

# ブロックコポリマーの拡散

(産業技術総合研究所 ナノテクノロジー研究部門) 横山 英明

## 【はじめに】

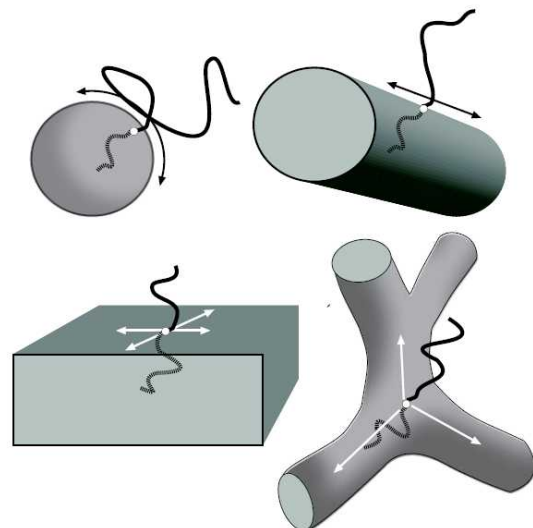
ブロック共重合体のマイクロ相分離は古くから知られている現象であり、ブロック組成比によりラメラ・ジャイロイド・シリンダー・球などの集合体が自発的に形成される。では、自己組織化した融体中では、分子運動(拡散)はどのようにしておこるのであろうか？

自己組織化により規則的に配列したドメインの位置は空間的に固定化されており、融体であっても、あるスケール以上では固体と見なせる。そのため、粘性に加えて格子による弾性的な振る舞いもスケールにより現れる。固体中の原子の拡散については、金属の分野で古くから研究され、原子空孔や格子間原子を經由して拡散することが知られている。拡散係数  $D$  は、原子空孔や格子間原子に起因するエネルギー障壁 ( $\Delta E$ ) により決まり、活性化エネルギーで抑制された拡散として  $D \sim \exp(-\Delta E/kT)$  で表される。(  $k$  はボルツマン係数、  $T$  は絶対温度。) では、自己組織化しているブロックコポリマーの拡散は固体の拡散と同じように格子間のエネルギー障壁による活性化エネルギーの式で表されるのか、あるいは、ドメインの共同運動により流体的な相互作用により支配されるのであろうか。

本発表では、ブロック共重合体分子は格子点に拘束され、固体の拡散と同様に、そこから飛び出すための活性化エネルギーによって支配されること、またその活性化エネルギーは一本鎖の引抜による相互作用エネルギーの増分であることを紹介する。

## 【結果と考察】

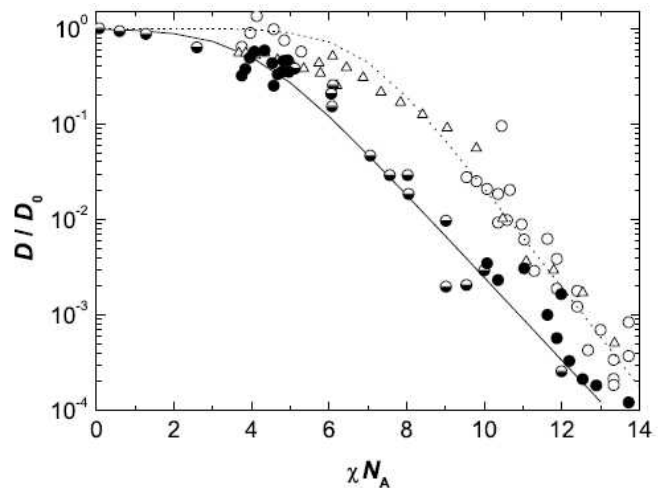
ブロックコポリマーの拡散には大きく分けて二つのモードがあると考えられる。1) 界面に平行に運動する界面拡散。2) 界面にたいして垂直方向の拡散。1) に関しては、Lodgeらにより絡み合いに依存した比較的速い界面拡散があることが報告されている。(1-3) 一方で、垂直方向の拡散については正確に測られてこなかった。その理由は、熱力学的な相互作用により拡散係数が著しく低下し、測定が困難であること、また、遅い拡散ゆえに速い界面拡散から完全に切り離すの難しい事が挙げられる。そこで、我々は、界面拡散が並進拡散に結びつかない、体心立方格子(BCC)の球状ドメインを形成するブロック共重合体の自己拡散及びトレーサー拡散(一定のマトリックス中での拡散)を測定した。その結果をまとめたものを図2に示す。詳細は(4)参照。拡散係数は相互作用が無い場合の拡散係



数で規格化している。規格化した拡散係数は、エネルギー障壁により指数関数的に低下することがわかった。その際のエネルギー障壁は、 $N_A$ 個のモノマーからなるAブロックが引き抜かれるエネルギー  $\Delta E = \chi N_A kT$  で近似できると考えられる（相互作用パラメータ  $\chi$  はAモノマーがBモノマーに囲まれた際の、 $kT$ 単位でのエネルギー。Aブロック < Bブロックの場合）。固体原子の拡散と同様に活性化エネルギーの式により拡散係数が記述され、 $D \sim \exp(-\chi N_A)$  が得られる。著者らはこの  $D \sim \exp(-\chi N_A)$  の関係をホッピング拡散と命名した。

(4,5) ブロック共重合体分子は、ほとんどの時間を格子上的ドメインに拘束され、ごく稀に ( $\exp(-\chi N_A)$  の確率で) ドメインを飛び出し他のドメインへホップすることで、拡散していると解釈できる。

一方でラメラやシリンダー構造中での拡散係数の測定(1-3)では、平行方向に速い拡散が見られ、垂直方向には球状の拡散係数の測定と同様の遅い拡散が見られている。しかしながら、定量的には球状ドメインで見られるホッピング拡散ほどの拡散係数の低下は垂直方向の拡散では、見られていない。これは構造のごく僅かな欠損により短絡した界面拡散が無視できないためと考えられる。



#### 【参考文献】

- (1) T. P. Lodge et al.: *Phys. Rev. Lett.* 75, 657 (1995).
- (2) M. W. Hamersky et al.: *Langmuir* 14, 6974 (1998).
- (3) M. W. Hamersky et al.: *Macromolecules* 31, 5363 (1998).
- (4) H. Yokoyama: *Mater. Sci. Eng. R-Rep.* 53, 199 (2006)
- (5) H. Yokoyama et al.: *Macromolecules* 31, 7871 (1998).