

非対称トリブロック共重合体 S_1 -B- S_2 のミクロ相分離挙動の特異性
 (京工織大・織) 城内公之、櫻井伸一 (電気化学工業) 栗村啓之、鈴木茂
 (名工大院・工) 谷田賢一、山本勝宏

ブロック共重合体が形成するミクロ相分離構造の形態ルホロジー球、シリンダー、ジャイロイド、ラメラは、温度、分子量、組成で制御できる。しかしながら、ブロック共重合体の化学構造(一次構造)を多岐に変化させた際の影響はあまり系統だって調べられてはいない。そこで本研究では、高分子鎖の一次構造がミクロ相分離構造を支配する因子を特定する研究の一環として、末端ブロック鎖長の異なるトリブロック共重合体に注目した。温度、分子量、組成を一定に保ち、末端鎖長の不均衡度のみを変化させ、ミクロ相分離構造に与える影響を検討した。

用いた試料は、分子量と組成がほぼ一定で、末端鎖長の不均衡度を変化させた6種類のスチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体である。組成(PSの体積分率)が0.64、 $M_n = 5 \times 10^5$ 、 $M_w/M_n = 1.03$ 、末端鎖長の不均衡度を表す指数 r は図1中に記載の通りである。ここで、 $r = NA_1/(NA_1+NA_2)$ で定義される(NA_1 と NA_2 は各々短末端鎖と長末端鎖の重合度)、試料をトルエンに溶解させた後、室温で溶媒を完全に蒸発させてas-cast filmを作製した。その後、真空オープン中140℃で24時間熱処理し、氷水中で急冷したものを測定試料とした。

小角X線散乱(SAXS)測定は、高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設(BL-9C, 10C, 15A)で行った。

図1にSAXSプロフィール(縦軸: 散乱強度 q の対数、横軸: 散乱ベクトルの大きさ $(= (4/\lambda) \sin(\theta/2))$; λ は波長、 θ は散乱角)を示す。図中、プロフィールの重なりを避けるため縦軸と平行方向に適宜シフトしてある。(a), (b)では、1次ピーク位置に対する相対比が1:1.15で示される位置に反射ピークが見られ、ジャイロイド構造が形成されていることが、また、(c)~(e)においては、ピーク位置の相対比が2であることからラメラ構造を形成していることがわかる。

これらの結果は、透過型電子顕微鏡観察(図2)によっても確認され、以下に説明するような大変興味深い現象である。用いた試料の組成、分子量が一定であるにもかかわらず、末端鎖長の不均衡度の違いによって、異なるモルホロジーが形成されている。しかも、末端鎖長の不均衡度を(a)の対称なトリブロック共重合体から次第に増加させた時(サンプル(e)は末端鎖長の不均衡度が無限大の極限であり、これはジブロック共重合体である)モルホロジーは回帰的に変化した(すなわち、ジャイロイド→ラメラ→ジャイロイドという回帰的な変化)。

このような特異的なモルホロジー変化は、図3に示すような短い末端鎖の引き抜きによって定性的に説明できる。すなわち、末端鎖長の不均衡度が大きくなると、短い方のPS末端鎖はPSドメインから引き抜かれ、PBドメイン中に可溶化されてしまう。その結果、短い末端鎖は構造形成に関与できなくなり、PS組成が実効的に減少してしまう。これにより、上述のモルフォロジー変化が起きたものと考えられる。

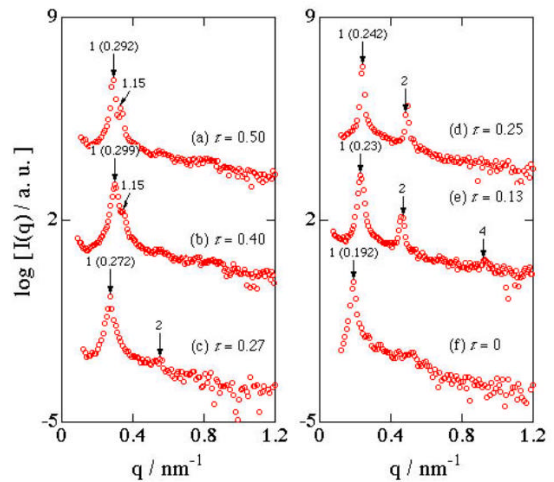


Fig.1 SAXS profiles.

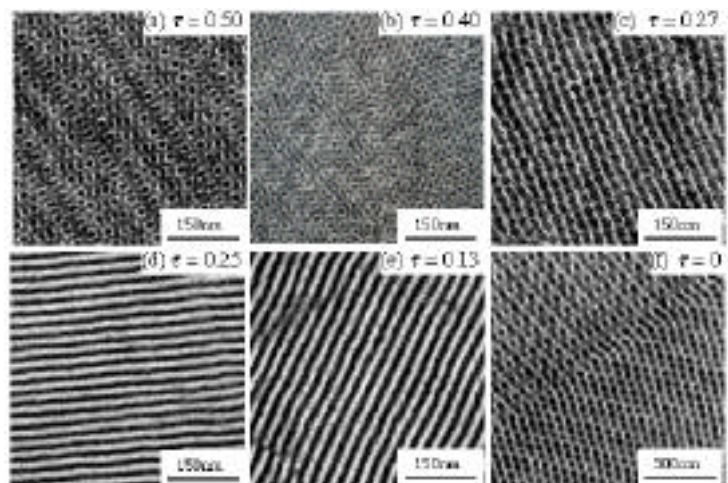


Fig.2 Transmission electron micrographs.

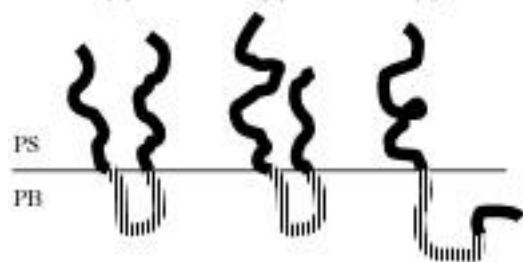


Fig.3 Characteristic conformation of S_1BS_2