



ブロック共重合体が形成する新規マイクロ相分離構造解析

山本勝宏, 高井裕介
名古屋工業大学

キーワード：マイクロ相分離構造, 準結晶, P-surface, σ 相, 小角散乱

1. 背景と研究目的

互いに非相溶な二種類の高分子鎖からなる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マイクロ相分離構造において、多くの場合、その球状ドメインが体心立方格子状に配列する。近年、BCPおよびBCPに第三成分(高分子)を混合した系で、こ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、我々もこれまでBCPブレンド系で、Frank-Kasper σ 相を発見し、 σ 相への相転移過程においてDDQCが形成することを発見した[1,2]。BCPブレンド系の理論的予測からもDDQCやその近似結晶形成が報告され、きわめて単純なBCP系で実験的にも証明された[2-5]。これらの構造が特殊な高分子系のみを発現するのではなく、様々なBCP系においてQCやその近似結晶の発現の普遍性を追究する。

2. 実験内容

BCP (Polystyrene-*b*-Poly(methyl acrylate) SMA_A ($M_{n,PS} = 3,600$, $M_{n,PMA} = 17,700$ $\phi_{PS} = 19.1$ vol%) と SMA_S ($M_{n,PS} = 15,700$, $M_{n,PMA} = 17,700$, $\phi_{PS} = 50.7$ vol%) のブレンド比 (SMA_S: 28 ~ 31 wt%) で調整したフィルム試料を真空中 180°C で熱処理した。また別の高分子試料として、SMA の分子量や組成違いの系および新規ブロック共重合体である Poly(*n*-butyl acrylate)-*b*-poly(methyl methacrylate) のブレンド系においても、同様な系でブレンド試料を作製し、170°C-180°C で熱処理した試料を準備した。

3. 結果および考察

SMA_S を 29 wt% ブレンドした試料の 180°C 長時間 (72 時間) 熱処理では Frank Kasper σ 相を形成したことを確認した試料において、熱処理時間を 8 時間とした場合の散乱プロファイルを図 1 に示す。この散乱プロファイルは σ 相に比べて回折ピークの数は少なく、指数で示されているピークは 12 回対称の準結晶 (Dodecagonal Quasi-crystal: DDQC) であることが分かった。DDQC は平衡構造ではなく、最終的には σ 結晶へ転移することも確認した。

別の試料でも同様の現象が発現するかを確認するため組成違いや高分子の種類違いの実験を行ったところ、 σ 相の発現は見いだせなかったものの、球状マイクロ相分離構造である Hexagonal Close-Packed (hcp) 構造の形成を確認した。hcp の近傍に σ 相や DDQC が観測される実験例があり、新たな系での準結晶形成を期待できる。Hcp 発現した試料においても、図 1 ほどの分解能は有さないが、DDQC の形成と思われる SAXS 結果も得られており、普遍的に複雑なパッキング様式の構造が形成

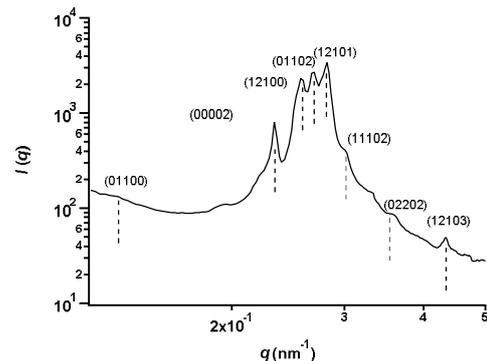


Figure 1. 1D SAXS profile of BCP blend samples: SMA_A : SMA_S = 71:29

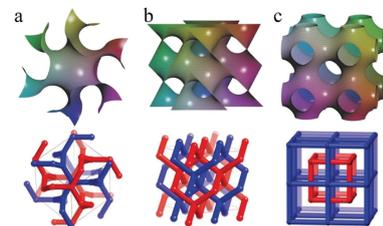


Figure 2. Schematic illustration of triply periodic minimal surface. (a) G surface, (b) D surface, and (c) P surface. Reprinted with copyright 2018 [5].

することが分かった。さらに、偶然ではあるが研究の過程で準結晶構造ではないが、SMA系で三重周期極小局面を持つ共連続ダブルネットワーク相分離構造 (P-surface, 図 2c) を世界で初めて発見した。この構造についてはさらに解析を進めて、新規構造が安定的に存在でき得るものか確認していく予定である。

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* **62** (2020) 325. [5] L.Han, S.Che, *Adv. Mater.* **30** (2018) 1705708