

SEBS トリブロック共重合体が形成する垂直配向したラメラ状マイクロ相分離構造の一軸延伸によるキンク構造発現

Formation of Kink Structure by Uniaxial Elongation of Perpendicularly-Oriented Lamellar Microdomains in an SEBS Triblock Copolymer Film

田中壘登¹, 高木秀彰², 清水伸隆², 五十嵐教之², 櫻井伸一^{1*}

¹京都工芸繊維大学大学院バイオベースマテリアル学専攻, 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎

²高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光実験施設

〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Ruito TANAKA¹, Hideaki TAKAGI², Nobutaka SHIMIZU², Noriyuki IGARASHI²
and Shinichi SAKURAI^{1*}

¹Department of Biobased Materials Science, Kyoto Institute of Technology, Kyoto 606-8585, Japan

²Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

近年、金属材料において硬質相と軟質相が交互に積層しているミルフィーユ構造と呼ばれる構造に対してキンクと呼ばれる結晶が急峻に折れ曲がった領域を導入すると、材料が強化されることがわかった。この原理を高分子系にも応用するため、我々はラメラ状マイクロ相分離構造を形成するブロック共重合体に注目した。これも硬軟相からなるミルフィーユ構造であり、実際、室温で軟質なゴム状ラメラと硬質なガラス状ラメラが交互に積層した構造を持つトリブロック共重合体フィルムを一方向に延伸すると、キンク構造が発現することが報告されており[1,2]、キンク導入による材料強化の可能性が期待されている。本研究では垂直配向したラメラ状マイクロ相分離構造を形成するトリブロック共重合体フィルムを一軸延伸し、キンク形成させることを目的とした。

2 実験

用いた試料はスチレン-エチレンブチレエン-スチレン(SEBS)トリブロック共重合体である。数平均分子量は $M_n = 6.6 \times 10^5$ 、分子量分布の多分散度は $M_w/M_n = 1.04$ 、ポリスチレン(PS)成分の体積分率 $\phi_p = 0.32$ であり、平衡状態でPS相がラメラを形成する。この試料をPSに選択的に良溶媒である塩化メチレン(MC)とポリエチレンブチレン(PEB)に選択的に良溶媒であるn-ヘプタン(Hep)の混合溶媒(体積分率1:1)に溶解させ、キャスト溶液を作製した。蒸発速度がHepよりもMCのほうが速いので、最終的にSEBS/Hepの均一な溶液ができ、その溶液中ではPEBの見かけの体積分率が大きくなる。その結果、本来平衡なラメラではなく非平衡なマイクロ相分離構造が形成され、キャスト終了時にはそれがガラス化により凍結されたas-cast filmができる。それを150°Cで3時間熱処理した。作製試料の構造解析の

ため、高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設BL-10Cにて2d-SAXS測定を行った。

3 結果と考察

Fig.1(a)はas-cast filmのedge viewの2次元SAXSパターンである。図中のスケールは散乱ベクトル q を表しており $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$ で定義される。また n は膜面に対する法線方向を表している。Fig.1(a)よりas-cast filmにおける散乱パターンは楕円状にひびんでいることがわかる。楕円状の散乱パターンは、as-cast filmにおけるマイクロ相分離構造の間隔がフィルム面に垂直な方向が平行な方向よりも小さいことを意味している。次にannealed filmのedge viewの散乱パターンをFig.1(b)に示した。1次ピーク、高次ピークともに赤道方向に集中していることよりマイクロ相分離構造が膜面に対して垂直に配向していることがわかる。Fig.1(a),(b)より、As-cast filmとannealed filmの1次元SAXSプロファイルを求めた。As-cast filmにおいてモルフォロジーを判別することはできなかったが、Annealed filmにおいてピーク位置の相対比が1:2:3:4であることが判明し、annealed filmのモルフォロジーはラメラであることがわかった。さらに、全てのピークが赤道方法に出現していることから、ラメラ状のマイクロ相分離構造が膜面に対して垂直に配向していることも結論できる。ラメラの垂直配向度を定量的に求めたところ、0.741となった。

この垂直配向ラメラ構造を有するSEBS熱処理フィルムを一軸伸長してキンクが形成されることを確認するために、一軸伸長にともなう2d-SAXSパターンの変化を測定したところ、ランダム配向(優先的に平行配向したラメラ構造を有するスチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体フィルムを一軸伸長した場合[2])と同様の結果となった。しかしながら、一軸伸長後、荷重を完全に除去した後で測定

した結果 (Fig.2) は、これまでの結果と比べると一番明確なパターン (2軸配向ラメラ構造の存在) を示しており、破壊されたガラス状ポリスチレンラメラを熱処理によって修復すれば、キンクが形成されることが十分可能であるということが示唆された。

謝辞

本研究は、科学研究費補助金・新学術領域研究 (研究領域提案型) 「ミルフィーユ構造の材料科学 - 新強化原理に基づく次世代構造材料の創製」 (研究課題番号 19H05127) によって行なわれた。

参考文献

- [1] M. Fujimura, T. Hashimoto, H. Kawai, *Rub. Chem. Tech.*, **51**, 215 (1978).
- [2] 田中累登, 加部泰三, 増永啓康, 高木秀彰, 清水伸隆, 五十嵐教之, 櫻井伸一, *材料*, 70 卷 1 号 p. 17-24 (2021).

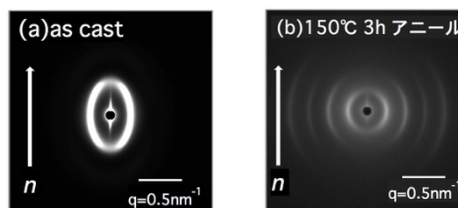


Figure 1. (a) Two-dimensional SAXS pattern (edge view) for the as-cast film and (b) that for the annealed film (edge view).

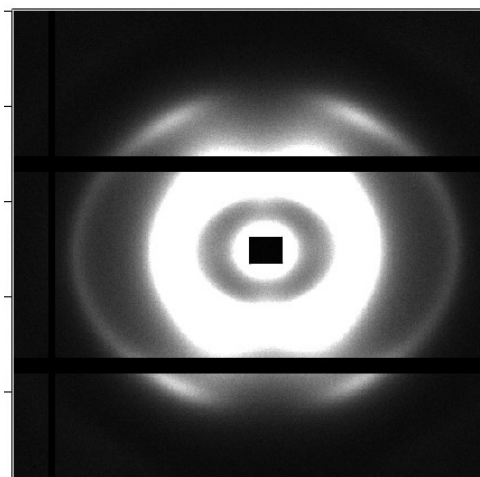


Figure 2. 2d-SAXS pattern (through view) for the uniaxially elongated annealed film, which was relaxed after elongation.

o

* shin@kit.ac.jp