秩序-秩序転移過程で現れる高分子 3D 構造の観察

京都工芸繊維大学 陣内浩司 佐和康二 平等文雄

Fig. 1 Poly(styrene-*block*-isoprene) (SI)ブロック共重合体の透過型電子顕微鏡像. 図中の黒い部分は OsO_4 で染色されたポリイソプレン (PI) 相. 白い正方形で囲った四角部分の左側が HPL 相, 右側が Gyroid 相である.

Fig. 2 Fig. 1 の四角部分を TEMT により 3D 再構成した. 左が Gyroid 相, 右が HPL 相である. Gyroid 相の 2 つのネットワーク (赤と青で表示) は交差することはない. スケールバーは 200 nm.

ブロック共重合体は, 構成高分子間の斥力相互作用 (エンタルピー) と高分子のコンフォメーション (エントロピー) の微妙なバランスにより, 球構造・シリンダー構造・共連続構造・ラメラ構造などの周期的規則構造を自的に形成する. これらの数十 nm スケールの構造 (ミクロ相分離構造) は, 温度や圧力の急激な変化に伴う斥力相互作用の微妙な変化により, 構造転移を起こすことが知られている. これを秩序-秩序転移と言う (Order-Order Transition, OOT). OOT に伴い, ミクロ相分離構造の変化, 並びに, それに伴う諸特性の大きな変化が起こるため, ブロック共重合体の工業的応用を考えたとき, そのメカニズムを明らかにしておくことは非常に重要である. 学問的には, ある平衡構造から次の平衡構造へ転移する際の非平衡構造と転移過程に興味が持たれている.

本研究では, Poly(styrene-*block*-isoprene) (SI) ブロック共重合体における Hexagonally Perforated Layer (HPL) 構造から Gyroid 構造への構造転移過程について検討を行った. HPL, Gyroid 構造はそれぞれ 1D および 3D 構造であり, OOT において 1D 構造がどのように変化して 3D 構造に転移していくかを調べるためには, 転移途中の構造を 3D 的に捕らえ構造解析するのが最適である. Fig. 1 に SI ブロック共重合体の OOT 途中のミクロ相分離構造の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示した. すでに存在した HPL と試料の温度を変化させることにより生じた Gyroid 構造を確認することができる. Fig. 2 は, Fig. 1 の枠内を透過型電子線トモグラフィ法 (TEMT) により 3D 像として捕らえたものであり, Gyroid 構造の 2 つの

Fig. 3 3D 再構成結果の三面図. それぞれの断面像の中に Gyroid 相の結晶面を模式的に示した. HPL 相の穴あきレイヤーが Gyroid の {121} 面に接続している様子が分かる.

互いに交差しないネットワークとそれぞれの HPL との連結状態がよく分かる. また, Fig. 3 に示したように HPL のレイヤーは Gyroid 相の {121} 面に連結しており, OOT が “エピタキシャル” に起こっていることが分かった.

(2007年8月22日受理)

Three-dimensional Structural Analysis of Block Copolymer Morphology During the Order-Order transition from Hexagonally Perforated Layer to Gyroid Phase; Hiroshi Jinnai, Koji Sawa, Fumio Hirato (Kyoto Institute of Technology, Kyoto)
Method: TEMT (JEM2200FS, JEOL, acceleration voltage: 200 kV). tilt angular range: $\pm 60^\circ$ (1° increment)