

## ブロック共重合体が形成する 制限された空間における結晶化

白石貴志、吉田博久(首都大院・都市環境)

ブロック共重合体は様々な相分離規則構造を形成し、そのサイズは成分高分子の回転半径程度の nm レベルである。このような相分離空間の高分子は空間的ならびに分子運動的に二重の制限によって、相転移や結晶化などが制限のないバルク状態とは異なる。本研究では、両親媒性ブロック共重合体が形成するヘキサゴナルシリンダー内部での成分高分子の結晶化を検討した。試料は poly(ethylene oxide)-*b*-poly{11-[4-(4-butylphenylazo)phenoxy]-undecyl methacrylate}、PEO<sub>m</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>n</sub> で、ヘキサゴナル PEO シリンダー構造を形成する。PEO シリンダー径は PEO の重合度 *m* に依存する。結晶化は DSC で過冷却度から評価し、SAXS 測定は PF BL-10C で行った。

PEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>47</sub> の SAXS プロファイルを図.1 に示す。 $q=2 \text{ nm}^{-1}$  のピークは PMA(Az)<sub>47</sub> マトリックス中のスメクチック液晶層からの回折で、 $q < 2 \text{ nm}^{-1}$  のピークが相分離構造からの回折である。SAXS データのプロファイルフィッティングから PEO シリンダーの直径を見積もった。PEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>n</sub> が形成する PEO シリンダー径は *m* が増加すると 8 nm から 4nm に不連続に減少する。

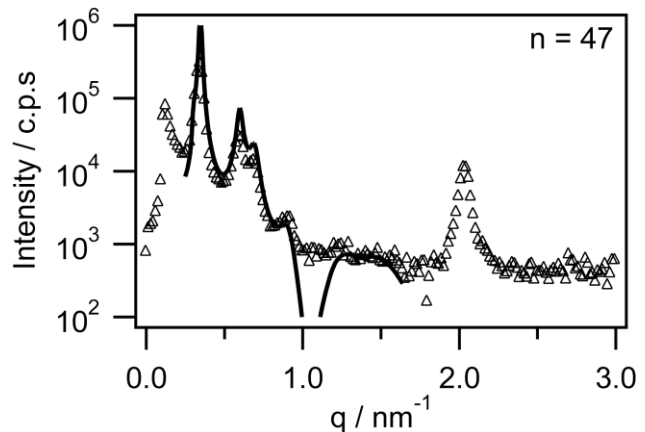


Fig.1 Fitting result of PEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>47</sub>. Solid line: fitted results, triangle: experimental data.

PEO シリンダー中の PEO 分子は、分子末端が共有結合で PMA(Az)マトリックスと結合し、相分離界面に固定されている。この末端固定によって両末端が自由な場合よりも、結晶化の過冷却度は 10 K 程度大きくなる。それに対して、PEO シリンダー径の変化によって過冷却度は 30 K 程度になり、分子運動の制限よりも空間的な制限の方が結晶化に対する影響が大きい。冷却過程での結晶化温度とシリンダー径を比較すると、シリンダー径の不連続な減少によって結晶化温度が急激に減少することが分かった。PEO 分子の回転半径 ( $R_g=1.5 \text{ nm}$ ) と SAXS から見積もったシリンダー径から、 $m > 25$  では、PEO 分子は回転半径よりも小さい空間に押し込まれていると考えられる。このような空間的な制限は、分子拡散を制限し結晶成長過程を遅延すると考えられる。また、結晶成長は三次元成長からより低次の成長へと変化する。