

ブロック共重合体が形成する球状マイクロ相分離構造のFCC配列

(京工織大院・工学) 櫻井 伸一

【はじめに】ブロック共重合体はブロック鎖の自己凝集により、ナノメートルスケールで相分離して構造を形成する。これはマイクロ相分離構造と呼ばれており、そのモルホロジーとして、球状、棒状、ラメラ状、あるいはジャイロイド状の構造が知られている。ブロック共重合体を形成している成分の体積分率（組成）によって、モルホロジーが決まる。マイクロ相分離構造の大きさがそろっているばかりでなく、空間的に規則的配列を示すという特徴がある。ジャイロイド構造はかなり複雑な配列（ $Ia3d$ 対称性を有する配列）を示すが、それ以外の構造は比較的平易な配列を示す。例えばラメラ状構造は1次元の繰り返し配列を、棒状構造はへキサゴナル配列をそれぞれ示す。球状構造の場合も、体心立方格子（bcc）を組むことが知られており、3次元的に立方晶の対称性を示すという意味においては、単純明解である。しかしながら、球の充填個数密度を考えると、bccではなく、面心立方格子（fcc）配列の方が理に叶っているはずである。にもかかわらず、fcc配列の存在を実験で立証した例は皆無に近い。唯一の例外は、我々の結果である[1]。一方、理論的な考察では、fcc配列の存在が予言されている[2]。図1に相図を示したが、これによると、やはりブロック共重合体単独系では大部分の領域でbcc配列が予想されており、fcc配列は極めて狭い領域（特に秩序-無秩序転移領域のごく近傍）に限定されている。したがって、理論の予測を実験で実証するには、かなり厳密で注意深い実験が必要である。本研究では、なぜfccの配列が不安定なのか、その理由を鎖状高分子の特徴に立脚して理解し、それを克服してfcc配列の実現を果たすべく、研究を行ってきた。その結果について報告する。

【背景】なぜbccの方が安定なのか、その理由は、実は鎖状高分子の特徴を極めて強く反映している。通常、組成の非常に偏ったブロック共重合体（例えば体積分率が0.15以下のもの）が球状ドメインを形成する。短いブロック鎖が球状ドメイン内部に閉じ込められ、アモルファス状態ではほぼランダムコイル状態（理想鎖の広がり）となっている。一方、長いブロック鎖は球状ドメインの表面から外側に向かって伸びている、いわば髪の毛のような状態である（図2）。これをコロナ鎖と呼ぶ。当然ながらコロナ鎖は等方的に色々な方向を向いて伸びているし、これらの鎖もまた、ほぼランダムコイル状態である。つまり、短鎖が詰め込まれている球状ドメインを取り巻くようにして、長いブロック鎖は球殻領域に存在している状況が鎖のエントロピー弾性が最小状態であり、鎖にプラスチックはかかっている。しかしながら、球状ドメインは規則的に配列しているため、長いブロック鎖が埋め尽くさなければならぬ領域（割り当て領域）は球殻状ではなく、多面体となる。bccの場合には図3(a)に示すような切頂六面体、fccの場合には図3(b)に示すような菱形十二面体である。このような多面体は、隣接する2つの球状ドメインから等しい距離にある平面で空間を仕切ることによって形成され、ウィグナー-サイツセル（WSセル）と呼ばれる。WSセルの中心にはひとつの球状ドメインが鎮座している。コロナ鎖はこのセル内部（球状ドメインの内部は除く）を密度均一に保たなければならないという制約を受け、必然的にランダムコイル状態とは異なる鎖の広がり（形態）を無理強いされることとなる。すなわち、中心に鎮座している球状ドメインの表面からWSセルの頂点までの距離が最も遠く、WSセルの構成面の重心（すなわち、最近接の2つの球状ドメインを結ぶ直線の中点）までが最も近い。このように、異なる距離にある空間を隙間なく埋めるためには、各々のコロナ鎖はプラスチックを受けた状態となり、受けるひずみに応じたエントロピー弾性が生じる。それゆえ、自由エネルギーは増大する。ランダムコイル状態から引き延ばされた状態であっても、逆に押し縮められた状態であっても、自由エネルギーは増大することになる。WSセル内部でこれによる自由エネルギー密度を計算すると、fccの方がbccよりも増大してしまうため、球の充填個数密度で利得があったとしてもそれを上回る損失をとらざるを得ない。それゆえ、fccはほとんど実現せず、鎖のエントロピー弾性が解消し得るような特別な場合（界面が容易に変形でき、球状ではなく多面体的なドメインを形成することが可能なよう秩序-無秩序転移温度近傍での場合）でのみ観察できると期待される訳である。しかしながら、転移温度近傍では、いわゆる「Brazovskiiタイプ」のゆらぎ

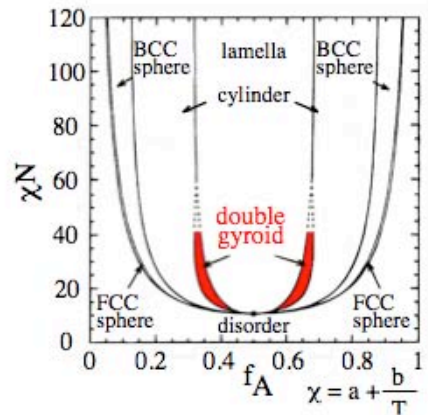


図1 ブロック共重合体マイクロ相分離構造の相図

2次元Wigner-Seitzセル

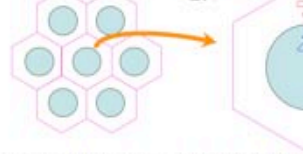


図2 球状マイクロ相分離構造を形成しているブロック共重合体分子鎖の形態と2次元Wigner-Seitzセル

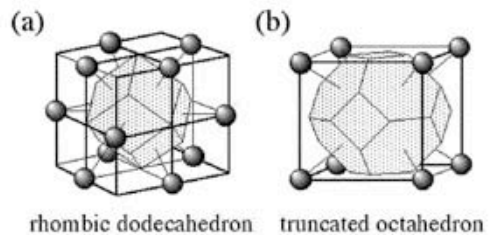


図3 球状マイクロ相分離構造の3次元Wigner-Seitzセル(a) fccの場合、(b) bccの場合

効果」により、マイクロ相分離構造形成自体が不確定となるため、折角のfcc領域がゆらぎの効果によって掻き消されてしまう。以上が、ブロック共重合体単独系でのfcc配列形成が困難な事情であるが、この状況を簡単に打破する方法が2種類ある。コロナ鎖が短い場合とWSセルの頂点付近の遠隔領域の隙間を第3成分で埋める場合(ブロック共重合体に第3成分を添加[ブレンド]する場合)である(図4)。前者の場合、ほとんどコロナ鎖は高分子としての体をなさないため、エントロピー弾性自体が問題にならないためである。ただし、長いブロック鎖が球状ドメイン内部に閉じ込められ、短いブロック鎖がマトリックスを形成するという状態を作り出すのがブロック共重合体単独系では実験的に困難であり、勢い、第3成分を添加して、いわゆる逆ミセル状態にする。イガグリのようなミセルである。この場合にfccが形成されるということが一般的に報告されている[3]。一方、後者の状態に近い系でもfccの形成が報告されている[4]。ブロック共重合体にホモポリマーをブレンドした系である。コロナ鎖と同じ化学種から構成されているホモポリマーをブレンドしているの、上記の後者(WSセルの頂点付近の遠隔領域の隙間を第3成分で埋める)の状況が作り出されている訳であるが、残念ながら、もともとのブロック共重合体はシリンダーを形成するものであり、ホモポリマーを添加することによってモルホロジーが球に変化し、さらにそれがfccを形成する、という複合的な作用による結果である。それゆえ、あまり規則正しいfccが形成されているとは言いがたい結果であった。そこで本研究では、ブロック共重合体にホモポリマーをブレンドした試料を用いて規則的なfcc配列を実現させることを目的とし、その形成に成功した。そのみならず自発的に高度に配向した。その結果を報告する。

【実験】fcc形成に成功した試料は、スチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体(ポリスチレンの体積分率が、0.56、0.66の2種類)とポリスチレンホモポリマーのブレンドであり、どちらの系でもトータルのポリスチレンの体積分率は0.84となるようにブレンド調製した。ブレンド試料をメチルエチルケトン(ポリスチレンに対して選択的に良溶媒)に溶解させた後、室温にて溶媒をゆっくりと蒸発させて得られたフィルム試料を用いて2次元小角X線散乱測定(SAXS)を行なった。

【結果と考察】両方のブレンド試料ともにfcc配列した球状構造からの散乱が観測された。もともとのトリブロック共重合体はラメラあるいはジャイロイドを形成するものであり、ホモポリマーを添加することと選択溶媒キャストによってモルホロジーが球に変化し、さらにそれがfccを形成する、という複合的な作用による結果である。

図5に2次元SAXSパターンの一例を示したが、これによると、fccの(100)面が基板面に平行に配向した規則正しい構造であることがわかる。溶液キャストによる調製では、溶媒蒸発を室温で行なっているだけに過ぎず、別段なんら特別の外場を与えている訳ではないことに注意されたい。にもかかわらず、このように高度に配向したfcc構造を形成した理由は、溶媒蒸発時に形成される濃度勾配によるfccの(100)面法線方向への優先的結晶成長であることが考えられる(コロイド結晶と類似のメカニズム)。この系は、ミドルブロック鎖であるポリブタジエンが球を形成するので、球間をブリッジするミドルブロック鎖は存在しない(図6(c))。逆組成で同様の実験を行なえば(図6(d)、すなわち、SBSトリブロック共重合体+ポリブタジエンホモポリマーブレンド系では、隣接する球間をポリブタジエン鎖がブリッジできるため、fccのセルフ配向が一段と進む、ないしは、別のタイプのセルフ配向が期待できる。このような観点で研究を継続している。

紙面の制約ゆえ記載できなかったが、マイクロ相分離構造の性質をより詳細に考察し、さらには工学的応用を視野に入れ、表面近傍での構造を明らかにする研究も行ってきた。バルク中で球がbcc配列しているようなブロック共重合体試料の表面において、球がfcc配列していることを確認し、膜厚を変化させた場合の表面と内部の配列の変化についても明らかにすることができた。

【参考文献】

- (1) K. Imaizumi, T. Ono, T. Kota, S. Okamoto, S. Sakurai, J. Appl. Cryst., 36, 976 (2003).
- (2) M. W. Matsen, F. S. Bates, Macromolecules, 29, 1091 (1996)
- (3) I. W. Hamley, C. Daniel, W. Mingvanish, S.-M. Mai, C. Booth, L. Messé, Langmuir, 16, 2508 (2000)
- (4) Y.-Y. Huang, H.-L. Chen, T. Hashimoto, Macromolecules, 36, 764 (2003)

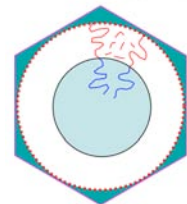


図4 WSセルの頂点付近の遠隔領域の隙間を第3成分で埋める場合の模式図

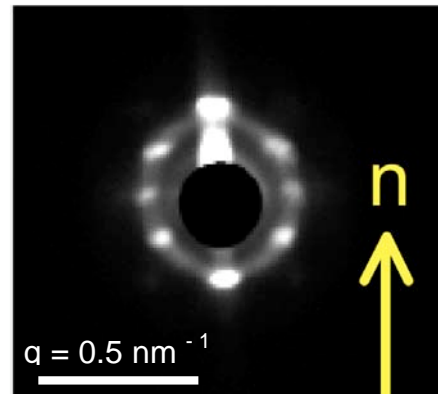


図5 ブロック共重合体にホモポリマーをブレンドして得られたfcc配列球状構造からの2次元SAXSパターン

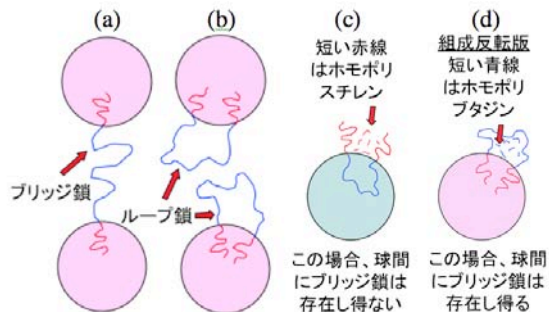


図6 (a)ブリッジ鎖と(b)ループ鎖の形態を示す模式図。(c)本実験試料の状態を示す模式図と(d)SBSトリブロック共重合体にホモポリブタジエンをブレンドした場合の状態を示す模式図。