

高分子ブロック共重合体のモルフォロジー

九州大学理学部 太田隆夫 川崎泰治

§1. はじめに

二種類以上のモノマーからなる高分子鎖（の集合）を共重合体（コポリマー）という。特に、図1のように端から順番にA-モノマーでその残りがBモノマーで構成されているときデИБロック（di-block）共重合体と名づける。AモノマーのみならびにBモノマーからなる鎖は軟らかい部分を結合させることによって、その中間の物性をだそうという工学的な興味からつくられたものである。したがって、組成比や温度をかえたとき十分混入り合うかどうか、あるいは、たがいに分離したときどのような構造をとるかが基本的な問題となる。

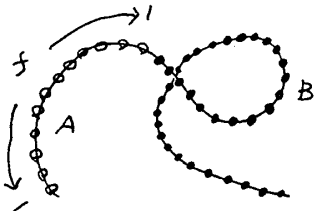
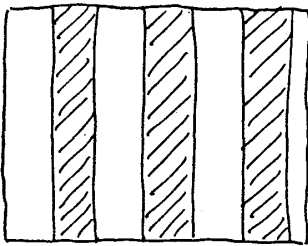


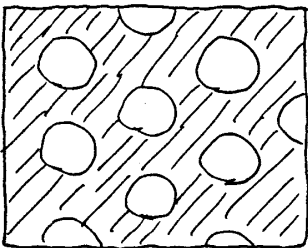
図1.

§2. 平衡モルフォロジー

N 個のモノマー（Aが f 個、Bが $N-f$ 個）からなる高分子鎖 N 本の集合を考えよう。系はメルト状態にあり、各々の高分子鎖はランダムな配座をとりあたかもかき混ぜておくとする。モノマー間に短距離斥力相互作用が働いているとしよう。A-A間の相互作用の強さを u_{AA} 、B-B間を u_{BB} 、A-B間を u_{AB} とし、このうち同種間の相互作用よりも異種間（ u_{AB} ）の斥力が強い場合を考える。具体的には



(a)



(b)

図2

$$\chi \equiv u_{AB} - \frac{1}{2}(u_{AA} + u_{BB}) > 0 \quad (1)$$

ここに、 χ はFlory-Hugginsパラメーターと呼ばれる。(1)が成り立つ系では十分低温でAモノマーが多い領域（Aドメイン）とBモノマーが多い領域（Bドメイン）に分離しようとする。しかし、共重合体では一本の鎖がA、B両モノマーからできているため巨視的な相分離は起こらず、高分子鎖の大きさ程度の間隔でAドメインとBドメインが空間的に交互にならぶだろう。AとBのモノマー数が同程度のとき、すなわち $f \equiv f/N \approx 1/2$ のときは、A、B両ドメインが層状に交互にならんだラメラ構造をとる（図2a）。 f が十分小さいときはAドメインは球状になりそのまわりをBドメインが囲む（図2b）。中間の f

の値では円柱状ドメインが出現する。これらのすべての構造は電顕で実際に観察されている。

高分子系の重要な特徴的長さは一本鎖の慣性半径 R_G である。重合度 N が十分大きいとき

$$R_G^2 \sim N \quad (2)$$

の関係があり R_G は数百オングストロームになり得る。濃厚メルト系では一本鎖に働くモノマー間相互作用の初果は平均化されてしまい、ガウス鎖とみなしてさしつかえない。(稀希薄溶液では排除体積効果のため $R_G \sim N^{3/5}$ となる。) 高重合鎖の配座 (conformation) をブラウン粒子の軌跡とのアナロジーで考えるとブラウン粒子の位置の変位の二乗平均と時間との比例関係が (2) に対応する。

上に述べた空間構造と似た構造はマイクロエマルジョンでも観察されており、液晶のスメティック相とも類似性がある。しかし、構造を生み出す機構は必ずしも同じでないだろう。

§3. ミクロ相分離の平均場理論

Flory-Huggins パラメーター χ は温度の逆数に比例する。 χ と χ_c の空間での相図は概略的に図3のようになる。非一様相では相分離が弱い状態 (weak segregation) と強い状態 (strong segregation) の二つに大別される。 A, B ドメインの境界面の厚さが R_G より十分小さいとき, strong segregation limit とよび、モノマー密度の空間変化が十分ゆるやか (平面波的) に界面が定義できない状態を weak segregation limit という。weak segregation limit は $\chi \approx \chi_c$ の非一様相でのみ現実性がありそこでは R_G のみが系の特徴的長さであるから、ミクロ相分離構造 (たとえば、ラメラ構造) の空間周期 D も

$$D \sim R_G \sim N^{1/2} \quad (3)$$

となる。

weak segregation limit でのミクロ相分離の平均場理論は Leibler によって発展させられた²⁾。しかし、strong segregation limit の相転移としてのきちんとした理論はない。実験的にも (3) は破たんし

$$D \sim N^{2/3} \quad (4)$$

が得られている。¹⁾

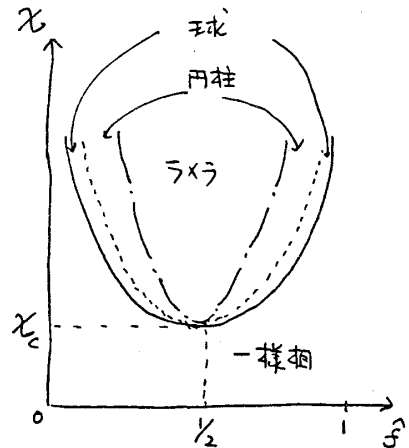


図3.

§4. Strong segregation limit の理論

ミクロ相分離を記述する自由エネルギー汎関数は次のようになる。

$$F\{\psi\} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} A(\hat{f}) (\nabla\psi)^2 + \frac{1}{2} B(\hat{f}) \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}') + \int d\mathbf{r} W(\psi(\mathbf{r})) \quad (5)$$

ここに

$$-\nabla^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (6)$$

$A(\hat{f})$ と $B(\hat{f})$ は $\hat{f}$ のみに依存する定数である。 $\psi(\mathbf{r})$ は A モノマーの密度 $\rho_A(\mathbf{r})$ の局所的な変位を表わす。すなわち、

$$\psi(\mathbf{r}) \equiv \frac{\rho_A(\mathbf{r})}{\rho_0} - \hat{f} \quad (7)$$

ここに

$$\rho_A(\mathbf{r}) + \rho_B(\mathbf{r}) = \rho_0 = \text{const} \quad (8)$$

非圧縮性 (8) と (7) より条件

$$\int d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (9)$$

が (5) に付け加わる。 $W(\psi(\mathbf{r}))$ は $\psi(\mathbf{r})$ の局所的な相互作用のみを含む。 $\hat{f} = 1/2$ では

$$W(\psi) = -C(X) \psi^2 + g \psi^4 + \dots \quad (10)$$

と展開される。 $C(X)$, g は正の定数である。

自由エネルギー (5) は短距離と長距離の両方の相互作用をもつ点に最大の特徴がある。しかも、これは ψ は entropic な起原をもつ。モノマー-モノマー相互作用の強さは (10) の係数 C によりのみ与えられていることに注意されたい。長距離相互作用は $\psi(\mathbf{r})$ が局所的にゆらぐと係数 (9) のためその効果が遠方にまで及ぶことを表わす。あるいは、一本の鎖の中にある A, B モノマーがたがいに segregate しようとしてもつながら、こいるため一様相である A モノマーがゆらぎで多くなると領域のまわりには B モノマーがくる傾向にあることを意味する。実際、(5) と (10) から ψ の二次までで ψ の二体相関をもとめると有限波数 ($\sim R_g^{-1}$) で peak が現われる。

Strong segregation limit での平衡パターンを得るために $\psi(\mathbf{r})$ を周期階段関数で近似する。空間周期 D を波長 λ として (5), (9) を解く問題はライグナー-ラングミュアの平衡構造を求めるのと類似であり、(5) の長距離相互作用を Ewald の方法で処理することにより、実際に関係 (4) を導出できる。

§5. おわりに

高分子共重合体のミクロ相分離で strong segregation limit を扱える理論をつくらねばならぬ。もちろん、ラメラ構造のような二次元秩序はげんみつには安定な平衡状態とはなりえない。(ただし、 $D \sim 100 \text{ \AA}$ のようなメソスコピックなスケールの構造には熱揺動は、普通の

結晶構造の場合に比べて、相対的に弱い影響しか与えない。) これをみるためには上の議論で無視した(4)の項を、そのなかでも特に周期構造からの歪み、すなわち、位相関数の空間変化による(自由)エネルギーの増分をみなければならぬ。また、一次元秩序の不安定性は系の長波長、低振動数モード、すなわち、流体力場に異常性を与える。マイクロ相分離のような系の並進対称性が破れた状態では位相関数はひとつの流体力場の変数である。したがって、(5)から位相関数に対する非線形フェイズハミルトニアンを導出すことはマイクロ相分離のダイナミクスを議論する上で基本的な問題である。この方向の研究も現在進行中である。

参考文献

- (1) T. Hashimoto et al, *Macromolecules* 13 (1980) 1237 及び引用文献
- (2) L. Leibler, *Macromolecules* 13 (1980) 1602.