

## 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

### Analysis of peculiar small-angle scattering profiles from low-contrast and weak-segregated block copolymers

山本勝宏<sup>1,2\*</sup>, 佐竹好輝<sup>2</sup>

<sup>1</sup>名古屋工業大学, 材料科学フロンティア研究院, 〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町

<sup>2</sup>名古屋工業大学, 大学院工学研究科, 〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町

Katsuhiko Yamamoto<sup>1,2\*</sup> and Yoshiki Satake<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Frontier Research Institute for Materials Science, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan

#### 1 はじめに

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) について、複雑な相転移挙動を示す系が小角 X 線散乱 (SAXS) 測定/小角中性子散乱 (SANS) 測定によって明らかにされている。例えば、ポリスチレン-*b*-ポリメタクリル酸ブチル (PS-PMBA) 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ことが報告されている。ここで、ポリスチレン-*b*-ポリアクリル酸ブチル (PS-PnBA) は、構造や溶解性パラメータなどが PS-PMBA と類似しており、同様の相転移挙動を示す可能性がある。PS-PnBA は圧力誘起相転移を示すため、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-*d*PnBA) の SAXS/SANS 測定による構造解析を試みた。その結果、PS-PnBA 系では特異的な SAXS プロファイルが現れることが判明したため、その詳細について検討した。

#### 2 実験

試料には、PnBA 成分のブチル基が重水素化された PnBA からなる PS-*d*PnBA を用いた。数平均分子量  $M_n$  は  $8.3 \times 10^4$  g/mol、PS の体積分率  $f_{PS}$  は 42% であった。PS-*d*PnBA について SAXS/SANS 測定による構造解析を行った。SAXS 測定は BL10C、SANS 測定は J-PARC の物質・生命科学施設の BL15 (大観) で実施した。

#### 3 結果と考察

Figure 1 に、昇温に伴う PS-*d*PnBA の一次元 SAXS/SANS プロファイルの変化を示した。SAXS プロファイルでは、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 313K では一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とった。それに対し

て SANS プロファイルでは、各温度の 1 次ピークの散乱強度が殆ど変化しなかった。また、ピーク位置の比からラメラ状のマイクロ相分離構造を形成したままであり、モルフォロジーの変化が起きていないことがわかった。したがって SAXS/SANS 測定による相補的な構造解析の結果、特異的 SAXS プロファイルは相転移によるものではなく、別の要因に由来していると結論付けた。

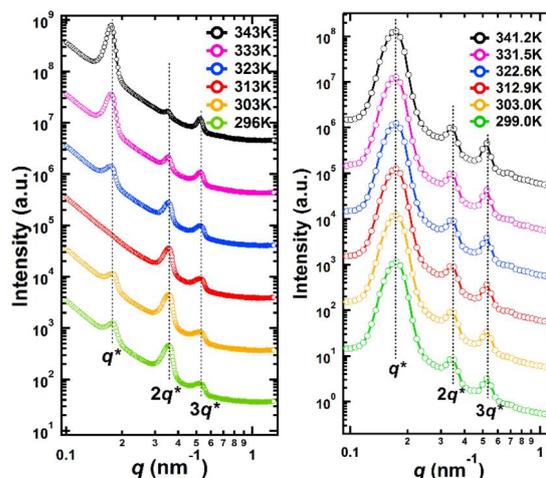


Figure 1. 1D-SAXS (left) and SANS (right) profiles of PS-*d*PnBA at various temperatures.

特異的 SAXS プロファイルについて議論するために、各温度での散乱コントラストを与える電子密度差の変化に注目した。熱膨張による体積変化を考慮した PS と PnBA 間の電子密度差とそれぞれの体積分率を算出し、論散乱強度を求めた (図の実線)。Figure 2 に実験散乱強度と理論散乱強度を測定温度に対してプロットしたところ、実験値を表す各点と理論値を表す実線が良い一致を示した。よって、温度変化に伴う電子密度差の変化が特異な散乱挙動をもたらすことが示唆された。また、1 次ピークの消

失に対して、2次ピーク・3次ピークが依然として現れることについては、2成分の界面近傍を混合領域として疑似的な第3成分と仮定した場合の、混合領域とポリマードメイン間の電子密度差に起因すると考えられる。

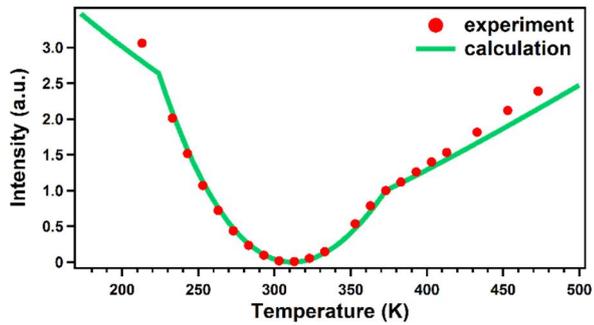


Figure 2. SAXS intensity normalized with the intensity measured at 100°C.

\* yamamoto.katsuhiko@nitech.ac.jp