



## ブロック共重合体が形成する新規マイクロ相分離構造 3

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，マイクロ相分離構造，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

前回の申請課題 202003024 に続き、新規モルフォロジー探索として新規に高分子を合成した。用いたBCP (Polystyrene-*b*-Poly(methyl acrylate) (SMA)の種類は同じであるが、分子量を若干大きめにした。原子移動ラジカル重合で2種類、SMA1 ( $M_{n,PS}=5,100, M_{n,PMA}=20,200$   $\phi_{PS}=17$  vol%) と SMA2 ( $M_{n,PS}=21,800, M_{n,PMA}=20,200$ ,  $\phi_{PMA}=52$  vol%) を合成した。SMA1 と SMA2 を 71:29 (M1\_028) および 72:28 (M1\_029) の重量比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190°Cで2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

図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71:29でブレンドしたものである。前回までに報告した系では、180°Cで熱処理時間は4日間行ったときFrank Kasper  $\sigma$ 相の形成が確認できていた[3]。今回は前回までに比べ、分子量数千大きくなった試料を用いたため、温度は190°Cと10°C上昇させて行った。しかしそれでもなお、熔融粘度が高いことから、平衡構造にまだ到達せず、明確な構造形成には至っていないと考えられる。散乱プロファイルを一次ピーク位置で規格化したところ、図中の黒線で示す特徴的なピーク位置が一致することが分かる。このピークは $\sigma$ 相形成過程において、まず観測され始める特徴的なピーク

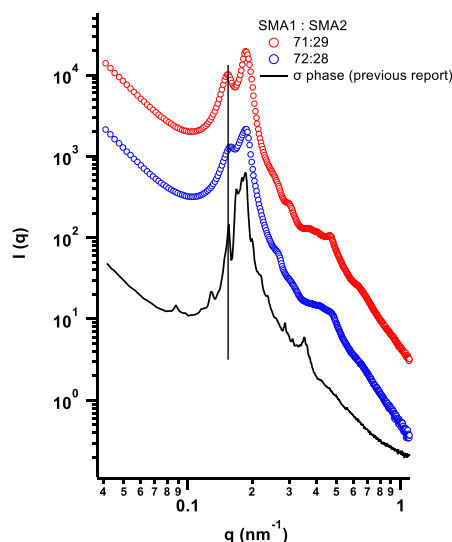


Figure 1. SAXS profiles of samples with SMA1:SAM2 = 71:29 (red), 72:28 (blue), and previous word (black) (left).

であることが分かっており、今回の試料においても熱処理時間を延ばすことでこのピークが発達してきたことから、さらに熱処理時間を延ばすことで、 $\sigma$ 相の形成が期待できることを確認した。

#### 4. 参考文献

- [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. Yamamoto, H. Takagi, *Materials Transactions, **accepted**, Materials Science on Hypermaterials, Frank-Kasper  $\sigma$  and A-15 Phases Formed in Symmetry and Asymmetry Block Copolymer Blend System*