

## ブロック共重合体における複雑相分離構造の形成機構

(名工大院工) ○山本勝宏、水野利紀、高井裕介  
(高エネ研) 高木秀彰

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 (BCC) に配列する。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  $\sigma$  相を発見し、 $\sigma$  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[2-4]。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している。

BCP ミセルは溶液中では真球に近い球状 (図 1) であるが、濃度が高くなり溶媒がなくなると、ミセル同士が接近し凝集構造 (格子構造) を形成する。前述の BCC 構造が優位になるが、ミセルが三次元的にパッキングする際に、ミセルを形成する高分子鎖の形態が鍵となる。溶液中のミセル中での高分子鎖 (コロナ、コアにおける鎖) 形態からの自由エネルギー変化がもっとも小さい状態が BCC 構造となる (高分子鎖のパッキングフラストレーションが最小)。Frank-Kasper 相、Laves 相および準結晶形成する際には、高分子鎖のパッキングフラストレーションが大きくなり一般には形成が困難である。このフラストレーションを緩和させることができれば、これらの複雑な格子構造形成が可能であることが説明され、実験的にも複雑なパッキング様式をとることが可能であることが示されてきた。これまで、BCP(Polystyrene-*b*-Poly(methyl acrylate), SMA), Poly(*n*-butyl acrylate)-*b*-poly(methyl methacrylate), nBM) のブレンド系で、熱力学的平衡構造として A15,  $\sigma$  結晶, Hexagonal Close-Packed (hcp) 構造の形成を確認した。これらの平衡構造形成する直前に非平衡構造として DDQC が形成される。ただし、高分子種によって上記構造の形成能は若干異なる。これらは、BCP を構成する 2 種の高分子鎖の屈曲性非対称性に依存する。さらに、偶然にも、SMA 系で三種の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 (G, D, P-surface 図 1,2) が安定的に発現する系を見出した。

本講演では、これらソフトマテリアル高分子ブロック共重合体相分離構造における複雑な構造形成について概説を行う。

謝辞: JSPS 科研費 JP20H05269、22H04592 の助成を受けたものです。

[1] H. Takagi, K. Yamamoto, et.al., J. Phys., Condens. Mat. 29 (2017) 204002. Macromolecules 52 (2019) 2007.  
[2] K. Kim, F.S. Bates et al. PNAS 115 (2018) 847. [3] A.P. Lindsay, F.S. Bates et al. ACS Macro Lett. 9 (2020) 197.  
[4] K. Yamamoto, H. Takagi, Materials Transactions 62 (2020) 325. [5] L.Han, S.Che, Adv. Mater. 30 (2018) 1705708

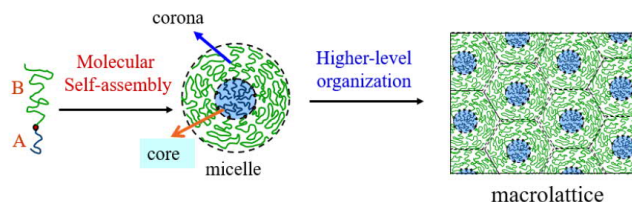


Figure 1. Packing scheme of block copolymer micelles

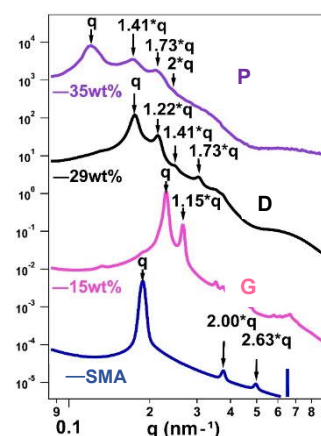


Figure1. SAXS profiles of SMA/PS blend samples

Figure 2. 1D SAXS profile of BCP blend samples: SMA : polystyrene homopolymer (15, 29, and 35wt% blend)

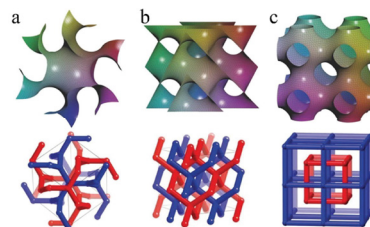


Figure 3. Schematic illustration of triply periodic minimal surface. (a) G surface, (b) D surface, and (c) P surface. Reprinted with copyright 2018 [5].