



# ブロック共重合体が形成する新規マイクロ相分離構造

山本勝宏

名古屋工業大学大学院 工学研究科

キーワード : 小角散乱, ミクロ相分離構造, ブロック共重合体

## 1. 背景と研究目的

互いに非相溶な二種類の高分子鎖の片末端同士が化学結合で連結した高分子ブロック共重合体(BCP)が相分離により形成する球状マイクロ相分離構造は、一方の構成高分子の体積分率が10%程度のとき、その成分からなる球状ドメインを形成する。多くの場合、この球状ドメインの空間配列は秩序性を持つ場合、体心立方格子状に配列することが知られている。近年、まさに、この10年間で、BCPおよびBCPに第三成分(高分子)を混合した系で、このマイクロドメインの空間配列において、12回対称準結晶(DDQC)やその近似結晶が発見された。我々は、これまで上述のBCPに第三成分の高分子鎖を混合した系で、Frank-Kasper  $\sigma$  相(近似結晶)を発見し、 $\sigma$  相への相転移過程において12回対称準結晶が形成することを突き止めてきた[1,2]。近年、BCPのブレンド系の理論的予測からも近似結晶形成が報告され、きわめて単純なBCPで実験的にも証明された[3,4]。本研究では、これらの構造発見が特殊な高分子のみに発現するのではなく、様々な種類のBCPでも発現することを明らかにすることで、BCP系ソフトマテリアルにおけるQCや近似結晶の発現の普遍性を明らかにすることを目的とする。

## 2. 実験内容

BCP (Polystyrene-*b*-Poly(methyl acrylate) (SMA)を原子移動ラジカル重合で2種類 SMA1 ( $M_{n,PS} = 15,400$ ,  $M_{n,PMA} = 17,700$ ,  $\phi_{PMA} = 19.1 \text{ vol}\%$ ) と SMA2 ( $M_{n,PS} = 67,300$ ,  $M_{n,PMA} = 17,700$ ,  $\phi_{PMA} = 50.7 \text{ vol}\%$ ) を合成した。SMA1 と SMA2 を所定の割合でブレンドしたトルエン溶液を作成し、室温で1週間かけてゆっくりと溶媒蒸発させた。得られたフィルムを真空中  $180^\circ\text{C}$  で4日間熱処理を行った。小角散乱測定はBL8S3カメラ長約4m、X線波長0.092 nm、検出器PILATUS 100Kでデータを取得した。二次元データは円環平均により一次元プロファイルとした。

## 3. 結果および考察

Figure 1 に小角散乱結果を示す。二種類のBCPの重量分率をSMA1 : SMA2 = 72 : 28 および 62 : 38 でブレンドしたものである。前者に Frank Kasper  $\sigma$  相、後者に FK A15 相の形成が認められた。理論予測と先行研究での結果に加え、一次構造の単純な新たな高分子で準結晶近似結晶の形成が確認できたことは重要で、一連の結果が普遍的な事象であることを強く示唆する。

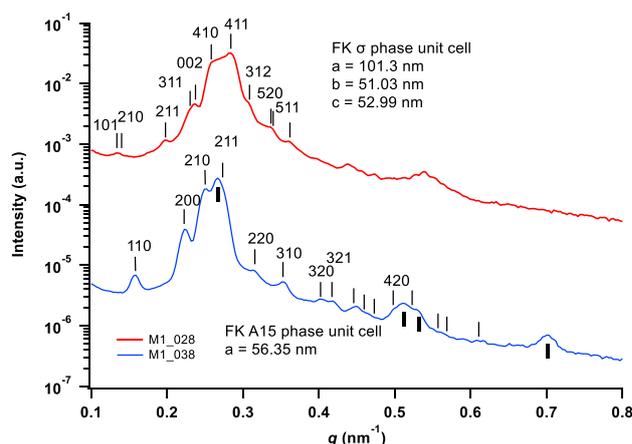


Figure 1. SAXS profiles of BCP blend samples: SMA1 : SMA2 = 72 : 28 (red) and 62 : 38 (blue).

[1] H. Takagi, K. Yamamoto, et al., *J. Phys., Condens. Mat.* **29** (2017) 204002.

[2] H. Takagi, K. Yamamoto, *Macromolecules* **52** (2019) 2007.

[3] K. Kim, F.S. Bates et al. *PNAS* **115** (2018) 847.

[4] A.P. Lindsay, F.S. Bates et al. *ACS Macro Lett.* **9** (2020) 197.