



## ブロック共重合体が形成する新規マイクロ相分離構造 4

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

今回の実験で用いたBCPはこれまで報告のない新しい高分子の組み合わせのアクリル系のBCP (Poly(methyl methacrylate)-*b*-Poly(n-butyl acrylate) (PMMA-BA)とした。原子移動ラジカル重合で2種類PMMA-PBA1 ( $M_{n,PMMA}=4,000$ ,  $M_{n,PBA}=20,000$ ,  $\phi_{PMA}=14.1$  vol%) とPMMA-PBA2 ( $M_{n,PS}=17,000$ ,  $M_{n,PBA}=20,000$ ,  $\phi_{PMA}=43.4$  vol%) を合成した。PMMA-PBA1とPMMA-PBA2を72:28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140~180°Cで2~3日間熱処理を行った。小角散乱測定はBL8S3カメラ長約4 m、X線波長0.092 nm、検出器PILATUS 100Kでデータを取得した。二次元データは適当な方位角で扇形平均により一次元プロファイルを得た。

### 3. 結果および考察

図1に小角散乱二次元パターンを示す。二種類のBCPの重量分率をPMMA-PBA1:PMMA-PBA2 = 72:28ブレンドした熱処理は180°Cで72時間の試料である。明瞭な散乱スポットが数多く観測され秩序性高いマイクロ相分離構造形成が確認できる。一方、熱処理温度が低い140°Cや短時間の熱処理ではブロードなピークのみ観測され秩序性が低い構造であった。円環においては、ピークはブロード化してしまうため、Figure 1に示す様に、黒点線で示す方位角を中心に $\pm 5^\circ$ で扇形平均をとって一次元プロファイルとし、ピーク分裂を十分な分解能で得られる位置を様々選択した。一例をFigure 2に示した。一次元プロファイルから多数の回折ピークが観測されることが確認できる。特に最も散乱強度の強い位置に3つのピーク

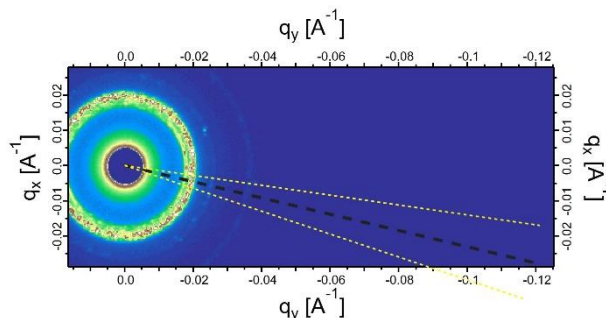
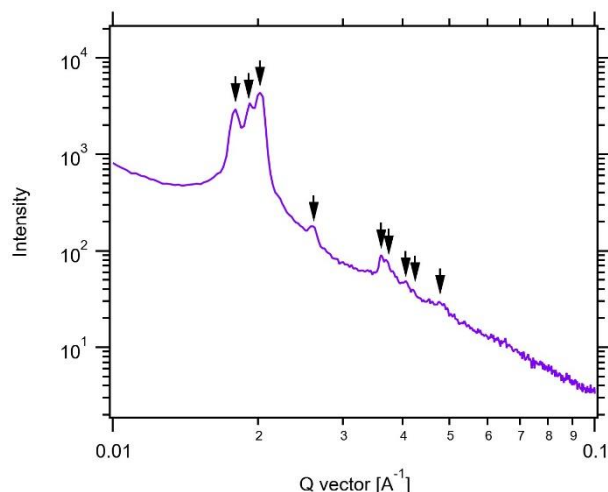


Figure 1. 2D SAXS pattern of PMMA-PBA1 and 2 blend sample annealed at 453 K for 72 h in vacuum.

が密集している。観測されたピーク位置の比を表 1 にまとめて示す。表 1 には、球状ドメインが六方最密充填構造 (Hexagonally Closed Packed Sphere; HCP) である場合のミラー指数と相対的な回折ピーク位置を合わせて示した。観測されたピーク位置は、HCP 構造によく一致することが分かる。HCP 構造はブロック共重合体のマイクロ相分離構造としても珍しい構造である。さらに本実験のブレンド系の相図において HCP の近傍に、準結晶構造が現れる可能性が高いことが報告されている[4]。今後は、ブレンド比率を少しずつ変え発現する構造を観測していく。



**Figure 2.** Sector averaged SAXS profile of PMMA-PBA1 and 2 blend sample annealed at 453 K for 72 h in vacuum. Arrows indicates diffraction peaks from HCP.

**Table 1.** Miller indexes and relative peak positions from HCP

Miller index	Relative Position	Observed Position
100	1	1
002	1.06	1.07
101	1.13	1.13
102	1.46	1.45
110	1.73	-
103	1.86	-
112	2.04	2.02
201	2.07	2.08
004	2.12	-
202	2.26	2.25
104	2.34	2.36
203	2.56	-
210	2.65	2.66
211	2.70	-

#### 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. 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.
- [5] K. Yamamoto, H. Takagi, *Materials Transactions*, **62** (2021) 325-328. *Materials Science on Hypermaterials, Frank-Kasper  $\sigma$  and A-15 Phases Formed in Symmetry and Asymmetry Block Copolymer Blend System*