



和角散乱法によるナノ粒子・球状ドメインの 3次元配列様式の解析

山本勝宏，水野利紀
名古屋工業大学 大学院工学研究科

キーワード：ブロック共重合体，球状マイクロ相分離構造，六方細密充填，準結晶

1. 背景と研究目的

ブロック共重合体（BCP: 互いに非相溶な高分子鎖が連結した高分子）が形成する様々なマイクロ相分離構造の中でも、球状マイクロドメインの結晶構造は、体心立方格子（BCC）が最も形成されやすく、面心立方格子（FCC）、六方最密充填（HCP）といった構造も発見されてきた。これら以外に、過去 10 年間にわたって Frank-Kasper σ 相に始まり、12 回対称準結晶（DDQC）や C 14、C 15、A 15 といった多種多様な構造（球状ミセルの 3 次元配列パターン）の発見が報告されるようになり、現在、その形成メカニズムに関して広く研究が重ねられている。本研究では、新たな高分子鎖の組み合わせにおいて、特殊な充填構造の形成について研究を行った。

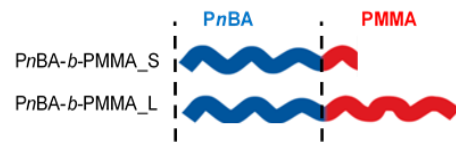


Figure 1. Model image of block copolymers with composition asymmetry and symmetry BCP.

2. 実験内容

ブロック共重合体の構成成分をポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸 *n*-ブチルとし、図 1 に示すように組成の非対称 BCP と組成対称な BCP を所定の割合でブレンドした系について小角散乱法によりそのモルフォロジー変化を調査した。小角散乱はあいち SR の BL8S3 にて実行した。

3. 結果および考察

図 2 に PnBA-*b*-PMMA_S と PnBA-*b*-PMMA_L を 0.23/0.77 および 0.24/0.76 の重量比でブレンドし、175°C で 72 時間熱処理を行った試料からの SAXS プロファイルを示す。回折ピークはすべて HCP 構造に帰属されるものであることが分かった。図 3 には、PnBA-*b*-PMMA_S と PnBA-*b*-PMMA_L の様々なブレンド比で作成した試料のモルフォロジーをまとめた相図を示す。 ϕ_{LA1892} は PnBA-*b*-PMMA_L の重量分率を示し、 $\langle f_{PMMA} \rangle$ は系全体における PMMA の体積分率を示す。ある組成範囲で BCC ではなく、HCP が安定相として存在することが明らかとなった。その他、組成の異なる様々な BCP において、図 3 に示すような相図が得られ、球状マイクロ相分離構造として HCP を形成することが分かった。

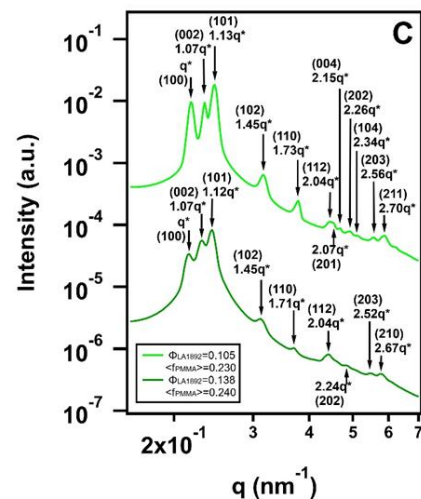


Figure 2. SAXS profiles of PnBA-*b*-PMMA_S/PnBA-*b*-PMMA_L with 0.23/0.77 and 0.24/0.76 blend ratios (wt).

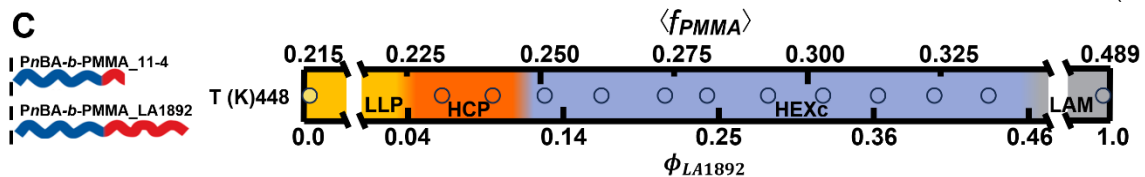


Figure 3. Phase diagram of PnBA-*b*-PMMA_S (11-4)/PnBA-*b*-PMMA_L (LA1892) with various blend ratios (wt).