

ブロック共重合体/ホモポリマーブレンドで観察された準結晶構造 A quasicrystal structure observed in a block copolymer / homopolymer blend

高木秀彰^{1,*}¹ 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

〒305-0801 つくば市大穂 1-1

¹ Institute of Materials Structure Science,
High Energy Accelerator Research Organization,
1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

準結晶は結晶のような並進対象性を持たないにも関わらず、非晶とは異なり近距離秩序を持つ、結晶でも非晶でもない第三の固相として知られている。準結晶は主にアルミニウムを含む合金で出現することが知られている。最近の研究から、準結晶は原子レベルだけでなく、原子の集合体である分子が作る分子集合体でも出現することが報告されている。高分子でも準結晶は観察されており、主に星形マルチブロック共重合体を作る柱状構造の断面のタイリング模様[1]や、球状の構造が三次元的に集まって結晶のような構造を形成することが分かってきた[2]。

我々の研究グループは主にブロック共重合体とホモポリマーのブレンド系に着目して研究を展開してきた。最近の研究からブレンド系で準結晶の近似結晶である Frank-Kasper の σ 相や 12 回対象性を持つ準結晶(Dodecagonal Quasicrystal, DDQC)が出現することが分かった[3,4]。本研究課題で σ 相とシリンダー件の秩序-秩序相転移(Order-Order Transition, OOT)を発見したので報告する。

2 実験

ブロック共重合体は poly(ϵ -caprolactone)-polybutadiene(PB-PCL)を用い、真空化逐次アニオン重合により合成した。ホモポリマーは polybutadiene(PB)を使用し、同様にアニオン重合によって合成した。分子量及び多分散度は GPC 測定から決定し、組成は ¹H-NMR 測定から求めた。PB-PCL の数平均分子量 M_n は 9,300g/mol、分散度 $M_w/M_n=1.05$ で PCL の体積分率は 41vol%であった。PB は $M_n=1,700$ g/mol、 $M_w/M_n=1.06$ であった。ホモポリマーのブレンド量は 45wt%のものを使用した。構造解析には小角 X 線散乱(SAXS)測定から特定した。SAXS 実験は高エネルギー加速器研究機構 PF の BL-15A2 にて行った。入射 X 線エネルギーは 5.7keV、カメラ長は 3.5m にて実験を行った。

3 結果および考察

図 1 に昇温 SAXS 測定結果を示す。縦軸は散乱強度、横軸は散乱ベクトルの大きさ $q=4\pi\sin(\theta/2)/\lambda$ を意

味する。ここでは θ は散乱角、 λ は波長を表す。120°C のプロファイルでは散乱ピーク位置は一次ピーク位置に対して $1:3^{1/2}:7^{1/2}:9^{1/2}$ の位置に観察された。このピーク位置はシリンダーが六方格子状に配列した構造から得られるピーク位置と一致するために 120°C ではシリンダー構造を形成することが分かった。220°C まで昇温するとピーク位置は全く異なり、非常に多数の散乱ピークが観察された。これらの散乱ピーク位置は全て Frank-Kasper の σ 相の位置と一致したことから、220°C ではシリンダー状の構造から球状構造へと分裂し、さらに球が σ 相という複雑な構造を形成することを発見した。

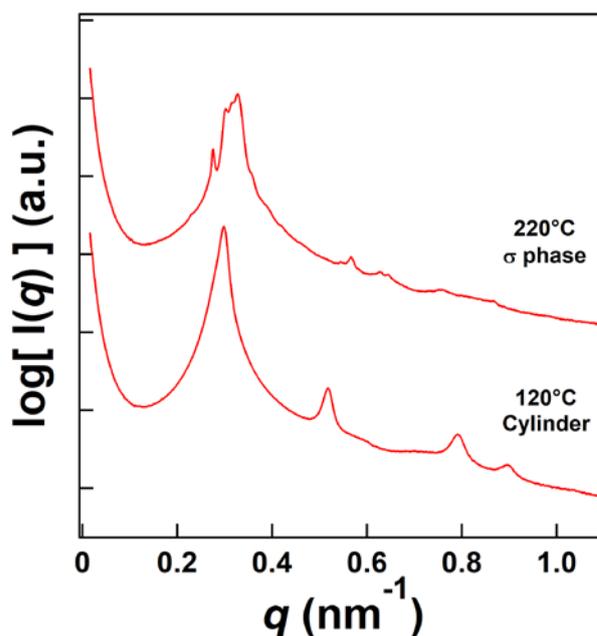


図 1 : PB-PCL/PB ブレンドで PB のブレンド量が 45wt% の試料で得られた SAXS プロファイル。120°C ではシリンダー構造、220°C では σ 相の散乱プロファイルが得られた。

4 まとめ

PB-PCL/PB ブレンドで PB のブレンド量が 45wt% の試料で低温側ではシリンダー構造を形成し、昇温することで複雑な σ 相へと相転移することを発見した。

参考文献

- [1] H Hayashida, et al., *Phys. Rev. Lett.* **98**, 195502 (2007).
- [2] J Zhang, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 7636 (2012).
- [3] H Takagi, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 204002 (2017).
- [4] H Takagi, et al., *Macromolecules* **52**, 2007 (2019).

* takagih@post.kek.jp