



共連続ダブルジャイロイド構造のアポトーシス様消失と 新しい相の核形成・成長

岡本 茂
名古屋工業大学

キーワード：ブロック共重合体，共連続ネットワーク構造，温度依存性

1. 背景と研究目的

ブロック共重合体はその分子量、体積組成、温度の違いによりラメラ、シリンダー、球、ネットワーク構造など様々なモルホロジーを有する構造を発現する。共連続ダブルジャイロイド構造 (Ordered Bicontinuous Double Gyroid: OBDG) もその一つである。ラメラやシリンダー構造などは温度変化に伴って、そのサイズを変えることは容易であると考えられる。つまり、ドメイン界面に垂直なサイズ (ドメインサイズ) と界面に平行な持続長 (ドメイン長) は同時に変化しやすいと予想される。例えば、降温においては偏斥力が増大するためドメイン周期とともにドメインサイズは大きくなるが、体積は収縮しないとはいけない。これはドメイン長が縮むことにより可能である。ダブルネットワーク構造の場合は、ドメインが3次元にパーコレートしているため、周期の増大とドメイン長の減少は相反する変化であり、実際の系ではどのように実現されるか興味を持たれる。本実験では OBDG 構造を有するブロック共重合体試料を用いて温度変化に伴う構造変化を小角 X 線散乱 (SAXS) 測定により詳細に観察した。

2. 実験内容

試料として polystyrene-*b*-polyisoprene/polyisoprene/dioctyl phthalate (PS-*b*-PI/PI/DOP)を用いた。この試料は 90 °C 以上において OBDG 構造を、70 °C 以下において共連続ダブルダイヤモンド (OBDD) 構造を形成することが調査済みである。この試料を 110 °C から 90 °C に温度ドロップさせたのち、測定器として Pilatus 3S 1M (Dectris Ltd.)を用い、5秒周期で3秒間測定を行った。

3. 結果および考察

図1に110 °Cから90 °Cに温度ドロップ後の SAXS の1次ピーク強度 (I_m)とピーク位置 (q_m)の時間変化を示した。図においては I_m, q_m は 110 °C における I_0, q_0 で規格化してある。時間 (T) は 90 °C に到達するまでに要した時間 T_0 で規格化した。図中の黒丸と白丸はそれぞれ降下速度 25, 100 °C/分を表す。

$T/T_0=0.5$ 付近までは温度降下に伴う偏斥力の増大のため周期が増大 (q_m/q_0 は減少) し強度は微増した。しかし、その後 $T/T_0=1$ までは q_m/q_0 (周期) の変化は止まり、強度は減少した。これは前述の通り、周期の増大とドメイン長の減少は相反するため変化が止まり歪みを蓄えたのではないかと推測される。その後は、 q_m/q_0 , I_m/I_0 はともに不連続に急激に減少している。ここで歪みの高い既存の構造はアポトーシス様に消滅したと考えられる。その後は周期の大きな構造が核形成・成長により生成したと考えられる。図から、その変化は非常にゆっくりでありということと、温度ドロップ速度には依存しない現象であることがわかった。

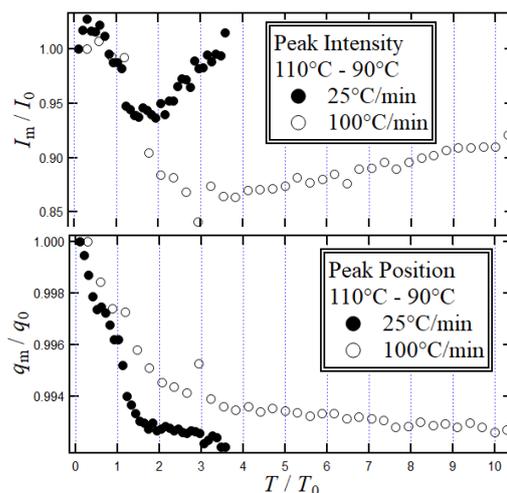


Fig.1 25, 100 °C/min の温度ドロップ後の散乱ピーク強度とピーク位置の時間変化

図から、その変化は非常にゆっくりでありということと、温度ドロップ速度には依存しない現象であることがわかった。