



ブロック共重合体が形成する新規ミクロ相分離構造 2

山本勝宏

名古屋工業大学大学院 工学研究科

キーワード：小角散乱，ミクロ相分離構造，ブロック共重合体

1. 背景と研究目的

互いに非相溶な二種類の高分子鎖の片末端同士が化学結合で連結した高分子ブロック共重合体(BCP)が相分離により形成する球状ミクロ相分離構造は、一方の構成高分子の体積分率が10%程度のとき、その成分からなる球状ドメインを形成する。多くの場合、この球状ドメインの空間配列は秩序性を持つ場合、体心立方格子状に配列することが知られている。近年、まさに、この10年間で、BCPおよびBCPに第三成分(高分子)を混合した系で、このマイクロドメインの空間配列において、12回対称準結晶(DDQC)やその近似結晶が発見された。我々は、これまで上述のBCPに第三成分の高分子鎖を混合した系で、Frank-Kasper σ 相(近似結晶)を発見し、 σ 相への相転移過程において12回対称準結晶が形成することを突き止めてきた[1,2]。近年、BCPのブレンド系の理論的予測からも近似結晶形成が報告され、きわめて単純なBCPで実験的にも証明された[3,4]。本研究では、これらの構造発見が特殊な高分子のみに発現するのではなく、様々な種類のBCPでも発現することを明らかにすることで、BCP系ソフトマテリアルにおけるQCや近似結晶の発現の普遍性を明らかにすることを目的とする。

2. 実験内容

BCP (Polystyrene-*b*-Poly(methyl acrylate) (SMA)を原子移動ラジカル重合で2種類 SMA1 ($M_{n,PS} = 15,400$, $M_{n,PMA} = 17,700$, $\phi_{PMA} = 19.1 \text{ vol}\%$) と SMA2 ($M_{n,PS} = 67,300$, $M_{n,PMA} = 17,700$, $\phi_{PMA} = 50.7 \text{ vol}\%$) を合成した。SMA1 と SMA2 を 72:28 (M1_028) および 71:29 (M1_029) の重量比でブレンドしたトルエン溶液を作成し、室温で1週間かけてゆっくりと溶媒蒸発させた。得られたフィルムを真空中180°Cで18時間および4日間熱処理を行った。小角散乱測定はBL8S3カメラ長約4m、X線波長0.092nm、検出器PILATUS 100Kでデータを取得した。二次元データは円環平均により一次元プロファイルとした。

3. 結果および考察

図1に小角散乱結果を示す。二種類のBCPの重量分率をSMA1:SMA2=72:28および71:29でブレンドしたものである。熱処理時間は4日間のM1_028試料においては、Frank Kasper σ 相の形成が確認できている。熱処理時間が18時間の試料(M1_028, M1_029)に関しては、プロファイルは σ 相のものとよく似ているものの、若干ピーク位置が異なり、特に $1.08q^*$ および $1.1q^*$ と記した位置に関してわずかにずれている。 $(q^*$ の位置は図に示す)。これらのピーク位置の関係から、M1_028, M1_029の熱処理時間18時間で

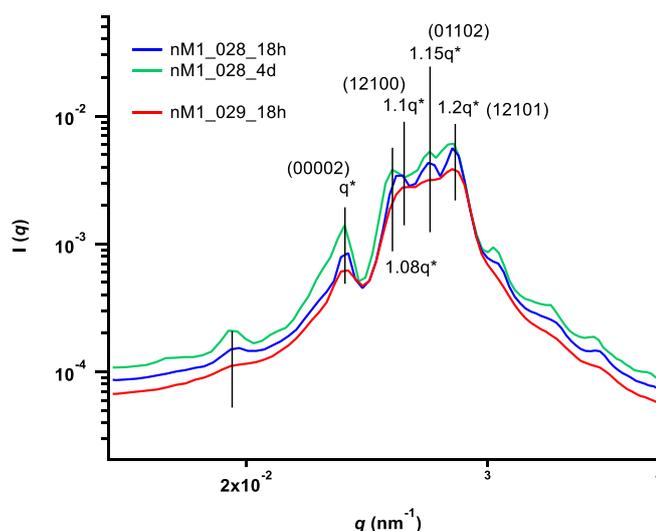


Figure 1. SAXS profiles of BCP blend samples: SMA1 : SMA2 = 72 : 28 (green and blue) and 71 : 29 (red).

は、12回対称の準結晶構造（Dodecagonal Quasi Crystal: DDQC）であることが示唆される。DDQCは平衡構造ではなく、熱処理の短い時間で形成されていることから、準安定構造であると推測される。理論予測と先行研究での結果に加え、一次構造の単純な新たな高分子で、準結晶（QC）および準結晶近似結晶の形成が確認できたことは重要で、一連の結果が普遍的な事象であることを強く示唆する。一部の結果は論文[5]で発表した。

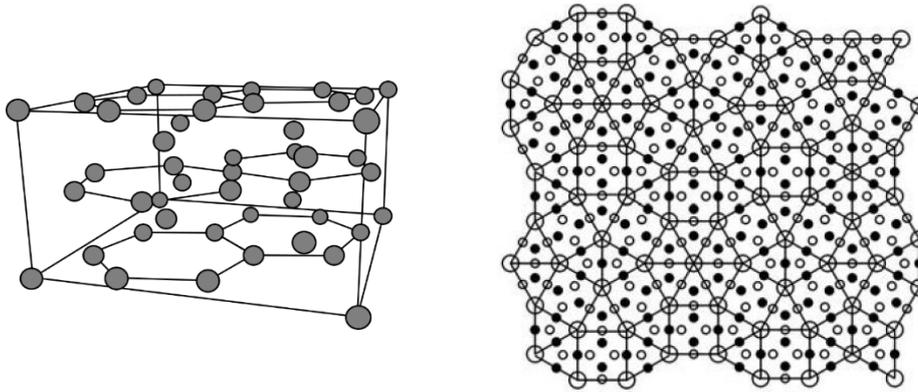


Figure 2. Frank Kasper σ -phase (left) and DDQC (right).

4. 参考文献

- [1] H. Takagi, K. Yamamoto, et al., *J. Phys., Condens. Mat.* **29** (2017) 204002.
- [2] H. Takagi, K. Yamamoto, *Macromolecules* **52** (2019) 2007.
- [3] K. Kim, F.S. Bates et al. *PNAS* **115** (2018) 847.
- [4] A.P. Lindsay, F.S. Bates et al. *ACS Macro Lett.* **9** (2020) 197.
- [5] K. Yamamoto, H. Takagi, *Materials Transactions, **accepted**, Materials Science on Hypermaterials, Frank-Kasper σ and A-15 Phases Formed in Symmetry and Asymmetry Block Copolymer Blend System*