

# ABC星型ブロック共重合体のアルキメデスタイリングと準結晶構造

(名大院工・JSTさきがけ) ○高野 敦志  
 (豊田中研) 林田 研一  
 (京大院工) 堂寺 知成  
 (名大院工) 松下 裕秀

## 発表内容

1. 研究の背景
2. ABC星型共重合体 (1:1:X) のモルフォロジーの組成依存性
3. ABC星型共重合体 (1:1:X) における棒状タイリング構造とアルキメデスタイリング
4. ABC星型共重合体棒状タイリングモルフォロジーのタイリング転位ルールと12回対称準結晶構造の発見
5. まとめ

## 研究の背景とねらい

### 格子構造の機能性材料としての応用例

複数の誘電体を光の波長程度の周期に積み重ねた構造物 = **フォトリソニック結晶**



ある波長域の光の伝播と存在を許さない

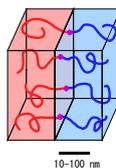
用途：誘電体ミラー、空洞共振器、光導波路、単一モード発光ダイオードなど

## 研究の背景

### ブロック共重合体

バルク中：自己組織化構造  
 = ミクロ相分離構造

1. 分子量で構造周期を制御可能
2. 組成でモルフォロジーを制御可能



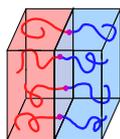
AB, ABA, ABC, ABCD, AB<sub>2</sub>... のように成分数、結合様式などを変化させても基本的に現れる相分離構造は上記の4種類のみ

Q. いかにして新しい相分離構造を構築するか？

## 研究の背景

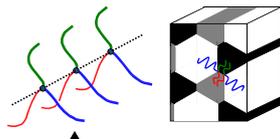
### ブロック共重合体

ABジブロック共重合体など



結合点には必ず2種類の高分子が繋がっていて2次元界面を形成

ABC星型共重合体  
 (3種の高分子鎖が1点で結合)



3成分の高分子が相分離するためには結合点は1次的に配列する  
 = 異方性モルフォロジー

## ABC星型共重合体研究の歴史

### 以前の研究:

1. Hadjichristidis et al. (1992) IとBは相溶
2. Fujimoto et al. (1992) 3回対称性棒状構造？
3. Abetz et al. (2000) 12種類の試料構造解析不十分
4. Lodge et al. (2006) 水中でミセル形成

### ABC星型共重合体研究の歴史

**以前の研究:**

1. Hadjichristidis et al.(1992)
2. Fujimoto et al.(1992)
3. Abetz et al.(2000)
4. Lodge et al.(2006)

いずれも系統的な研究はなし

**本研究:**

系統的な試料群を用いた詳細なモルフォロジー探索

### ISP星型ブロック共重合体試料の合成スキーム

- 1) 1,1-ジフェニルエチレン末端ポリイソプレン (I-DPE) の合成
- 2) ポリイソプレン-ポリスチレン修飾マクロ開始剤 (I-S-DPE-Li+) の合成
 

重合開始能をもつアニオン種
- 3) ポリイソプレン-ポリスチレン-ポリ(2-ビニルピリジン) 星型ブロック共重合体 (ISP-star) の合成
 

SEC分取により精製

### モルフォロジー観察

**Preparation of Sample Films**

- 1) cast from 5 % THF solution (2 days)
- 2) dried and annealed at 150°C for 7 days in vacuo

**TEM**

- 1) ultra thin section : ultramicrotome with a diamond knife, 50nm-thick
- 2) staining : OsO<sub>4</sub> / iodine
- 3) TEM : Hitachi H-800, acceleration voltage of 100kV

**Micro-beam SAXS**

the beam line 40XU at SPring-8 facility  
 sample thickness: 30μm-thick  
 beam size: 5μm x 5μm,

### マイクロ相分離構造観察に有効なSAXS構造解析

**小角X線散乱(SAXS)測定**

(ビームサイズ ≒ グレインサイズ)    ブロック共重合体試料

ビーム径 1~10 μm のX線ビーム

例) SPring-8, BL-40XU

単一のグレインに入射

スポット状散乱パターン

解析可能

mmオーダーからμmオーダーへのX線のビームサイズの変更  
 同程度の測定強度を維持するためには10<sup>6</sup>倍のX線の輝度が必要

通常のX線装置の輝度: 10<sup>9</sup> photons/sec mm<sup>2</sup>  
 SPring-8のX線の輝度: 10<sup>17</sup> photons/sec mm<sup>2</sup>

### I<sub>1</sub>S<sub>1</sub>P<sub>X</sub>星型ブロック共重合体試料のTEM像

I : S : P = 1 : 1 : X

0.2    0.7    1.2    φ<sub>S</sub>    1.9    3.0    4.9

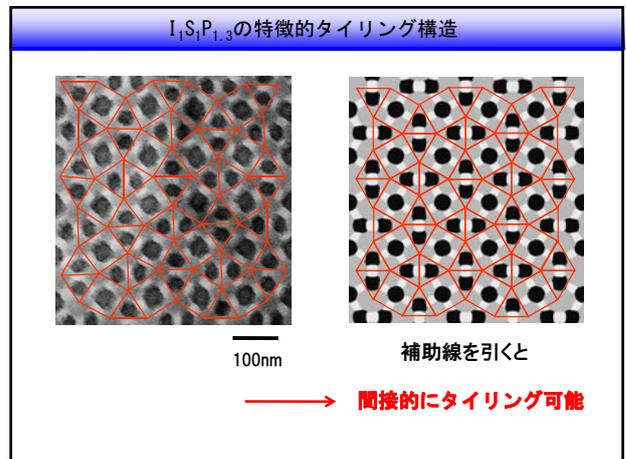
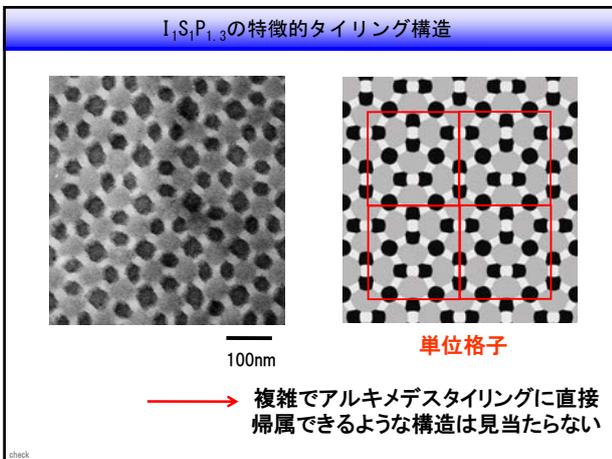
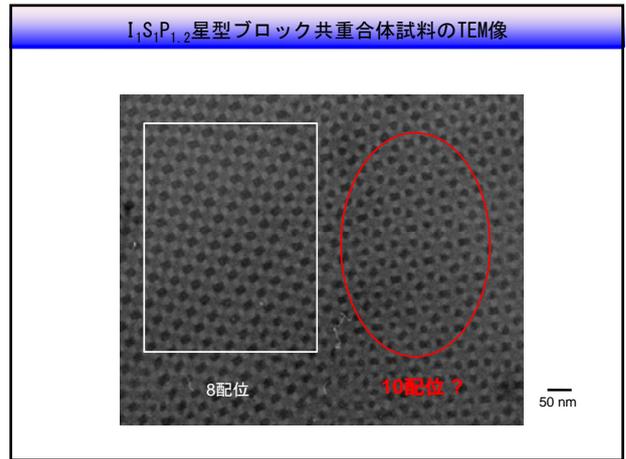
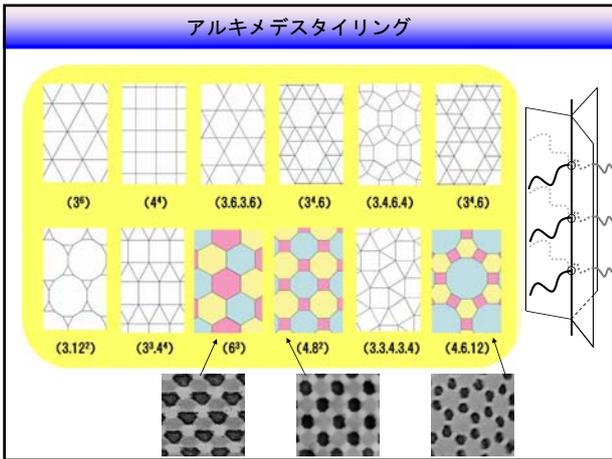
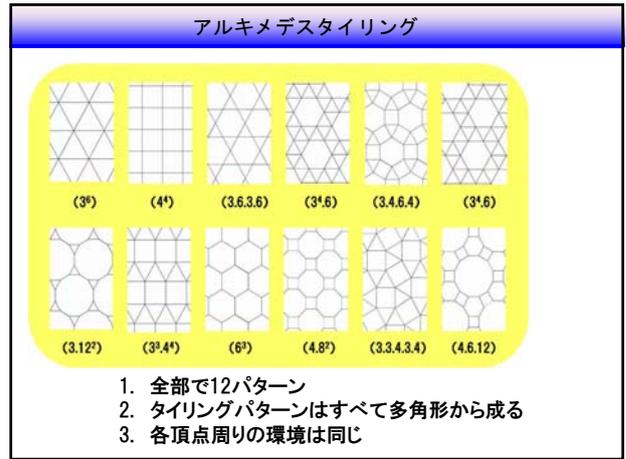
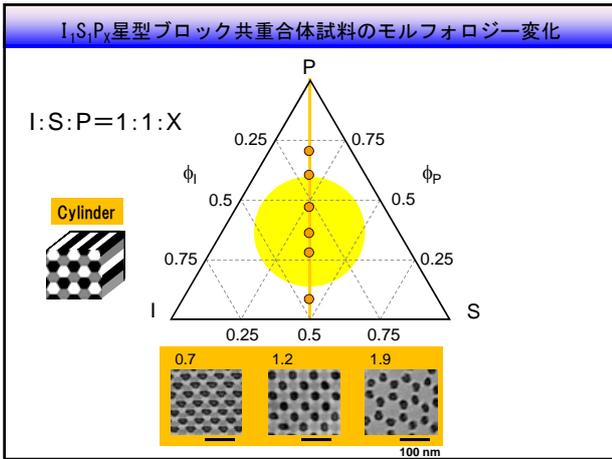
100 nm    100 nm

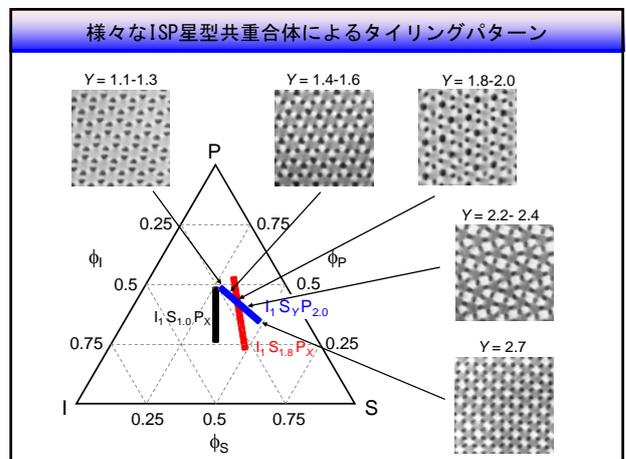
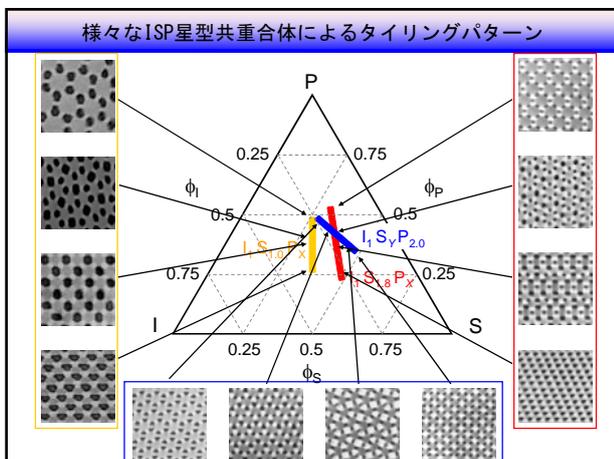
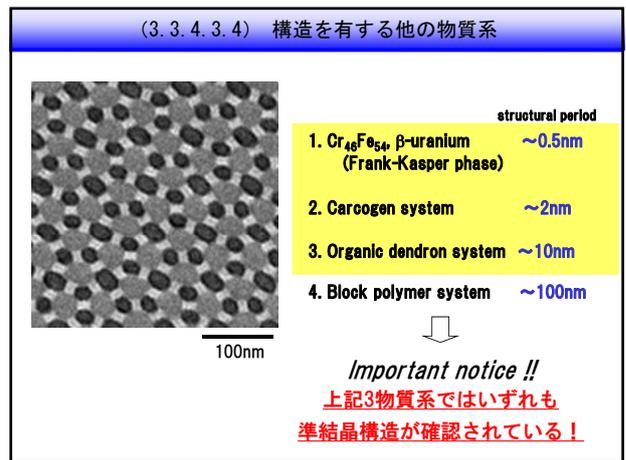
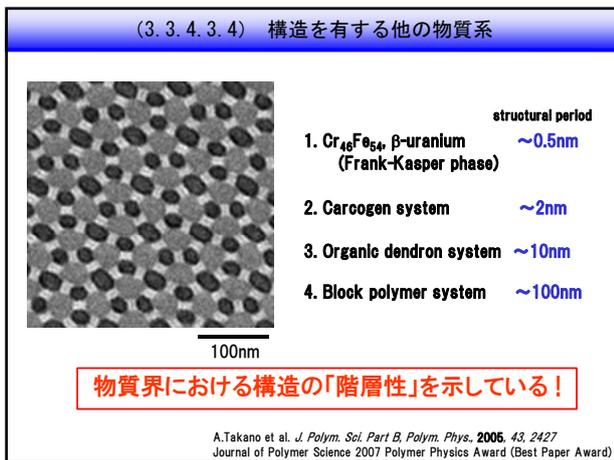
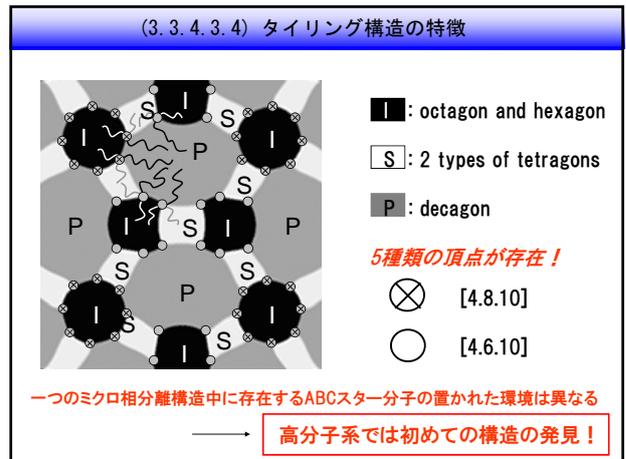
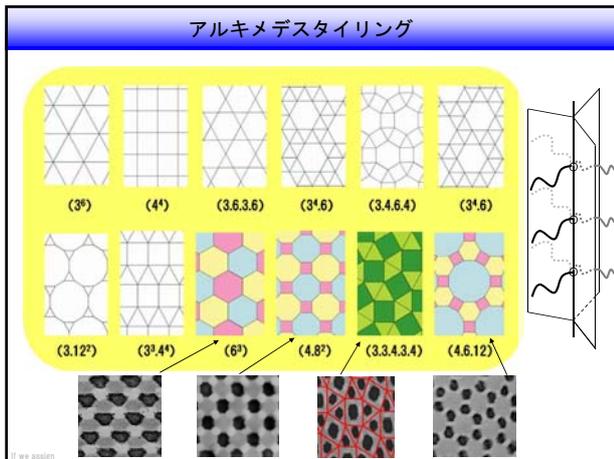
### I<sub>1</sub>S<sub>1</sub>P<sub>X</sub>星型ブロック共重合体試料のモルフォロジー変化

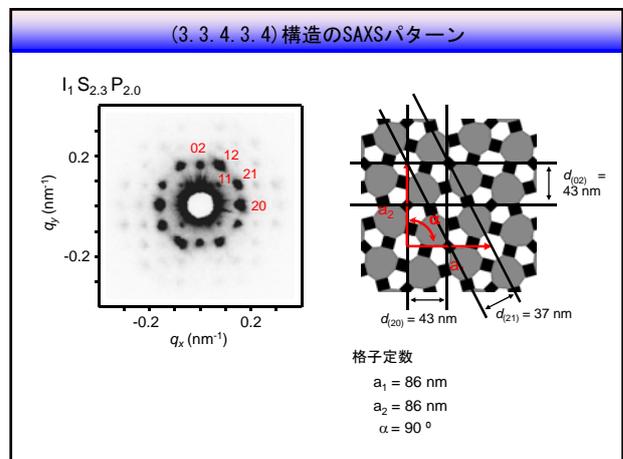
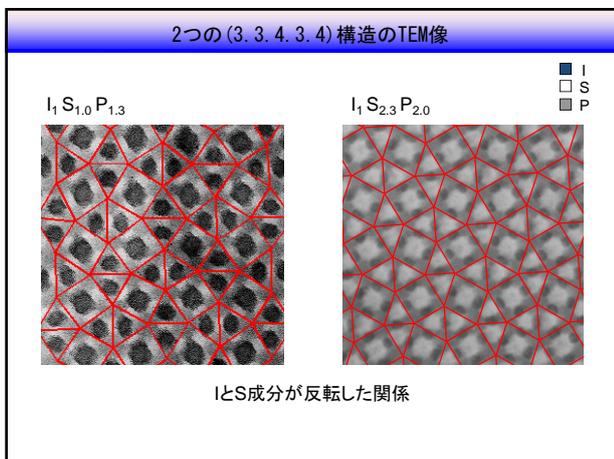
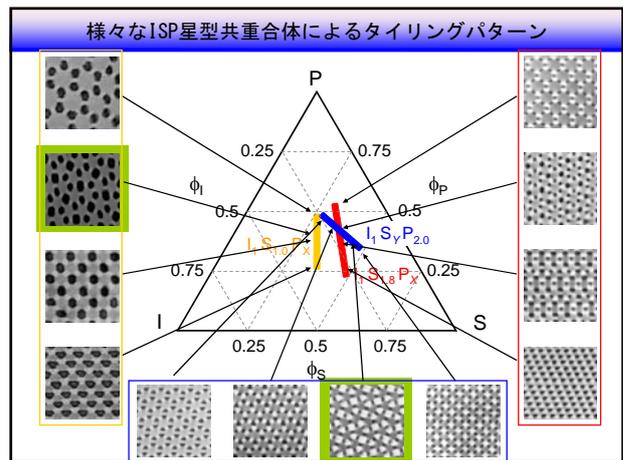
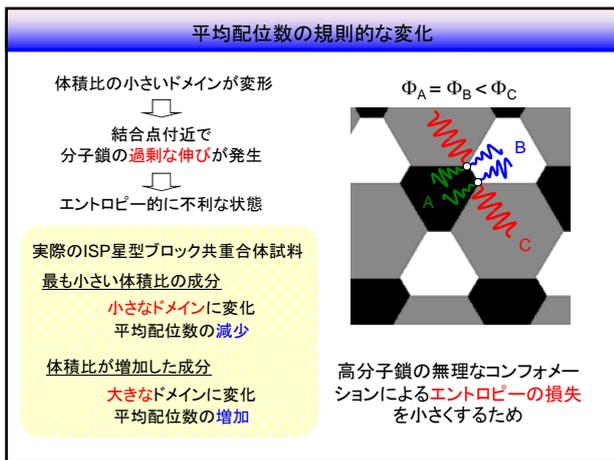
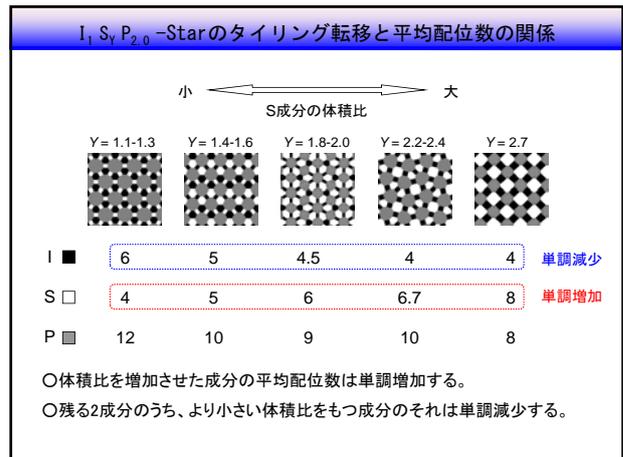
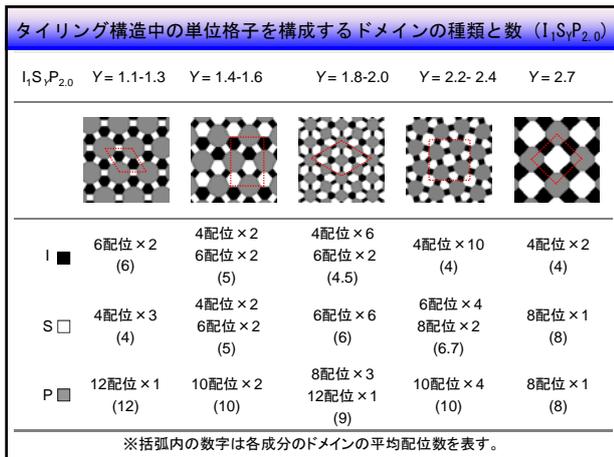
I : S : P = 1 : 1 : X

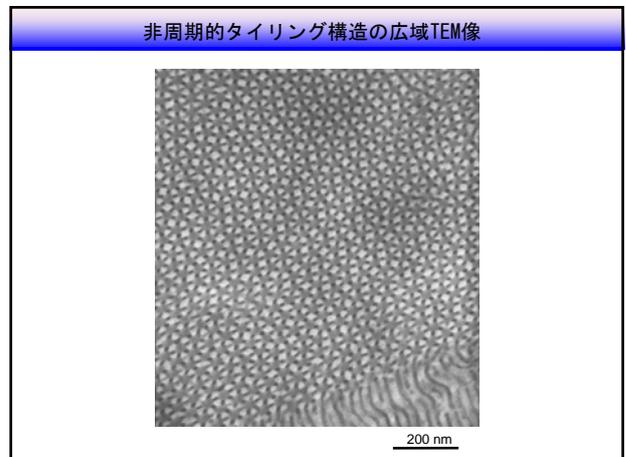
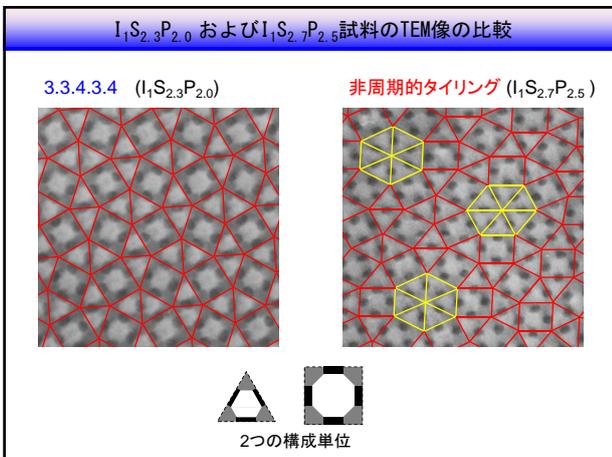
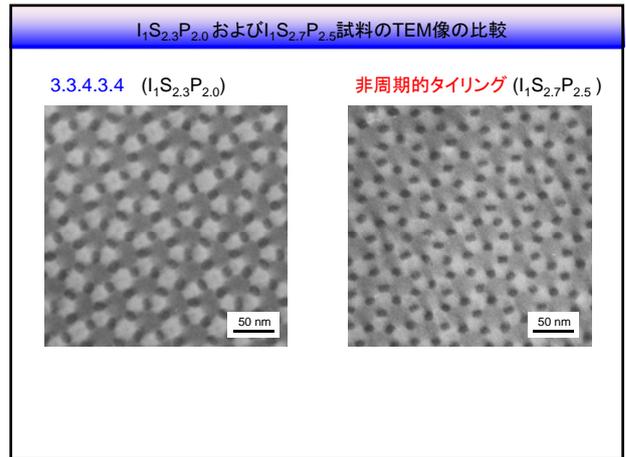
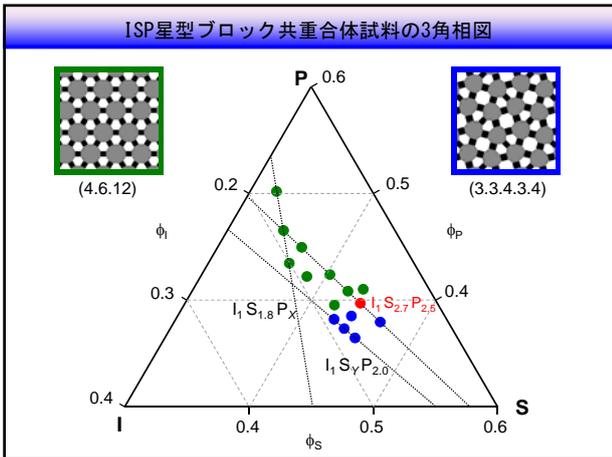
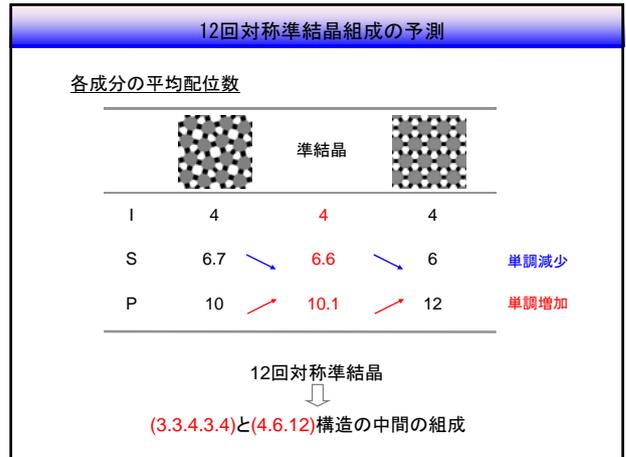
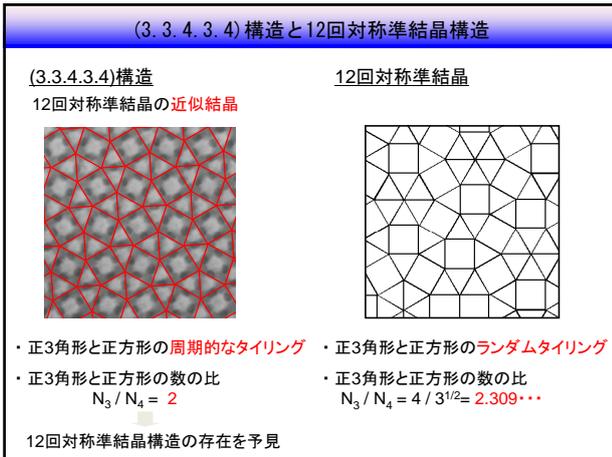
Sphere    Cylinder    Lamella

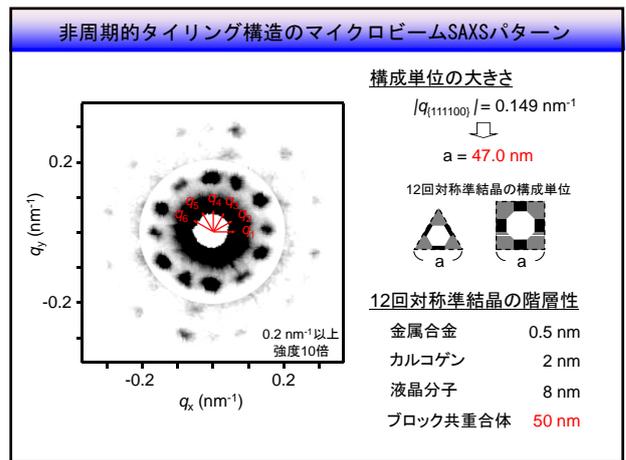
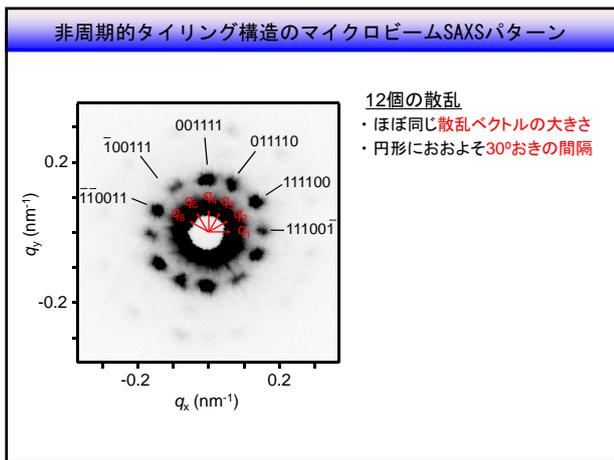
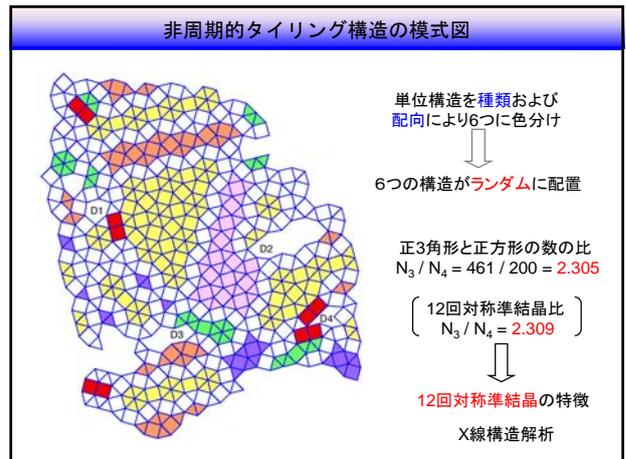
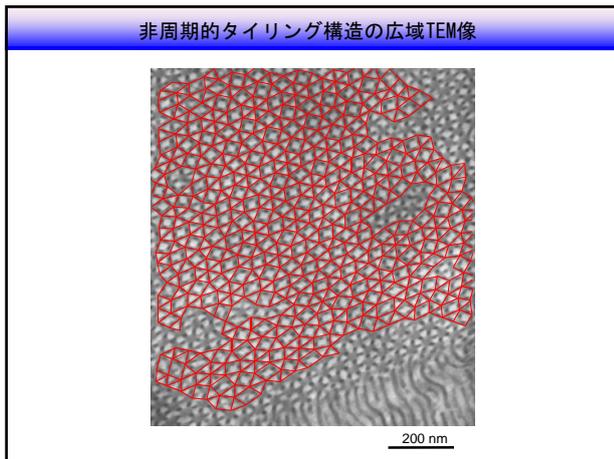
ISP星型ブロック共重合体の組成変化に伴うモルフォロジー変化はジブロック共重合体のそれと類似している。











- まとめ
1. タイリング構造は各成分の平均配位数を考慮することにより規則性をもって転移していることが明らかとなった。
  2. 12回対称準結晶タイリング構造を構築することに成功し、物質系を問わない構造の普遍的階層性を示すことができた

- まとめ
1. ISP星型ブロック共重合体の組成変化に伴うモルフォロジー変化はジブロック共重合体のそれと類似している。
  2. ISP星型ブロック共重合体を用いて、世界で初めて(3.3.4.3.4)タイリング構造を構築することに成功した。
  3. ISP星型ブロック共重合体を用いて、世界で初めて12回対称準結晶タイリング構造を構築することに成功し、物質系を問わない構造の普遍的階層性を示すことができた。
- ABC星型ブロック共重合体は新しいモルフォロジー構築の宝庫？