

# ポリスチレン-アクリル酸イソブチルブロック共重合体の相分離構造の圧力依存性

## Pressure dependence of micro-phase separated structures in polystyrene-*b*-poly (iso-butyl acrylate) system

山本勝宏, 吉森健一\*

名古屋工業大学 大学院工学研究科 生命・応用化学専攻

〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町

Katsuhiro YAMAMOTO\* and Kenichi YOSHIMORIO

Department of Life Science and Applied Chemistry, Graduate School of Engineering,

Nagoya Institute of technology,

Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan

### 1 はじめに

圧力印加により相溶・相分離状態を転移する高分子多相系である Baroplastics (バロプラスチック) が理論的かつ実験的に明らかになった<sup>1</sup>。例えば、polystyrene-*b*-poly(*n*-butyl acrylate) (SnBA) では重量組成が 50 : 50 程度では常温常圧において固体であり、PnBA と PS が相分離してラメラ構造を形成している。しかし常温で 34.5MPa の圧力印加により PnBA と PS が相転移して相溶状態となり流動性を示す事が SAXS 測定により明らかにされてきた。また、圧力を常圧に戻すと相分離状態になり流動性を失って固体となる。つまり常温で成形加工する事が可能である。一方、SiBA の相分離構造の圧力依存性については報告例が少ないが、構造、溶解度パラメータ等 SnBA と類似しているため高い相挙動の圧力依存性が期待される。従って、本研究では SiBA の圧力依存性について SAXS 測定を行い、検討した。

### 2 実験

Polystyrene-*b*-poly(*tert*-butyl acrylate) (StBA) を Atomic Transfer Radical Polymerization (ATRP) 法により作製した。また、StBA の *tert*-butyl 基に対して isobutyl alcohol を用いてエステル交換することにより polystyrene-*b*-poly(iso-butyl acrylate) (SiBA) を作製した。ジブロック共重合体の分子量は SEC により決定し、組成は <sup>1</sup>H-NMR 測定により決定した。(SiBA : Mn = 7.8 × 10<sup>4</sup>, φ<sub>PS</sub> = 0.66) 溶媒キャスト法によりフィルム状のバルク試料を作製し、140°C で 48h 熱アニールを真空化で施し SAXS 測定試料とした。試料に対して温度・圧力条件を変えて小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行った。圧力媒体は水を用いた。

### 3 結果および考察

Figure 1 は 140°C と 160°C における SiBA の圧力可変 SAXS プロファイルを表す。140°C では圧力上昇とともに散乱強度が減少し、150MPa から 249MPa の間で散乱強度がゼロになり 266MPa から再び散乱強度が増加するといった散乱プロファイルが得られ

た。散乱強度が見られなくなる状態を disorder 状態とすると圧力上昇と共に order → disorder → order とした挙動を示す事が分かった。160°C では圧力上昇と共に散乱強度が減少していき 132MPa 付近以降散乱ピークが見られなくなったことから order → disorder とした相挙動を示す事が考えられる。

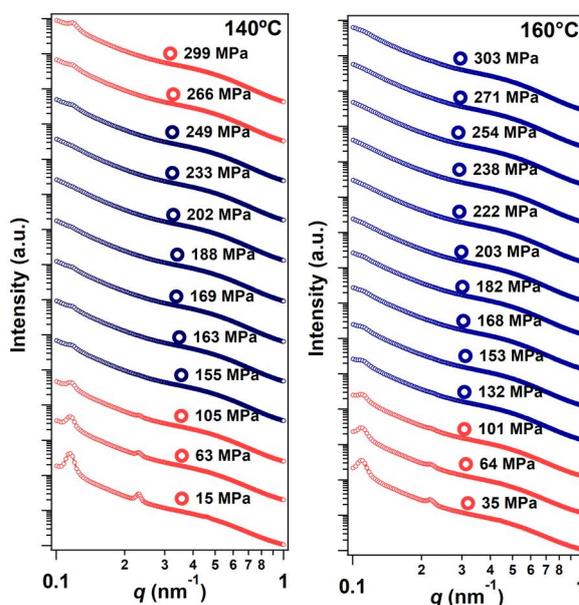
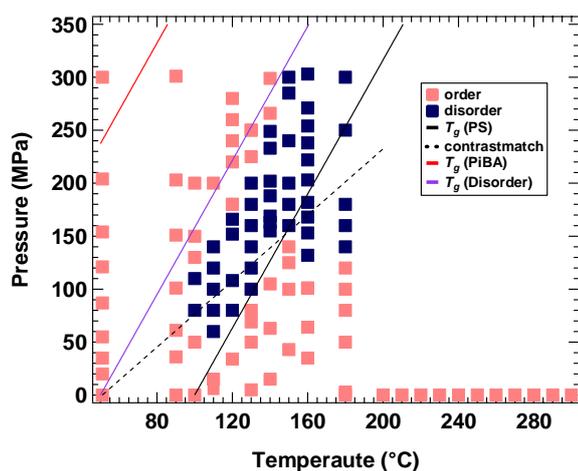


Figure 1. Pressure-dependent SAXS profiles of SiBA observed at 140 and 160 °C

Figure 2 は圧力可変 SAXS 測定結果から得られた各温度・圧力における order 状態か disorder 状態かの相図を表す。室温から 90°C までは昇圧過程において秩序無秩序転移 (ODT) が観測されなかった。一方、120°C 以上の範囲では昇圧過程で秩序・無秩序転移

(ODT)が観測された。昇圧過程において ODT が二度見られるといった特異的な相挙動が観測された。常圧下での偏光顕微鏡観察の結果から室温から 300°Cの間では TODT が観測されなかった。140°Cでは 155MPa, 160°Cでは 132MPaで ODT が起きたとすると  $dTODT/dP \geq 1.0$  (°C/MPa) となる。PS-*b*-PnBA は 1.0 (°C/MPa)<sup>1</sup>, PS-*b*-PI は 0.2 (°C/MPa)<sup>2</sup> であることから比較的、相挙動の圧力依存性が大きくバロプラスチックとしての性質を示すと言える。また、本研究では室温から 90°C付近の低温域において昇圧過程において一次ピークが消失するが高次ピークは維持されるといった相転移挙動に起因しない特異的な散乱プロファイルも得られた。この特異的な散乱挙動は両ブロック成分の圧縮率から計算される圧力に対する電子密度変化を考慮する事で説明する事ができる (Figure 2の破線で示す温度と圧力の関係)。



**Figure 2.** Phase diagram of PiBA. Red, purple, and black lines indicate the predicted glass transitions of PiBA, PiBA/PS disordered state, and PS. Broken line indicates the contrast matching of PS and PiBA domain.

参考文献

- [1] A.M.Mayes Nature 2003, 426, 424
- [2] D. A. Hajduk et al., Macromolecules 1996, 29, 1473.

\*yamamoto.katsuhiko@nitech.ac.jp