

# SEBSTリブロック共重合体が形成するシリンダー状マイクロ相分離構造の垂直配向に与える試料作製条件の影響

藤原久和、木村剛、櫻井伸一・京都工芸繊維大学

[緒言] 我々は、球状ナノ相分離構造がシリンダーに転移する過程で、自発的にシリンダー構造が膜面に対して垂直に配向することを発見した[1,2]。しかし試料作製条件によってシリンダー構造が膜面に対して垂直に配向しないことがあった。本研究では様々な条件で作製したブロック共重合体フィルム中におけるシリンダー状マイクロ相分離構造の垂直配向度を調べ、配向度に関わる因子を明らかにすることを目的とした。

[実験] 用いた試料はスチレン-エチレンブチレン-スチレンリブロック共重合体 (SEBS) である (ポリスチレン (PS) の体積分率が 0.16、数平均分子量 (Mn) が  $6.6 \times 10^4$ 、分子量分布の多分散指数 (Mw/Mn) が 1.03)。平衡状態で PS 相が直径 13nm のシリンダーを形成する。この試料を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) に溶解させ、キャスト溶液を作製した。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、本来平衡なシリンダーではなく非平衡な球が形成され、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。それを窒素雰囲気下  $230^\circ\text{C}$  で 3 時間熱処理すると、膜面に対し垂直に配向したシリンダーが形成される。本研究では溶媒の蒸発速度と熱処理の方法を変化させ、様々な試料フィルムを作製し、それぞれのシリンダードメインの配向度を二次元小角 X 線散乱 (SAXS) 測定によって調べた。蒸発速度を変えた試料は 3 種類あり、それは、0.559、0.216、0.0952 (g/h) であった。また、熱処理は次の 2 種類の方法で行った。試料を窒素雰囲気下と真空下で  $230^\circ\text{C}$  3 時間アニールした。

[結果と考察] 図 1(a),(b) に蒸発速度 0.216 (g/h) の時における、as-cast 試料と熱処理試料 (窒素雰囲気下で  $230^\circ\text{C}$  3 時間アニールしたもの) の二次元 SAXS パターンを示した (膜厚は 0.5mm)。n は膜面の法線方向を示している。また図中のスケールバー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、 $\lambda$  は X 線の波長、 $\theta$  は散乱角である。さらに、図 1(c) は各々の試料の二次元 SAXS パターンの赤道線上すなわち試料フィルムに平行方向で見た時 ( $q \perp n$ ) の 1 次元 SAXS プロファイルである。(b) 及び (c) からシリンダーが膜面に対し垂直に配向していることがわかる。シリンダーの配向を評価するために、配向係数 F2 を求めた。F2=1 の時、全てのシリンダードメインが膜面に対して垂直に配向している事を示す。図 2 より真空下よりも窒素雰囲気下でアニールする方が配向係数は大きかった。また蒸発速度については、0.216 (g/h) の時が窒素雰囲気下、真空下共に配向係数が大きかった。以上より、蒸発速度とアニールの方法は配向度に影響を及ぼすことがわかった。

[参考文献] [1] S.Sakurai, Polymer 49, 2781 (2008) [2] S.Sakurai, et al, Macromolecules 42, 2115 (2009)

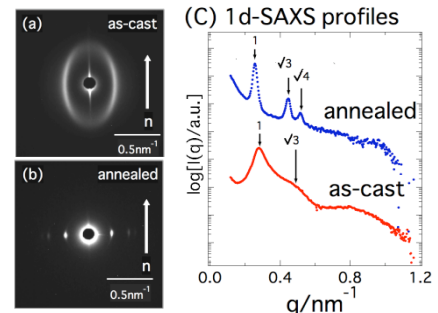


Figure 1. (a) Two-dimensional SAXS pattern (edge view) for the as-cast film, (b) that for the annealed film (edge view), and (c) corresponding one-dimensional SAXS profiles for the as-cast and annealed films.

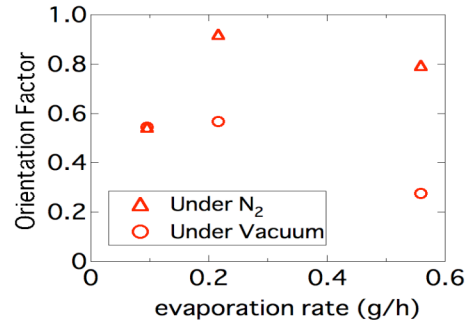


Figure 2. Plots of orientation factor vs. evaporation rate when annealed under N<sub>2</sub> atmosphere or vacuum.