

温度に依存して選択性が変化する選択溶媒を用いたミクロ相分離構造のモルホロジー転移に関する研究

山城裕平、木村剛、櫻井伸一・京都工芸繊維大学

[緒言] ブロック共重合体は、ナノメートルスケールで相分離し、ミクロ相分離構造と呼ばれる規則構造を形成する。その形態(モルホロジー)には、球、シリンダー、ジャイロイド、ラメラ構造があり、ブロック共重合体を構成している異種ブロック鎖の体積分率を変化させることによって、変えることができる。本研究では、選択溶媒の選択性が温度に依存して変化することを利用して、温度変化によるブロック共重合体のモルホロジー転移を観察することを目的とした。

[実験] 用いた試料は、スチレン-エチレンプロピレン-スチレン(SEPS)トリブロック共重合体である。試料のキャラクタリゼーションは、 $M_n=6.14 \times 10^4$ 、 $M_w=6.74 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n=1.09$ 、ポリスチレン(PS)の体積分率は0.31である。この試料に、溶媒としてフタル酸ジブチル(DBP)を用いて、ポリマー濃度40wt%の溶液を作製した。DBPは室温付近の温度では、PSに良溶媒であり、ポリエチレンピプロピレン(PEP)には貧溶媒である。得られた試料を高エネルギー加速器研究機構・放射光科学研究施設のBL-10Cにて、昇温速度5°C/分にて室温(27°C)~170°Cまで温度を変化させて小角X線散乱(SAXS)測定を行った、また昇温後は温度を60°Cまで下げ1時間放置した後、SAXS測定を行った。

[結果と考察] SAXS測定により得られた結果を図1に示す。 q は散乱ベクトルの大きさであり、 $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ で定義される。ここで、 λ はX線の波長、 θ は散乱角である。図1のas-cast、60°C(cooling)では、2つの1次ピークが共存している(q_L , q_C)。 q_L はラメラ構造に由来するピークであり、 q_L の整数倍($3q_L$)の位置にピークが確認される。一方 q_C はシリンダー構造に由来するピークであり、 $\sqrt{3}$ 、2倍の位置にピーク($\sqrt{3}q_C$, $2q_C$)が確認される。これより、as-cast試料、60°C(cooling)試料ではシリンダー構造とラメラ構造が共存していると判断できる。また、as-cast試料に比べ60°C(cooling)試料の方が、全ての散乱ピークが鋭くなっている。昇温したことで、分子鎖の動きが顕著になったため、as-castでは構造が不明瞭であるのに対し、60°C(cooling)では構造が規則正しくなったことが確認できる。次に、80°Cでは1次ピークは一つであり、高次ピーク位置は1次ピークの整数倍($3q_L$)である。これより、温度上昇によってシリンダーが消えラメラ構造のみになったと判断できる。また80°Cのラメラ構造のピークにおいて、2次ピークが消滅しているのは、試料のPS相の体積分率が完全に0.50だからである。同様に120°Cでも1次ピークは一つであり、高次ピーク位置は1次ピークの整数倍である。しかし120°Cでは、2次ピークが出現している。これは、温度上昇に伴いDBPの選択性が弱くなり、PEP相にもDBPが分配され、PEP相の体積分率が大きいラメラ構造を形成したためである。また160°Cまで温度が上昇すると、1次ピークはブロードになっていることから秩序-無秩序転移が起き構造が消失して無秩序状態になることがわかった。

以上のように、選択溶媒を含むブロック共重合体を昇温させることで、DBPの選択性が温度と共に変化し、モルホロジーが温度変化に応じて転移することがわかった。

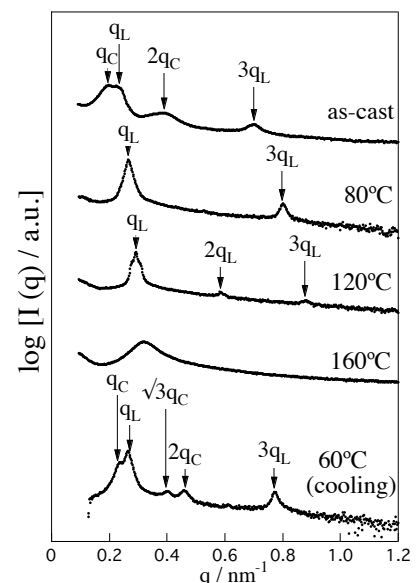


Figure 1. 1d-SAXS profiles for the SEPS / DBP solution at various temperatures.