

球状マイクロ相分離構造が示す FCC 格子-HCP 格子間の  
秩序-秩序転移に関する研究A study on the order-order transition between FCC and HCP lattice in  
spherical microdomains

高木秀彰\*

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所  
〒305-0801 つくば市大穂 1-1Institute of Materials Structure Science,  
High Energy Accelerator Research Organization,  
1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

## 1 はじめに

種類の異なる高分子鎖の末端が結合したブロック共重合体は、組成に応じて様々なマイクロ相分離構造を形成することが知られている。組成の非対称性が大きくなると、球状のマイクロ構造を形成する[1]。単純なジブロック共重合体では、球は主に体心立方格子(BCC)を形成する。これは BCC では球から生じた長いコロナ鎖がどの方向にも比較的均等に伸びることができるためである。一方で、面心立方格子(FCC)や六方最密充填格子(HCP)はユニットセル内に空間が存在するため、球から生じたコロナ鎖はその空間を埋めなければならない。そのため、分子鎖のエントロピーは減少し、安定な構造にはならないと考えられている。

最密充填格子である FCC と HCP は剛体なコロイド粒子ではほとんど自由エネルギーに差はなく、ほんのわずかに FCC が安定であることが理論的に分かっている[2]。ブロック共重合体でも理論計算によれば FCC と HCP の自由エネルギー差はほとんどないことが報告されている[1]。実験でも多くの場合 FCC が出現し、極まれな例で HCP が単体で出現する[3]。

我々の研究グループはブロック共重合体とホモポリマーのブレンドに関する研究を展開している。Poly( $\epsilon$ -caprolactone)-polybutadiene(PB-PCL)と polybutadiene(PB)のブレンドにおいて組成に応じて球状のドメインが Frank-Kasper の  $\sigma$  相、HCP、FCC を形成ことを発見した[4]。本研究課題では同じ PB-PCL/PB ブレンドで昇温によって HCP から FCC へと秩序-秩序相転移(OOT)を示すことを発見したので報告する。

## 2 実験

PB-PCL は真空化逐次アニオン重合により合成した。同様に PB もアニオン重合によって合成した。分子量及び多分散度は GPC 測定から決定し、組成は  $^1\text{H-NMR}$  測定から求めた。PB-PCL の数平均分子量  $M_n$  は 7,600g/mol、分散度  $M_w/M_n=1.04$  で PCL の体

積分率は 41vol%であった。PB は  $M_n=1,700\text{g/mol}$ 、 $M_w/M_n=1.03$  であった。ホモポリマーのブレンド量は 53wt%のものを使用した。構造解析には小角 X 線散乱(SAXS)測定から特定した。SAXS 実験は高エネルギー加速器研究機構 PF の BL-6A 及び BL-10C にて行った。BL-6A では入射 X 線エネルギーは 8.3 keV、カメラ長は 2.5m にて実験を行った。BL-10C では入射 X 線エネルギーは 7keV、カメラ長は 3m にて実験を行った。

## 3 結果および考察

FIG. 1 に PB-PCL/PB ブレンドで PB ブレンド量が 53wt%の昇温 SAXS 測定結果を示す。赤線プロファイルの 170,190°C の散乱ピーク位置は一次ピーク位置に対して、 $1:(4/3)^{1/2}:(8/3)^{1/2}:(11/3)^{1/2}:(12/3)^{1/2}:(4/9)^{1/2}$  の位置に観察された。これらのピーク位置は FCC の計算結果と一致することから FCC を形成することが分かった。210°C に昇温すると散乱ピーク位置は変化し、ピーク位置は一次ピーク位置に対して  $1:1.06:1.13:1.46:1.73:1.86:2.04:2.12:2.56:2.7:2.75:2.84$  の位置に変化した。これらのピーク位置は HCP の理論値と一致するため、210°C に昇温することで FCC から HCP へと OOT を示すことが分かった。

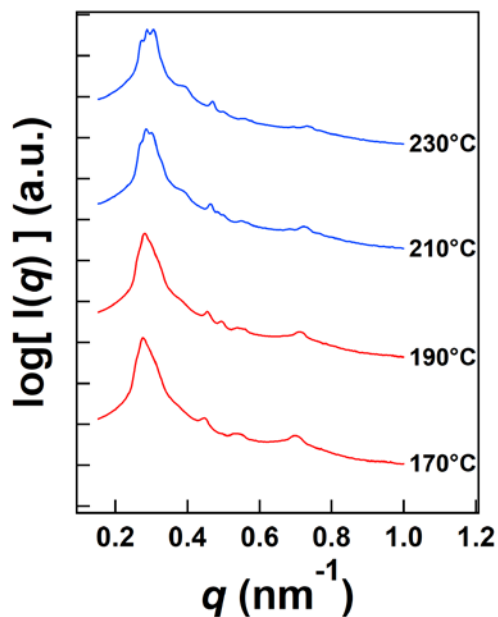


図1 : PB-PCL/PB ブレンドで PB ブレンド量が 53wt% の試料の昇温 SAXS 実験で得られた SAXS プロファイル。170、190°C は FCC、210°C、230°C では HCP を意味し、昇温によって FCC から HCP へと OOT を示すことが分かった。

#### 4 まとめ

PB-PCL/PB ブレンドで PB のブレンド量が 53wt% の試料で低温側では FCC を形成し、昇温することで HCP へと相転移することを発見した。

#### 参考文献

- [1] M. Matsen et al., *Macromolecules* **29**, 1091 (1996).
- [2] L. V. Woodcock, *Nature* **385**, 141 (1997).
- [3] L. T. Chen et al., *Polymer* **169**, 131 (2019).
- [4] H. Takagi et al., *J. Fiber Sci. Technol.* **74**, 10 (2018).

\* takagih@post.kek.jp