

ブロック共重合体の球状ミクロ相分離構造が示す 面心立方格子-六方最密充填格子間の秩序-秩序相転移に関する研究

(KEK・物構研、名工大院・工) ○高木秀彰、山本勝宏

1. 緒言

ブロック共重合体の組成の非対称性が大きくなると球状のミクロ相分離構造を自己集積的に形成する。一般的にはブロック共重合から成る球は体心立方格子(BCC)状に配列する。これは球から生えたコロナ鎖がどの方向にも等しくコイル状に伸びることができ、他の格子よりもエントロピー的に利得が多いためである。言い換えれば、面心立方格子(FCC)や六方最密充填格子(HCP)には隙間が存在し、その隙間を埋めるためにコロナ鎖はガウス鎖から離れた形態をとる必要がある。この隙間を溶媒やホモポリマーなどで埋めてやれば FCC や HCP は安定構造として出現できるはずである。

我々の研究グループはブロック共重合体とホモポリマーのブレンド系における相挙動について様々な研究を行ってきた。最近では polybutadiene-poly(ϵ -caprolactone) ブロック共重合体(PB-PCL)と polybutadiene ホモポリマー(PB)のブレンド系で球状ミセルが集合して Frank-Kasper の σ 相及び 12 回対称性を持つ準結晶が形成されることを発見した[1]。本発表では同じ PB-PCL/PB ブレンドで FCC と HCP 間の order-order transition(OOT)を示すことが分かったので報告する。

2. 実験

試料である PB-PCL と PB ホモポリマーは真空化逐次アニオン重合により合成した。PB-PCL の数平均分子量 M_n は 7,600g/mol、分散度 $M_w/M_n=1.04$ で PCL の体積分率は 41vol% であった。PB ホモポリマーの M_n は 1,700g/mol で、 $M_w/M_n=1.03$ であった。ブレンド試料の作成は両成分に対して良溶媒であるトルエンに溶解させ、約一週間程度かけてキャストさせて得た。その後、試料は一週間程度室温にて真空乾燥させ、80℃の真空オーブンで3時間アニールを行った。構造解析には小角X線散乱法を用い、高エネルギー加速器研究機構 PF の BL6A、BL10C 及び BL15A2 にて行った。

3. 結果と考察

Figure 1 に PB ホモポリマーのブレンド量が 53wt% の SAXS プロファイルを示す。プロファイルは見やすいように上側に平行移動させた。160℃の散乱プロファイルは太い矢印で示した位置にピークが観察され、その比は一次ピーク位置に対して 1:1.15:1.63:1.91:2.2:2.52:2.83:3.42 に観察された。これらのピーク位置は FCC 構造の散乱ピークと一致した。一方で、240℃まで昇温すると SAXS プロファイルは変化し、ピーク位置は細い矢印で示した位置の 1:1.06:1.13:1.46:1.73:1.87:2.07:2.12:2.56:2.65:2.75:2.84 へと変化した。これらのピーク位置は全て HCP の散乱ピークと一致することが分かった。また 240℃の散乱プロファイルには FCC の散乱ピークが全く観察されないことから HCP のみを形成していることを意味し、昇温によって格子が FCC から HCP へと OOT を示すことが分かった。

[1] H. Takagi and K. Yamamoto, *Macromolecules*, 54, 488-498 (2021).

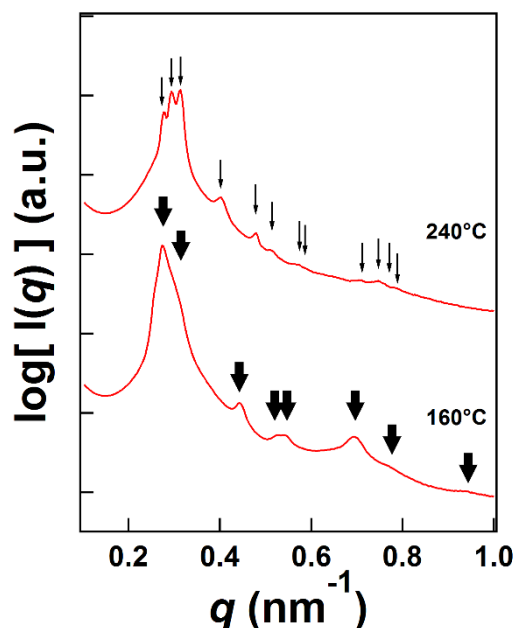


Fig. 1 SAXS profiles for the PB-PCL/PB blend. The weight fraction of added homopolymers was 53 wt%. Thin arrows show scattering from HCP, and thick arrows represent scattering peaks from FCC.

A study on the close-packed lattice structure in sphere-forming block copolymer /homopolymer blends.

Hideaki Takagi¹, Katsuhiro Yamamoto² (¹Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Organization, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki, 305-0801, Japan
²Nagoya Institute of Technology, Department of Materials Science and Technology, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan)

1Tel: +81-29-879-6105, Fax: +81-29-879-6105, E-mail: takagih@post.kek.jp