

合体によるシリンダー構造への転移が可能な非平衡な球状ドメインを用いたシリンダー構造の配向制御 — 延伸固定状態での熱処理

Orientation Control of Cylindrical Microdomains by Using Non-equilibrium Spheres Which Have Ability to Transform into Cylinder via Coalescence – Thermal Annealing of a Film Under a Stretched State

富田翔伍¹, 五十嵐教之², 清水伸隆², 佐々木園¹, 櫻井伸一^{1,*}

¹京都工芸繊維大学, 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

²放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Shogo Tomita¹, Noriyuki Igarashi², Nobutaka Shimizu², Sono Sasaki¹, and Shinichi Sakurai^{1,*}

¹Department of Biobased Materials Science, Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan

²Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

ゴム状の高分子鎖が、微結晶やガラス状のマイクロドメインを物理的架橋点としてネットワークを形成した材料を、熱可塑性エラストマーと呼ぶ。非晶性ブロック共重合体の場合、ガラス状態にある球状マイクロ相分離構造が物理的架橋点の役目を担う。我々はこれまでに、シリンダーに転移する能力を持つ非平衡な球状ドメインから成る熱可塑性エラストマーフィルムを圧縮することによって、配向シリンダーが形成される過程について調べてきた。今回は、一軸延伸下における非平衡な球状ドメインの熱処理にともなう構造変化を明らかにするために、フィルムが破断しないよう延伸状態を保持したまま 2 次元小角 X 線散乱(2d-SAXS)測定を行った。

2 実験

用いた試料は、スチレン-エチレンブチレン-スチレントリブロック共重合体(SEBS16)である。そのキャラクターゼーションは数平均分子量(Mn)が 6.6×10^4 、分子量分布の多分散指数(Mw/Mn)が 1.03、ポリスチレン(PS)の体積分率(ϕ_{PS})が 0.16 である。また、秩序-無秩序転移温度 T_{ODT} は 247°C である。この試料を PS に選択的に貧溶媒である n-ヘプタンを用いて溶液キャストすると非平衡な球状マイクロ相分離が形成された。実際には、この試料を塩化メチレンと n-ヘプタンの混合溶媒に溶解し、5wt% の SEBS 溶液を作製した。その後、キャスト法によって、膜厚 0.3 mm の as-cast film を作製した。得られた as-cast film を 3.5 mm × 16 mm のサイズに切り取り、4 枚重ねて厚みを 1.2 mm にした。その後フィルムの両

端を 5 mm ずつ掴み、初期長を 6 mm として、18 mm まで 3 倍延伸した。その後、延伸したフィルムを 2 枚のカバーガラス (0.12mm 厚) ではさんでネジで固定し、チャックからフィルムを解放した。この時、フィルムは縮むことはなかった。このようにして作製した、カバーガラスで延伸状態を固定したフィルムを、あらかじめ 170°C に熱しておいたヒータブロック内に入れ、カバーガラスと平行な方向から X 線を試料に入射し、2d-SAXS パターン (edge 像) の時間変化を追跡した。なお、後述するが、実際の試料の温度を計測したところ、測定開始後 3 分で 132°C に到達し、その後の温度の変化はなく一定であった (ヒータブロックの設定温度 170°C にはならなかった)。

3 結果および考察

図 1 に延伸固定状態で熱処理を行ったときの、時分割 2d-SAXS 測定結果の時間変化を示す。図中の q は散乱ベクトルの大きさであり $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ で表される。ここで λ は X 線の波長、 θ は散乱角である。この図に表示されている時間は、熱処理を開始した時点からの経過時間であり、実際の試料の温度は図 2 中に示すように変化している。図 1(a) は熱処理前の結果で、(b)-(d) はそれぞれ熱処理を開始してから、40、80、280 秒後の結果である。(a) のパターンは球状マイクロ相分離構造を延伸したときに見られる典型的なパターンであり、延伸方向に平行な q ベクトル方向では BCC 格子の面間隔が広がり、垂直な方向では狭くなることに起因している。これを熱処理すると、まず図 1 (b) のように延伸方向に平行

な方向のピーク強度が激減し、4点ストリークパターンへと変化した。この4点ストリークは時間が経過しても残存し、図1(d)の280秒後でも見られる。図2は4点ストリークのピーク位置から計算した面間隔とピークが出現している方位角の時間変化である。方位角 μ は図1(a)中に示したように定義した。図1(a)のひずんだ SAXS パターンの1次ピークの強度を精査すると、方位角 60.4° の位置でピーク強度が強いことがわかった。また、その方位角におけるピーク位置 (q^* の値) から{110}面の面間隔 $d (= 2\pi/q^*)$ を計算したところ、 $d = 32.0 \text{ nm}$ が得られた。このことから、熱処理前の延伸状態にある試料中に形成されている BCC 格子は、図3(a)に示したような状態にひずんでいてと推定される。なお、この図は、(1-10)面上の球状マイクロドメインの配列を示したもので、赤い実線は(110)面であり、延伸方向は水平方向である。また、この図は、未延伸状態の BCC 格子のうち、特定方位に配向している BCC 格子を affine 変形させて得られたものである。

これに対して、図1(c)に示したように80秒後には、1次ピークのひずみは解消されているが、4点の強い1次ピークは依然としてスポット状に残存している。これが出現している方位角は 65.0° で、面間隔は $d = 26.0 \text{ nm}$ であった。この面間隔の値は、延伸前の as-cast 試料中に形成されている BCC 格子の{110}面間隔にほぼ等しい。つまり、80秒の熱処理によって、ほぼ完全に格子のひずみは解消したと言えることができる。この結果に基づき、描いた BCC 格子の状態を図3(b)に示した。格子の配向方向は、依然として残存している4点スポットの出現している方位角 (65.0°) と一致させてある。熱処理によって、図3(a)から(b)への変化が主に起こったものと結論することができる。もちろん、ブロードな等方的なリング状の1次ピークが観察されていることから、BCC 格子の配向はほぼランダムであるという特徴は有していることを忘れてはならない。ただ、図3(a)から(b)への変化が80秒程度の短時間に起こり得るのかどうかを吟味するため、格子の模式図を重ねて図示したものを図3(c)に示した。この図で、白丸は図3(a)で示した球の配置を、黒丸は図3(b)で示した球の配置を示している。また、図中の上向きの真っすぐな矢印で示した位置では、白丸と黒丸が重なっている。熱処理によって面間隔が20%程度減少する理由は、緊張状態にあったソフト鎖が緩和することによって、白丸から黒丸への球の移動が起こるためだと説明できる。このような球の移動は熱処理による分子鎖の引き抜きと再凝集によって局所的には容易に起こり得るものである(図中の矢印で示した位置での球の配置の変化を一切ともなう必要が

ない)。換言すれば、弾性限界内での一軸延伸→延伸を緩める、という一連の操作で、ひずんだ BCC 格子がほぼ現状復帰する過程とは大きく異なっているのである。実際、試料の巨視的なサイズは熱処理後も変化していなかった。ただし、試料の中央部に空隙が発生したり端面に無数の亀裂が発生していた。

最後に、本実験で行ったような手の込んだ手法によって、残念ながら当初の目的であった配向シリンダーの達成には至らなかった(680秒よりも長時間熱処理を続けると、シリンダーに転移するものと推察されるが、その配向性は期待できない)ものの、BCC 格子の配向(方位角 65.0° への優先配向)がもたらされたという興味深い現象が見られた。

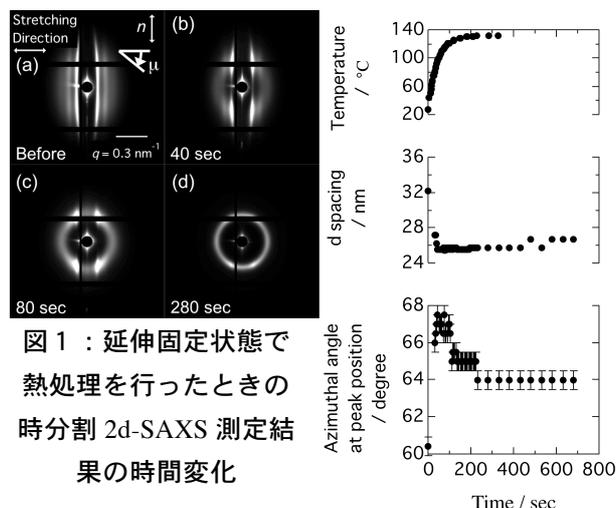


図1：延伸固定状態で熱処理を行ったときの時分割2d-SAXS測定結果の時間変化

図2：4点ストリークのピーク位置から計算した面間隔 d とピークが出現している方位角の時間変化

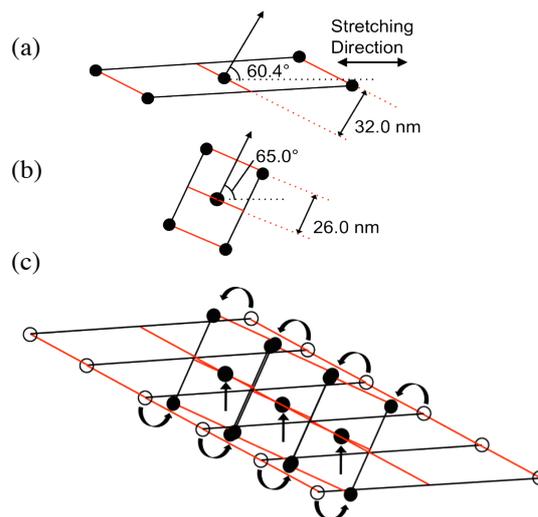


図3：(a) 延伸状態にある試料中に形成されているひずんだ BCC 格子。(b) 熱処理によってひずみが解消した後の BCC 格子の配向状態。(c) 模式図(a)で示した格子上に模式図(b)で示した格子を重ねた状態。