



トリブロック共重合体ブレンドから形成される準周期性、あるいは近似結晶性マイクロ相分離構造の精密構造解析

高野敦志・浅井裕介・近藤弘隆・渡邊桃加・吉田恵・高桑麻衣・山田恭太郎・松下裕秀
名古屋大学大学院工学研究科

1. 背景と研究目的

ブロック共重合体は、バルク状態では自己組織化して「マイクロ相分離構造」と呼ばれる周期構造を形成することが知られている。以前に私たちはABC星型ブロック共重合体を利用して断面が12回対称2次元準結晶構造を有する棒状マイクロ相分離構造の構築に成功している (*Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98 (19), 195502)。この構造は、単純なブロック共重合体からはほとんど現れず、比較的複雑なブロック共重合体系やブロック共重合体ブレンド系において、充填された分子鎖に「摂動」がかかった場合に発現する。本研究ではこのような「準結晶構造」や「近似結晶構造」構築を目的として、鎖長と組成が等しく、棒状構造を形成するABA/CBCトリブロック共重合体二様ブレンドに、ABCトリブロック共重合体を混合した三様ブレンド系について検討した。

2. 実験内容

ポリイソブレン(I)、ポリスチレン(S)、ポリ(2-ビニルピリジン)(P)からなる、ISI、PSP、ISPトリブロック共重合体を合成した。いずれも総分子量、両端鎖、中央鎖の分子量が等しく、シリンダー構造を形成する組成となるように分子設計を行った。これらをさまざまな混合比でブレンドし、マイクロ相分離構造を透過型電子顕微鏡(TEM)、小角X線散乱(SAXS)により解析した。

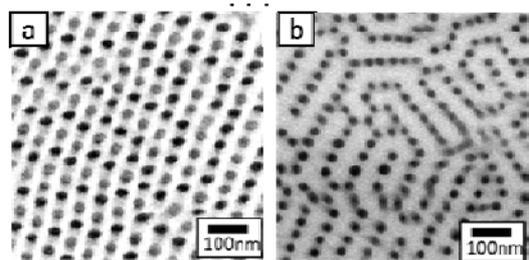


Figure 1. TEM images of ISI/ISP/PSP (25/50/25) stained with (a) OsO₄ and I₂ and (b) I₂.

3. 結果および考察

合成されたトリブロック共重合体は分子量 $M_w=170k$ 程度、狭い分子量分布 $M_w/M_n < 1.10$ 、中央鎖組成 0.7 程度を有するものが得られた。TEM ならびに SAXS 解析から親ポリマーである PSP と ISI は六方充填棒状構造、また ISP は共配列正方充填棒状構造を形成することが確認された。一方、三様ブレンドにおいて、混合比 ISI : ISP : PSP = 50 : 0 : 50 の試料（すなわち、ISI / PSP の二様ブレンド）では PSP と ISI の形成する六方充填棒状ドメインに明確にマクロ相分離したのに対し、ISP を 20% 混合した ISI : ISP : PSP = 40 : 20 : 40 の試料では ISI、PSP を主成分とする 2 つの棒状構造にマクロ相分離しているが、それぞれの領域内に ISP がランダム（非周期的）に分散した構造が発現した。さらに ISP 混合組成を 50% まで増やした ISI : ISP : PSP = 25 : 50 : 25 の試料では、Figure 1 のように棒状ドメインが六方充填し、多数の小さなグレインからなる迷路のような構造が観察された。また、Figure 2 のように 25 : 50 : 25 の試料の SAXS プロファイルは全体的にピークがブロードとなっている。これは広範囲にランダムな構造を形成するため、複数の相関によるピークや親ポリマーに由来するピークが重なっていることが予想される。この構造はマクロ相分離（不均一）からマイクロ相分離（均一）構造へ転移する臨界点組成で見られ、短距離秩序（おおよそ 1 ミクロン以下）はあるが、長距離秩序のない「非周期的」構造と考えられる。

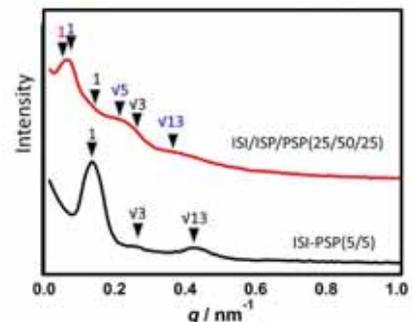


Figure 2. SAXS profiles of ISI/ISP/PSP (25/50/25) (upper) and ISI/ISP/PSP (50/0/50) (lower).