

時分割小角 X線散乱測定によるブロック共重合体溶液の
蒸発過程におけるマイクロ相分離構造形成過程の解析
Time-Resolved Small-Angle X-Ray Scattering Studies on Formation Process of
Microphase-Separated Structure During Solvent Evaporation from a Block Copolymer
Solution

奥村真大¹, 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

Masahiro Okumura¹, 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

ブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造の中で、球以外の形態のマイクロ相分離構造 (例えばシリンダー)は異方的な形状であるため、流動場や電場等の外場を印加すると配向することが知られている。これに対して球状マイクロ相分離構造の場合は、その等方的形状ゆえ外場に対して配向することはないと考えられる。しかしながら球は、三次元空間では体心立方(BCC)格子を構成することが知られており、BCC 格子は外場に対して配向すると予想される。また、外場だけでなく、試料自身の表面(自由表面)や基板との界面が原因で BCC 格子の配向が誘発されることも予想できる。そこで本研究では、ブロック共重合体溶液のキャスト過程における構造形成・配向の過程をその場観察することを目的に時分割小角 X線散乱(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(M_n)が 6.6×10^4 、分子量分布の多分散指数(M_w/M_n)が 1.03、ポリスチレン(PS)の体積分率(ϕ_{PS})が 0.16 である。この試料をエチレンブチレンに対して選択的に良溶媒であるヘプタンと共通溶媒である塩化メチレンの混合溶媒に溶解させてポリマー濃度 5wt%の溶液を作製した後、塩化メチレンをすべて蒸発させ、ポリマー濃度 10wt%の溶液を作製した。この溶液を図 1 に示す自作の実験治具のカプトンフィルム上へのせ、さらに重量変化を計測するため図 1 の治具一式を電子秤量計にのせた。これを用いて、高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設の SAXS ビームライン(BL-10C)にて時分割 2次元 SAXS(2d-SAXS)測定を室温で行った。なお以下に示す結果は X線ビームを試料溶液の最表面近傍に入射して測定した結果である。

3 結果と考察

図 1 に示した自作の治具の特徴は X線をさえぎる容壁がないことである。このような壁のないサンプルホルダーを用いることで、ブロック共重合体溶液のキャスト過程で 2d-SAXS 測定を行うことに初めて成功した。図 1 に 2d-SAXS 測定の結果を併せて示す。図中のスケールバーは散乱ベクトル q に対するものであり、 $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ で定義される。ここで、 λ は X線の波長で $\lambda = 0.1488$ nm、 θ は散乱角である。蒸発開始後 1 分経過時の結果であり、蒸発過程の早い段階で円環状のピークが現れた。蒸発が進むにつれて楕円状に変わっていった。これは蒸発方向に垂直な面の間隔が狭まっていることを表すが、その理由として、溶媒蒸発に伴って液面が徐々に下っていったためと考えられる。図 2 の黒丸と白丸はそれぞれのポリマー濃度における、カプトンフィルムに平行ならびに垂直な(110)面の面間隔 d をプロットしたものであり、 d は $d = 2\pi/q^*$ (q^* :一次ピーク位

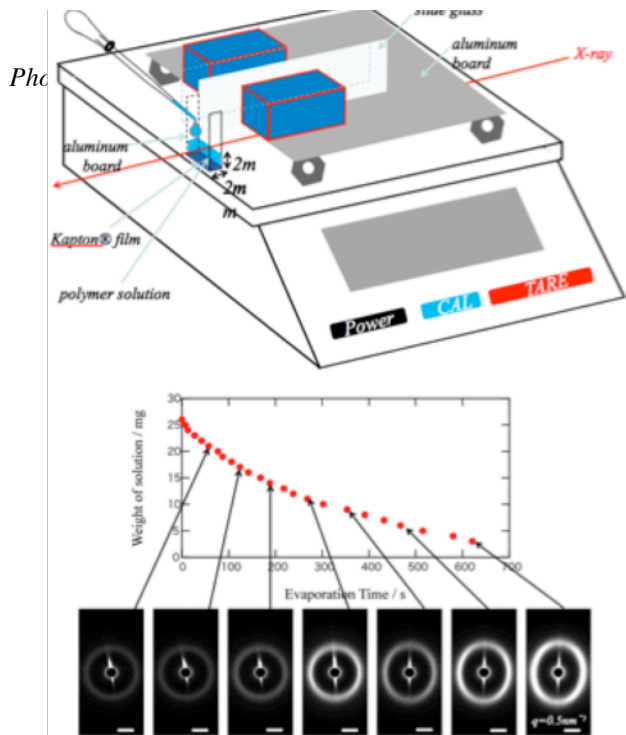


図 1 溶媒蒸発過程におけるその場 2 次元 SAXS 測定治具と得られた結果

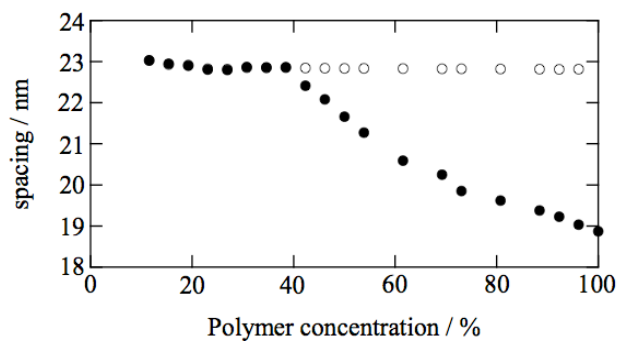


図 2 カプトンフィルムに平行（黒丸）ならびに垂直（白丸）な(110)面の面間隔 d をのポリマー濃度依存性

置)で算出した。図 2 が示すようにポリマー濃度が約 40wt%を境にカプトンフィルムに平行な(110)面の面間隔が減少しており、先述の 2d-SAXS パターンの変化が起こりはじめる濃度が約 40wt%であることが定量的に示された。逆に、ポリマー濃度 40wt%まで面間隔がほぼ一定なのは、BCC 格子のひずみを解消できる状態を保てるぐらいに、系はまだ流動的である、すなわち、粘度は高くなく、また PS 球はまだガラス化していないことを示している。

* shin@kit.ac.jp