

3成分ブロック共重合体2様ブレンドからの新規タイリング構造

(名古屋大学工学研究科) 松下 裕秀

【はじめに】非相溶性高分子から構成されるブロック共重合体は、バルク状態で自己組織化し、ナノメートルオーダーの周期構造を形成する。特に、シリンダー構造では、多様なタイリングパターンを示す。一的にシリンダー構造は、熱力学的な優位性から六方充填を採る。この既成概念を越えて新しいタイリングパターン構造を構築させるには分子設計上の工夫が必要である。ここでは、ABC トリブロック共重合体の両端鎖 A と C のみに大きな鎖長差を持たせた2種のポリマーのブレンドから新規タイリングパターンの構築を目指した。

【実験】高真空下リビングアニオン重合法により、ポリイソプレン(I)、ポリスチレン(S)、ポリ(2-ビニルピリジン)(P)を構成成分とする2種類のISP トリブロック共重合体(ISP-I; $M_n=122k$, $\phi_I:\phi_S:\phi_P=0.06:0.62:0.32$, ISP-II; $M_n=124k$, $\phi_I:\phi_S:\phi_P=0.39:0.56:0.05$)を合成した。2種の分子では中央鎖 S の分子量がほぼ同じで、両端ブロックに大きな鎖長差がある。これらを 60/40, 48/52, 40/60 の比でブレンドして、溶媒キャストから構造観察用フィルムを作製した。凝集構造は、TEM と小角 X 線散乱により解析した。

【結果と考察】 Figure 1 に3種のブレンドの TEM 像を示す。これらはシリンダーの断面である。I と P がおよそ対称組成 ($\phi_I/\phi_P=0.97$) をもつ 60/40 (Figure 1a) は、正方形断面をもち、交互に正方充填したシリンダー構造である。¹ I と P の組成を非対称 ($\phi_I/\phi_P=1.38$) にすると (Figure 1b, 48/52)、I/S, S/P 両界面のバランスが変化し、P (灰色) の周りに I (黒) が 5 配位した構造へ、さらに、より非対称 ($\phi_I/\phi_P=1.75$) な 40/60 では (Figure 1c)、5 配位を保ったまま異なる充填様式に変わった。これ

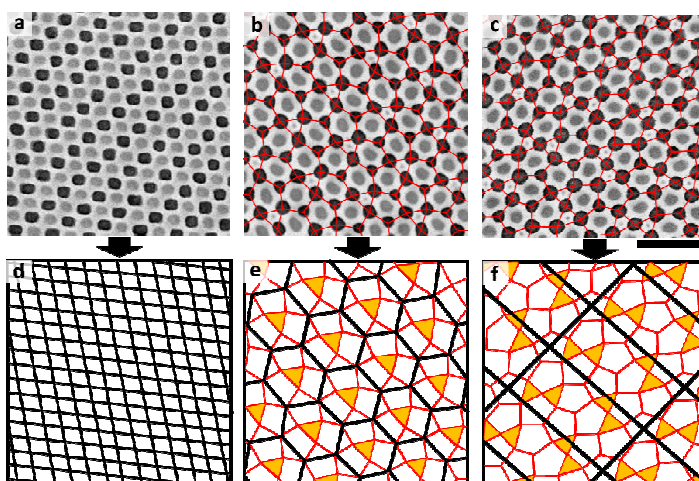


Figure 1. TEM images of the samples with various blending ratio; (a) 60/40, (b) 48/52 and (c) 40/60. Black, white and gray domains represent I, S and P, respectively. Scale bar expresses 100 nm. (d), (e) and (f) show unit lattices (black lines).

らの I ドメインの中心を結ぶと、三角形と五角形から成る新規タイリング構造になる。さらに、Figure 1d, e, f に単位格子を示す。ブレンド比の変化と共に a) ~40 nm, b) ~120nm, c) ~250nm と大幅に変化している。このうち特に、c) の長方形単位格子は、この組成近傍に 10 回対称準周期構造が存在する可能性を示唆している。12 回対称の構造はいくつか知られているが、² 10 回対称についてはまだソフトマターの実験報告例はない。

【参考文献】

- (1) Y. Asai, A. Takano, Y. Matsushita et al. *ACS Macro Letters*, 3, 166-169(2014).
- (2) K. Hayashida, T. Dotera, A. Takano, Y. Matsushita *Phys. Rev. Lett.*, 98, 195502 (2007).