SI 自ブロックコポリマーの温度ジャンプに伴う OBDG の構造変化と機構 2

(名古屋工業大学大学院工学研究科)中村耕平、鈴木広大2、〇岡本 茂3

ミクロドメイン構造はさまざまなモルホロジーを呈する。その中で1次元のラメラ、2次元のシリンダー構造は界面が連続しているので、温度変化などにともなう構造周期の変化は連続的である。例えば、構造周期が大きくなるときは、界面積を小さくする必要があるが、これは各構成ブロック共重合体分子が分子鎖方向に伸長するとともに分子鎖の横方向の重心距離を小さくすることで実現できる。しかし、3次元構造においては同様の変化を起こすことは容易ではない。例えば、単純な球構造の場合でさえとても複雑となる。単に分子鎖の伸長/収縮と重心間距離の変化だけでは不可能であり、各ドメインを構成しているブロック鎖の数を変える必要がある。これは長時間かかっても平衡に至ることが困難であることはよく知られている。本研究では、同じく3次元のジャイロイド構造(Ordered Bicontinuous Double Gyroid)の温度変化にともなう構造変化とその生成・消滅過程について考察する。

実験には、ポリスチレン-b-ポリイソプレン ジブロック共重合体(SI1, M_n = 4.5 × 10⁴, M_w/M_n = 1.06, PS:PI = 70.2:29.8 vol.%)、ポリイソプレン ホモポリマー(M_n = 5.5 × 10³, M_w/M_n = 1.05)とジオクチルフタレート(DOP)を PS:PI:DOP = 70.2:29.8:0,60:40:0,30.7:29.3:40 vol.%(それぞれ、シリンダー、ラメラ、ジャイロイドを形成する)となるように混合した比較的低分子量の系と、比較的高分子量のポリスチレン-b-ポリイソプレン ジブロック共重合体(SI2, M_n = 15.1 × 10⁴, M_w/M_n = 1.03, PS:PI = 62:38 vol.%)の2つの系を用いた。

Fig.1 にジャイロイド構造からの散乱の換算 1 次ピーク位置(q_m/q_0)とその換算強度(I_m/I_0)を換算時間(T/T_0)に対してプロットした。 q_0 、 I_0 、 T_0 は、それぞれ、温度ドロップ後に目標温度に到達したときの値である。 T/T_0 =1 を超えたあたりで急峻な変化を示している。これは、温度変化にともない構造中に蓄積されたひずみを急激に解放したためと考えられる。連続的な構造変化を起こすことは困難であると考えられるので、古い構造が消失するとともに、新しい構造が形成(核形成・成長)したと推察される。Fig.2 にはラメラ構造からジャイロイド構造への変化途中の TEM 像を示したが、ジャイロイドの〈211〉方向からの像とよく似た褶曲した構造が観察された。

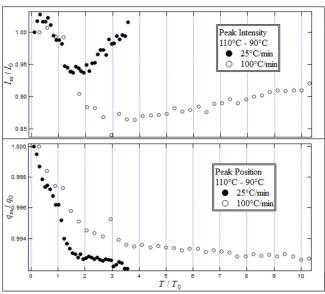


Fig.1 Change in the intensity and the peak position of the 1st peak from the gyroid phase.

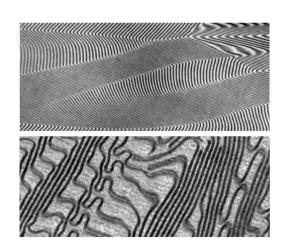


Fig.2 TEM images obtained during the transition from lamellae to OBDD after the temperature drop. The specimen was stained by OsO₄; the bright and dark regions corespond, respectively, to PS and PI phases.

Structural Change and its Mechanism of OBDD Triggered by Temperature Jump 2, Kohei NAKAMURA, Koudai SUZUKI, and Shigeru OKAMOTO: Graduate School of Enginieering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan, Tel: 052-735-5273, Fax: 052-735-5273, E-mail: okamoto.shigeru@nitech.ac.jp