〔原著論文〕

ブロック共重合体/ブロック共重合体ブレンドの
球状マイクロドメインが作る最密充填格子高木 秀彰^{*1,*2}・山本 勝宏^{*3,*4}

(受付 2018 年 9 月 10 日・審査終了 2018 年 10 月 30 日)

(早期公開 2018 年 12 月 18 日・DOI:10.1295/koron.2018-0048)

要 旨 片側成分の分子量が揃ったブロック共重合体/ブロック共重合体ブレンドが示す相挙動について放射光小角 X 線散乱測定を用いて研究を行った。使用したブロック共重合体は polystyrene-polyisoprene (SI) であり, polyisoprene の分子量を揃えて polystyrene の分子量が異なる二つのものをブレンドした。polystyrene が長い SI のブレンド量を変化させて調査したところ, ブレンド量が 10 wt% では polystyrene 成分から成る球状マイクロドメインが無秩序球を形成し, 30 wt% では面心立方格子, 50 wt% ではシリンダー構造を形成した。以上のことから, 一方の成分の分子鎖の長さが異なるブレンド系において, 球状マイクロドメインが最密充填格子の一種である面心立方格子を形成することがわかった。

1 結 言

ブロック共重合体を作るマイクロドメインにはさまざまな種類が存在し, 異種高分子鎖間に働く偏析力と, 一方の成分の体積分率で構造は決まる¹⁾. 組成の非対称性が大きくなると, 球状のマイクロドメインを形成し, 単純なジブロック共重合体ではおもに体心立方格子(BCC)を形成する^{1),2)}. ジブロック共重合体がBCCを好んで形成するのは, 球から生えたコロナ鎖がBCCでは比較的どの方向にも均一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)では単位胞内に隙間が存在し, コロナ鎖はその空間を埋めるために伸びたり縮んだりし, フラストレーションが大きいため相図上の存在領域は小さい³⁾.

最近, 球状マイクロドメインが複雑な格子を形成するこ

とが報告されている。polyisoprene-poly(lactide) ジブロック共重合体 (PI-PLA) では球状構造が配列して Frank-Kasper の σ 相を形成することが発見された⁴⁾. Frank-Kasper 相とは四面体のみで結晶構造を形成できる結晶相を指し, σ 相は $P4_2/mnm$ の結晶対称性をもち, 単位胞内に 30 個の球を含む巨大な結晶格子である^{5),6)}. また σ 相は 12 回対称性をもつ準結晶の近似結晶として知られ, 準結晶の研究が盛んな合金分野では準結晶とセットで発見されることが多い。ブロック共重合体の系でも同じように, その後の研究によって同じ PI-PLA の系にて 12 回対称性をもった準結晶が発見された⁷⁾.

このような複雑な格子について理論的な研究も近年盛んに行われている。自己無撞着場理論(SCFT)を用いた研究からジブロック共重合体では, σ 相が熱力学的に安定な構造として存在できる鍵はコンフォメーションの非対称性であると予言された⁸⁾. コンフォメーションの非対称性とは $\varepsilon^2 = v_A a_A^2 / (v_B a_B^2)$ で定義され, v_i は i 成分のモル体積, a_i は i 成分の統計セグメント長をそれぞれ意味する。このパラメータはジブロック共重合体の相図が $f = 0.5$ で鏡対象にならない理由として導入された⁹⁾. SCFT では, $\varepsilon = 1.5$ で σ 相の安定領域が相図上に出現し, ε が大きくなるに従いその領域も拡大することが計

^{*1} 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光科学研究施設 (〒305-0801 つくば市大穂 1-1)

^{*2} 総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究科物質構造科学専攻 (〒305-0801 つくば市大穂 1-1)

^{*3} 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)

^{*4} 名古屋工業大学大学院工学研究科物質工学専攻 (〒466-8555 名古屋市昭和区御器所)

算によって導かれた。この理論予想が正しいか確認するために ε が異なる複数のブロック共重合体を合成し相図を作製して比較したところ、 σ 相の存在領域は ε が大きくなるに従い拡大することが実験によって確認された¹⁰⁾。

2017年には球状ドメインが集まってFrank-KasperのC14とC15を形成することが報告された¹¹⁾。C14とC15の結晶空間群はそれぞれ $P6_3/mmc$ と $Fd3m$ であり、金属では奇妙な物性を示すLaves相に属する。これらの格子を出現させるためには複雑な熱処理過程が必要であり、熱履歴に強く依存する系であることが報告された^{11),12)}。C14とC15の熱力学的安定性に関する理論研究もされており、分子量分布をもたない理想的なジブロック共重合体ではC14とC15ともに安定にはならないことが計算によってわかった¹¹⁾。一方で、片側成分が等しい重合度をもったジブロック共重合体/ジブロック共重合体ブレンドではC14とC15は安定相として出現できる計算結果となった^{12),13)}。片側成分は同じ重合度を仮定し、もう一方の成分には二種類の長さが存在する高分子モデルであり、疑似的に片側のみが分子量分布をもった場合と考えることもできる。

筆者らの研究グループはおもにブロック共重合体の多成分系に着目して研究を行ってきた。polystyrene-polyisoprene ブロック共重合体 (SI)/polyisoprene ホモポリマーブレンド (PI) では、ジブロック共重合体のみでは形成できない ordered bocontinuous double diamond 構造を発見した^{14)~16)}。また polybutadiene-poly(ε -caprolactone) ブロック共重合体/polybutadiene ホモポリマーブレンドでは、Frank-Kasperの σ 相や、最密充填格子などを形成することを報告した^{17),18)}。本研究では、PI成分の分子量が揃ったSI/SIブレンドに注目し、PS成分の球状マイクロドメインが配列して面心立方格子(FCC)を形成することがわかった。

2 実験

2.1 試料作製と分子特性

試料であるSIは真空下逐次アニオン重合により合成した^{14),15)}。PI成分の分子量はほぼ同じで、PSの分子量が大きいものと小さいものを重合した。SIの分子量と分子量分布は、ポリイソプレンスタンダードを用いてSEC測定および¹H NMR測定から決定した。PSの体積分率(f_{PS})は¹H NMR測定から求めた。合成したSIの分子特性をTable 1に示す。

ブレンド試料はPSとPIに対して良溶媒であるトルエンに溶かし、一週間程度かけてキャストして得た^{14),15)}。その後、72時間真空乾燥させ、120°Cに保った真空オーブン中で24時間アニールした。

2.2 小角X線散乱測定

小角X線散乱(SAXS)測定は高エネルギー加速器研究

Table 1.

	$M_{n,PS}$ (g/mol) ^{a)}	$M_{n,PI}$ (g/mol) ^{b)}	M_w/M_n (g/mol) ^{a)}	f_{PS} (vol.%) ^{c)}
SI6/23	6,000	22,800	1.03	19
SI33/28	33,400	27,500	1.06	52

^{a)} Determined by SEC. ^{b)} Determined by SEC and ¹H NMR.

^{c)} Determined by ¹H NMR.

機構フォトンファクトリー (PF) のBL-6A および BL-15A2にて行った^{19),20)}。BL-6Aではカメラ長は2.5 m、波長は0.150 nmを用い、検出器はPILATUS3 1Mを使用した。BL-15A2ではカメラ長3.5 m、波長は0.218 nmとし、PILATUS3 2Mを検出器として使用した。長周期が既知のベヘン酸銀を使用してカメラ長の校正を行った。得られた二次元データはPFで開発した一次元化ソフトSAngherで円周平均を行い²¹⁾、試料の透過率とバックグラウンドで補正した。散乱ベクトルの大きさ q は以下のように定義した。

$$q = \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) \sin \frac{\theta}{2} \quad (1)$$

ここで λ は波長、 θ は散乱角を意味する。

温調ステージにはLinkam 10002L (Japan Hightech)を使用した。温度履歴は、各ターゲット温度まで100°C/minで加熱または冷却した後、10分待ち、その後5秒間X線を照射しデータを取得した。X線によるダメージを回避するために、X線を照射している時間以外には試料にX線を照射しなかった。

3 結果と考察

Table 1に示したように合成したSIのPI成分は、SI6/23とSI33/28ともに分子量が25,000 g/mol程度で揃った試料を使用し、PS成分はSI33/23の方がSI6/23よりも約5倍程度大きいものを使用した。Figure 1に合成したSI6/23とSI33/28のSECカーブを示す。どちらの試料も単峰性のピークを示した。ブレンド試料はSI6/23に対してSI33/28を10 wt%, 30 wt%および50 wt%ブレンドし使用した。

Figure 2にSI33/28のブレンド量($\phi_{SI33/28}$)が10 wt%の昇温SAXS測定結果を示す。各プロファイルは見やすいように上側に平行移動させている。ブロードな一次ピークが $q=0.13 \text{ nm}^{-1}$ 付近に観察され、form factorのピークが矢印で示した位置の $q=0.37 \text{ nm}^{-1}$ と 0.58 nm^{-1} に観察された。球状のform factorは、以下の位置にピークが観察されることが計算上わかっている。

$$q_{m,i}R = 5.765, 9.111, \dots \quad (2)$$

ここで R は球状ドメインの半径、 $q_{m,i}$ は i 番目のピーク位置を意味する。Figure 2で観察されたピーク位置の比

Figure 1. SEC elution curves for synthesized block copolymers. The solid line represents SI6/23, and the dashed line corresponds to SI33/28.

Figure 2. SAXS profiles of the blend sample with $\phi_{\text{SI33/28}} = 10 \text{ wt\%}$ during heating. Arrows indicate peak positions of the spherical form factor.

は式 (2) と一致したことから、球状の構造を形成していることがわかり、この計算式から R は 15.6 nm であることがわかった。また高次ピークが観察されなかったことから、球は格子を形成せずは無秩序に配列していることがわかった。

Figure 3(a) に $\phi_{\text{SI33/28}} = 30 \text{ wt\%}$ の試料で得られた昇温 SAXS プロファイルを示す。100°C から 180°C のプロファイルには、一次ピーク位置に対して $1 : (4/3)^{1/2} : (8/3)^{1/2} : (11/3)^{1/2} : (19/3)^{1/2} : (35/3)^{1/2}$ の位置 (細矢印)

Figure 3. SAXS profiles of the blend sample with $\phi_{\text{SI33/28}} = 30 \text{ wt\%}$ obtained during (a) heating and (b) cooling. Thin arrows show the scattering peak positions of FCC lattice. Thick arrows represent peak positions of the spherical form factor.

Table 2.

Relative peak position	(<i>hkl</i>)
1	111
$\sqrt{4/3}$	200
$\sqrt{8/3}$	220
$\sqrt{11/3}$	311
$\sqrt{12/3}$	222
$\sqrt{16/3}$	400
$\sqrt{19/3}$	331
$\sqrt{20/3}$	420
$\sqrt{24/3}$	422
$\sqrt{27/3}$	511
$\sqrt{32/3}$	440
$\sqrt{35/3}$	531

に観察された。Table 2 に FCC からの相対散乱ピーク位置およびそれに対応する格子面をまとめて示す。Table 2 から実験で得られた散乱ピーク位置は FCC の計算値とすべて一致した。また Figure 4(a) に 100°C で得られた SAXS プロファイルと、球状ドメインが FCC を形成したときのパラクリスタル理論に基づいて計算した理論計算曲線を示す²²⁾。実験で得られたカーブと理論曲線がよく一致したことから 100°C では FCC 形成することがわかった。また fitting の結果から R が 15.0 nm という結果になった。200°C まで昇温する鋭い高次ピークは消滅し、form factor に由来するブロードなピークが太矢印で示した位置 $q = 0.38 \text{ nm}^{-1}$ と $q = 0.59 \text{ nm}^{-1}$ の二つ観察された。これらの値は式 (2) を使うとそれぞれ R が 15.3 nm と 15.5 nm となりほぼ一致したことから、200°C 以上では球が無秩序な配置をしていることがわかった。またこれらの値は理論曲線の fitting で得られた R 値とも一致した。

Figure 4. (a) SAXS profile of the sample with $\phi_{\text{SI33/28}} = 30 \text{ wt\%}$ measured at 100°C. (b) SAXS profile of the sample with $\phi_{\text{SI33/28}} = 30 \text{ wt\%}$ obtained at 100°C cooled from 220°C. The solid lines mean the calculated SAXS curve of FCC.

Figure 3(b) に 220°C から冷却したときの SAXS プロファイルを示す。160°C では、ブロードな一次ピークと太矢印で示した位置に球の form factor のピークが二つ観察された。その後、120°C まで降温すると、球の form factor のピークは存在しつつ細矢印で示した位置にピークが出現し、80°C まで冷却するとそのピーク強度が増大した。球の form factor のピークが二つ観察されていることから、モルフォロジーは球状ミクロドメインであることは判断できるが、散乱ピーク位置が明確でないため格子は明確には決められない。そこで Figure 4(a) と同じように、FCC 格子を仮定したパラクリスタル理論を用いて理論曲線を計算した。その結果を Figure 4(b) に示す。Figure 4(b) からわかるように、計算曲線と実験で得られたカーブがよく一致した。したがって、格子を決める明確なピーク位置は観察されなかったが、計算曲線との比較により冷却過程でも FCC が出現することがわかった。

Figure 5(a) に昇温過程で得られた散乱強度の逆数 ($1/I_{\text{max}}$)、散乱ピークの半値全幅の二乗 (σ_q^2) を絶対温度の逆数 ($1/K$) でプロットした図を示す。散乱強度の逆数と σ_q^2 とともに 160°C 辺りまでほとんど変化せず、180°C 前後で大きく増加した。これは相分離した秩序相から無秩序相へと相転移したことを意味する²³⁾。組成の非対称性が大きい場合は直接分子レベルで相溶した状態にはならず、球が無秩序に配置した状態になることが知られている^{24),25)}。Figure 3 の SAXS 結果から 200°C 以上でも球状構造が存在することから、この試料でも無秩序状態

Figure 5. (a) $1/I_{\text{max}}$ (Inverse of the scattered intensity at q^*) and σ_q^2 (square of full-width at half-maximum at q^*) plotted as a function of $1/T$ for the sample with $\phi_{\text{SI33/28}} = 30 \text{ wt\%}$ during heating, where q^* is the q -value at the first-order scattering maximum. (b) long period D plotted as a function of $1/T$.

で球状構造が残っていることがわかった。Figure 5(b) は長周期 $D(q=2\pi/q^*, q^*$ は一次ピーク位置) を $1/K$ でプロットした図を示す。温度が上昇するに従い D は増加し、180°C から大きく増加したところから相転移を示したと考えられる。一般的な BCC や FCC の D は温度によって変化が小さいか減少することが報告されている^{26)~28)}。これは温度が上昇することで偏析力が減少し、分子鎖がラクビーボール形から球形に近づくためである。Figure 5(b) で D が温度で増加したのは、試料がまだ非平衡状態であることを意味する。しかしながら、構造自体は昇温時と降温時に同じ FCC が観察されているために、安定な構造であると考えられる。

Figure 6 に $\phi_{\text{SI33/28}} = 50 \text{ wt\%}$ の試料で得られた昇温 SAXS プロファイルを示す。100°C 以上では散乱ピーク位置は $1:4^{1/2}:7^{1/2}:9^{1/2}$ の相対位置に観察された。これは六方格子状にシリンダー構造が配列したときに得られるピークと一致する。したがって、 $\phi_{\text{SI33/28}} = 50 \text{ wt\%}$ では球状ドメインではなく、シリンダー状のドメインであることがわかった。Figure 6 より 160°C になると一次ピーク位置に対して $3^{1/2}$ 倍の位置にピークが先鋭化し、一方で $4^{1/2}$ 倍の位置のピーク強度は減少した。これも試料作製時には系が十分に平衡状態には達していないことを意味する。

Figure 7 に SI6/23 と SI33/28 のブレンドの相図を示す。縦軸は各温度で観察された構造で、横軸は $\phi_{\text{SI33/28}}$ を意味する。図中の + は無秩序球 (DS), ○ は FCC, □ はシリンダーを示す。Figure 7 より、 $\phi_{\text{SI33/28}}$ が 10 wt% で

Figure 6. SAXS profiles of the blend sample with $\phi_{\text{SI33/28}} = 50 \text{ wt\%}$ during heating. Arrows represent the scattering peak positions of cylindrical microdomains.

Figure 7. Phase diagram for binary mixtures of SI6/23 and SI33/28. Phase notation is as follows: DS, disordered spheres; FCC, face-centered cubic lattice; HEX, hexagonally packed cylinders.

は無秩序球を形成した。30 wt% では低温側に FCC を、200°C 以上で無秩序球となった。50 wt% では球ではなくシリンダー状マイクロドメインとなった。したがって、FCC は無秩序球とシリンダー構造の間に存在することがわかった。一般的に、FCC などの最密充填格子には単位胞内に隙間が存在し、この隙間を溶媒やホモポリマーなどの他の成分で埋めることで安定構造として出現

できると考えられる。しかしながら、本研究で用いた SI6/23 と SI33/28 は PI 成分の分子量がほぼ等しく、球状ドメインのコロナ鎖の長さは揃っており FCC の単位胞内に存在する隙間を埋めることは難しいと考えられる。最近の理論研究からこのような片側成分の分子量が揃い、もう一方の成分の分子量が異なるブロック共重合体/ブロック共重合体ブレンドでは球状のドメインが変形することが報告されている¹³⁾。このように球構造が変形することで、FCC がもつ単位胞の隙間をパッキングフラストレーションがないようにコロナ鎖が隙間を埋めることができた結果、FCC が安定構造として出現できたのだと考えられる。しかしながら Figure 3 の SAXS 結果から球状の form factor が比較的きれいに観察されているところから、球の変形はそれほど大きなものではないと推察される。

4 結 論

片側成分の分子量が揃った SI/SI ブレンドが示す相挙動について SAXS 測定を用いて研究を行った。合成した二つの SI は、PI は約 25,000 g/mol とほぼ同じ長さを持ち、PS 成分は 6,000 と 33,400 g/mol と分子量が 5 倍程度異なるものをブレンドし使用した。SI33/28 のブレンド量が 10 wt% では球状ドメインが無秩序に配列した構造であることがわかった。また $\phi_{\text{SI33/28}} = 30 \text{ wt\%}$ の試料では、100°C ~ 180°C までの間に球が FCC 格子状に配列し、200°C 以上では無秩序球になることがわかった。220°C からの冷却過程でも FCC は形成されたことから FCC が安定な構造であることが示唆された。SI33/28 のブレンド量が 50 wt% になると、球状ではなくシリンダー状の構造を形成することがわかった。これらの試料を用いて相図を作製したところ、相図上では FCC は無秩序球とシリンダー構造の間に存在することがわかった。一般的には最密充填格子である FCC や HCP には単位胞内に隙間が存在し、この隙間を他の成分で埋めることで安定構造として出現すると考えられている。本研究で用いたブレンド試料は球から生えたコロナ鎖の鎖長はほぼ等しく、コア内の鎖長の長さが 5 倍程度異なっている。最近の理論研究から、このようなコア成分の分子鎖長が大きく異なるブレンドでは球が変形することが報告された。したがって、本研究で使用した試料でも球が変形し、その結果最密充填格子内に存在する隙間が埋められ、安定な構造として出現したのだと考えられる。

謝 辞 本研究は日本学術振興会の科学研究費補助金(基盤研究 B; 17H03065 および若手; 18K14289)の一部支援により実施した。SAXS 実験は高エネルギー加速器研究機構のフotonファクトリー(課題番号 2015G572, 2016G525, 2017G546)にて行った。

文 献

- 1) F. S. Bates and G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **41**, 525 (1990).
- 2) M. W. Matsen and F. S. Bates, *Macromolecules*, **29**, 1091 (1996).
- 3) Y.-Y. Huang, J.-H. Hsu, H.-L. Chen, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **40**, 406 (2007).
- 4) S. Lee, M. J. Bluemle, and F. S. Bates, *Science*, **330**, 349 (2010).
- 5) T. Dotera, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **50**, 155 (2012).
- 6) M. Huang, K. Yue, J. Wang, C. H. Hsu, L. Wang, and S. Z. D. Cheng, *Sci. China: Chem.*, **61**, 33 (2018).
- 7) T. M. Gillard, S. Lee, and F. S. Bates, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **113**, 5167 (2016).
- 8) N. Xie, W. Li, F. Qiu, and A.-C. Shi, *ACS Macro Lett.*, **3**, 906 (2014).
- 9) J. D. Vavasour and M. D. Whitmore, *Macromolecules*, **26**, 7070 (1993).
- 10) M. W. Schultze, R. M. Lewis, J. H. Lettow, R. J. Hickey, T. M. Gillard, M. A. Hillmyer, and F. S. Bates, *Phys. Rev. Lett.*, **118**, 207801 (2017).
- 11) K. Kim, M. W. Schulze, A. Arora, R. M. Lewis, M. A. Hillmyer, K. D. Dorfman, and F. S. Bates, *Science*, **356**, 520 (2017).
- 12) K. Kim, A. Arora, R. M. Lewis, M. Liu, W. Li, A. C. Shi, K. D. Dorfman, and F. S. Bates, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **115**, 847 (2018).
- 13) M. Liu, Y. Qiang, W. Li, F. Qiu, and A.-C. Shi, *ACS Macro Lett.*, **5**, 1167 (2016).
- 14) H. Takagi, K. Yamamoto, and S. Okamoto, *EPL*, **110**, 48003 (2015).
- 15) H. Takagi, T. Takasaki, and K. Yamamoto, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **17**, 9009 (2017).
- 16) H. Takagi and K. Yamamoto, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **43**, 161 (2018).
- 17) H. Takagi, R. Hashimoto, N. Igarashi, S. Kishimoto, and K. Yamamoto, *J. Phys.: Condens. Matter*, **29**, 204002 (2017).
- 18) H. Takagi, R. Hashimoto, N. Igarashi, S. Kishimoto, and K. Yamamoto, *J. Fiber Sci. Technol.*, **74**, 10 (2018).
- 19) H. Takagi, N. Igarashi, T. Mori, S. Saijo, H. Ohta, Y. Nagatani, T. Kosuge, and N. Shimizu, *AIP Conf. Proc.*, **1741**, 030018 (2016).
- 20) N. Igarashi, N. Shimizu, A. Koyama, T. Mori, H. Ohta, Y. Niwa, H. Nitani, H. Abe, M. Nomura, K. Shioya, K. Tsuchiya, and K. Ito, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **425**, 072016 (2013).
- 21) N. Shimizu, K. Yatabe, Y. Nagatani, S. Saijo, T. Kosuge, and N. Igarashi, *AIP Conference Proc.*, **1741**, 050017 (2016).
- 22) H. Matsuoka, H. Tanaka, H. Iizuka, N. T. Hashimoto, and N. Ise, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **41**, 3854 (1990).
- 23) H. Takagi, K. Yamamoto, S. Okamoto, and S. Sakurai, *Polymer*, **67**, 20 (2015).
- 24) J. Wang, Z.-G. Wang, and Y. Yang, *Macromolecules*, **38**, 1979 (2005).
- 25) M. J. Park, K. Char, J. Bang, and T. P. Lodge, *Macromolecules*, **38**, 2449 (2005).
- 26) S. H. Lee, K. Char, and G. Kim, *Macromolecules*, **33**, 7072 (2000).
- 27) Y.-Y. Huang, H.-L. Chen, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **36**, 764 (2003).
- 28) M. J. Park, J. Bang, T. Harada, K. Char, and T. P. Lodge, *Macromolecules*, **37**, 9064 (2004).

[Original Papers]

Close-Packed Lattice in Sphere-Forming Block Copolymer/Block Copolymer Blends

Hideaki TAKAGI^{*1,*2} and Katsuhiko YAMAMOTO^{*3,*4}^{*1}Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (1-1 Oho, Tsukuba 305-0801, Japan)^{*2}Department of Materials Structure Science, School of High Energy Accelerator Science, Graduate University for Advanced Studies (1-1 Oho, Tsukuba 305-0801, Japan)^{*3}Frontier Research Institute of Materials Science, Nagoya Institute of Technology (Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555 Japan)^{*4}Graduate School of Engineering, Department of Life Science & Applied Chemistry, Nagoya Institute of Technology (Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555 Japan)

The phase behavior in binary mixtures of block copolymers was investigated using synchrotron small angle X-ray scattering. Polystyrene-polyisoprene block copolymers (SI) have equal length of the polyisoprene blocks, whereas the length of minority polystyrene blocks differs. In the blend sample with the weight fraction of long SI of 10 wt%, disordered spheres was formed, whereas closely packed spheres in face-centered cubic lattice was observed for the sample with 30 wt%. It was also found that the blend with 50 wt% showed cylindrical microdomains. Thus, the close-packed lattice was observed as a stable phase in block copolymer/block copolymer blends.

KEY WORDS Block Copolymer / Spherical Microdomain / Closed-Packed Lattice / SAXS /

(Received September 10, 2018: Accepted October 30, 2018: Advance Publication December 18, 2018)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **76**, 157—162

(2019)]

©2019, The Society of Polymer Science, Japan