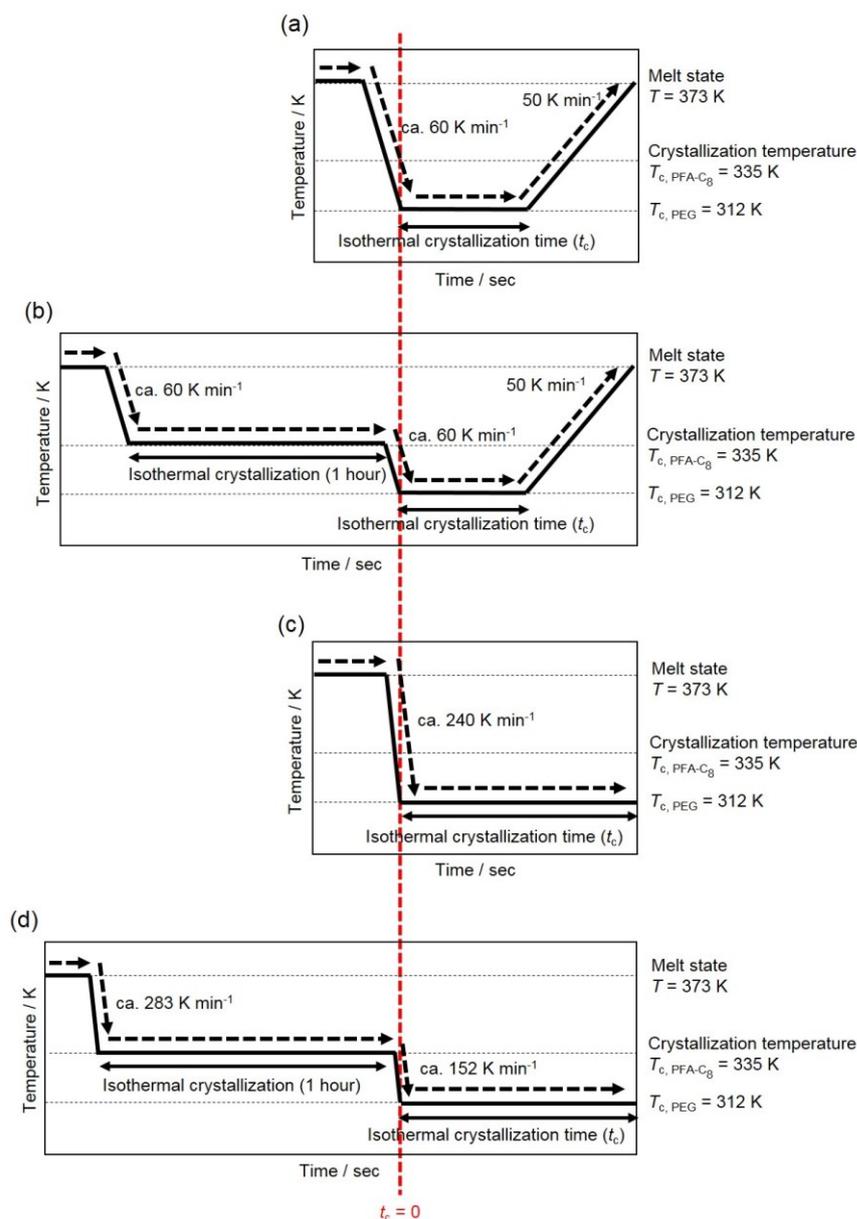
降温過程(1') :

PEGブロック、PFA-C<sub>8</sub>ブロックともに熔融状態の373 KからPEGブロックの結晶化温度 (312 K) まで60 K/minで急冷して等温保持し、373 Kまで50 K/minで昇温してPEGおよびPFA-C<sub>8</sub>ブロックの融点、融解エンタルピーをそれぞれ得た。

降温過程(2') :

PEGブロック、PFA-C<sub>8</sub>ブロックともに熔融状態の373 KからPFA-C<sub>8</sub>ブロックの結晶化温度 (335 K) まで60 K/minで急冷して1時間等温保持した。その後PEGブロックの結晶化温度 (312 K) まで60 K/minで急冷して等温保持し、373 Kまで50 K/minで昇温してPEGおよびPFA-C<sub>8</sub>ブロックの融点、融解エンタルピーをそれぞれ得た。

PEGブロックの結晶化温度での等温保持時間を変えて上記の測定を繰り返し、等温保持時間に対してPEGおよびPFA-C<sub>8</sub>ブロックの融点、融解エンタルピーをプロットした。



**Figure 3-1.** Temperature profiles applied in (a, b) DSC and (c, d) *in-situ* time-resolved simultaneous SAXS/WAXD measurements. (a) Route (1'), (b) Route (2'), (c) Route (1''), and (d) Route (2'').

### 3.2.3 PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の階層構造評価

大型放射光施設 SPring-8 BL40B2 ビームライン にて PEG ブロックの等温結晶化挙動とマイクロ相分離構造変化を SAXS/WAXD その場同時時分割測定より評価した。散乱ベクトルを  $q = 4\pi\sin(\theta) / \lambda$  と定義し、入射 X 線として波長  $\lambda = 0.1 \text{ nm}$ 、検出器として小角領域はピクセルサイズ  $43.1 \times 43.1 \mu\text{m}^2$ 、ピクセル数  $2048 \times 2048$  の

イメージインテシファイア CCD カメラ (Hamamatsu Photonics)、広角領域はピクセルサイズ  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ 、ピクセル数  $1024 \times 1024$  のフラットパネル (Hamamatsu Photonics) を用い、カメラ長 2261 mm (SAXS)、70.7 mm (WAXD)、露光時間 4 秒 (露光後 1 秒待機) の条件で測定した。標準試料としてベヘン酸銀と酸化セリウム(IV) を用い、SAXS/WAXD 測定のビーム中心およびカメラ長を算出した。2.2.5 の Figure 2-2 に示した温度ジャンプ装置を用いて試料を急冷した。Figure 3-1(c) (d)に 2 種類の降温過程を示す。

降温過程(1”) :

PEG ブロック、PFA-C<sub>8</sub> ブロックともに熔融状態の 373 K から PEG ブロックの結晶化温度 (312 K) まで 240 K/min で急冷し、1800 秒間等温保持した。

降温過程(2”) :

PEG ブロック、PFA-C<sub>8</sub> ブロックともに熔融状態の 373 K から PFA-C<sub>8</sub> ブロックの結晶化温度 (335 K) まで 283 K/min で急冷して 1 時間等温保持し、その後 PEG ブロックの結晶化温度 (312 K) まで 152 K/min で急冷し、1800 秒間等温保持した。

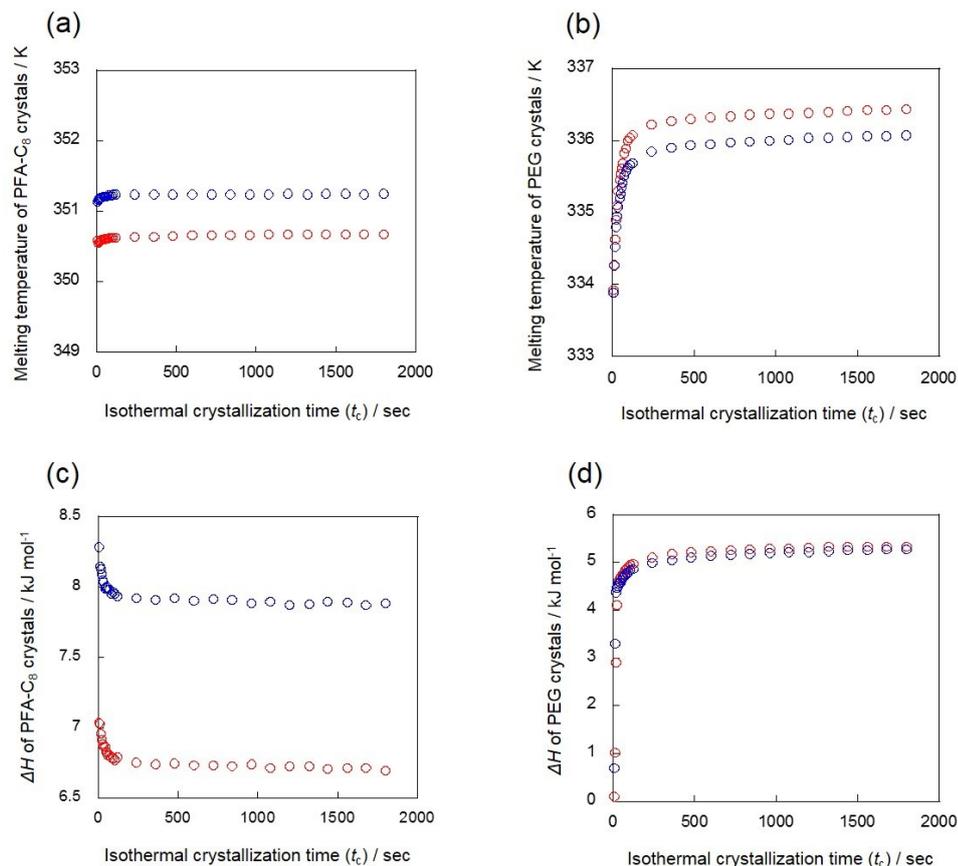
試料は  $60 \mu\text{m}$  の金属スペーサー内に入れて、 $120 \mu\text{m}$  の石英ガラスで挟み、厚みを  $60 \mu\text{m}$  にした。得られた二次元パターンは等方的であり、円環平均して一次元プロフィールを得た。一次元プロフィールから検出器のバックグラウンドを減算し、試料による X 線の吸収を補正した。

### 3.3 結果および考察

#### 3.3.1 異なる降温過程における PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の結晶化挙動の比較

Figure 3-2 に降温過程(1')と(2')の熱履歴を施した、等温結晶化時間 ( $t_c$ ) に対する PEG および PFA-C<sub>8</sub> 結晶の融点および融解エンタルピーの変化をそれぞれ示す。

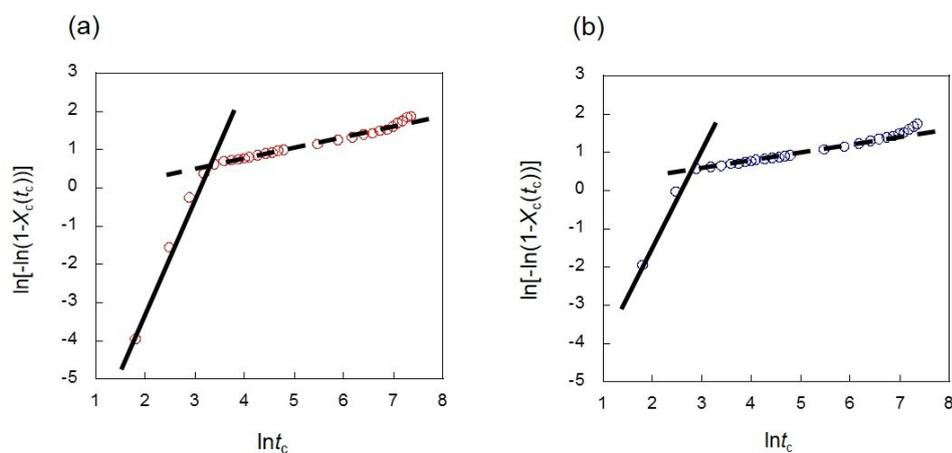
**2.3.2** と同様に PEG 結晶の融点および融解エンタルピーは等温保持時間とともに増大する一方、PFA-C<sub>8</sub> 結晶の融解エンタルピーは  $t_c = 0 \sim 120$  秒間に減少した。PEG 結晶のラメラ厚が等温保持時間とともに厚化し、さらに PEG ブロックの結晶成長が先に結晶化した PFA-C<sub>8</sub> ブロックの結晶構造を破壊したことを意味する。降温過程(2')の方が降温過程(1')に比べて PFA-C<sub>8</sub> 結晶の融点および融解エンタルピーが大き一方、PEG 結晶の融点および融解エンタルピーは小さかった。降温過程(2')において、PFA-C<sub>8</sub> ブロックの結晶化温度 ( $T_f = 335$  K) で等温保持したため、結晶サイズ、結晶化度が増大した。一方、PEG ブロックの結晶成長は降温過程(2')において阻害されており、PEG の結晶成長と PFA-C<sub>8</sub> 相の秩序性の向上は相反する関係である。



**Figure 3-2.** Melting temperatures of (a) PFA-C<sub>8</sub> and (b) PEG crystals and melting enthalpies of (c) PFA-C<sub>8</sub> and (d) PEG crystals in PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> plotted as a function of isothermal crystallization time ( $t_c$ ) at 312 K. The red circles (○) and blue circles (○) indicate Routes (1') and (2'), respectively.

Figure 3-3 に降温過程(1')と(2')の PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> のアブラミプロットを示す。**2.3.2**と同様に二つの結晶化過程が観測された。Table 3-1 にアブラミプロットの結果を示す。降温過程(2')は降温過程(1')よりも  $n_1$  の値が小さい。これは降温過程(2')において PEG ブロックの結晶成長が阻害されたことを示す。降温過程(2')は降温過程(1')よりも  $K_1$  が大きい。これは降温過程(2')において降温過程(1')よりも結晶化速度が速いことを示す。降温過程(2')において PFA-C<sub>8</sub> ブロックの結晶化温度で等温保持したため、高度に秩序化した PFA-C<sub>8</sub> 相を形成した。その結果、相混合することなく明瞭な相分離界面を形成し、界面に PEG の分子鎖が高密度に集積したと考えられる。明瞭な相分離界面の形成と界面での PEG の分子鎖の集積が PEG ブロック

の結晶化を促進したと考えられる。さらに、PFA-C<sub>8</sub>相が高度に秩序化したため、PFA-C<sub>8</sub>相の偏斥力が大きくなり、PEGブロックの結晶化に伴うPFA-C<sub>8</sub>の分子鎖の移動を抑制した結果、PEGブロックの結晶成長が阻害されたと考えられる。本実験では界面領域 ( $q = 2 \sim 3 \text{ nm}^{-1}$ ) と  $R_f$ 基の積層構造由来の回折ピーク ( $q = \text{ca. } 2 \text{ nm}^{-1}$ ) が重なるため、相分離界面の厚みを算出できなかった。結晶性-非晶性ブロック共重合体/非晶性ホモポリマーまたはオリゴマーブレンド [poly(ethylene oxide)-*b*-poly(styrene)/poly(styrene) blends : (PEO-*b*-PS/PS blends)] において、分子運動性の低いガラス状のPS相内 ( $T_{c,PEG} < T_{g,PS}$ ) で結晶化した方が分子運動性の高いゴム状のPS相内 ( $T_{c,PEG} > T_{g,PS}$ ) で結晶化した場合よりも、PEOの融点、結晶化度、アブラミ指数が低く、さらに、結晶化速度も遅いことが報告されている。<sup>3-2)</sup> 上記で述べたように、結晶性-結晶性ブロック共重合体のPEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>において、分子運動性が低いと考えられる、高度に秩序化したPFA-C<sub>8</sub>相内で結晶化した方がPEGブロックの結晶化速度が速いことが明らかとなっており、この結果はPEO-*b*-PS/PSブレンドの結果と一致しない。PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>の方がPEO-*b*-PS/PSブレンドの場合に比べて相分離界面に結晶性高分子であるPEGが高密度に集積したため、結晶化速度が速いと考えられる。



**Figure 3-3.** The Avrami plots of the PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> crystallized at  $T_c = 312 \text{ K}$  applied to thermal history, (a): Route (1'), and (b): Route (2').

**Table 3-1.** Avrami Parameters Obtained from Isothermal Crystallization Data Obtained by DSC

|            | $n_1^a$ | $K_1 (\text{sec}^{-n})^a$ | $n_2^b$ | $K_2 (\text{sec}^{-n})^b$ |
|------------|---------|---------------------------|---------|---------------------------|
| Route (1') | 3.18    | $7.06 \times 10^{-5}$     | 0.258   | 0.784                     |
| Route (2') | 2.34    | $2.33 \times 10^{-3}$     | 0.218   | 0.905                     |

<sup>a</sup>Avrami exponent and crystallization constant in the early crystallization stage (approximately  $0 \leq t_c \leq 24$  sec) of the PEG block

<sup>b</sup>Avrami exponent and crystallization constant in the late crystallization stage (approximately  $24 \leq t_c \leq 1800$  sec) of the PEG block

### 3.3.2 異なる降温過程における PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の階層構造形成過程の比較

降温過程(2'')において **2.3.3** と同じ分子鎖凝集構造を形成した。PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> はラメラ状マイクロ相分離構造を形成し、*R<sub>f</sub>*基の積層構造は相分離界面に対して水平方向に配向、PEG のラメラ晶は相分離界面に対して face-on 配向した。降温過程(1'')での構造変化は SAXS/WAXD その場同時時分割測定より評価し、既に **2.3.5** および **2.3.6** で報告した。降温過程(2'')においても SAXS 測定から得られてデータを基に一次元電子密度相関関数を用いてラメラ状マイクロ相分離構造の長周期 ( $L$ )、PEG 層の厚み ( $d_{\text{PEG}}$ )、PEG 層の厚み変化 ( $d_{\text{PEG}}/L$ )、PFA-C<sub>8</sub> 層の厚み ( $d_{\text{PFA-C}_8} = L - d_{\text{PEG}}$ )、PFA-C<sub>8</sub> 層の厚み変化 ( $d_{\text{PFA-C}_8}/L = 1 - d_{\text{PEG}}/L$ )の経時変化をそれぞれ得た。WAXD 測定から得られたプロファイルをガウス関数で PEG 結晶の(120)面、( $hk2$ )面の回折ピーク、*R<sub>f</sub>*基の積層ラメラ構造に由来する、三次の回折ピーク [*R<sub>f</sub>*基の(300)面の回折ピーク]、六方最密充填した *R<sub>f</sub>*基の(001)面の回折ピーク、PEG および PFA-C<sub>8</sub> のアモルファスハローに分離し、PEG 結晶の(120)面、*R<sub>f</sub>*基の(001)面の回折ピークの半値幅、PEG ブロックの結晶化度の経時変化をそれぞれ得た。降温過程(2'')における試料の温度変化を Figure 3-4 に示す。温度ジャンプは 337 K から 335 K まで  $283 \text{ K min}^{-1}$  の降温速度で、335 K から 312 K まで  $152 \text{ K min}^{-1}$  の降温速度でオーバーシュートすることなく試料を急冷した。降温過程(2'')において、Figure 3-5 に示すように、

PFA-C<sub>8</sub>ブロックの結晶化温度で等温保持したため、R<sub>f</sub>基の(001)面の回折ピークの半値幅が減少した。Figure 3-6 に降温過程(1'')と(2'')における構造形成パラメータの比較を示す。降温過程(1'')と(2'')ともに同じ構造形成過程を示した。等温結晶化初期過程 ( $t_c = 0 \sim 100$  秒) において、PEG ブロックのラメラ晶が三次元的に成長し、PEG 相の体積減少に伴う内部応力により、PEG 層の厚みが減少して PFA-C<sub>8</sub> 相を PEG 相側に引きずり込むことで、PFA-C<sub>8</sub> 層の厚みが増大し、PFA-C<sub>8</sub> ブロックの結晶構造を破壊した。等温結晶化後期 ( $t_c = 100 \sim 1800$  秒) において、PEG ブロックのラメラ晶は一次元的に成長し、PEG 層を押し広げて PEG 層の厚みが増大し、PFA-C<sub>8</sub> 層の厚みが減少した。降温過程(1'')と(2'')の構造形成パラメータの比較を次の[I] ~ [V]に示す。また、降温過程(1'')と(2'')の構造形成パラメータの比較を反映した模式図を Figure 3-7 に示す。

[I] 降温過程(1'')と(2'')においてラメラ状マイクロ相分離構造の長周期はほぼ同じサイズ (約 50 nm ) である。これは PFA-C<sub>8</sub> ブロックの結晶化度、結晶秩序性の差が PEG ブロックの結晶化に及ぼす影響を評価する上で理想的な構造形成空間である。

[II] 降温過程(2'')は降温過程(1'')よりも六方最密充填した R<sub>f</sub>基の(001)面の回折ピークの半値幅が狭く、また PFA-C<sub>8</sub> 層の厚みが薄い。PFA-C<sub>8</sub> ブロックの結晶化温度で等温保持したため、高度に秩序化した結晶構造を形成したためであり、これは DSC 測定の結果と一致する。

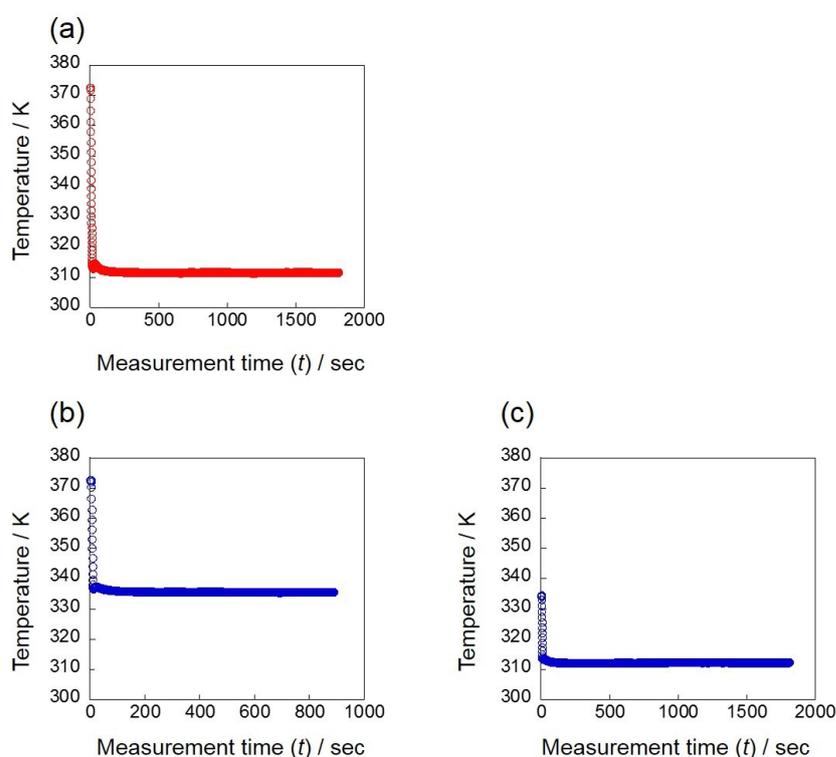
[III] 降温過程(2'')は降温過程(1'')よりも PEG ブロックの結晶化度が低く、これは DSC 測定の結果と一致する。

[IV] 降温過程(2'')は降温過程(1'')よりも PEG 結晶の(120)面の半値幅が広い。これは降温過程(2'')が降温過程(1'')よりも(120)面方向の結晶サイズが小さいことを示す。

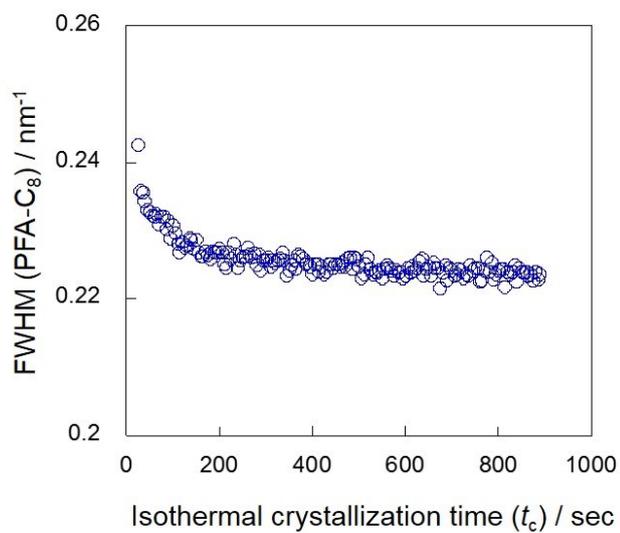
[V] 降温過程(2'')は降温過程(1'')よりもマイクロ相分離構造内の構造ゆらぎが小さい。降温過程(2'')において、PFA-C<sub>8</sub> 相の偏斥力が大きいため、PEG ブロックの結晶化に伴う体積減少による、PFA-C<sub>8</sub> 相の PEG 相側への引きずり込みを抑制したと考えら

れる。

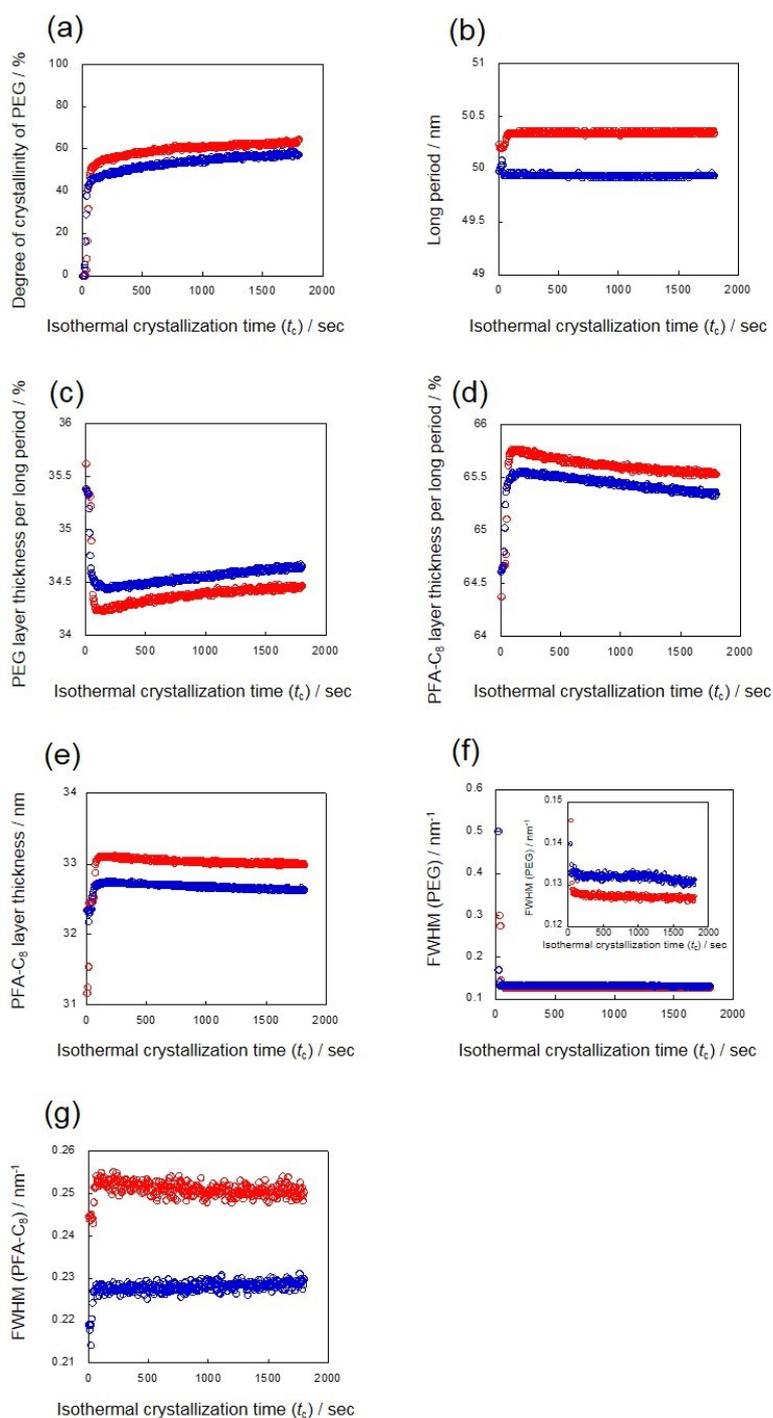
降温過程(1'')において、PEG ブロックは結晶化度、結晶秩序性の低い PFA-C<sub>8</sub> 相間で結晶化した。相対的に偏斥力の小さい PFA-C<sub>8</sub> 相内で結晶化したため、PEG ブロックの結晶化は阻害されていない。従って、降温過程(1'')は降温過程(2'')よりも PEG ブロックの結晶化度および融点が高いが、相分離界面に集積する PEG 鎖の密度が低いため、結晶化速度が遅い。降温過程(2'')において、PEG ブロックは結晶化度、結晶秩序性の高い PFA-C<sub>8</sub> 相間で結晶化した。相対的に偏斥力の大きい PFA-C<sub>8</sub> 相内で結晶化したため、PEG ブロックの結晶化は阻害された。このように先に結晶化した PFA-C<sub>8</sub> 相の偏斥力は PEG ブロックの結晶化度、融点、結晶化速度に影響を及ぼすことが明らかとなった。高度に秩序化した PFA-C<sub>8</sub> 相は PEG ブロックの結晶成長を抑制し、結晶化度および結晶サイズを低下させるが、明瞭な相分離界面を形成し、界面に PEG 鎖が高密度に集積するため、PEG ブロックの結晶化速度は速い。



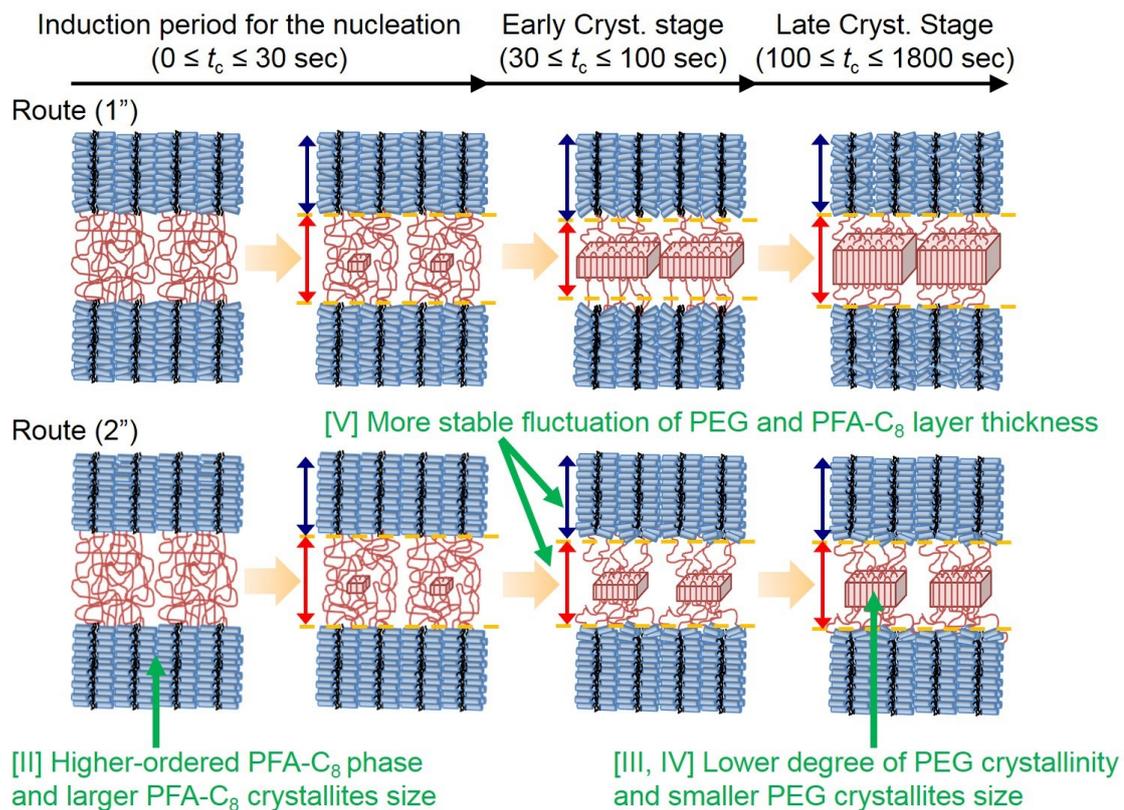
**Figure 3-4.** Time evolutions of the sample (PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>) temperature during *in situ* time-resolved simultaneous SAXS/WAXD measurements. (a): Route (1''), and (b) and (c): Route (2'').



**Figure 3-5.** Time evolutions of FWHM of the diffraction peak from the (001) lattice plane of hexagonally packed  $R_f$  groups in the period from  $0 \leq t_c \leq 900$  sec. Isothermal crystallization temperature is 335 K.



**Figure 3-6.** Time evolutions of (a) the degree of crystallinity for PEG block, (b) the long period of lamellar microdomains, (c) the PEG layer thickness per long period, (d) the PFA-C<sub>8</sub> layer thickness per long period, (e) the PFA-C<sub>8</sub> layer thickness, (f) the FWHM of the diffraction peak from the (120) lattice plane of PEG crystals, (g) the FWHM of the diffraction peak from the (001) lattice plane of hexagonal packed  $R_f$  groups in the period from  $0 \leq t_c \leq 1800$  sec. The insets in (f) show the data for  $0.12 \leq \text{FWHM} \leq 0.15$  nm<sup>-1</sup> to emphasize the contrast between Route (1'') and (2''). The red circles ( $\circ$ ) and blue circles ( $\circ$ ) indicate Route (1'') and (2''), respectively.



**Figure 3-7.** Schematic of the structure formation process of PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> during isothermal crystallization via Routes (1'') and (2''). The green-colored descriptions indicate the structure parameter contrasts found in Routes (1'') and (2'').

### 3.4 結論

本章では、強偏斥系結晶性-結晶性ブロック共重合体の熔融状態から結晶化過程に至る降温過程を調節することで先に結晶化する成分鎖の結晶化度、結晶秩序性を調節して偏斥力を制御し、続いて闕所化する成分鎖の結晶化に及ぼす影響を DSC および SAXS/WAXD その場同時時分割測定に基づき評価した。先に結晶化した成分鎖の偏斥力は後から結晶化する成分鎖の結晶化度、融点、結晶化速度に影響を及ぼすことが明らかになった。これは先に結晶化した成分鎖の偏斥力が分子運動性に影響を及ぼし、後から結晶化する成分鎖の結晶化に影響を及ぼしたと予想される。先に結晶化した成分鎖の偏斥力が大きければ、後から結晶化する成分鎖の結晶成長を抑制し、結晶化度の低下、結晶サイズの減少をもたらす一方、明瞭な相分離界面の形成とその界面に後から結晶化する成分鎖が高密度に集積することにより、結晶化速度が向上した。本研究は強偏斥系結晶性-結晶性ブロック共重合体を用いて、先に結晶化した成分鎖の偏斥力を調節することで、後から結晶化する成分鎖の結晶化を制御し、結晶化に及ぼす影響を評価した初めての報告である。この概念は結晶性-結晶性ブロック共重合体の結晶化を制御する上で一つの指針となることを期待する。

### 3.5 参考文献

- 3-1) Nojima, S.; Tanaka, H.; Rohadi, A.; Sasaki, S. *Polymer* **1998**, *39*, 1727-1737.
- 3-2) Zhu, L.; Mimnaugh, B. R.; Ge, Q.; Quirk, R. P.; Cheng, S. Z. D.; Thomas, E. L.; Lotz, B.; Hsiao, B. S.; Yeh, F.; Liu, L. *Polymer* **2001**, *42*, 9121-9131.
- 3-3) Ho, R. M.; Chung, T. M.; Tsai, J. C.; Kuo, J. C.; Hsiao, B. J.; Sics, I. *Macromol. Rapid. Commun.* **2005**, *26*, 107-111.
- 3-4) Ho, R. M.; Lin, F. H.; Tsai, C. C.; Lin, C. C.; Ko, B. T.; Hsiao, B. S.; Sics, I. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5985-5994.
- 3-5) Wen, T.; Liu, G.; Zhou, Y.; Zhang, X.; Wang, F.; Chen, H.; Loos, J.; Wang, D. *Macromolecules* **2012**, *45*, 5979-5985.
- 3-6) Xu, J. T.; Fairclough, J. P. A.; Mai, S. M.; Ryan, A. J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6937-6945.
- 3-7) Takeshita, H.; Gao, Y. J.; Natsui, T.; Rodriguez, E.; Miya, M.; Takenaka, K.; Shiomi, T. *Polymer* **2007**, *48*, 7660-7671.
- 3-8) Shiomi, T.; Tsukada, H.; Takashita, H.; Takenaka, K.; Tezuka, Y. *Polymer* **2001**, *42*, 4997-5004.
- 3-9) Nojima, S.; Kakihira, H.; Tanimoto, S.; Nakatani, H.; Sasaki, S. *Polym. J.* **2000**, *32*, 75-78.
- 3-10) Takeshita, H.; Ishii, N.; Araki, C.; Miya, M.; Takenaka, K.; Shiomi, T. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2006**, *44*, 3598-3604.
- 3-11) Chen, L.; Jiang, J.; Wei, L.; Wang, X.; Xue, G.; Zhou, D. *Macromolecules* **2015**, *48*, 1804-1812.
- 3-12) Malek, A.; Dingenouts, N.; Beskers, T. F.; Fehrenbacher, U.; Barner, L.; Wilhelm, M. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 2704-2720.
- 3-13) Xu, J. T.; Yuan, J. J.; Cheng, S. Y. *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 2091-2098.

- 3-14) Zhu, L.; Cheng, S. Z. D.; Calhoun, B. H.; Ge, Q.; Quirk, R. P.; Thomas, E. L.; Hsiao, B. S.; Yeh, F.; Lotz, B. *Polymer* **2001**, *42*, 5829-5839.
- 3-15) Zhu, L.; Cheng, S. Z. D.; Calhoun, B. H.; Ge, Q.; Quirk, R. P.; Thomas, E. L.; Hsiao, B. S.; Yeh, F.; Lotz, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5957-5967.
- 3-16) Nojima, S.; Kanda, Y.; Sasaki, S. *Polym. J.* **1998**, *30*, 628-634.
- 3-17) Shiomi, T.; Takeshita, H.; Kawaguchi, H.; Nagai, M.; Takenaka, K.; Miya, M. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8056-8065.
- 3-18) Hsu, J. Y.; Hsieh, I. F.; Nandan, B.; Chiu, F. C.; Chen, J. H.; Jeng, U. S.; Chen, H. L. *Macromolecules* **2007**, *40*, 5014-5022.
- 3-19) Chen, H. L.; Wu, J. C.; Lin, T. L.; Lin, J. S. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6936-6944.
- 3-20) Nojima, S.; Kikuchi, N.; Rohadi, A.; Tanimoto, S.; Sasaki, S. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3727-3734.
- 3-21) Nojima, S.; Kato, K.; Yamamoto, S.; Ashida, T. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2237-2242.
- 3-22) Nojima, S.; Yamamoto, S.; Ashida, T. *Polym. J.* **1995**, *25*, 2237-2242.
- 3-23) Nojima, S.; Nakano, H.; Takahashi, Y.; Ashida, T. *Polymer* **1994**, *35*, 3479-3486.
- 3-24) Floudas, G.; Vazaiou, B.; Schipper, F.; Ulrich, R.; Wiesner, U.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2947-2957.
- 3-25) Koizumi, S.; Tadano, K.; Tanaka, Y.; Shimizu, T.; Kutsumizu, S.; Yano, S. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6563.
- 3-26) Tadano, K.; Tanaka, Y.; Shimizu, T.; Yano, S. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1651-1660.

## 第4章

# 強偏斥系結晶性-結晶性ブロック共重合体 薄膜の階層構造制御

## 4.1 緒言

第2章、3章において、強偏斥系結晶性-結晶性ブロック共重合体の PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> はバルク状態において降温過程に依存せず、マイクロ相分離構造と結晶構造からなる階層構造を形成する事が明らかとなった。実際に材料として使用する際には基材と接するため、材料界面の影響を考慮する必要がある。結晶性-結晶性ブロック共重合体は結晶性成分鎖の結晶化度に依存して体積分率が変化する。従って、基板界面と薄膜表面では分子鎖の動きやすさが異なるため、膜厚方向に成分鎖の結晶化度が異なり、マイクロ相分離構造の形態が変化する可能性がある。また、ブロック共重合体は基材と接した時に、空気界面と基板界面、膜厚の影響を受けてマイクロ相分離構造の配向方向が変化する事が報告されている。<sup>4-1,2)</sup> さらに、溶媒アニール法、トップコート法、グラフォエピタキシー、ケミカルレジストレーションによりマイクロ相分離構造の配向を制御する研究が盛んに行われている。<sup>4-3-6)</sup> このように結晶性-結晶性ブロック共重合体を用いてその薄膜の階層構造を評価した研究例は少なく、また階層構造の制御を試みた研究例も少ない。

本章では、体積分率の異なる PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> を用いてマイクロ相分離構造と結晶構造からなる階層構造を形成した薄膜を調製し、その薄膜の階層構造の評価および制御を目的とした。R<sub>f</sub>基を導入したブロック共重合体は R<sub>f</sub>基を有する成分鎖の体積分率に依存して R<sub>f</sub>基の表面濃縮が変化し、マイクロ相分離構造の配向方向も変化的ことが報告されている。<sup>4-7-10)</sup> 従って、R<sub>f</sub>基を導入した結晶性-結晶性ブロック共重合体の PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> 薄膜は空気界面、基板界面の影響を考慮した、バルク状態と同様のマイクロ相分離構造と結晶構造からなる階層構造を形成し、R<sub>f</sub>基の表面濃縮に依存して薄膜表面のマイクロ相分離構造の配向を制御できると予想される。

## 4.2 実験

### 4.2.1 PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>の調製

ベーキングした重合管[1]に FA-C<sub>8</sub> を 0.20 mL (0.632 mmol)、重合管[2]に FA-C<sub>8</sub> を 0.50 mL (1.58 mmol) 加え、さらに集合管[1]と[2]に PEG マクロイニシエータを 0.500 g (0.025 mmol)、HFIP を 3.13 mL 加えて凍結脱気した。また、ベーキングした重合管[3]に CuBr を 4.48 mg (0.0313 mmol) 秤量し、真空脱気およびアルゴン置換した。その後、重合管[4]に 0.14 M の Me<sub>6</sub>TREN / HFIP 溶液を 0.357 mL (0.050 mmol) 調製し、凍結脱気して重合管[3]に加えた。調製した CuBr / Me<sub>6</sub>TREN / HFIP 溶液を凍結脱気し、重合管[1]と[2]に 0.357 mL ずつ加え、凍結脱気を十分に行い、減圧下で封管してバイオシェーカーにて 325 K、190 rpm の条件で、重合管[1]は 28 時間、重合管[2]は 26 時間重合した。液化窒素で冷却し、重合を停止させたのち HFIP で希釈し、メタノールに再沈殿した。重合管[1]および[2]で重合し調製した PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> をそれぞれ Run1 と Run2 と表記する。

### 4.2.2 PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>の一次構造評価

調製した PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の化合構造、PEG/PFA-C<sub>8</sub> の組成比をプロトン核磁気共鳴 (<sup>1</sup>H-nuclear magnetic resonance; <sup>1</sup>H-NMR) 測定に基づきそれぞれ評価した。**2.2.3** と同じ条件で測定した。

調製した PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の分子量および分子量分布をサイズ排除クロマトグラフィー (size exclusion chromatography; SEC) 測定に基づきそれぞれ算出した。**2.2.3** と同じ条件で測定した。

### 4.2.3 PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>の熱物性評価

調製した PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の融点 ( $T_m$ )、結晶化温度 ( $T_c$ )、融解エンタルピー ( $H_m$ )

を DSC に基づきそれぞれ算出した。2.2.4 と同じ条件で測定した。

#### 4.2.4 バルク状態の PEG-b-PFA-C<sub>8</sub> の階層構造評価

大型放射光施設 SPring-8 BL40B2 ビームライン にて熔融状態と PEG ブロックの結晶化温度で 1800 秒間等温結晶化した時の PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> のマイクロ相分離構造の形態と結晶構造を SAXS/WAXD その場同時測定より評価した。散乱ベクトルを  $q = 4\pi\sin(\theta) / \lambda$  と定義し、入射 X 線として波長  $\lambda = 0.1$  nm、検出器として小角領域はピクセルサイズ  $43.1 \times 43.1 \mu\text{m}^2$ 、ピクセル数  $2048 \times 2048$  のイメージインテシファイア CCD カメラ (Hamamatsu Photonics)、広角領域はピクセルサイズ  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ 、ピクセル数  $1024 \times 1024$  のフラットパネル (Hamamatsu Photonics) を使い、カメラ長 2256 mm (SAXS)、70.7 mm (WAXD) の条件で測定した。標準試料としてベヘン酸銀と酸化セリウム(IV)を用い、SAXS/WAXD 測定のビーム中心およびカメラ長を算出した。2.2.5 の Figure 2-2 に示すように実験ハッチ内に温度ジャンプ装置を備え付け、試料を急冷した。Run1 は熔融状態の 373 K から PEG ブロックの結晶化温度の 316 K まで急冷した後、1800 秒間等温保持した。Run2 は熔融状態の 373 K から PEG ブロックの結晶化温度の 312 K まで急冷した後、1800 秒間等温保持した。試料は  $60 \mu\text{m}$  の金属スペーサー内に入れて、 $120 \mu\text{m}$  の石英ガラスで挟み、厚みを  $60 \mu\text{m}$  にした。得られた二次元パターンは等方的であり、円環平均して一次元プロファイルを得た。一次元プロファイルから検出器のバックグラウンドを減算し、試料による X 線の吸収を補正した。

#### 4.2.5 PEG-b-PFA-C<sub>8</sub> 薄膜の階層構造評価

Run1 は 0.47 wt%、Run2 は 0.66 wt% の PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>/HFIP 溶液を調製し、片面研磨シリコン (Si) 基板 [ $1 \times 1$  cm、厚さ : 0.5 mm、結晶方位(111)、SUMCO CORPORATION、および、直径 : 1 inch、厚さ 3 mm、結晶方位(111)、松崎製作所

(株) 製] 上にスピんキャスト法により PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> 薄膜をそれぞれ調製した。Run1 は減圧下、熔融状態の 373 K で 24 時間熱処理後、PFA-C<sub>8</sub> ブロックの結晶化温度の 335 K で 1 時間熱処理し、PEG ブロックの結晶化温度の 316 K で 1 時間熱処理した。Run2 は減圧下、熔融状態の 373 K で 24 時間熱処理後、PFA-C<sub>8</sub> ブロックの結晶化温度の 336 K で 1 時間熱処理し、PEG ブロックの結晶化温度の 312 K で 1 時間熱処理した。

調製した PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> 薄膜の表面形状を原子間力顕微鏡 (atomic force microscopy; AFM) を用いて観察した。装置は SPA400 (SII NanoTechnology Inc.) を用い、カンチレバーとして SI-DF20 (Si 製、バネ定数 15 N m<sup>-1</sup>、共振周波数 110 - 150 kHz、背面 Al コート) を用いた。20 μm スキャナーを用い、大気下、室温でタッピングモードで測定した。

調製した PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> 薄膜表面の元素組成を X 線光電子分光 (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 測定より評価した。装置は APEX (Physical Electronics Co., Ltd.) を用いた。X 線源として単色化した Al K $\alpha$  線 (1486.6 eV) を用い、圧力 1 × 10<sup>-9</sup> Pa 以下、光電子取り出し角は 45°の条件で測定した。測定領域 0 ~ 1000 eV、間隔 1.0 eV の survey scan で構成元素を見積もり、C<sub>1s</sub>、O<sub>1s</sub>、F<sub>1s</sub> の領域を間隔 0.1 eV の narrow scan で元素組成比を算出した。

大型放射光施設 SPring-8 BL03XU ビームラインにて PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> 薄膜表面および内部の相分離構造を微小角入射小角 X 線散乱 (grazing incidence small-angle X-ray diffraction; GI-SAXD) 測定より評価した。散乱ベクトルを  $q = 4\pi\sin(\theta)/\lambda$  と定義し、波長 0.1 nm の X 線を用い、入射角度 ( $\alpha_i$ ) を 0.08°と 0.16°とし、ヘリウムガス雰囲気下、室温で測定した。PFA-C<sub>8</sub> の X 線に対する全反射臨界角 ( $\alpha_c$ ) は 0.12°であり、 $\alpha_i < \alpha_c$  の条件では、試料表面からの X 線のしみこみ深さは数 nm に制限され、薄膜最表面の分子鎖凝集構造の評価が可能である。一方、 $\alpha_i > \alpha_c$  の条件では、X 線のしみこみ深さは数百 nm から数 μm となり、薄膜全体の分子鎖凝集構造の評価が可能

である。検出器としてピクセルサイズ  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ 、ピクセル数  $3000 \times 3000$  のイメージングプレート (R-AXIS VII, Rigaku Co., Ltd.) を用い、カメラ長は 2253 mm で測定した。標準試料としてベヘン酸銀を用い、ビーム中心およびカメラ中心を算出した。得られた二次元パターンから検出器のバックグラウンドを減算し、解析した。

大型放射光施設 SPring-8 BL03XU ビームラインにて PEG-*b*-PFA- $\text{C}_8$  薄膜表面および内部の結晶構造を微小角入射広角 X 線回折 (grazing incidence wide-angle X-ray diffraction; GI-WAXD) 測定より評価した。散乱ベクトルを  $q = 4\pi\sin(\theta)/\lambda$  と定義し、波長 0.1 nm の X 線を用い、入射角度を  $0.08^\circ$  と  $0.16^\circ$  とし、真空下、室温で測定した。検出器としてピクセルサイズ  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ 、ピクセル数  $3000 \times 3000$  のイメージングプレート (R-AXIS VII, Rigaku Co., Ltd.) を用い、カメラ長 452 mm で測定した。標準試料として酸化セリウム(IV)を用い、ビーム中心およびカメラ中心を算出した。得られた二次元パターンから検出器のバックグラウンドを減算し、解析した。

佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター (SAGA Light Source) の BL12 ビームラインにて PEG-*b*-PFA- $\text{C}_8$  薄膜最表面の元素組成比をエネルギー可変 X 線光電子分光 (energy-resolved X-ray photoelectron spectroscopy; ER-XPS) 測定より評価し、PEG-*b*-PFA- $\text{C}_8$  薄膜最表面の  $R_f$  基の配向方向を調べた。測定に用いた X 線源は 400 eV の放射光および単色化した Mg  $K\alpha$  線 (1253.6 eV) である。測定室の圧力は  $1 \times 10^{-6}$  Pa、光電子取り出し角は  $54^\circ$  の条件で測定した。Mg  $K\alpha$  X 線を用いて測定領域 0 ~ 1000 eV、間隔 1.0 eV で survey scan し、構成元素を見積もった。その後、放射光軟 X 線および Mg  $K\alpha$  X 線を用いて  $\text{C}_{1s}$  領域を間隔 0.1 eV で narrow scan し、化学結合状態を評価した。

### 4.3 結果および考察

#### 4.3.1 PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>の一次構造

調製した PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の数平均分子量 ( $M_{n,NMR}$ ,  $M_{n,SEC}$ )、分子量分布 ( $M_w/M_n$ )、PEG ブロックの重量分率 ( $f_{w,PEG}$ )、PEG ブロックの体積分率 ( $f_{v,PEG}$ ) を Table 4-1 に示す。Figure 4-1 に示すように Run1 および Run2 の PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の SEC プロファイルは単峰性であり、Run2、Run1、PEG マクロイニシエータの順に溶出時間が短くなるため、FA-C<sub>8</sub> モノマーの原子移動ラジカル重合により分子量が制御されたと考えられる。 $M_{n,SEC}$  は  $M_{n,NMR}$  よりも約 3 倍大きい値であり、これは **2.3.1** で説明したのと同様に PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の分子鎖が溶離液中で凝集してミセル状の凝集体を形成し、カラムのゲルの細孔内に取り込まれずに早く溶出したためである。PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の  $\chi N$  値は Run1 で約 82 ( $T = 298$  K,  $\chi = 0.17$ ,  $N = 483$ )、Run2 で約 89 ( $T = 298$  K,  $\chi = 0.17$ ,  $N = 526$ ) であり、一般的に強偏斥系として定義されている  $\chi N = 50$  よりも大きな値を示した。

**Table 4-1.** Characterization Data of the Synthesized PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>

| Copolymer | monomer<br>/initiator ratio <sup>a</sup> | $M_{n,NMR}$ <sup>b</sup><br>(g mol <sup>-1</sup> ) | $M_{n,SEC}$ <sup>c</sup><br>(g mol <sup>-1</sup> ) | $M_w/M_n$ <sup>c</sup> | $f_{w,PEG}$ <sup>d</sup> | $f_{v,PEG}$ <sup>e</sup> |
|-----------|--|--|--|------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Run1      | 25                                       | 34,300   | 117,000  | 1.45                   | 58                       | 68                       |
| Run2      | 63                                       | 56,700   | 155,000  | 1.47                   | 35                       | 46                       |

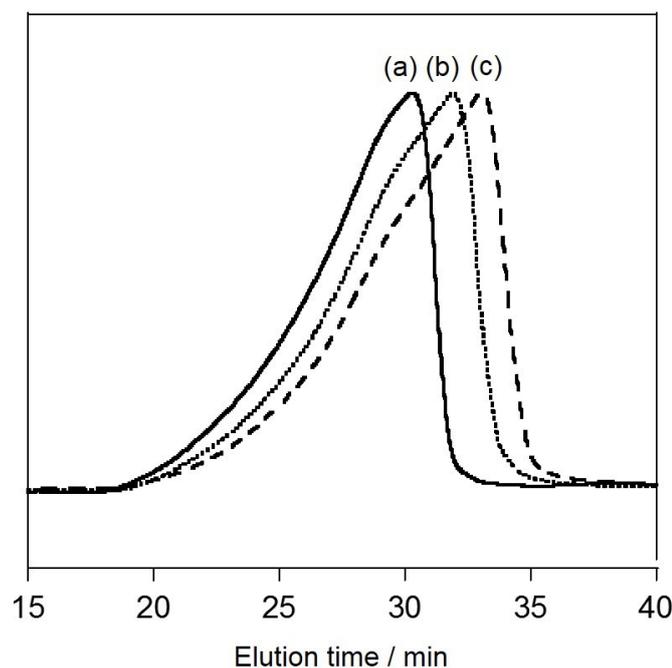
<sup>a</sup> Molar ratio of FA-C<sub>8</sub> monomer/PEG macroinitiator.

<sup>b</sup> Number-average Molecular weight determined by <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>/AK-225 = 1/1).

<sup>c</sup> Number-average Molecular weight determined by SEC calibrated with PMMA standard.

<sup>d</sup> Weight fraction of PEG block.

<sup>e</sup> Volume fraction of PEG block (density of the PFA-C<sub>8</sub> and PEG block are 1.85 g mL<sup>-1</sup> and 1.20 g mL<sup>-1</sup>, respectively) determined by integration in <sup>1</sup>H NMR spectrum.

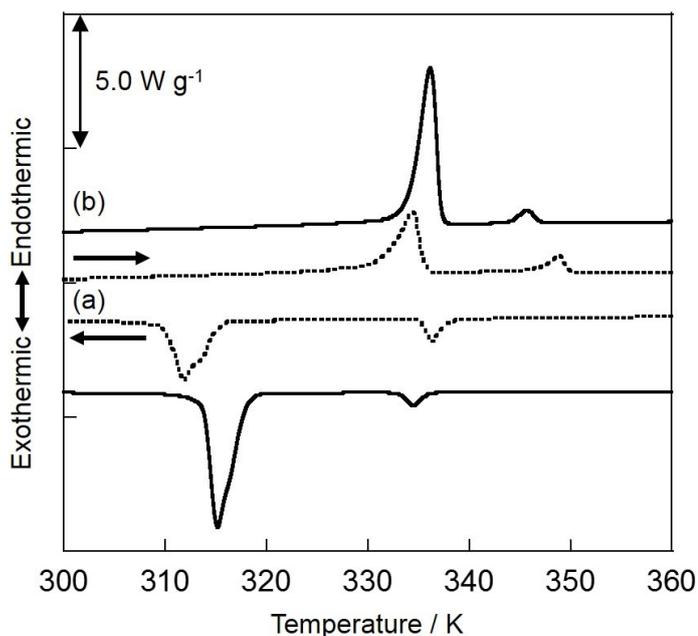


**Figure 4-1.** SEC traces of (a) Run2, (b) Run1 and (c) PEG macroinitiator in HFIP.

### 4.3.2 PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>の相転移挙動

Figure 4-2 に Run1 と Run2 のセカンドスキャンの DSC 曲線を示す。サンプルの熱履歴を消去するために両成分鎖の融点以上の 473 K まで昇温し、続くセカンドスキャンで DSC 曲線に再現性が得られた。Table 4-2 に転移温度と融解エンタルピーをまとめる。融解エンタルピーは各ブロックの重量分率で補正した値を示した。PEG と PFA-C<sub>8</sub> 結晶の融解に伴う吸熱ピークは Run1 では 336 K と 346 K に、Run2 では 334 K と 349 K にそれぞれ観測された。PEG と PFA-C<sub>8</sub> ブロックの結晶化に伴う発熱ピークは Run1 では 316 K と 335 K に、Run2 では 312 K と 336 K にそれぞれ観測された。PEG と PFA-C<sub>8</sub> 結晶の融解エンタルピーは Run1 では 6.07 kJ mol<sup>-1</sup>、6.98 kJ mol<sup>-1</sup> であり、Run2 では 5.10 kJ mol<sup>-1</sup> と 6.08 kJ mol<sup>-1</sup> であった。Run1 の PFA-C<sub>8</sub> ブロックの融点は PFA-C<sub>8</sub> ホモポリマーの融点よりもわずかに低く、また、Run1 の PEG および PFA-C<sub>8</sub> ブロックの融解エンタルピーは PEG および PFA-C<sub>8</sub> ホモポリ

マーの融解エンタルピーよりも低い値を示した。Run2 の PEG および PFA-C<sub>8</sub> ブロックの融点および融解エンタルピーは PEG および PFA-C<sub>8</sub> ホモポリマーの融点および融解エンタルピーよりもわずかに低い値を示した。これは **2.3.2** と同様にブロック共重合体の結合点の相分離界面での拘束とコンファイメント効果が結晶化に伴う分子鎖の拡散を抑制し、結晶化度の低下、結晶サイズの減少をもたらしたと考えられる。しかし、Run1 の PEG ブロックの融点は PEG ホモポリマーの融点よりも高く、さらに Run1 の PEG および PFA-C<sub>8</sub> ブロックの融解エンタルピーは Run2 よりも大きな値を示した。これは **4.3.3** で後ほど示すように、Run1 は Run2 よりも秩序性の高いラメラ状マイクロ相分離構造を形成する事が SAXS 測定より明らかになっており、秩序性の高い相内で結晶成長方向が制限された結果、ラメラ晶が厚化したと考えられる。Run1 は PFA-C<sub>8</sub> ブロックの体積分率が PEG ブロックよりも低いため PFA-C<sub>8</sub> ブロックの結晶化は阻害され、PFA-C<sub>8</sub> ブロックの体積分率が PEG ブロックよりも高い Run2 よりも PFA-C<sub>8</sub> ブロックの融解エンタルピーが小さくなると予想した。しかし、Run1 において秩序性の高いマイクロ相分離構造を形成したため、相内で PFA-C<sub>8</sub> 結晶が高密度に充填し、Run2 よりも大きな値を示したと考えられる。



**Figure 4-2.** DSC thermograms of (a) Run1 and (b) Run2 during second heating and cooling process at a scanning rate of  $\pm 10 \text{ K min}^{-1}$  under dry  $\text{N}_2$  gas.

**Table 4-2.** Melting and Crystallization Temperature ( $T_m$  and  $T_c$ ), and melting enthalpy ( $\Delta H_m$ ) of the PEG<sub>20K</sub>/PFA<sub>14K</sub>, PEG<sub>20K</sub>/PFA<sub>37K</sub>, PEG Macroinitiator and PFA-C<sub>8</sub> Homopolymer

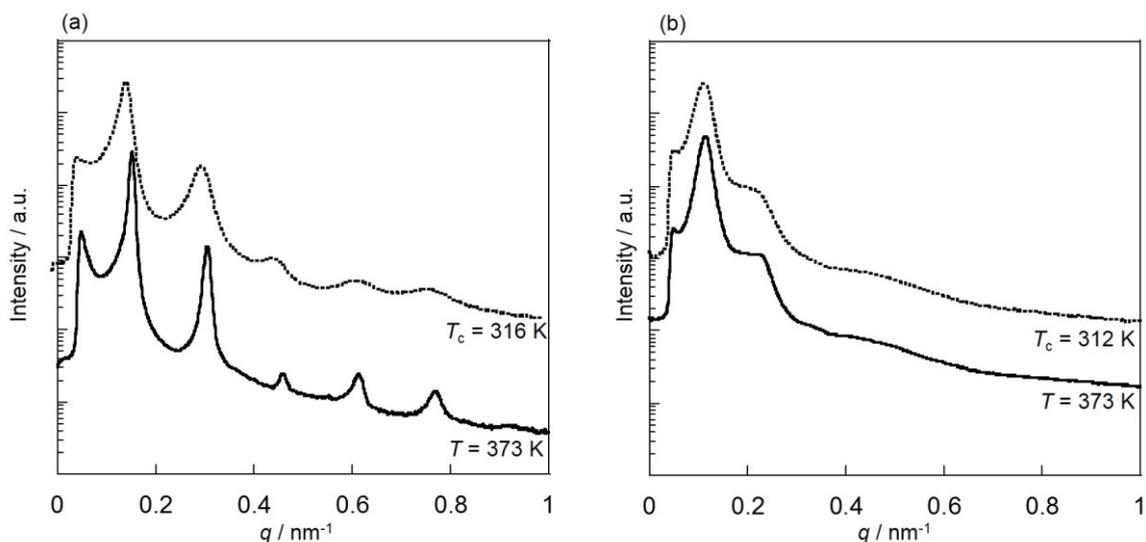
| Sample                         | $T_m / \text{K}$ |                    | $T_c / \text{K}$ |                    | $\Delta H_m / \text{kJ mol}^{-1}$ |                    |
|--------------------------------|------------------|--------------------|------------------|--------------------|-----------------------------------|--------------------|
|                                | PEG              | PFA-C <sub>8</sub> | PEG              | PFA-C <sub>8</sub> | PEG                               | PFA-C <sub>8</sub> |
| Run1                           | 336              | 346                | 316              | 335                | 6.07                              | 6.98               |
| Run2                           | 334              | 349                | 312              | 336                | 5.10                              | 6.08               |
| PEG homopolymer                | 335              | -                  | 312              | -                  | 6.70                              | -                  |
| PFA-C <sub>8</sub> homopolymer | -                | 351                | -                | 338                | -                                 | 7.38               |

### 4.3.3 バルク状態の PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の階層構造

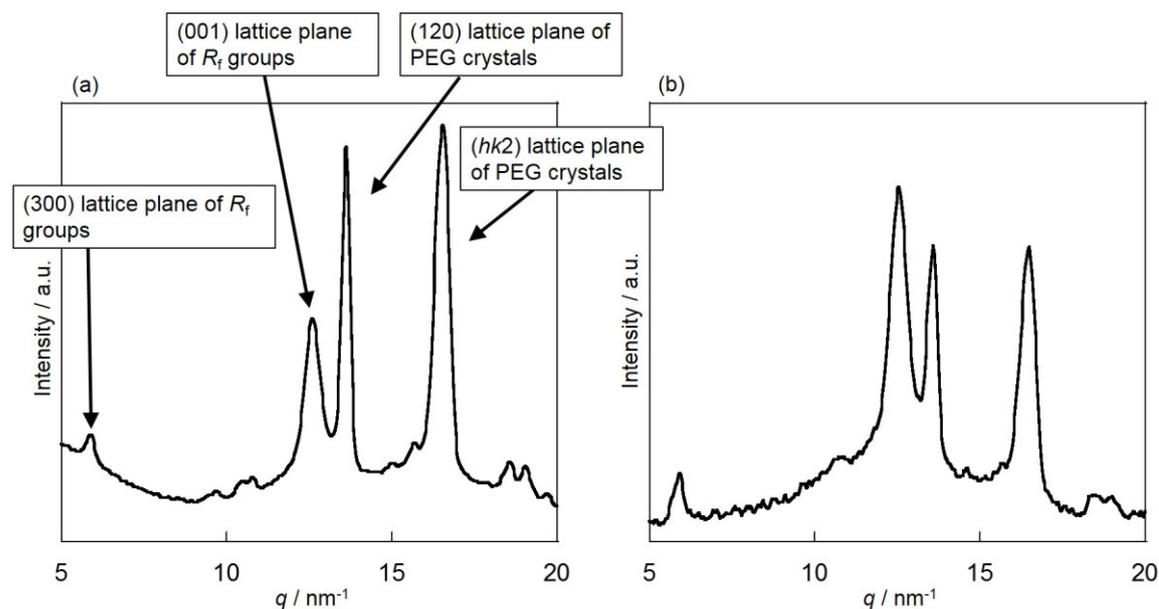
Figure 4-3 に熔融状態 (373 K) と PEG ブロックの結晶化温度 (Run1 : 316 K、Run2 : 312 K) で 1800 秒間等温結晶化した時の(a) Run1 と(b) Run2 の SAXS プロファイルをそれぞれ示す。散乱ピーク比  $q/q^*$  ( $q^*$  : 一次の散乱ベクトル) が Run1 は 1 : 2 : 3 : 4 : 5、Run2 は 1 : 2 : 4 : 5 なので、PEG 相と PFA-C<sub>8</sub> 相からなるラメラ状ミ

クロ相分離構造を示した。一次の散乱ピーク位置から算出したラメラ状マイクロ相分離構造の長周期は Run1 では 373 K で 41.4 nm、316 K で 41.7 nm、Run2 は 373 K で 55.4 nm、312 K では 56.5 nm あり、熔融状態からの結晶化とともに一次の散乱ピーク的位置はほぼ変化しなかった。**2.3.3** と同様に PFA-C<sub>8</sub> 結晶と PEG 結晶または PFA-C<sub>8</sub> 結晶と PEG の非晶間の電子密度差が PEG の結晶と非晶間の電子密度差よりもはるかに大きいため、PEG のラメラ晶の積層に由来する散乱ピークは観測されなかった。また、熔融状態は結晶化状態に比べて高次の散乱ピークが明瞭に観測されたため、**2.3.3** と同様に両成分鎖の結晶化に伴いマイクロ相分離構造の秩序性が低下したと考えられる。Run1 は Run2 よりも高次まで散乱ピークが明瞭に観測されたため、格子および界面の乱れが小さく、秩序性の高いマイクロ相分離構造を形成したと考えられる。

Figure 4-4 に PEG ブロックの結晶化温度 (Run1 : 316 K、Run2 : 312 K) で 1800 秒間等温結晶化した時の(a) Run1 および(b) Run2 の WAXD プロファイルをそれぞれ示す。 $q = 13.5$  と  $16.4 \text{ nm}^{-1}$  に PEG 結晶の(120)面、(hk2)面に由来する回折ピーク、 $q = 5.76 \text{ nm}^{-1}$  に  $R_f$  基の積層ラメラ構造に由来する、三次の回折ピーク [ $R_f$  基の(300)面の回折ピーク]、 $q = 12.6 \text{ nm}^{-1}$  に六方最密充填した  $R_f$  基の(001)面に由来する回折ピークがそれぞれ観測された。以上の結果から、2 章の PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> と同様に、ラメラ状マイクロ相分離構造を維持しながら PEG および PFA-C<sub>8</sub> ブロックともに結晶化し、マイクロ相分離構造と結晶構造からなる階層構造を形成する事が明らかとなった。



**Figure 4-3.** SAXS intensity profiles of (a) Run1 and (b) Run2 at isotropic temperature ( $T = 373$  K) and PEG crystallization temperature (Run1 :  $T_c = 316$  K, Run2 :  $T_c = 312$  K).



**Figure 4-4.** WAXD intensity profiles of (a) Run1 and (b) Run2 at PEG crystallization temperature (Run1 :  $T_c = 316$  K, Run2 :  $T_c = 312$  K).

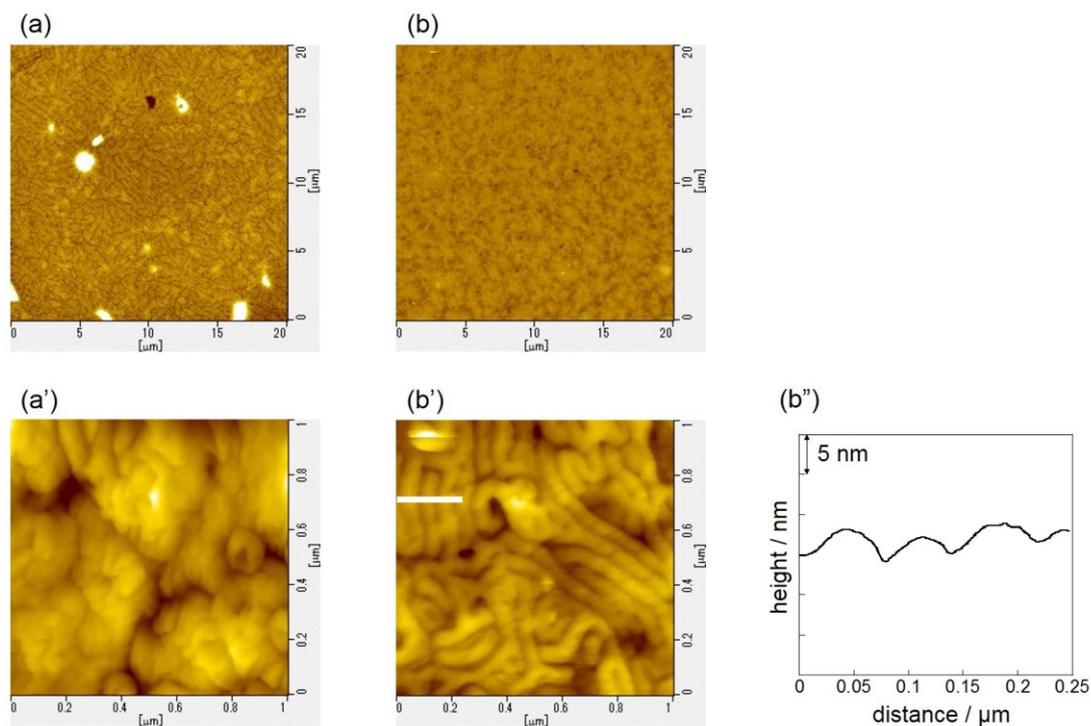
#### 4.3.4 PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> 薄膜の階層構造

Figure 4-5(a)に 0.47 wt%の PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>/HFIP 溶液を用いてシリコン基板上にスピんキャストして調製した Run1 の薄膜表面の形状像を示す。20 × 20 μm<sup>2</sup> の走査範囲で平滑な表面が観察された。Figure 4-5(a')に 1 × 1 μm<sup>2</sup> の走査範囲での薄膜表面の

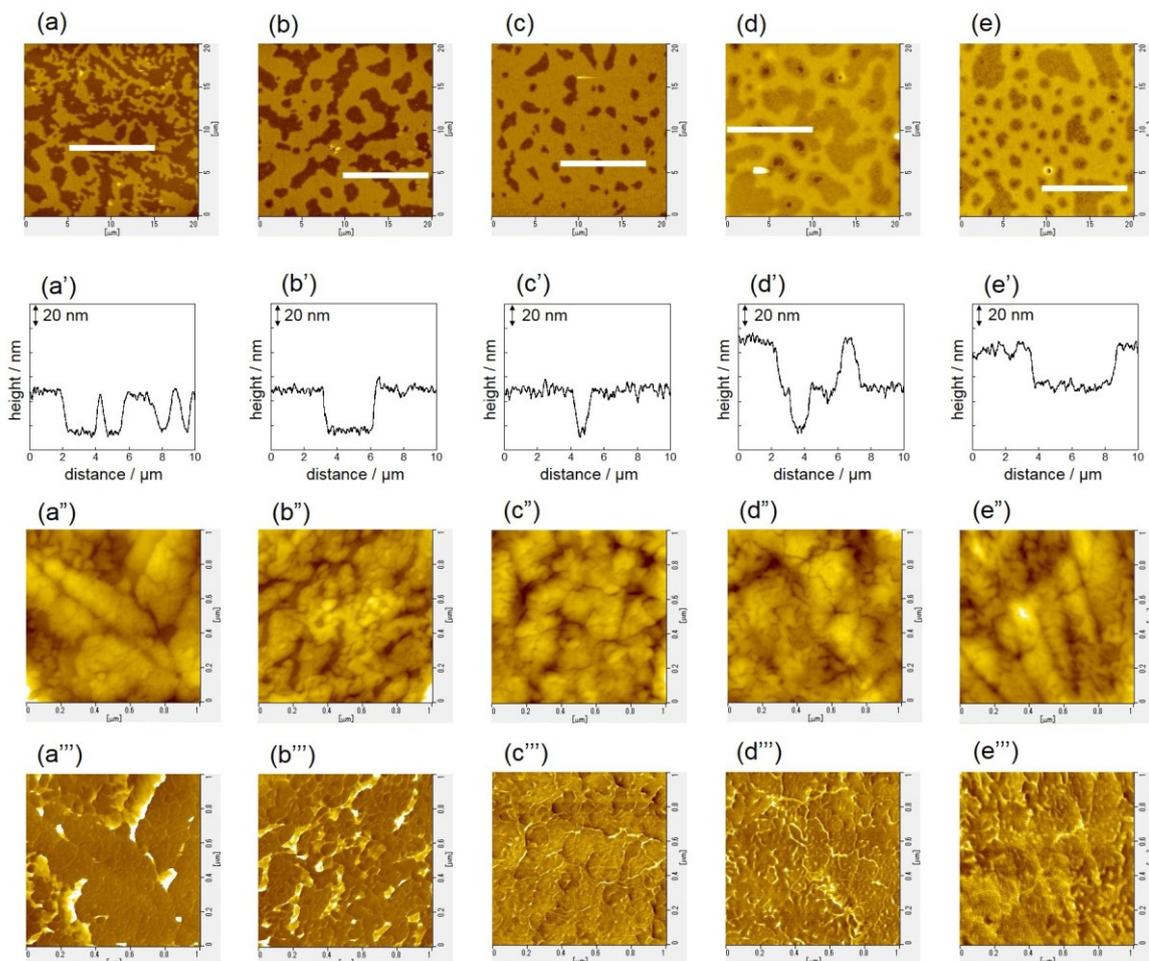
形状像を示す。Run1 は周期的な構造が観測されなかった。Figure 4-6 に各濃度の PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>/HFIP 溶液 (0.350, 0.397, 0.450, 0.496, 0.547 wt%) を用いてシリコン基板上にスピんキャストし調製した Run1 の薄膜表面の形状像と断面像、位相像をそれぞれ示す。テラス構造が観測され、その凹凸の深さは約 42 nm であった。これは 4.3.3 の SAXS 測定から得られたラメラ状マイクロ相分離構造の長周期のサイズ 41.7 nm (316 K) とほぼ一致した。従って、ラメラ状マイクロ相分離構造が基板に対して水平方向に配向していると考えられる。また、0.350, 0.397, 0.450 wt% の順に凹部の面積が減少し、0.47 wt% においてテラス構造を形成せず、0.496, 0.547 wt% の順に凸部の面積が増大した。0.47 wt% の PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>/HFIP 溶液で調製した Run1 の薄膜の膜厚は 65 nm であり、これはラメラ状マイクロ相分離構造の長周期の 3/2 倍であった。一般的に、膜厚とラメラ状マイクロ相分離構造の長周期が式(4-1)の関係になる時、薄膜表面と基板界面では異なる成分鎖が偏斥することが報告されている。

$$h = \left( n + \frac{1}{2} \right) L \quad (4-1)$$

$h$  は膜厚 (nm)、 $n$  は整数、 $L$  はラメラ状マイクロ相分離構造の長周期 (nm) である。従って、Run1 はラメラ状マイクロ相分離構造が基板に対して水平方向に配向し、薄膜表面と基板界面において異なる成分鎖が偏斥していると考えられる。また、ラメラ状マイクロ相分離構造が基板に対して水平方向に配向する場合、 $h = nL_0$  または  $h = (n+1/2)L_0$  の膜厚を実現するために、薄膜表面に深さや高さが  $nL_0$  の凹凸部を作ることにより、全ポリマー量との整合性を図ることが報告されている。このようにして生じた凹凸部が Figure 4-6 に示すテラス構造となる。



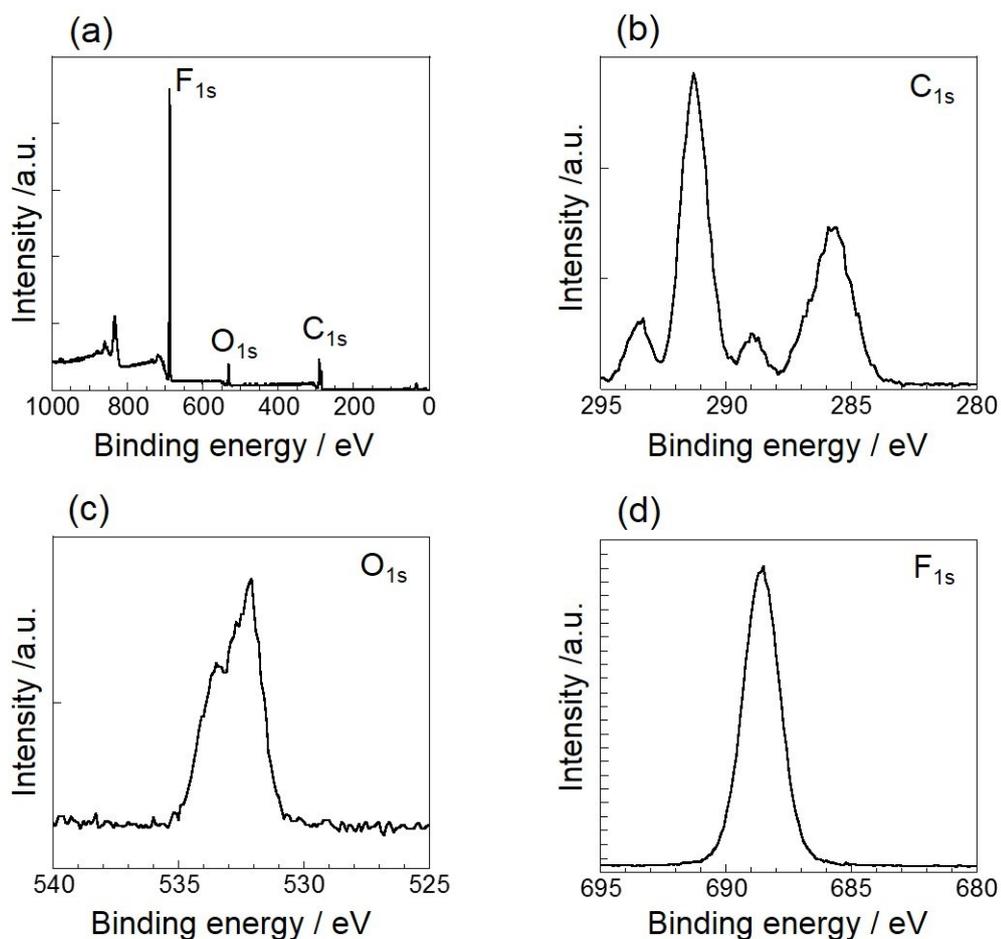
**Figure 4-5.** AFM height image ( $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ) of (a) Run1 and (b) Run2 thin films at room temperature. The corresponding height images ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) are shown in (a') and (b'). The corresponding height fluctuations along the cross-section line are shown in (b'').



**Figure 4-6.** AFM height image ( $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ) of thin films prepared by various concentration [(a) 0.350, (b) 0.397, (c) 0.450, (d) 0.496 and (e) 0.547 wt%] Run1/HFIP solution. The corresponding height fluctuations along the cross-section line are shown in (a'), (b'), (c'), (d') and (e'). The corresponding height images ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) are shown in (a''), (b''), (c''), (d'') and (e''). The corresponding phase images ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) are shown in (a'''), (b'''), (c'''), (d''') and (e''').

Figure 4-7 に XPS 測定 of (a) survey scan と (b)  $\text{C}_{1s}$ , (c)  $\text{O}_{1s}$ , (d)  $\text{F}_{1s}$  の narrow scan をそれぞれ示す。XPS 測定より薄膜表面の構成元素は  $\text{C}_{1s}$ 、 $\text{O}_{1s}$ 、 $\text{F}_{1s}$  であり、その元素組成比は  $\text{C}_{1s} : \text{O}_{1s} : \text{F}_{1s} = 43 : 7 : 50$  となり、PFA- $\text{C}_8$  ホモポリマーの化学式から見積もった元素組成比  $\text{C}_{1s} : \text{O}_{1s} : \text{F}_{1s} = 41 : 6 : 53$  よりも  $\text{F}_{1s}$  がわずかに小さく、 $\text{C}_{1s}$  と  $\text{O}_{1s}$  が大きな値を示した。PFA- $\text{C}_8$  ブロックの分子量が小さいため、薄膜表面に偏斥した PFA- $\text{C}_8$  層の厚みが薄くなり、内部に偏斥する PEG ブロック由来の光電子も検出し

たとえられる。また、PFA-C<sub>8</sub>、PEG、Si 基板の表面自由エネルギーはそれぞれ ca. 10、43、77.4 ± 0.5 mJ m<sup>-2</sup> と報告されている。<sup>4-11~15)</sup> 従って、Run1 は薄膜表面に表面自由エネルギーの低いフルオロアルキル鎖を有する PFA-C<sub>8</sub> ブロックが偏斥し、基板界面には Si 基板と親和性の高い PEG ブロックが偏斥し、基板に対して水平方向に配向したラメラ状マイクロ相分離構造を形成したと考えられる。



**Figure 4-7.** (a) XPS survey spectrum and high-resolution (b) C<sub>1s</sub>, (c) O<sub>1s</sub> and (d) F<sub>1s</sub> X-ray photoelectron spectroscopy spectra of the Run1 thin films.

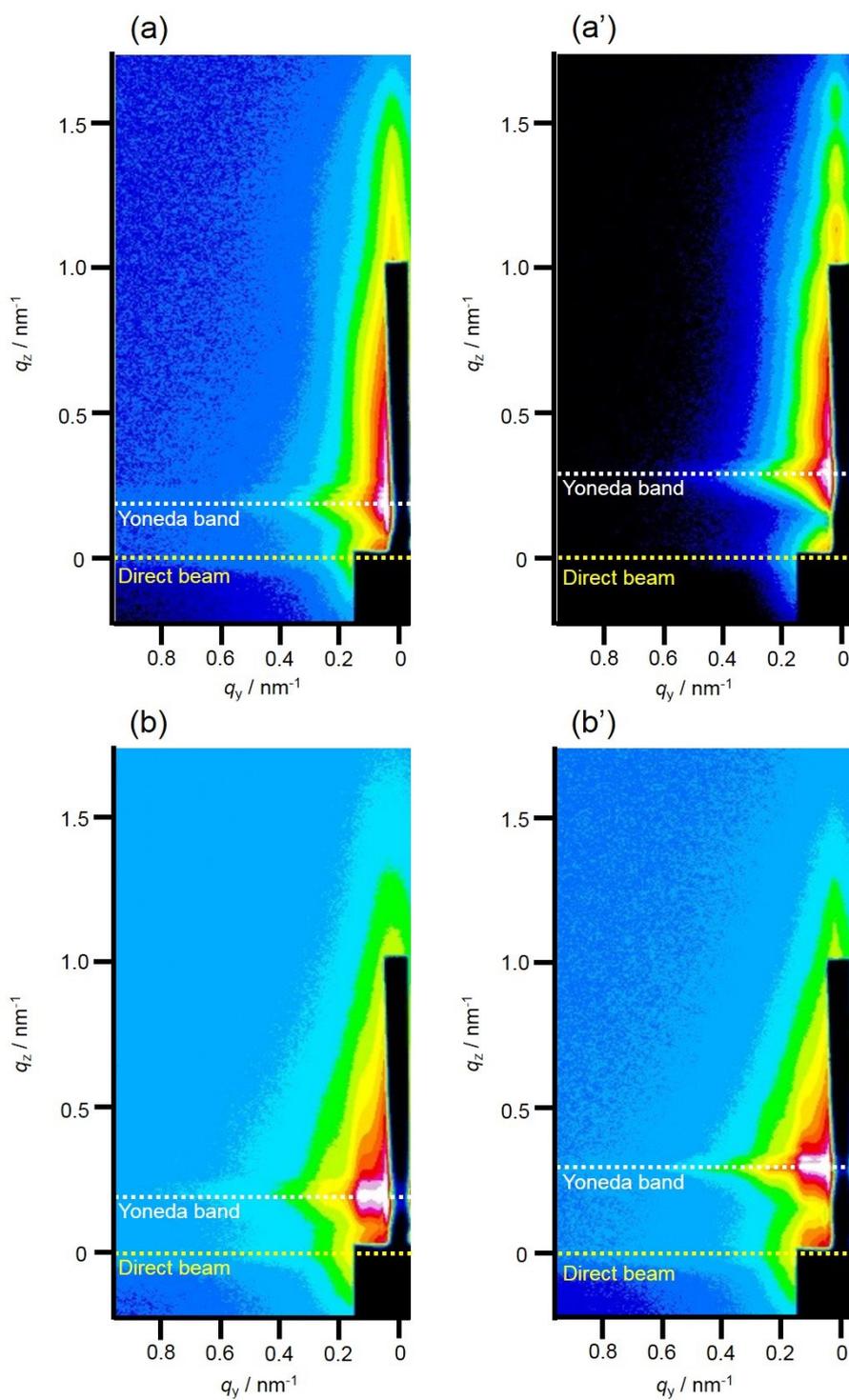
Figure 4-8 に GI-SAXS 測定から得られた(a, a') Run1 の二次元パターンを、Figure 4-9 に(a) 面内方向 (in-plane) および(b) 面外方向 (out-of-plane) の一次元プロファイルを示す。面内方向の一次元プロファイルは yoneda band 上をラインプロファイルし、面外方向の一次元プロファイルはビームストッパー隣を Z 軸のビ

ーム中心からラインプロファイルした。Figure 4-8(a')および Figure 4-9(b)の X 線入射角度  $0.16^\circ$ において、面外方向に周期構造由来の散乱ピークが観測された。GI-SAXS 測定による多重散乱の影響を考慮するために、式(4-2)の歪波ボルン近似 (distorted-wave Born approximation; DWBA) を用いて、ラメラ状マイクロ相分離構造の長周期を算出した。<sup>4-16~20)</sup>  $\lambda$ は波長 (nm)、 $\alpha_i$ は入射 X 線角度、 $\alpha_c$ は試料表面の全反射臨界角、 $m$ はピーク次数、 $D$ はラメラ状マイクロ相分離構造の長周期 (nm)である。式の中の±のうち、-は透過 X 線のブラック反射 ( $T_1$ ) に対応し、+は反射 X 線のブラック反射 ( $R_1$ ) に対応する。Figure 4-9(b)に示すように、本実験では透過 X 線のブラック反射 ( $T_1$ ) が yoneda band と重なった。ラメラ状マイクロ相分離構造の長周期は約 40 nm であり、4.3.3 のバルクの長周期 (41.7 nm, 316 K) とほぼ一致した。

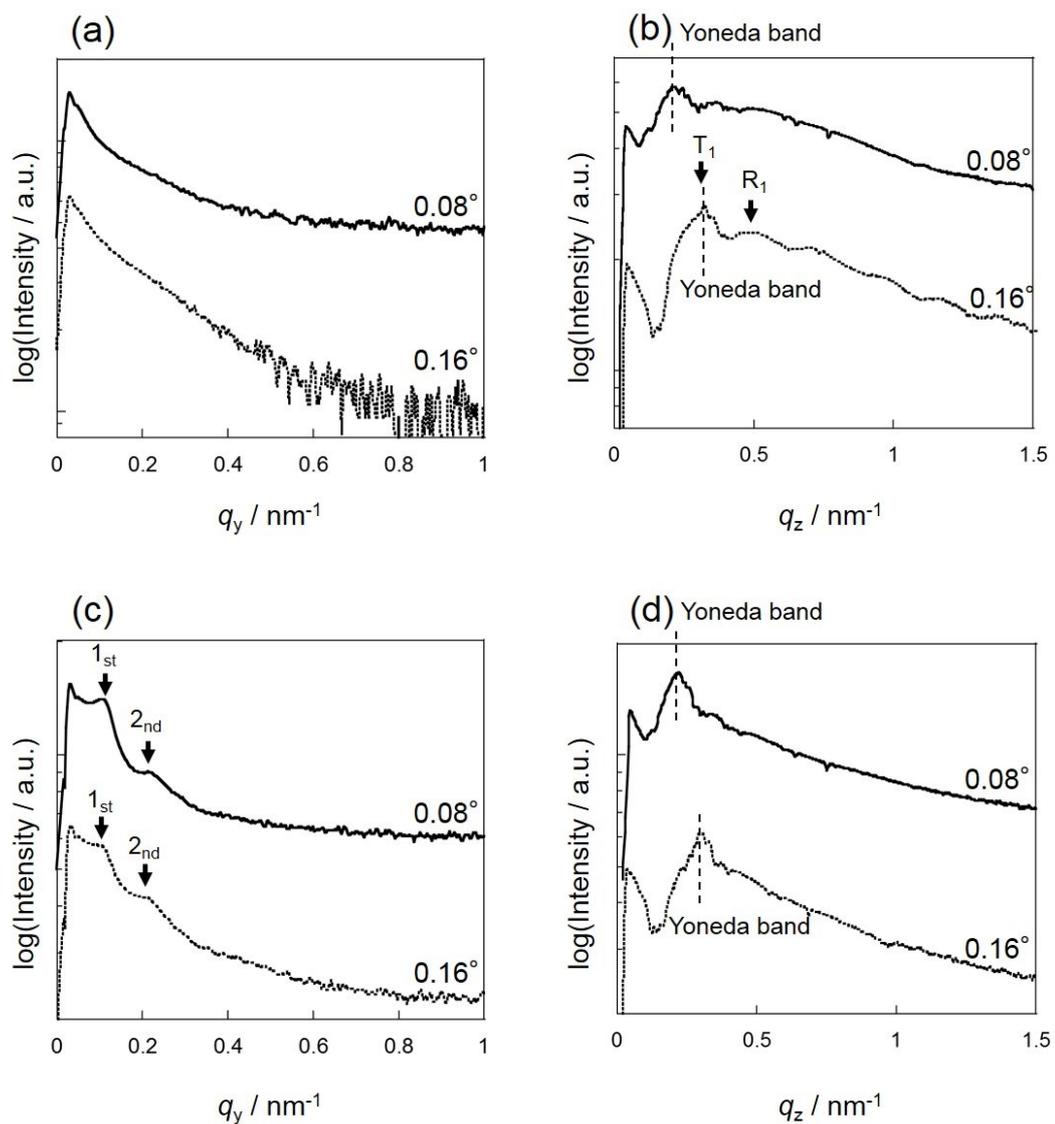
$$q_z = \frac{2\pi}{\lambda} \left[ \sin\alpha_i + \left\{ \sin^2\alpha_c + \left[ \frac{m\lambda}{D} \mp (\sin^2\alpha_i - \sin^2\alpha_c)^{1/2} \right]^2 \right\}^{1/2} \right] \quad (4-2)$$

Figure 4-10 (a, a')に GI-WAXD 測定から得られた Run1 の二次元パターンを示す。X 線入射角度  $0.08^\circ$ では、 $q = \text{ca. } 2, 4, 6 \text{ nm}^{-1}$ に  $R_f$ 基の積層ラメラ構造に由来する、一次、二次、三次の回折ピーク [ $R_f$ 基の(100)、(200)、(300)面の回折ピーク] が out-of-plane 方向に観測された。また、 $q = 12.6 \text{ nm}^{-1}$ に六方最密充填した  $R_f$ 基の(001)面に由来する回折ピークが in-plane 方向に観測された。これは  $R_f$ 基の積層ラメラ構造が基板に対して垂直方向に配向したことに由来する。X 線入射角度  $0.16^\circ$ では、 $q = \text{ca. } 2, 4, 6 \text{ nm}^{-1}$ の  $R_f$ 基の積層ラメラ構造に由来する、一次、二次、三次の回折ピーク [ $R_f$ 基の(100)、(200)、(300)面の回折ピーク] と  $q = 12.6 \text{ nm}^{-1}$ の六方最密充填した  $R_f$ 基の(001)面に由来する回折ピークが in-plane 方向、out-of-plane 方向ともに観測された。これは  $R_f$ 基の積層ラメラ構造が基板に対して垂直方向と水平方向に配向したことに由来する。これらの結果をもとに、Figure 4-11 に模式図を描写した。薄膜表面は表面自由エネルギーの低い PFA-C<sub>8</sub> ブロックの  $R_f$ 基を基板に対して垂直

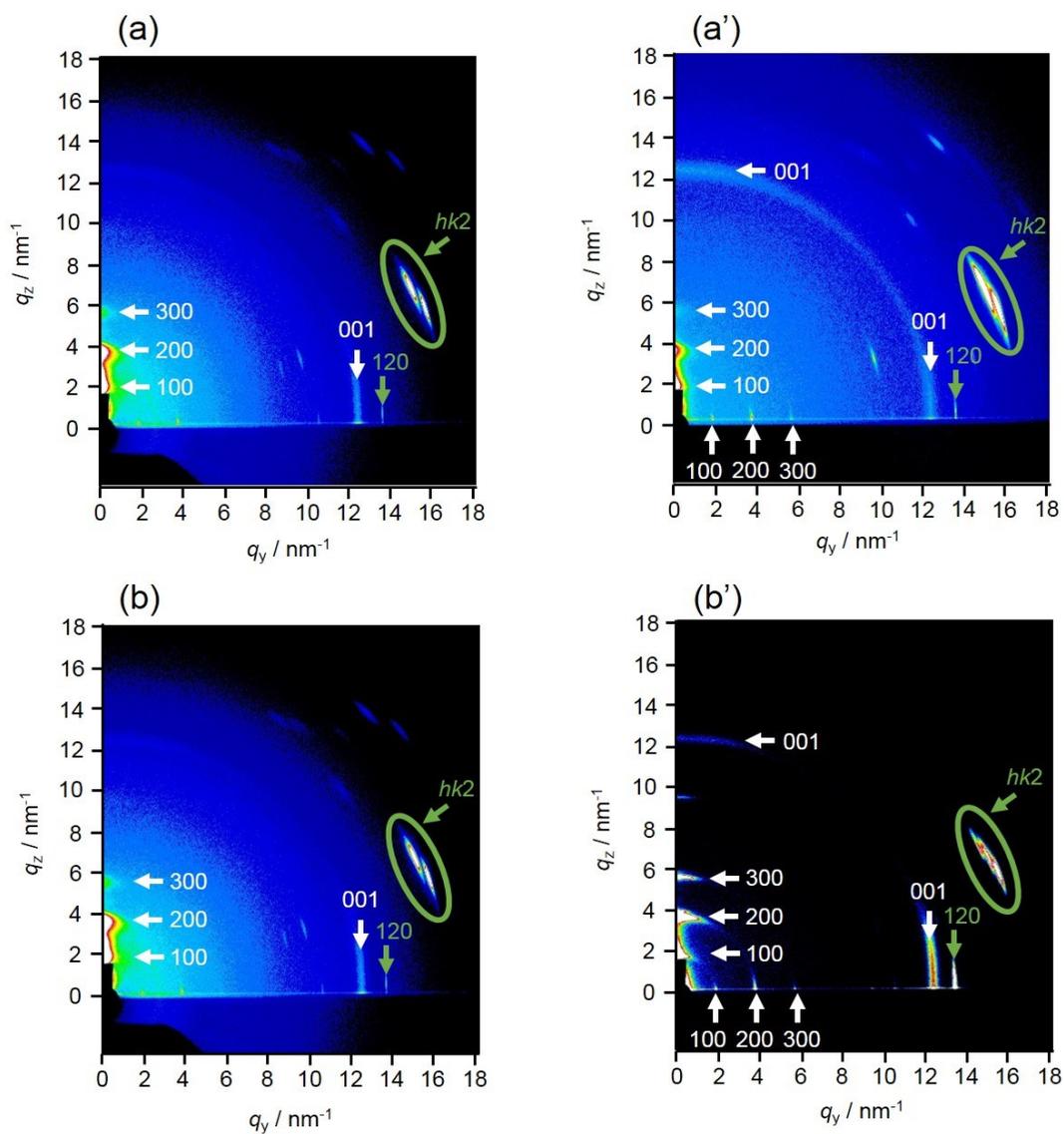
方向に配向させるために、主鎖を相分離界面から折り曲げ、基板に対して垂直方向に積層した  $R_f$  基のラメラ構造を形成したと考えられる。一方、薄膜内部ではラメラ状マイクロ相分離構造が基板に対して水平方向に配向し、ラメラ状マイクロ相分離界面に対して主鎖が垂直方向に伸長し、 $R_f$  基が水平方向に配向した。その結果、薄膜内部では基板に対して水平方向に積層した  $R_f$  基のラメラ構造を形成したと考えられる。従って、GI-WAXD 測定より X 線入射角度  $0.08^\circ$  では、薄膜表面に存在する、基板に対して垂直方向に積層した  $R_f$  基のラメラ構造を検出し、X 線入射角度  $0.16^\circ$  では、薄膜表面に存在する、基板に対して垂直方向に積層した  $R_f$  基のラメラ構造のみならず、薄膜内部に存在する、基板に対して水平方向に積層した  $R_f$  基のラメラ構造も検出したと考えられる。X 線入射角度  $0.08^\circ$  および  $0.16^\circ$  とともに  $q = 13.5 \text{ nm}^{-1}$  に PEG 結晶の(120)面に由来する回折ピークが in-plane 方向に観測され、 $q = 16.4 \text{ nm}^{-1}$  に PEG 結晶の( $hk2$ )面に由来する回折ピークが観測された。<sup>4-21)</sup> これは薄膜表面および内部において PEG のラメラ晶が相分離界面に対して face on 配向したことを示す。



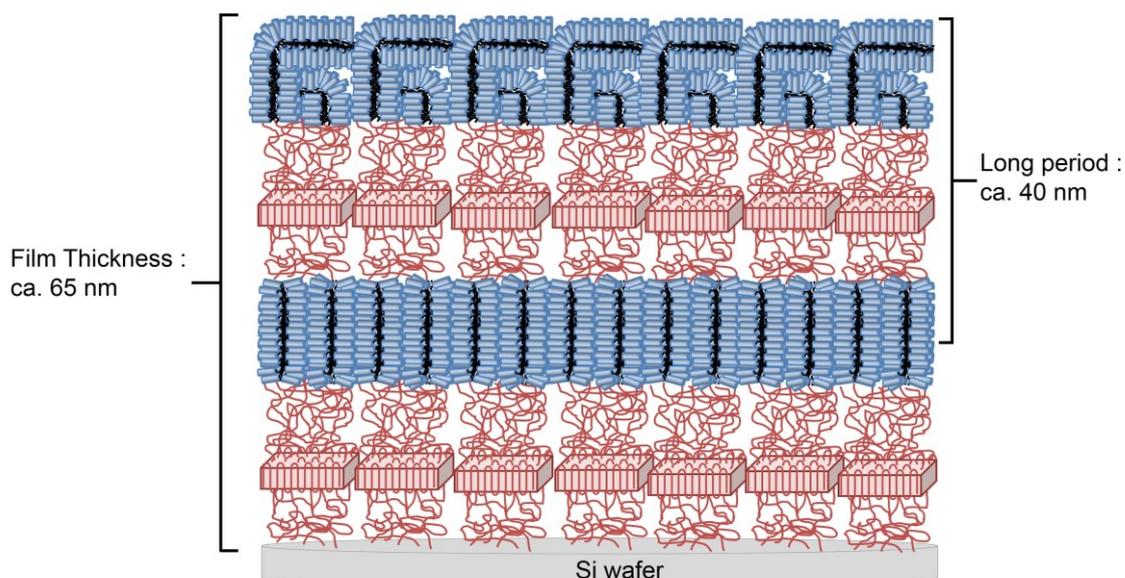
**Figure 4-8.** GI-SAXS patterns of (a, a') Run1 and (b, b') Run2 thin films with X-ray incident angle ( $\alpha_i$ ) of (a, b)  $0.08^\circ$  and (a', b')  $0.16^\circ$ .



**Figure 4-9.** GI-SAXS intensity profiles of (a, b) Run1 and (c, d) Run2 thin film : (a, c) in-plane direction and (b, d) out-of-plane direction.



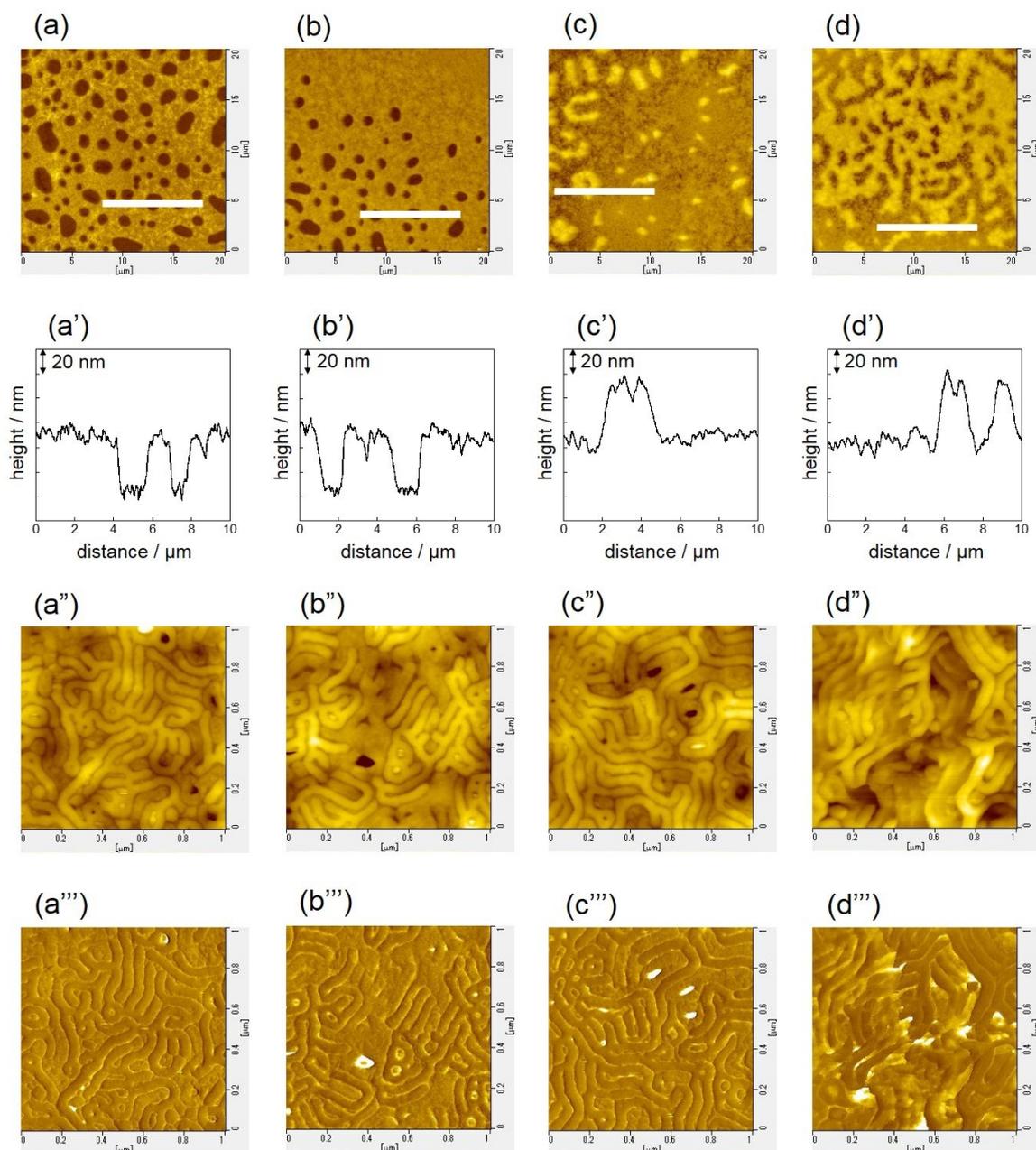
**Figure 4-10.** GI-WAXD patterns of (a, a') Run1 and (b, b') Run2 thin films with X-ray incident angle ( $\alpha_i$ ) of (a, b)  $0.08^\circ$  and (a', b')  $0.16^\circ$ .



**Figure 4-11.** Schematic illustration of molecular aggregation structure of Run1 thin films.

Figure 4-5(b)に 0.66 wt%の PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>/HFIP 溶液を用いてシリコン基板上にスピんキャストして調製した Run2 の薄膜表面の形状像を示す。20 × 20 μm<sup>2</sup> の走査範囲で平滑な表面が観察された。Figure 4-5(b')に 1 × 1 μm<sup>2</sup> の走査範囲での薄膜表面の形状像、Figure 4-5(b'')に Figure 4-5(b')の白線部分の断面高さプロファイルを示す。Run2 は周期的な構造が観測された。また、その周期構造の間隔は約 58.7 nm であり、4.3.3 の SAXS 測定から得られたラメラ状マイクロ相分離構造の長周期 56.5 nm (312 K) とほぼ一致した。従って、薄膜表面において、ラメラ状マイクロ相分離構造が基板に対して垂直方向に配向していると考えられる。Figure 4-12 に各濃度の PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>/HFIP 溶液 (0.500, 0.600, 0.700, 0.800 wt%) を用いてシリコン基板上にスピんキャストし、調製した Run2 の薄膜表面の形状像と断面像、位相像をそれぞれ示す。Run1 の場合と同様にテラス構造が観測され、その凹凸の深さは約 56 nm であった。これは 4.3.3 の SAXS 測定から得られたラメラ状マイクロ相分離構造の長周期 56.5 nm (312 K) とほぼ一致した。従って、ラメラ状マイクロ相分離構造が基板に対して水平方向に配向していると考えられる。また、0.500, 0.600 wt%の順に凹部の面積が減少し、0.66 wt%においてテラス構造を形成せず、0.700, 0.800wt%の順に凸部の

面積が増大した。0.66 wt%の PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>/HFIP 溶液で調製した Run2 の薄膜の膜厚は ca. 90 nm であり、膜厚と長周期のサイズに整合性はなかった。1 × 1 μm<sup>2</sup> の測定範囲において、各濃度の PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>/HFIP 溶液 (0.500, 0.600, 0.700, 0.800 wt%) を用いて調製した PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> 薄膜すべて周期的な構造が観測された。従って、Run2 は薄膜表面において、ラメラ状マイクロ相分離構造が基板に対して垂直方向に配向し、薄膜内部において、ラメラ状マイクロ相分離構造が基板に対して水平方向に配向していると考えられる。



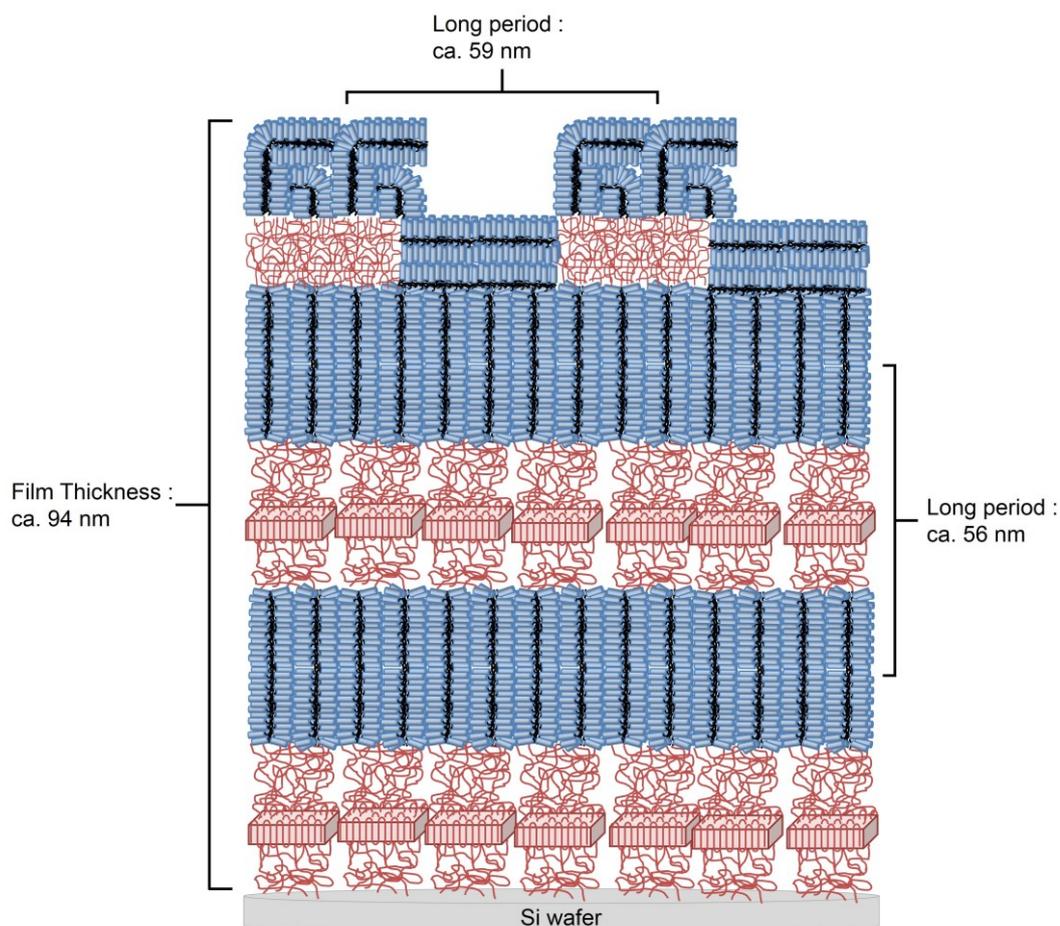
**Figure 4-12.** AFM height image ( $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ) of thin films prepared by various concentration [(a) 0.500, (b) 0.600, (c) 0.700, (d) 0.800 wt%] Run2/HFIP solution. The corresponding height profiles along the cross-section line are shown in (a'), (b'), (c') and (d'). The corresponding height images ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) are shown in (a''), (b''), (c'') and (d''). The corresponding phase images ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) are shown in (a'''), (b'''), (c''') and (d''').

XPS 測定より薄膜表面の構成元素は  $C_{1s}$ 、 $O_{1s}$ 、 $F_{1s}$  であり、その元素組成比は  $C_{1s} : O_{1s} : F_{1s} = 44 : 7 : 49$  となり、PFA- $C_8$  ホモポリマーの化学式から見積もった元素組成比  $C_{1s} : O_{1s} : F_{1s} = 41 : 6 : 53$  よりも  $F_{1s}$  がわずかに小さく、 $C_{1s}$  と  $O_{1s}$  が大きな値を示した。薄膜表面においてラメラ状マイクロ相分離構造が基板に対して垂直方向に配向しているため、PEG および PFA- $C_8$  ブロック由来の光電子をともに検出したと考えられる。

Figure 4-8 に GI-SAXS 測定から得られた  $(b, b')$  Run2 の二次元パターンを、Figure 4-9 に(c) 面内方向 (in-plane) および(d) 面外方向 (out-of-plane) の一次元プロファイルをそれぞれ示す。面内方向の一次元プロファイルは yoneda band 上をラインプロファイルし、面外方向の一次元プロファイルはビームストッパー隣を Z 軸のビーム中心からラインプロファイルした。Figure 4-8 (b)および Figure 4-9 (c)に示すように、X 線入射角度  $0.08^\circ$ において面内方向に周期構造由来の散乱ピークが強く観測された。そのピーク比は 1:2 であった。また、一次の散乱ピーク位置が **4.3.3** の SAXS 測定から得られた一次の散乱ピークの位置とほぼ一致したため、基板に対して垂直方向に配向したラメラ状マイクロ相分離構造を形成したと考えられる。その長周期のサイズは  $59.1 \text{ nm}$  であり、**4.3.3** のバルクの長周期 ( $56.5 \text{ nm}$ ,  $312 \text{ K}$ ) とほぼ一致した。

Figure 4-10 (b, b')に GI-WAXD 測定から得られた Run2 の二次元パターンを示す。X 線入射角度  $0.08^\circ$ では、 $q = 2, 4, 6 \text{ nm}^{-1}$ に  $R_f$ 基の積層ラメラ構造に由来する、一次、二次、三次の回折ピーク [ $R_f$ 基の(100)、(200)、(300)面の回折ピーク] が out-of-plane 方向に観測された。また、 $q = 12.6 \text{ nm}^{-1}$ に六方最密充填した  $R_f$ 基の(001)面に由来する回折ピークが in-plane 方向に観測された。これは  $R_f$ 基の積層ラメラ構造が基板に対して垂直方向に配向したことに由来する。X 線入射角度  $0.16^\circ$ では、 $q = 2, 4, 6 \text{ nm}^{-1}$ の  $R_f$ 基の積層ラメラ構造に由来する、一次、二次、三次の回折ピーク [ $R_f$ 基の(100)、(200)、(300)面の回折ピーク] と  $q = 12.6 \text{ nm}^{-1}$ の六方最密充填した  $R_f$ 基

の(001)面に由来する回折ピークが in-plane 方向、out-of-plane 方向ともに観測された。これは  $R_f$  基の積層ラメラ構造が基板に対して垂直方向と水平方向に配向したことに由来する。これらの結果をもとに、Figure 4-13 に模式図を描写した。薄膜表面は表面自由エネルギーの低い PFA- $C_8$  ブロックの  $R_f$  基が基板に対して垂直方向に配向し、さらに PFA- $C_8$  ブロックの主鎖が相分離界面に対して垂直に伸長するために、ラメラ状マイクロ相分離構造が基板に対して垂直方向に配向した。その結果、基板に対して垂直方向に積層した  $R_f$  基のラメラ構造を形成したと考えられる。一方、薄膜内部ではラメラ状マイクロ相分離構造が基板に対して水平方向に配向し、ラメラ状マイクロ相分離界面に対して垂直方向に主鎖が伸長し、水平方向に  $R_f$  基が配向した。その結果、薄膜内部では基板に対して水平方向に積層した  $R_f$  基のラメラ構造を形成したと考えられる。従って、GI-WAXD 測定より、X 線入射角度  $0.08^\circ$  では、薄膜表面に存在する、基板に対して垂直方向に積層した  $R_f$  基のラメラ構造を検出し、X 線入射角度  $0.16^\circ$  では、薄膜表面に存在する、基板に対して垂直方向に積層した  $R_f$  基のラメラ構造のみならず、薄膜内部に存在する、基板に対して水平方向に積層した  $R_f$  基のラメラ構造も検出したと考えられる。X 線入射角度  $0.16^\circ$  は  $0.08^\circ$  よりも in-plane 方向の  $q = 13.5 \text{ nm}^{-1}$  に PEG 結晶の(120)面に由来する回折ピークが明瞭に観測され、 $q = 16.4 \text{ nm}^{-1}$  に PEG 結晶の( $hk2$ )面に由来する回折ピークが明瞭に観測された。これは薄膜表面よりも内部において PEG のラメラ晶は相分離界面に対して face on 配向したことを意味する。薄膜内部ではラメラ状マイクロ相分離構造が基板に対して水平方向に配向していることに対応する。



**Figure 4-13.** Schematic illustration of molecular aggregation structure of Run2 thin films.

PFA-C<sub>8</sub> ブロックの体積分率 ( $f_{v,PFA-C8} = 32\%$ ) が PEG ブロックの体積分率 ( $f_{v,PEG} = 68\%$ ) よりも小さい Run1 において、その薄膜は表面に PFA-C<sub>8</sub> ブロックが、基板界面に PEG ブロックが偏斥し、基板に対して水平方向に配向したラメラ状マイクロ相分離構造を形成した。一方、PEG ブロックの分子量が同じで、PFA-C<sub>8</sub> ブロックの体積分率 ( $f_{v,PFA-C8} = 54\%$ ) が PEG ブロックの体積分率 ( $f_{v,PEG} = 46\%$ ) よりも大きい Run2 において、その薄膜表面はラメラ状マイクロ相分離構造が基板に対して垂直方向に配向し、薄膜内部はラメラ状マイクロ相分離構造が基板に対して水平方向に配向した特徴的な階層構造を形成した。また、Run1、Run2 の薄膜はともにバルクとほぼ同じ長周期サイズのラメラ状マイクロ相分離構造を形成した。 $R_f$  基を有するブロック共重合体薄膜形成過程でラメラ状マイクロ相分離構造の配向を支配する要因が 2

つ存在することが報告されている。<sup>4,8)</sup> スピンキャストによるせん断流動と PFA-C<sub>8</sub> の R<sub>f</sub> 基の表面配向である。前者は、膨潤膜厚内でラメラ状マイクロ相分離構造が出現し、スピンキャストによるせん断流動により、ラメラ状マイクロ相分離構造が基板上をすべり、基板に対して水平方向に配向する。さらに一旦スピンキャストにより水平配向したラメラ状マイクロ相分離構造が形成されると熱処理により垂直配向したラメラ状マイクロ相分離構造に再配列することが難しい。後者は、PFA-C<sub>8</sub> ブロックの R<sub>f</sub> 基が空気界面に対して垂直方向に配向する傾向が強く、さらに主鎖が相分離界面に対して垂直方向に伸長するため、ラメラ状マイクロ相分離構造が基板に対して垂直方向に配向する。つまり、R<sub>f</sub> 基の表面配向がラメラ状マイクロ相分離構造を基板に対して垂直方向に配向させる。Run1 は PFA-C<sub>8</sub> の分子量が低く、体積分率が小さいため、R<sub>f</sub> 基の表面配向によりラメラ状マイクロ相分離構造を基板に対して垂直配向できなかったが、スピンキャストによるせん断流動によりラメラ状マイクロ相分離構造が基板に対して水平配向したと考えられる。Run2 は PFA-C<sub>8</sub> の分子量が高く、体積分率が大きいため、薄膜表面では R<sub>f</sub> 基の表面配向によりラメラ状マイクロ相分離構造が基板に対して垂直配向したと考えられる。しかし、薄膜内部では基板界面と PEG ブロックとの親和性、スピンキャストによるせん断流動によりラメラ状マイクロ相分離構造が基板に対して水平配向したと考えられる。

#### 4.3.5 エネルギー可変 X 線光電子分光測定を用いた PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> 薄膜最表面の分子鎖凝集構造の推定

薄膜最表面の PFA-C<sub>8</sub> ブロックの R<sub>f</sub> 基の配向方向を調べるために、エネルギー可変 X 線光電子分光測定の基づき、PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> 薄膜最表面の分子鎖凝集構造を推定した。測定に用いた PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の  $M_{n,NMR}$ 、 $M_{n,SEC}$ 、 $M_w/M_n$ 、 $f_{w,PEG}$ 、 $f_{v,PEG}$  はそれぞれ 78,900 g mol<sup>-1</sup>、202,000 g mol<sup>-1</sup>、1.33、25%、34%である。SAXS 測定より長周期 58.1 nm のラメラ状マイクロ相分離構造を形成することが明らかとなっている。

0.1 wt%の PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub>/HFIP 溶液を調製し、片面研磨シリコン (Si) 基板 [1 × 1 cm、厚さ : 0.5 mm、結晶方位(111)、SUMCO CORPORATION、および、直径 : 1 inch、厚さ 3 mm、結晶方位(111)、松崎製作所 (株) 製] 上にスピんキャスト法により PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> 薄膜を調製した。調製した薄膜を減圧下で 10 時間、343 K で熱処理し、室温まで急冷した。PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> 薄膜の膜厚は約 20 nm であり、ラメラ状マイクロ相分離構造の長周期よりも薄い膜厚となっている。GI-SAXS 測定から周期構造に由来する散乱ピークは観測されなかった一方、GI-WAXD 測定から in-plane 方向の  $q_{xy} = 12.6 \text{ nm}^{-1}$  に PFA-C<sub>8</sub> ブロックのヘキサゴナルパッキングの(001)面の回折ピークが観測された。従って、PFA-C<sub>8</sub> ブロックのフルオロアルキル基が基板に対して垂直方向に配向していることが示唆される。

PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> 薄膜の XPS survey scan から C<sub>1s</sub>、O<sub>1s</sub>、F<sub>1s</sub> に由来するピークが 292、534 および 690 eV 付近にそれぞれ観測された。PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> 薄膜表面の F<sub>1s</sub> と C<sub>1s</sub> の元素組成比 (F<sub>1s</sub>/C<sub>1s</sub>) は 1.33 であり、FA-C<sub>8</sub> の化学式から見積もった元素組成比 1.31 とほぼ同じ値を示した。従って、薄膜最表面には表面自由エネルギーの低いフルオロアルキル基を有する PFA-C<sub>8</sub> ブロックが偏斥したと考えられる。Figure 4-14 に Mg K $\alpha$  X 線および放射光軟 X 線を用いた時の C<sub>1s</sub> の XPS スペクトルと波形分離の結果を示す。Shirley 法を用いてバックグラウンド補正し、ガウス/ローレンツ関数 (50%/50%) を用いて、すべての関数の半値幅を統一して波形分離した。式(4-3) より光電子の非弾性平均自由行程を、式(4-4)より XPS の分析深さをそれぞれ算出した。<sup>4-22)</sup>

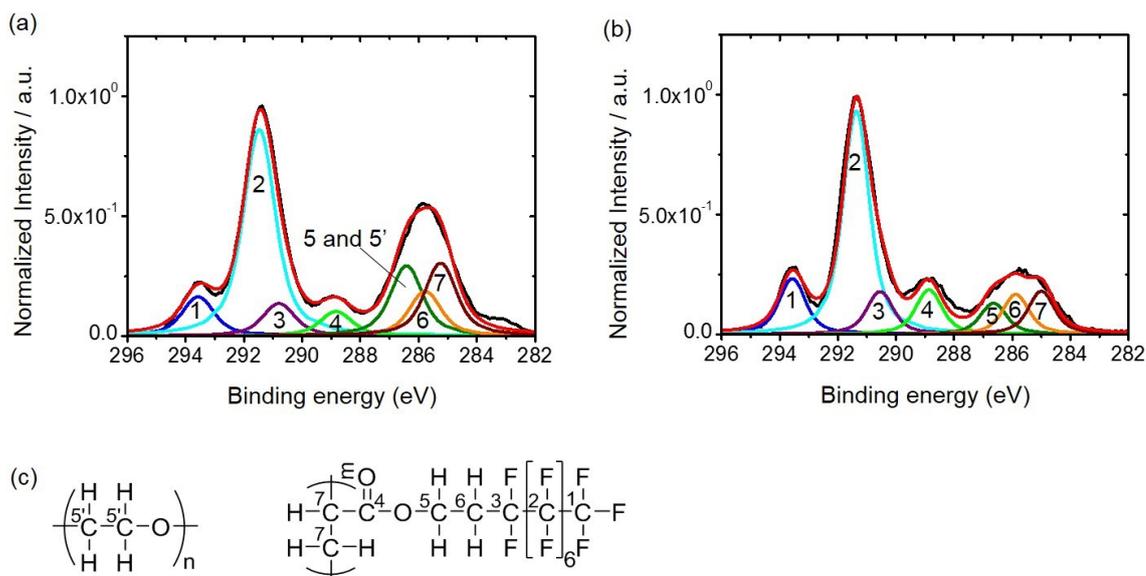
$$\lambda = \frac{49}{10^{-3} \cdot \rho \cdot (KE)^2} + \frac{0.11 \cdot (KE)^{0.5}}{10^{-3} \cdot \rho} \quad (4-3)$$

$\lambda$  は非弾性平均自由行程 (nm)、 $\rho$  は有機物の密度 ( $\text{kg m}^{-3}$ )、 $KE$  は光電子の運動エネルギー (eV) である。PEG および PFA-C<sub>8</sub> ブロックの密度をそれぞれ  $1200 \text{ kg m}^{-3}$  と  $2200 \text{ kg m}^{-3}$  とし計算した。<sup>4-12)</sup>

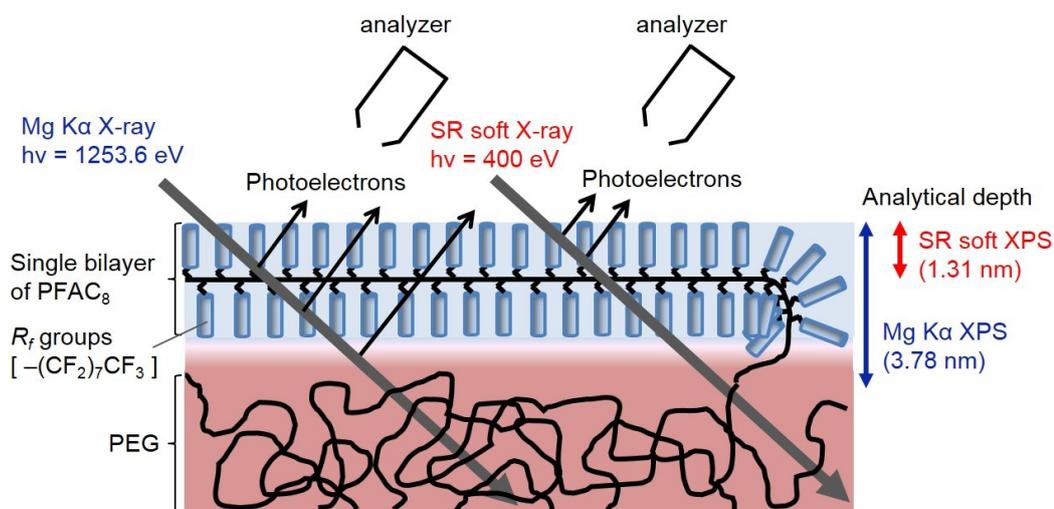
$$d = 3\lambda \sin \theta \quad (4-4)$$

$d$ は分析深さ (nm)、 $\theta$ は光電子取り出し角である。放射光軟 X 線 (400 eV) および Mg K $\alpha$  X 線 (1253,6 eV) 使用時の PFA-C<sub>8</sub> の C<sub>1s</sub> の光電子の非弾性平均自由行程はそれぞれ 0.54 nm と 1.56 nm であり、分析深さはそれぞれ 1.31 nm と 3.78 nm である。Mg K $\alpha$  X 線使用時のフルオロカーボン (-CF<sub>2</sub>-と-CF<sub>3</sub>) のピーク面積比は 0.56 であり、FA-C<sub>8</sub> の化学式から見積もった理論値 0.62 (=8/13) よりも小さい値となった。Mg K $\alpha$  X 線使用時において表面に偏斥した PFA-C<sub>8</sub> ブロックのみならず内部に偏斥する PEG ブロック由来の光電子も検出したことを示す。実際に PFA-C<sub>8</sub> のラメラ構造の一層の間隔は 3.3 nm であり、Mg-K $\alpha$  X 線の分析深さ 3.78 nm よりも短い。<sup>4-23~26)</sup> 一方、放射光 X 線使用時のフルオロカーボン (-CF<sub>2</sub>-と-CF<sub>3</sub>) のピーク面積比は 0.68 であり、FA-C<sub>8</sub> の化学式から見積もった理論値 0.62 よりも大きな値を示した。放射光軟 X 線使用時の分析深さは 1.31 nm であり、PFA-C<sub>8</sub> のラメラ構造の一層の間隔 3.3 nm よりも短い。従って、放射光軟 X 線使用時は表面に偏斥する PFA-C<sub>8</sub> ブロック由来の光電子のみ検出した。フルオロカーボン (-CF<sub>2</sub>-と-CF<sub>3</sub>) に対する-CF<sub>3</sub>のピーク面積比 (-CF<sub>3</sub>/CF<sub>3</sub> + -CF<sub>2</sub>-) は Mg K $\alpha$  X 線使用時で 0.15、放射光軟 X 線使用時で 0.17 であり、ともに理論値 0.125 (=1/8) よりも大きな値を示した。XPS の検出強度は深さ方向に対して指数関数的に減衰するので、表面自由エネルギーの低い-CF<sub>3</sub> 基が薄膜最表面に偏斥していることを意味する。Mg K $\alpha$  X 線使用時のエーテルカーボン (C-O) のピーク面積比は 0.091 であり、FA-C<sub>8</sub> の化学式から見積もった理論値 0.077 (=1/13) よりも大きな値を示した。これは PEG 相が薄膜内部に存在することを支持する結果である。一方、放射光軟 X 線使用時のエーテルカーボン (C-O) のピーク面積比は 0.065 であり、FA-C<sub>8</sub> の化学式から見積もった理論値 0.077 (=1/13) よりも小さな値を示した。エーテルカーボン (C-O) は表面に偏斥したフルオロカーボン (-CF<sub>2</sub>-と-CF<sub>3</sub>) よりも深い位置に存在する。従って、放射光軟 X 線使用時はエーテルカーボン由来の光電子はフルオロカーボン由来の光電子よりも強度が減衰したと考えられる。XPS 測定から推定される PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> 薄

膜最表面の分子鎖凝集構造を Figure 4-15 に示す。ER-XPS 測定から PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> 薄膜は R<sub>f</sub> 基を表面に対して垂直配向させた PFA-C<sub>8</sub> 相が表面に偏斥し、内部に PEG 相が偏斥した構造を形成した。この結果は、4.3.4 において PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> 薄膜の PFA-C<sub>8</sub> ブロックの R<sub>f</sub> 基が薄膜表面に対して垂直方向に配向していることを証明する。



**Figure 4-14.** High-resolution C<sub>1s</sub> X-ray photoelectron spectroscopy spectra and peak deconvolution fittings of PEG-*b*-PFAC<sub>8</sub> thin films (a) with the Mg K $\alpha$  X-ray source (1253.6 eV) and (b) with the synchrotron radiation soft X-ray source (400eV). Peak assignments are shown in (c).



**Figure 4-15.** The schematic image of PEG-*b*-PFAC<sub>8</sub> thin film outermost surface.

#### 4.4 結論

本章では、 $R_f$ 基を有し、体積分率の異なる2種類の強偏斥系結晶性-結晶性ジブロック共重合体を用いてその薄膜の階層構造を評価し、制御した。 $R_f$ 基を有する成分鎖の体積分率が他方の成分鎖の体積分率よりも小さい場合、スピんキャストによるせん断流動により、薄膜表面に $R_f$ 基を有する成分鎖、基板界面に他方の成分鎖が偏斥し、基板に対して水平方向に配向したラメラ状マイクロ相分離構造を形成した。 $R_f$ 基を有する成分鎖の体積分率が他方の成分鎖の体積分率よりも大きい場合、 $R_f$ 基の空気界面に対する垂直方向と主鎖の相分離界面に対する垂直伸長により、薄膜表面でラメラ状マイクロ相分離構造が基板に対して垂直方向に配向し、薄膜内部では基板界面と他方の成分鎖との親和性、スピんキャストによるせん断流動によりラメラ状マイクロ相分離構造が基板に対して水平配向した。 $R_f$ 基を有する強偏斥系結晶性-結晶性ブロック共重合体薄膜は空気界面、基板界面の影響を考慮した、バルク状態と同じ形態、長周期サイズ of のマイクロ相分離構造と結晶構造からなる階層構造を形成した。さらに、 $R_f$ 基を有する成分鎖の体積分率に依存して薄膜表面のマイクロ相分離構造の配向方向が変化する事が明らかとなった。

## 4.5 参考文献

- 4-1). Huang, E.; Pruzinsky, S.; Russell, T. P.; Mays, J.; Hawker, C. J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5299-5303.
- 4-2). Green, P. F.; Limary, R. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2001**, *94*, 53-81.
- 4-3). Kim, S. H.; Misner, M. J.; Xu, T.; Kimura, M.; Russell, T. P. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 226-231.
- 4-4). Bates, C.; Seshimo, T.; Maher, M. J.; Durand, W. J.; Cushen, J. D.; Dean, L. M.; Blachut, G.; Ellison, C. J.; Willson, C. G. *Science* **2012**, *338*, 775-779.
- 4-5). Segalman, R. A.; Yokoyama, H.; Kramer, E. J. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1152-1155.
- 4-6). Kim, S. O.; Solak, H. H.; Stoykovich, M. P.; Ferrier, N. J.; dePablo, J.; Nealey, P. F. *Nature* **2003**, *424*, 411-414.
- 4-7). Li, H.; Gu, W.; Li, L.; Zhang, Y.; Russell, T. P.; Coughlin, E. B. *Macromolecules* **2013**, *46*, 3737-3745.
- 4-8). Ishige, R.; Ohta, N.; Ogawa, H.; Tokita, M.; Takahara, A. *Macromolecules* **2016**, *49*, 6061-6074.
- 4-9). Hussein, M. A.; Serero, Y.; Konovalov, O.; Mourran, A.; Moller, M.; de Jeu, W. H. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9610-9616.
- 4-10). Liu, J.; Haynes, D.; Balliet, C.; Zhang, R.; Kowalewski, T.; McCullough, R. D. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1024-1032.
- 4-11). Honda, K.; Morita, M.; Otsuka, H.; Takahara, A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5699-5707.
- 4-12). Yamaguchi, H.; Honda, K.; Kobayashi, M.; Morita, M.; Masunaga, H.; Sakata, O.; Sasaki, S.; Takahara, A. *Polym. J.* **2008**, *40*, 854-860.
- 4-13). Saito, I.; Shimada, D.; Aikawa, M.; Miyazaki, T.; Shimokita, K.; Takagi, H.; Yamamoto, K. *Polym. J.* **2016**, *48*, 399-406.
- 4-14). Shelton, C. K.; Epps, T. H. *Macromolecules* **2015**, *48*, 4572-4580.

- 4-15). Takahara, A.; Teraya, T.; Kajiyama, T. *Kobunshi Ronbunshu* **1990**, *47*, 395-402.
- 4-16). Busch, P.; Posselt, D.; Smilgies, D. M.; Rauscher, M.; Papadakis, C. M. *Macromolecules* **2007**, *40*, 630-640.
- 4-17). Yoon, J.; Yang, S. Y.; Lee, B.; Joo, W.; Heo, K.; Kim, J. K.; Ree, M. *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40*, 305-312.
- 4-18). Busch, P.; Rauscher, M.; Smilgies, D. M.; Posselt, D.; Papadakis, C. M. *J. Appl. Cryst.* **2006**, *39*, 433-442.
- 4-19). Lee, B.; Park, I.; Yoon, J.; Park, S.; Kim, J.; Kim, K. W.; Chang, T.; Ree, M. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4311-4323.
- 4-20). Zhang, J.; Posselt, D.; Smilgies, D. M.; Perlich, J.; Kyriakos, K.; Jaksch, S.; Papadakis, C. M. *Macromolecules* **2014**, *47*, 5711-5718.
- 4-21). Asada, M.; Jiang, N.; Sendogdular, L.; Sokolov, J.; Endoh, M. K.; Koga, T.; Fukuto, M.; Yang, L.; Akgun, B.; Dimitriou, M.; Satija, S. *Soft Matter*, **2014**, *10*, 6392-6403.
- 4-22). Roberts, R. F.; Allara, D. L.; Pryde, C. A.; Buchanan, D. N. E.; Hobbins, N. D. *Surf. Interface Anal.* **1980**, *2*, 5-10.
- 4-23). Volkov, V. V.; Plate, N. A.; Takahara, A.; Kajiyama, T.; Amaya, N.; Murata, Y. *Polymer* **1992**, *33*, 1316-1320.
- 4-24). Honda, K.; Yakabe, H.; Koga, T.; Sasaki, S.; Sakata, O.; Otsuka, H.; Takahara, A. *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1024-1025.
- 4-25). Corpart, J. M.; Girault, S.; Juhue, D.; *Langmuir* **2001**, *17*, 7237-7244.
- 4-26). Viney, C.; Russell, T. P.; Depero, L.; Twieg, R. *J. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *168*, 63-82.

## 第5章

### 総括

## 5 総括

本論文は、強偏斥系結晶性-結晶性ブロック共重合体の階層構造形成過程の解明、マイクロ相分離構造内での結晶化制御、薄膜での階層構造制御に関する研究結果をまとめたものである。以下にその成果を総括する。

第 2 章では、強偏斥系結晶性-結晶性ジブロック共重合体の PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の熔融状態からの結晶化挙動とその階層構造形成過程を DSC および SAXS/WAXD その場同時時分割測定に基づき評価した。マイクロ相分離構造を維持した状態で両成分鎖が結晶化し、マイクロ相分離構造と結晶構造からなる階層構造を形成した。等温結晶化初期過程において、PEG のラメラ晶は三次元的に結晶成長し、結晶化に伴う体積減少による内部応力により、先に結晶化した PFA-C<sub>8</sub> ブロックの結晶構造を部分的に破壊することが明らかとなった。等温結晶化後期過程において、ラメラ晶は一次的に成長し、PFA-C<sub>8</sub> ブロックの結晶構造に影響を及ぼさないことが明らかとなった。

第 3 章では、PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> の熔融状態から結晶化過程に至る降温過程を調節することで先に結晶化する PFA-C<sub>8</sub> の結晶化度、結晶秩序性を調節し、PFA-C<sub>8</sub> の偏斥力が、続く PEG ブロックの結晶化に及ぼす影響を DSC および SAXS/WAXD その場同時時分割測定に基づき評価した。先に結晶化した PFA-C<sub>8</sub> の偏斥力は後から結晶化する PEG ブロックの結晶化度、融点、結晶化速度に影響を及ぼすことが明らかとなった。具体的には、先に結晶化した PFA-C<sub>8</sub> の偏斥力が大きければ、PEG ブロックの結晶成長を抑制し、結晶化度の低下、結晶サイズの減少をもたらす一方、明瞭な相分離界面の形成とその界面に PEG 鎖が高密度に集積することにより、PEG ブロックの結晶化速度が向上した。

第4章では、体積分率の異なる PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> を用いてマイクロ相分離構造と結晶構造からなる階層構造を形成した薄膜を調製し、その薄膜表面の構造を制御した。PFA-C<sub>8</sub> ブロックの体積分率 ( $f_{v,PFA-C_8} = 32\%$ ) が PEG ブロックの体積分率 ( $f_{v,PEG} = 68\%$ ) よりも小さい場合、スピンキャストによるせん断流動により、薄膜表面に PFA-C<sub>8</sub> ブロック、基板界面に PEG ブロックが偏斥し、基板に対して水平方向に配向したラメラ状マイクロ相分離構造を形成した。PFA-C<sub>8</sub> ブロックの体積分率 ( $f_{v,PFA-C_8} = 54\%$ ) が PEG ブロックの体積分率 ( $f_{v,PEG} = 46\%$ ) よりも大きい場合、PFA-C<sub>8</sub> の R<sub>f</sub> 基の空気界面に対する垂直方向と主鎖の相分離界面に対する垂直伸長により、薄膜表面でラメラ状マイクロ相分離構造が基板に対して垂直方向に配向した。一方、薄膜内部では基板界面と PEG ブロックとの親和性、スピンキャストによるせん断流動によりラメラ状マイクロ相分離構造が基板に対して水平配向した。R<sub>f</sub> 基を有する結晶性-結晶性ブロック共重合体の PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> 薄膜は空気界面、基板界面の影響を考慮した、バルク状態と同じ形態、長周期サイズのマイクロ相分離構造と結晶構造からなる階層構造を形成し、R<sub>f</sub> 基を有する成分鎖の体積分率に依存して薄膜表面のマイクロ相分離構造の配向方向が変化する事が明らかとなった。

結晶性-結晶性ブロック共重合体の成分鎖の組み合わせは限られており、その階層構造形成過程は複雑で、その構造形成原理はほとんど理解されていないのが現状である。しかし、合成技術の進歩と SPring-8 などの放射光施設を代表とする分析技術の進歩により、基礎的知見が蓄積されつつある。実際に、強偏斥結晶性-結晶性ブロック共重合体の PEG-*b*-PFA-C<sub>8</sub> をモデル試料として用いることで、2章から4章で説明した知見が得られた。これらの知見が今後、新規機能性材料を創製する上での一助となることを切に願う。

## 謝辞

本論文は、九州大学 先導物質化学研究所 分子集積化学部門 高原 淳 教授の懇切丁寧なご指導のもとに作成したものであり、常日頃より多くのご意見、ご鞭撻を賜りました事に心より感謝申し上げる次第であります。

本論文の執筆にあたり、有益なご指示、ご助言を頂きました、九州大学 稲盛フロンティア研究センター 先端エレクトロニクス材料研究部門 安田 琢磨 教授、九州大学大学院 工学研究院 応用化学部門 田中 敬二 教授に心より感謝申し上げます。

本研究に関して終始手厚いご指導を賜りました、九州大学 先導物質化学研究所 分子集積化学部門 檜垣 勇次 助教に心より感謝申し上げます。

本研究に関して懇切丁寧なご指導、討論をして頂きました、九州大学 先導物質化学研究所 分子集積化学部門 大塚 英幸 准教授 (現 東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 教授)、小椎尾 謙 准教授、平井 智康 助教、石毛 亮平 特任助教 (現 東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 助教)、大石 智之 特任助教 (現 成蹊大学 理工学部 物質生命理工学科 助教) に心より感謝申し上げます。

学部4年生の時にご指導いただき、研究の基礎を教えてくださいました、九州大学 先導物質化学研究所 分子集積化学部門 陣内 浩司 特任教授 (現 東北大学 多元物質科学研究所 教授)、小林 元康 特任准教授 (現 工学院大学 工学部 応用化学科 教授) に心より感謝申し上げます。

SPring-8 での X 線構造解析を進めるにあたりご協力いただきました、(独) 高輝度光科学研究センター 太田 昇 博士、増永 啓康 博士、小川 紘樹 博士 (現 京都大学 化学研究所 助教)、加部 泰三 博士に深く感謝いたします。佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターでの放射光軟 X 線光電子分光測定を実施するに

あたりご協力いただきました、瀬戸山 寛之 博士に深く感謝いたします。

研究遂行に当たりご協力いただきました、宮本 愛子 秘書、石橋 章子 テクニカルスタッフ、檜垣 圭子 テクニカルスタッフ、水田 真由美 テクニカルスタッフ、御手洗 亜紀子 テクニカルスタッフに深く感謝いたします。研究活動に際し便宜を図って下さいました、九州大学大学院 工学府 応用化学部門機能コース 事務職員、九州大学先導物質化学研究所 事務職員の皆様に深く感謝いたします。

研究を進めるにあたり、数々のご助言、ご協力を頂きました、小林 大悟 博士、石川 達也 博士、篠原 貴道 博士、佐藤 知哉 博士、椛山 博文 修士、城戸 信人 修士、嘉悦 勝博 修士、互いに切磋琢磨し研究活動を進めてきました、壹岐 蓉子 修士、鈴木 研 修士、米山 梨奈 修士を始めとする高原研究室の職員、卒業生、在学生の皆様に深く感謝いたします。

本研究は、平成 27 年度 工学府博士後期課程学生研究助成、平成 27 年度 九州大学基金支援助成事業「学生の国際会議等参加支援」、日本学術振興会 特別研究員奨励費 (No. 16J06893)、SPring-8 利用研究課題「2014B 期萌芽的研究支援課題 [課題番号 : 2014B1776]」および「2016A 期 大学院生提案型課題 [課題番号 : 2016A1631]」の支援を受けて行われました。ご支援に深く感謝いたします。

最後に、有意義な学生生活を送るに際し、様々な面でご支援を頂きました父 能島 弘幸、母 能島 洋子、兄 能島 裕貴に心から感謝いたします。

平成 29 年 2 月

能島 士貴