



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201125903 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 01 日

---

(21)申請案號：099127582

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 18 日

(51)Int. Cl. : C08J3/28 (2006.01) C08J7/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/08/18 日本 2009-188892

(71)申請人：獨立行政法人科學技術振興機構(日本) JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY  
AGENCY (JP)

日本

(72)發明人：藪浩 YABU, HIROSHI (JP)；樋口剛志 HIGUCHI, TAKESHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：5 共 25 頁

---

(54)名稱

聚合物材料之製造方法

(57)摘要

本發明之課題為提供一種生產性良好，形成微相分離構造的塊狀共聚物固體之製造方法。依據本發明可提供一種形成微相分離構造的塊狀共聚物固體、或含有形成微相分離構造的塊狀共聚物的合金、摻合物或複合物固體之製造方法，其係包含下述步驟(1)~(3)：(1)將塊狀共聚物固體、或含有塊狀共聚物的合金、摻合物或複合物固體，浸漬於不會使各成分溶解的溶劑中之步驟；(2)將上述(1)所得的固體封入耐壓容器之步驟；及(3)對上述(2)之固體或溶劑照射微波之步驟。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201125903 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 01 日

---

(21)申請案號：099127582

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 18 日

(51)Int. Cl. : C08J3/28 (2006.01) C08J7/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/08/18 日本 2009-188892

(71)申請人：獨立行政法人科學技術振興機構(日本) JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY  
AGENCY (JP)

日本

(72)發明人：藪浩 YABU, HIROSHI (JP)；樋口剛志 HIGUCHI, TAKESHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：5 共 25 頁

---

(54)名稱

聚合物材料之製造方法

(57)摘要

本發明之課題為提供一種生產性良好，形成微相分離構造的塊狀共聚物固體之製造方法。依據本發明可提供一種形成微相分離構造的塊狀共聚物固體、或含有形成微相分離構造的塊狀共聚物的合金、摻合物或複合物固體之製造方法，其係包含下述步驟(1)~(3)：(1)將塊狀共聚物固體、或含有塊狀共聚物的合金、摻合物或複合物固體，浸漬於不會使各成分溶解的溶劑中之步驟；(2)將上述(1)所得的固體封入耐壓容器之步驟；及(3)對上述(2)之固體或溶劑照射微波之步驟。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種形成微相分離構造的塊狀共聚物固體、或含有形成微相分離構造的塊狀共聚物的合金、摻合物或複合物固體之製造方法。

### 【先前技術】

已知由兩種以上聚合物片段所構成之塊狀共聚物，在其片段間親和性低的情況下，會形成分子長度（數 nm ~ 數百 nm）規模的微相分離構造。微相分離構造一般而言，會依照各片段的共聚合比而發生變化，在兩個聚合物片段所構成之二塊狀共聚物中，隨著其中一個片段的比例增加，會形成球狀、筒狀（cylinder）、共連續（Gyroid）、層狀（lamella）等相分離構造。若另一者的比例超過一半，則形成逆相之構造。

以這種微相分離構造作為奈米尺度的鑄型，有著各種應用正被探討。例如藉著形成圓柱構造，並在圓柱內部封入磁記錄媒體，能夠製作出以奈米尺度圖案化的磁記錄媒體（專利文獻1）。另外還應用在奈米線之鑄型（專利文獻2），或高效率發光元件（專利文獻3）、雷射振盪用鏡（非專利文獻3）等各產業領域。

為了進行該等應用，重點在於能形成均勻且安定的相分離構造。通常塊狀共聚物之固體係藉溶液澆鑄法等製造，然而並不會直接形成清晰的相分離構造。這是由於聚合

物互相糾纏並在固體形成時被凍結的緣故。因此，爲了展開各種應用，採用了一種暫時加熱至玻璃轉移點（ $T_g$ ）以上然後徐緩冷卻，藉此形成清晰且均勻相分離構造的方法（非專利文獻1）。其係爲了使高分子鏈的運動性上昇，而使聚合物鏈間的交互作用變得較大。但是，在此方法中，有必要將塊狀共聚物固體保持在加熱至 $T_g$ 以上的狀態數天至數週，生產性非常低，在實用化方面有障礙。這是由於高分子鏈一般而言緩和時間長、構造轉移需要花費長時間的緣故。

另一方面，Russell等人報告出藉著使塊狀共聚物固體暴露在對於塊狀共聚物片段的其中一者或兩者具有親和性的溶劑蒸氣，可得到均勻性高的薄膜（非專利文獻2）。然而此方法由於花費數天左右的時間，而會有只能適用在溶劑能夠滲透的程度的薄膜這樣的問題。

關於使用塊狀共聚物的合金・摻合物・複合物，也會有相同的問題。合金・摻合物・複合物，分別是指相溶性的聚合物彼此混合之物、非相溶性之聚合物彼此混合之物、以及將至少一種聚合物與異種材料加以組合之物（非專利文獻3）。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1] 長瀧義幸、西原昭二、宮田一司、河野研二，「磁氣記錄媒體」，日本特許公開平5-298666

[專利文獻2] Tuominen Mark T., Russell Thomas P., Ursache Andrei, Bal Mustafa, 「奈米製造」, 日本特許公表 2004-527905

[專利文獻3] Hon Hang Fong, Kiyotaka Mori, George G. Malliaras, Yu Jye Foo, 「以具移動性的方式設計的電致發光元件」, 日本特許公開 2008-131029

[非專利文獻]

[非專利文獻1] Sang-MinPark, GordonS. W. Craig, Young-Hye La, and Paul F. Nealey, *Macromolecules*, 2008, 41, 9124-9129

[非專利文獻2] Kevin A.Cavicchi, Keith J. Berthiaume, Thomas P. Russell, *Polymer* 46, 2005, 11635-11639

[非專利文獻3] 「Polymer ABC handbook」 高分子學會 高分子ABC研究會編, NTS出版

## 【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

目前正需要一種方法, 能由並未形成相分離構造、或具有未發展完成的相分離構造的塊狀共聚物固體, 或含有塊狀共聚物的合金・摻合物・複合物, 迅速地形成均勻且清晰的相分離構造。本發明係提供一種生產性良好地製造形成微相分離構造的塊狀共聚物固體之方法, 以作為所欲解決的課題。

[用於解決課題之方法]

本發明人等為了解決上述課題潛心進行檢討的結果，發現在耐壓容器中將塊狀共聚物固體或含有塊狀共聚物的合金・摻合物・複合物固體浸漬於各自不會溶解的溶劑中，對其照射微波，並進行加熱及加壓，藉此可迅速得到相分離構造，而使本發明達到完成。

亦即，依據本發明，可提供一種形成微相分離構造的塊狀共聚物固體、或含有形成微相分離構造的塊狀共聚物的合金、摻合物或複合物固體之製造方法，包含下述步驟（1）～（3）：

（1）將塊狀共聚物固體、或含有塊狀共聚物的合金、摻合物或複合物固體浸漬於不會使各成分溶解的溶劑中之步驟；

（2）將上述（1）所得的固體封入耐壓容器之步驟；  
及

（3）對上述（2）之固體或溶劑照射微波之步驟。

塊狀共聚物固體、或含有塊狀共聚物的合金、摻合物或複合物固體之形狀，宜為薄膜狀、微粒子狀、或纖維狀。

上述合金宜為由兩種以上塊狀共聚物所構成之合金。

上述合金宜為由塊狀共聚物與同元聚合物所構成之合金。

上述摻合物宜為由兩種以上塊狀共聚物所構成之摻合物。

上述摻合物宜為由塊狀共聚物與同元聚合物所構成之摻合物。

上述複合物宜為由塊狀共聚物與無機物粒子所構成之複合物。

上述複合物宜為由塊狀共聚物與有機物粒子所構成之複合物。

溶劑宜為兩種以上溶劑之混合物。

宜至少使用水作為溶劑。

微波之波長宜為2~4GHz。

所使用的無機物粒子之尺寸宜為0.1nm以上100nm以下

## [發明之效果]

依據本發明，可使以往的方法中需要數天至數週的塊狀共聚物相分離形成所需的時間縮短至1小時以內。

## 【實施方式】

以下對於本發明進一步詳細說明。

在本發明中，將塊狀共聚物之固體浸漬於塊狀共聚物不會溶解的溶劑中並封入耐壓容器之後，藉由照射與溶劑或塊狀共聚物之特性吸收相符的微波，並有效率地進行加熱及加壓，可得到迅速形成微相分離構造的塊狀共聚物固體。另外，亦可使用含有塊狀共聚物的合金、摻合物或複合物固體代替塊狀共聚物固體。

本發明所使用塊狀共聚物的種類並未特別受到限定，只要能形成微相分離構造，則可使用任意塊狀共聚物。塊狀共聚物是指以複數的單獨聚合物鏈作為部分構成成分（區塊）之共聚物。就塊狀共聚物代表性的例子而言，可列舉A-B型的二塊狀共聚物，其係直鏈型之聚合物，且具有重覆單元A的A聚合物鏈與具有重覆單元B的B聚合物鏈在末端產生化學鍵而具有 $-(A)_m-(B)_n-$ 這種構造。進一步而言，亦可為3種以上的聚合物鏈鍵結的塊狀共聚物。在三塊狀共聚物的情況，為A-B-A型、B-A-B型、A-B-C型之任一者皆可。

就本發明所使用的塊狀共聚物之具體例而言，可列舉苯乙烯-丁二烯塊狀共聚物、苯乙烯-異戊二烯塊狀共聚物等芳香族烴-脂肪族烴塊狀共聚物、苯乙烯-丙烯酸塊狀共聚物、苯乙烯-丙烯酸鈉塊狀共聚物、苯乙烯-聚乙二醇塊狀共聚物、萘-甲基丙烯酸甲酯塊狀共聚物等芳香族烴-脂肪族極性化合物塊狀共聚物、苯乙烯-乙烯基吡啶等芳香族烴-芳香族極性化合物塊狀共聚物等。

在本發明中，不僅可使用塊狀共聚物固體，還可使用含有塊狀共聚物的合金、摻合物或複合物固體。合金是指將相溶性的聚合物彼此混合之物，為兩種以上塊狀共聚物所構成之合金或塊狀共聚物與同元聚合物所構成之合金皆可。摻合物是指將非相溶性之聚合物彼此混合而成之物，為兩種以上塊狀共聚物所構成之摻合物或塊狀共聚物與同元聚合物所構成之摻合物皆可。在使用合金或摻合物的情



況下，所使用的同元聚合物種類並未特別受到限定，可使用任意的同元聚合物，使用與構成塊狀共聚物的單體相同的單體之同元聚合物，或使用與構成塊狀共聚物的單體相異的單體之同元聚合物皆可。

另外，複合物是指將至少一種聚合物與異種材料加以組合之物，為塊狀共聚物與無機物粒子所構成之複合物或塊狀共聚物與有機物粒子所構成之複合物皆可。就無機物粒子而言，可使用金、銀、鉑、鈮、鈷等金屬粒子、氧化矽、氧化鈦、氧化鋅等無機氧化物粒子、硫化鎘、鎘化碲、鎘化硒等化合物半導體粒子等。另外，該等無機物粒子使用單體或表面被覆有機物者皆可。另外，就有機物粒子而言，可使用聚合聚苯乙烯微粒子等交聯性聚合物微粒子、花青色素粒子等有機色素粒子、碳黑或富樂烯、奈米碳管等碳粒子等。所使用的無機物粒子之尺寸宜為0.1nm以上100nm以下。

塊狀共聚物固體、或含有塊狀共聚物的合金、摻合物或複合物固體之形狀並未特別受到限定，可為例如薄膜狀、微粒子狀或纖維狀。使塊狀共聚物固體等成為薄膜狀、微粒子狀、或纖維狀形態之方法並未特別受到限定，可藉由業界人士所周知的方法進行。例如針對微粒子而言，可藉由自組織化析出法（SORP）法）（Hiroshi Yabu, Takeshi Higuchi, Masatsugu Shimomura, Advanced Materials, 2005, 2602-2605）等調製。

在本發明中，將塊狀共聚物固體或含有塊狀共聚物的

合金、摻合物或複合物固體浸漬於不會使各成分溶解的溶劑中。就溶劑的具體例而言，例如除了最爲一般的水之外，還可列舉正己烷、正庚烷等脂肪族烴、丁醇、丙醇等醇類、二甲基甲醯胺或二甲亞砷等高極性有機溶劑、醋酸等酸等，可由上述物質之中選擇不會使各固體之成分溶解的溶劑而使用。溶劑可爲一種溶劑或兩種以上溶劑之混合物。就溶劑而言，以例如使用水爲佳。

在本發明中，將浸漬於溶劑的固體封入耐壓容器，並照射微波。在本發明所使用的耐壓容器的種類並未特別受到限定，只要可將浸漬於溶劑的固體設置在內部，並可對固體照射微波，則可使用任意容器。可使用例如鐵氟龍製之耐壓容器等。

微波係意指頻率300MHz~3THz之電波，一般而言爲波長100 $\mu$ m~1m的電波。若將微波照射至物質，則藉由微波與物質的交互作用，可由物質內部產生熱。在微波加熱中，被加熱物本身會成爲發熱體，因此內部與外部溫度同樣會上昇。就利用此種微波加熱的裝置而言，微波爐（日本的微波爐所使用的微波頻率通常爲2,450MHz）正廣泛被使用。本發明中微波的照射，亦可使用例如泛用的微波爐進行。微波的照射時間並未特別受到限定，只要在足以形成所希望的微相分離構造的時間進行即可。微波的照射時間例如爲30秒鐘至30分鐘，宜爲30秒鐘至10分鐘，更佳爲30秒鐘至5分鐘。微波之波長宜爲2~4GHz。

藉由以下實施例對本發明作進一步說明，而本發明不

受實施例所限定。

[實施例]

(實施例1)

使聚苯乙烯異戊二烯塊狀共聚物 ( polystyrene-block-polyisoprene, 以下稱爲 PS - b - PI, 分子量 PS : 17,800、PI : 12,000, Polymer Source公司製 ) 溶於四氫呋喃 ( THF ) 。一面攪拌一面在 THF 溶液加水至 THF : 水 = 1 : 2 爲止, 停止攪拌。將恆溫槽設定在 10℃, 於恆溫槽中使 THF 蒸發, 得到 PS - b - PI 微粒子 ( 自組織化析出法 ( SORP ) 法 ) ( 參照 Hiroshi Yabu, Takeshi Higuchi, Masatsugu Shimomura, Advanced Materials, 2005, 2602-2605 ) 。藉由四氧化鐵將 PI 部位染色並且固定化之後, 藉由掃描穿透式電子顯微鏡 ( STEM ) 進行觀察, 結果並未形成清晰的相分離構造 ( disorder 相 ) ( 圖 1 ) 。

將該溶液封入鐵氟龍質耐壓容器, 以 700W 微波爐進行加熱 2 分鐘。然後藉由四氧化鐵進行染色, 並以 STEM 進行觀察, 結果觀察到清晰的同心球狀構造 ( 圖 1 ) 。由此結果看來, 證實了藉由微波進行的加熱, 會具有促進相分離構造迅速形成的效果。

( 參考例 1 )

使用與實施例 1 相同的 PS - b - PI, 在常溫、常壓下加熱, 然後觀察相分離構造變化的情形。與實施例 1 相同地

，使用 SORP 法製作具有 disorder 相的 PS - b - PI，將溶液置於 10℃ 恆溫槽之後，花費 2~4 週使溫度上昇至 20℃ 與 40℃，結果觀察到逐漸轉變為同心球構造的情形（圖 2）。由此結果提示了在常溫・常壓的退火處理中，需要數週才會得到同心球構造。

#### （實施例 2）共聚合比

以與實施例 1 相同的方法，由聚異戊二烯之比例為 22% 之苯乙烯 - 異戊二烯塊狀共聚物（PS - b - PI - 2、 $M_n$  : PS (40,800) - b - PI (10,400)）製作出微粒子。具體而言，調製塊狀共聚物之 THF 溶液，在該溶液 2 mL 加水 1 mL，並使 THF 蒸發，得到 PS - b - PI - 2 之微粒子水分散液。

將 0.2% 四氧化鐵水溶液加至分散液，重覆以 MilliQ 水進行洗淨並以離心分離進行回收，而將微粒子染色、洗淨之後，以 TEM 觀察所製作的微粒子內部構造，結果並未觀察到明確的週期性構造（圖 3 之 A）。

將 PS - b - PI - 2 微粒子水分散液加入鐵氟龍製耐壓容器，700W 的微波進行照射 2 分鐘之後冷卻至室溫，與先前記載的方法相同地將微粒子染色、洗淨，並進行 TEM 觀察，結果在內部形成了明確的圓柱狀相（圖 3 之 B）。

從以上結果看來，在塊狀共聚物之共聚合比相異的塊狀共聚物微粒子中，亦由於微波照射而迅速形成相分離構造。

### (實施例3) 與無機奈米粒子之複合物

依據文獻合成出硫醇末端受到聚苯乙烯 ( $M_n = 1,000$ ) 保護的金奈米粒子 ( $Au(a)PS-SH$ )。以重量比 7:3 將聚苯乙烯與聚異戊二烯之塊狀共聚物 ( $PS-b-PI-3$ ,  $M_n: PS(16,100) - b - PI(11,200)$ ) 與  $Au(a)PS-SH$  加以混合, 使其溶於 THF 然後加水, 使 THF 蒸發而得到複合物微粒子。

藉由實施例 1、2 所記載之方法進行染色・洗淨之後, 以 TEM 觀察內部構造, 結果並未觀察到明確的相分離構造 (圖 4 之 A)。

將微粒子分散液加入鐵氟龍製耐壓容器, 照射 170W 微波 4 分鐘後冷卻至室溫, 進行染色、洗淨後, 進行 TEM 觀察, 結果形成明確的洋蔥狀相分離構造 (圖 4 之 B)。另外還觀察到  $Au(a)PS-SH$  被特異性地導入聚苯乙烯相。

由以上結果看來, 在與無機奈米粒子之複合物中, 藉由微波照射亦會迅速形成相分離構造。

### (實施例4) 薄膜

使聚苯乙烯與聚異戊二烯之塊狀共聚物 ( $PS-b-PI-4$ ) 之環己烷溶液於矽基板上旋轉成型 (spin-cast) 而得到薄膜。將薄膜及水置入鐵氟龍製耐壓容器, 照射 700W 的微波 2 分鐘。

對於微波照射前後之薄膜進行掠入射小角 X 射線繞射測定。在微波照射前之薄膜, 觀察到模糊的繞射, 提示了

平行於基板的層構造之存在（圖 5 之 A）。另一方面，在微波照射後的薄膜，觀察到明確的繞射，提示了與垂直於基板的成分平行的成分的存在（圖 5 之 B）。

相分離構造之週期性會依隨繞射斑的大小而變，由於斑點的幅寬愈小週期性明顯地會愈高，因此顯示藉由微波照射，更明確地形成相分離構造。

【圖式簡單說明】

圖 1 表示關於藉由微波照射形成微相分離構造的塊狀共聚物固體之製造例（本發明）的結果。

圖 2 表示關於藉由在常溫・常壓的退火處理形成同心球構造的塊狀共聚物固體之製造例（參考例）的結果。

圖 3 表示關於使用塊狀共聚物之共聚合比相異的塊狀共聚物微粒子，藉由微波照射形成微相分離構造的塊狀共聚物固體之製造例的結果。

圖 4 表示使用與無機奈米粒子的複合物，藉由微波照射形成相分離構造的結果。

圖 5 表示對於微波照射前後之薄膜進行掠入射小角 X 射線繞射測定的結果。

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：099127582

※申請日：099年08月18日

※IPC分類：

C08J 3/28 (2006.01)  
7/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

聚合物材料之製造方法

二、中文發明摘要：

本發明之課題為提供一種生產性良好，形成微相分離構造的塊狀共聚物固體之製造方法。依據本發明可提供一種形成微相分離構造的塊狀共聚物固體、或含有形成微相分離構造的塊狀共聚物的合金、摻合物或複合物固體之製造方法，其係包含下述步驟(1)~(3)：

(1) 將塊狀共聚物固體、或含有塊狀共聚物的合金、摻合物或複合物固體，浸漬於不會使各成分溶解的溶劑中之步驟；

(2) 將上述(1)所得的固體封入耐壓容器之步驟；  
及

(3) 對上述(2)之固體或溶劑照射微波之步驟。

201125903

三、英文發明摘要：



**七、申請專利範圍：**

1.一種形成微相分離構造的塊狀共聚物固體、或含有形成微相分離構造的塊狀共聚物的合金、摻合物或複合物固體之製造方法，其特徵為包含下述步驟（1）～（3）：

（1）將塊狀共聚物固體、或含有塊狀共聚物的合金、摻合物或複合物固體，浸漬於不會使各成分溶解的溶劑中之步驟；

（2）將上述（1）所得的固體封入耐壓容器之步驟；  
及

（3）對上述（2）之固體或溶劑照射微波之步驟。

2.如申請專利範圍第1項之方法，其中塊狀共聚物固體、或含有塊狀共聚物的合金、摻合物或複合物固體之形狀係薄膜狀、微粒子狀或纖維狀。

3.如申請專利範圍第1或2項之方法，其中上述合金係由兩種以上之塊狀共聚物所構成的合金。

4.如申請專利範圍第1或2項之方法，其中上述合金係由塊狀共聚物與同元聚合物所構成的合金。

5.如申請專利範圍第1或2項之方法，其中上述摻合物係由兩種以上之塊狀共聚物所構成的摻合物。

6.如申請專利範圍第1或2項之方法，其中上述摻合物係由塊狀共聚物與同元聚合物所構成的摻合物。

7.如申請專利範圍第1或2項之方法，其中上述複合物係由塊狀共聚物與無機物粒子所構成的複合物。

8.如申請專利範圍第1或2項之方法，其中上述複合物

係由塊狀共聚物與有機物粒子所構成的複合物。

9.如申請專利範圍第1~8項中任一項之方法，其中溶劑係兩種以上之溶劑之混合物。

10.如申請專利範圍第1~8項中任一項之方法，其係至少使用水作為溶劑。

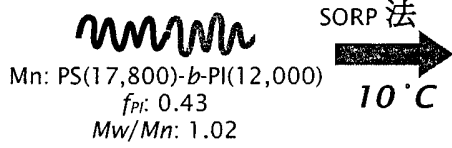
11.如申請專利範圍第1~10項中任一項之方法，其中微波之波長係2~4GHz。

12.如申請專利範圍第7項之方法，其中所使用的無機物粒子之尺寸係0.1nm以上100nm以下。

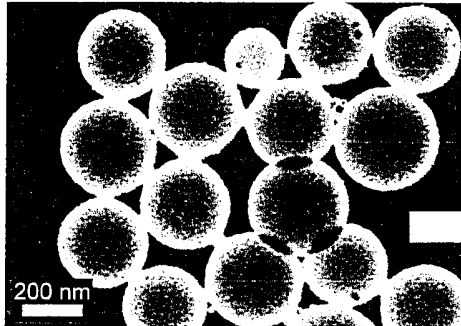
# 圖 1

以微波進行退火處理

塊狀共聚物

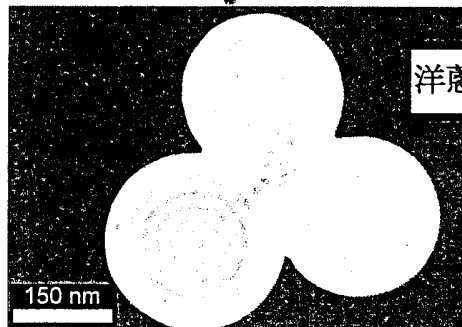


STEM 影像



無序構造

照射條件  
輸出: 700 W  
照射時間: 2 min



洋蔥狀構造

圖 2

逐步退火處理  $\sim 10^{\circ}\text{C} \rightarrow 20^{\circ}\text{C} \rightarrow 40^{\circ}\text{C} \sim$

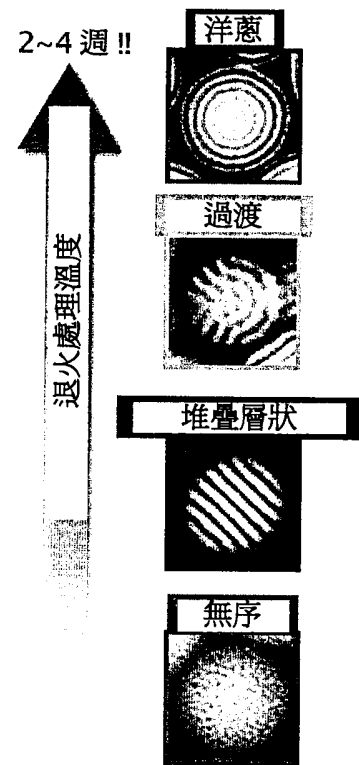
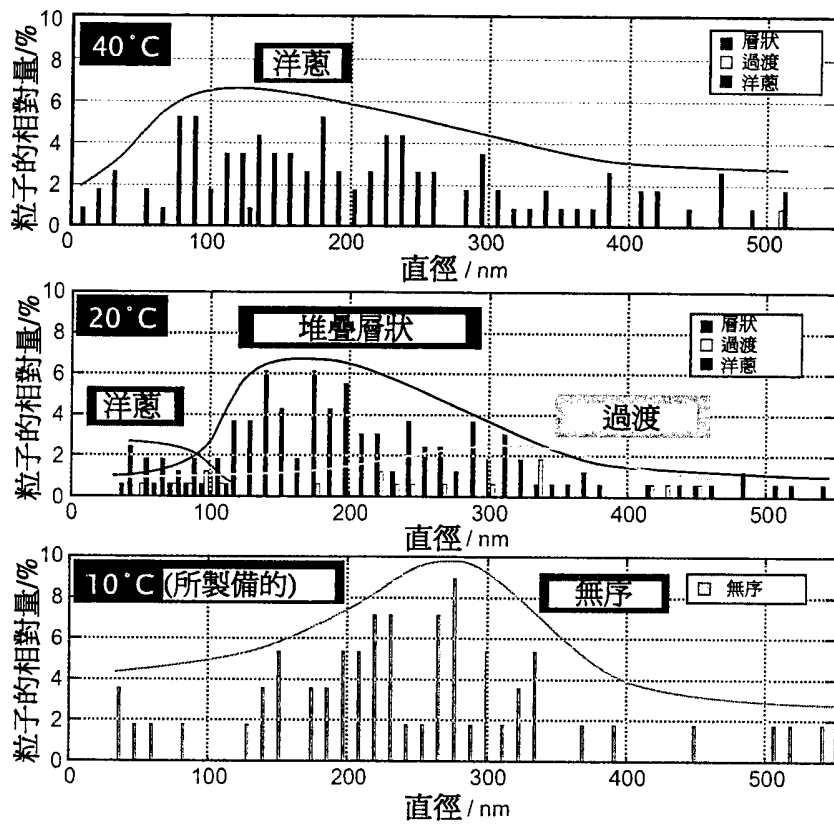


圖3

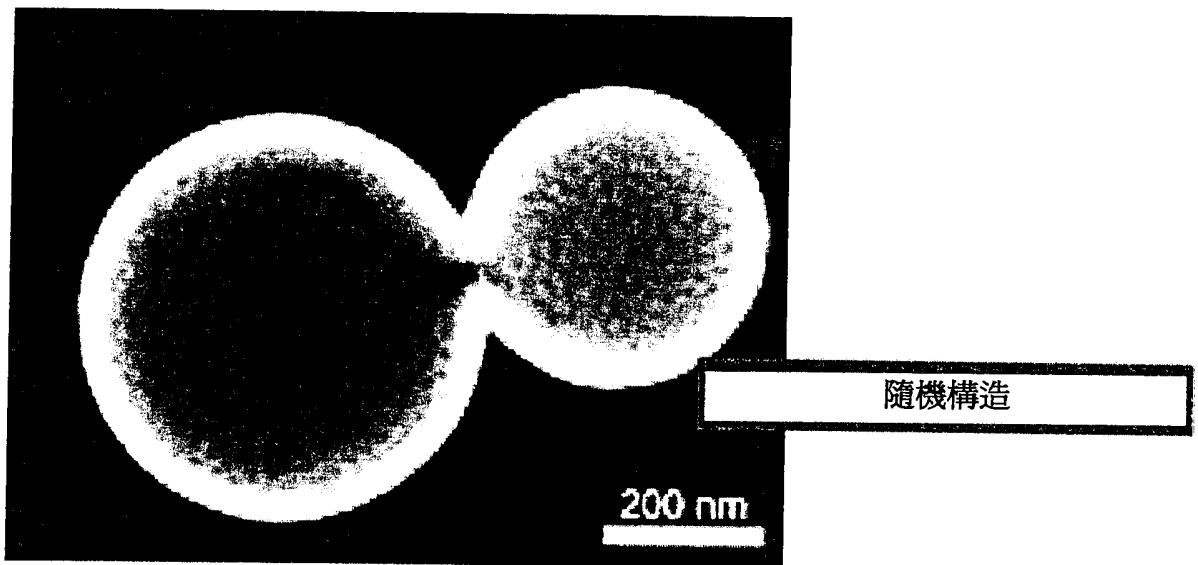


圖3之A

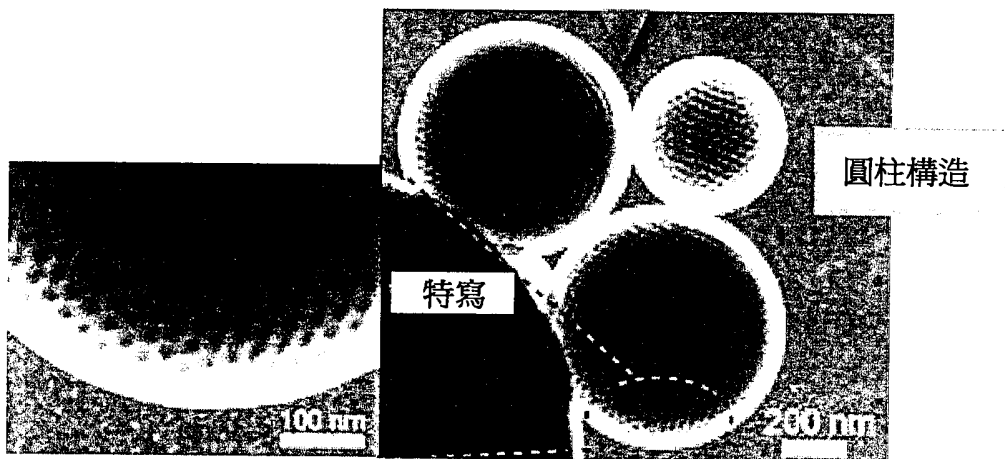


圖3之B

# 圖4

隨機

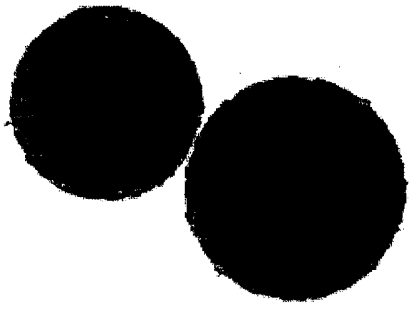


圖4之A

洋蔥狀

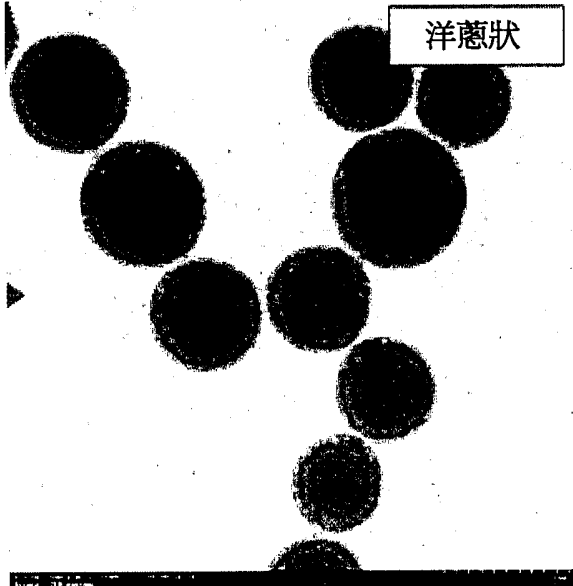


圖4之B

圖5

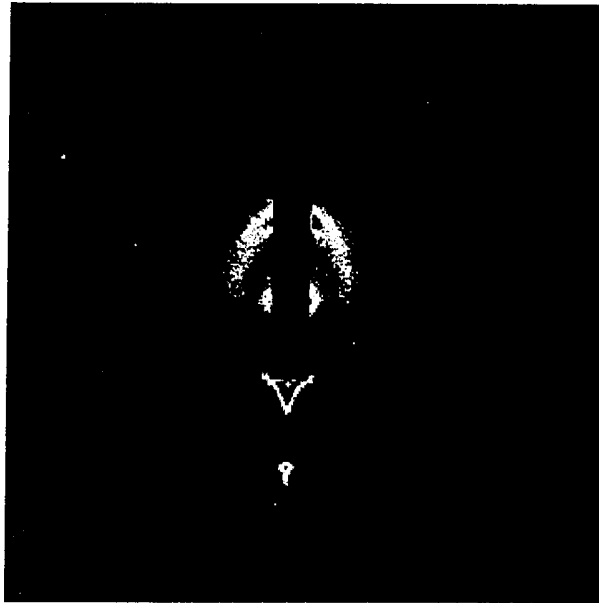


圖5之A

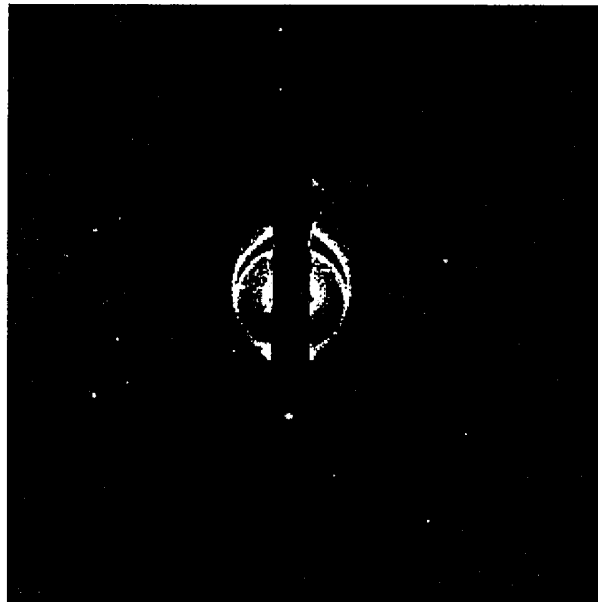


圖5之B

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無



五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無