

SEBS トリブロック共重合体が形成する非平衡な球状マイクロ相分離構造からなる BCC 格子の配向が与える転移後のシリンダー構造の配向への影響 Effects of Orientation of the Initial BCC Lattice on the Final Cylinder Orientation Upon Coalescence of Non-equilibrium Spherical Microdomains in SEBS Triblock Copolymer

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,*}

¹Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585, Japan

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

1 はじめに

高分子材料の物性は高分子の高次構造と密接に関連している。それゆえ、よりよい物性を発現させるためには高分子の高次構造を制御することが重要である。ブロック共重合体の場合、マイクロ相分離構造のモルフォロジーを制御することはもちろんのこと、配向を制御することもまた重要である。本研究では流動場印加によるシリンダー状マイクロ相分離構造の配向制御に注目した。我々は以前、非平衡な球状ドメインに一軸流動場を印加して球を合体させることで、流動場方向に高度に配向したシリンダー状ドメインを得ることに成功した。球からシリンダーへ転移する過程に先んじて、球が形成する体心立方(BCC)格子の(110)面が流動場に対して平行に配向することがわかった。そこで今回は、BCC 格子の初期配向が最終的なシリンダーの配向に及ぼす影響について調べた。

2 実験

用いた試料はポリスチレン-ポリエチレンブチレン-ポリスチレントリブロック共重合体(SEBS)である。数平均分子量は 6.6×10^4 、ポリスチレン(PS)の体積分率は 16%、秩序-無秩序転移温度 T_{ODT} は 247°C である。この試料を塩化メチレンと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 を数枚切り取り重ね合わせ、アルミ製のプレートおよびカバーガラスで挟んだ。その後、アルミプレートの上部からバネを用いて 7.2 N の圧縮力を印加した状態で 90°C に温度ジャンプした。フィルムはカバーガラスによって幅

が一定に固定されており、それゆえ、バネの力により試料が変形する方向は一方向のみである。このような処理を施したフィルムを装置から取り出し、別のアルミプレートの上に置き、温度を室温から 110°C、130°C、160°C に段階的に変化させ、それぞれの温度で二次元小角 X 線散乱(SAXS)測定(Edge 像)を行った。また as-cast film に 90°C で 10 N の圧縮力を 68 時間加え続けたフィルムについても、二次元 SAXS 測定(Edge 像)を行った。

3 結果と考察

図 1 は 90°C で as-cast film に 7 分間 10 N の荷重を印加した後、(a)室温、(b)110°C、(c)130°C、(d)160°C で測定した二次元 SAXS パターン(Edge 像)である。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。(a)のパターンに 4 点ハの字状ストリークが見られるが、これは変形方向に垂直な面に関して互いに鏡像関係にある 2 つの BCC 格子の(110)反射である。この 4 点ストリークは、昇温とともに方位角方向にブロードになり、160°C(図 2(d))でほとんど消失し、初期の配向がほとんど失われたことが示唆された。160°C ではほとんどの球がシリンダーに転移したことがわかっているので、図 2(d)の結果は最終的に無配向なシリンダーが得られたことを示唆している。無配向シリンダーが、無配向 BCC 格子を形成する球から得られたものであるとすれば、昇温にともなう BCC 格子の無配向化が災いして、シリンダーの配向が達成できなかったと結論づけることができる。

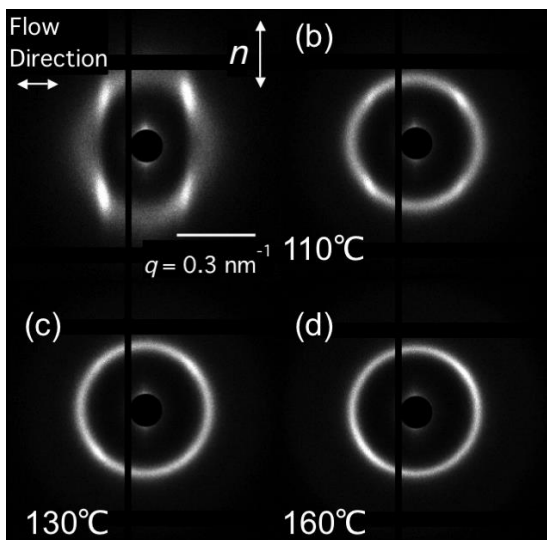


Fig. 1 2d-SAXS patterns (edge view) measured at (a) room temperature, (b)110°C, (c)130°C and (d)160°C. Here, n represents the normal vector of the film specimen.

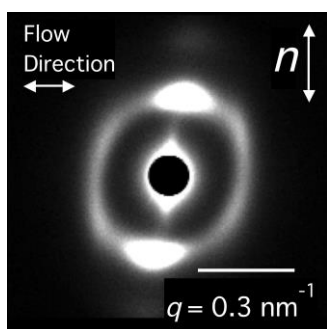


Fig. 2 2d-SAXS pattern (edge view) for the specimen annealed at 90°C for 68 h with

そこで、熱処理の間に BCC 格子の配向がランダムにならないように、90°Cの条件で長時間(68 時間)荷重を加え続けて試料を作製した。室温で測定した 2d-SAXS パターンの Edge 像を図 2 に示す。子午線方向にスポット状のピークが現れており、また 4 点のスポットが弱いながらも現れているのがわかる。解析の結果、子午線方向に現れている強いスポットは、配向したシリンダーに由来するピークであり、弱い 4 点スポットは、 $\langle 111 \rangle$ 方向が流動方向に配向した BCC 格子の(110)反射であることがわかった。このことは配向した BCC 格子と配向したシリンダーが共存していることを示唆する。以上の結果をまとめると次のような結論となる。BCC 格子の初期配向は、荷重を与え続けられない限り、昇温にともない無配向化し、シリンダーに転移しても無配向なシリンダーしか与えない。ところが荷重印加下で熱処理を行うと、フィルムの変形方向に球が合体し、高度に

配向したシリンダーが得られることが明らかになった。

* shin@kit.ac.jp