



# 電子密度差の小さいブロック共重合体による 特異的小角散乱プロファイルの解釈

山本勝宏<sup>1,2</sup> 佐竹好輝<sup>1</sup>

1 名古屋工業大学大学院工学研究科, 2 名古屋工業大学フロンティア研究院

## 1. 背景と研究目的

ポリスチレンとポリメタクリル酸アルキルからなる二元ブロック共重合体 (PS-PAMA) には複雑な相転移挙動を示す系があり, 小角 X 線散乱 (SAXS) 測定や小角中性子散乱 (SANS) 測定によって明らかにされている. PS-PAMA のうちポリスチレン-*b*-ポリメタクリル酸ブチル (PS-PnBMA) は, 上限秩序-無秩序転移と下限無秩序-秩序転移の両者を示す. そのため, PS-PnBMA の化学構造や溶解性パラメータなどが類似したポリスチレン-*b*-ポリアクリル酸ブチル (PS-PnBA) についても同様の複雑な相転移挙動を示す可能性がある. また, PS-PnBA は, 圧力誘起相転移による低温成型加工が可能な "Baroplastic" としての報告例もあり, その構造や物性について研究が進められているが未解明な点も多い. そこで本研究では, 一部重水素化した PS-PnBA (PS-dPnBA) の温度可変 SAXS 測定及び SANS 測定による構造解析を試みた. その結果, 2 成分間の電子密度差の小さい PS-PnBA 系では特異な散乱挙動を示すことが明らかになった. SAXS 測定, SANS 測定及び高分子界面の状態を観察可能な測定手法である中性子反射率 (NR) 測定による相補的な構造解析を行い, 特異的 SAXS プロファイルの解釈を試みた.

## 2. 実験内容

試料には, PnBA 成分のブチル基を重水素化した PS-dPnBA (側鎖ブチル基の重水素化率 73 mol%) と通常の PS-PnBA を用いた. 試料の分子特性は, 数平均分子量  $M_n = 8.6 \times 10^4$ , PS の体積分率  $f_{PS} = 43\%$  であった. 溶媒キャスト法により PS-dPnBA のトルエン溶液から厚さ約 1 mm のフィルム状のバルク試料を得た. このフィルムを真空乾燥後, 真空下にて 120 °C で 48 時間熱処理を施して試料を調整し, 温度可変 SAXS 測定による構造解析を行った. 検出器は Pilatus 100K を用いた. なお, ここでは中性子散乱, 中性子反射率測定の結果は紹介しない.

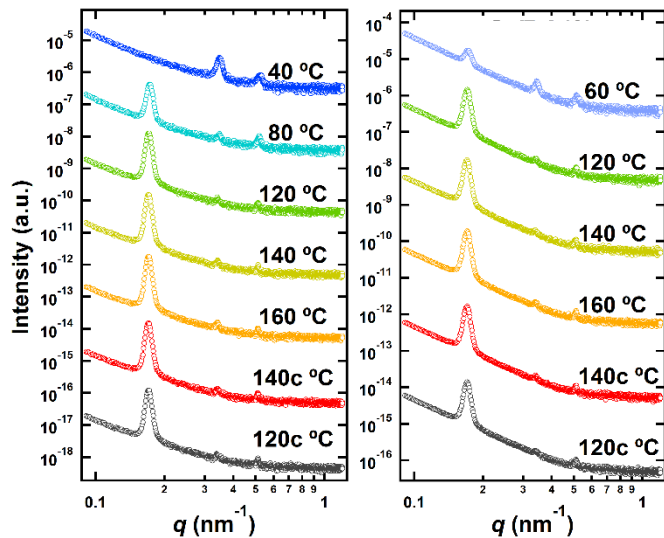


Fig.1 SAXS profiles of PS-PnBA (left) and PS-dPnBA (right)

## 3. 結果および考察

Figure 1 に, 昇温に伴う PS-PnBA および PS-dPnBA の一次元 SAXS プロファイルの温度変化を示した. 昇温に伴い 1 次ピークの散乱強度が著しく変化する特異な散乱挙動が現れた. 特に 40 °C では 1 次ピークがほぼ消失しており, 2 次ピーク・3 次ピークと異なる挙動を示した. 重水素化物でもほぼ同様の挙動であることが確認できる. SANS 測定ははこのような温度変化は見られない. この変化の原因は両成分の電子密度差が非常に小さく, 40 °C でほぼ一致することによる. 完全一致の場合コントラストの消失で散乱はなくなるはずであるが, そうではないことから, 我々は界面領域である部分に電子密度の異なる領域があるためであるという結論を得ている. これらは中性子反射率および密度測定, 散乱パターンの計算結果から示唆される結果であった.