

# ブロック共重合体から成る球状マイクロドメインが配列して作る格子構造

高木 秀彰

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

種類が異なる高分子の末端同士が結合した高分子物質をブロック共重合体と呼ぶ。異種高分子鎖間に斥力が働くと、ナノメートルオーダーの非常に高秩序な構造を自発的に形成する。このナノ構造体をマイクロ相分離構造と呼び、偏析力と組成に応じて板状、柱状、共連続構造、球状構造を形成することが知られている。一般的なブロック共重合体では、球状マイクロドメインは体心立方格子(BCC)状に格子を形成する。これは球から生えているコロナ鎖が BCC ではどの方向に対しても等しく伸びることができ、エントロピーの利得が大きいためである。一方で、面心立方格子(FCC)や六方最密充填格子(HCP)などの最密充填型の格子では単位胞内に空間が存在するために、ブロック共重合体などのコロナ鎖を有する分子では、この隙間を埋める必要がある。そのためにコロナ鎖には強いパッキングフラストレーションが生じ、安定な構造として出現することは難しい。言い換えれば、この隙間を埋めることができれば最密充填型の格子が安定構造として出現できることを意味する。

ナノサイズの球が配列して作る格子に関する研究は微粒子などコロイド科学でもよく研究されている。理論計算によれば、コロイド間に相互作用がない剛体球では FCC と HCP 間の自由エネルギー差は 0.5%しかなく、わずかに FCC の方が安定であると報告されている[1]。実際、実験によってズリ応力によって六方最密面がランダムに配置したコロイドから FCC へと転移することが確認された[2]。剛体球で相互作用のある系や、変形を許す柔らかなコロイドでも理論計算上 FCC と HCP の安定性はほとんど変わらないと報告されている。

一方で球からコロナ鎖が生えたミセルでは FCC の報告例は多いが、界面活性剤やテトラブロック共重合体などでわずかに HCP の出現が報告されている。我々の研究グループはブロック共重合体とホモポリマーのブレンドの相挙動に関して研究を行ってきた。Poly( $\epsilon$ -caprolactone)-polybutadiene(PB-PCL)ブロック共重合体と polybutadiene(PB)ホモポリマーブレンドではホモポリマーのブレンド量によって FCC と HCP が出現することを報告した[3]。同じ PB-PCL/PB のブレンド系で低温では FCC を形成し、昇温することで HCP へと秩序-秩序相転移することを発見した。また冷却過程において HCP から FCC へと戻ることが確認できた。

1. L. V. Woodcock, *Nature* 1997, 385, 141.
2. C. Dux and H. Versmold, *Phys. Rev. Lett.* 1997, 78, 1811.
3. H. Takagi, R. Hashimoto, N. Igarashi, S. Kishimoto and K. Yamamoto, *J. Fiber Sci. Technol* 2018, 74, 10.