

小角X線散乱法によるブロックコポリマー フィルムの延伸にともなう構造変化の解析

Small-Angle X-Ray Scattering Analyses on Changes of Structures in a Block Copolymer Film Upon Stretching

魚住まどか、佐々木園、櫻井伸一・京都工芸繊維大学

ゴムの性質を有するブロックコポリマーフィルムを延伸していく過程で、内部に形成されている球状マイクロ相分離構造の配列がどのように変化するかを明らかにすることを目的として、小角X線散乱(SAXS)実験を行った。本研究では、スチレン系ブロック共重合体フィルムを単純に一軸延伸した場合の実験・考察を行った上で、幅拘束一軸延伸に伴う構造変化へと考察を展開した。

用いたポリマーはスチレン-エチレンブチレン-スチレン(SEBS)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、 $M_n = 6.7 \times 10^4$ 、 $M_w / M_n = 1.04$ 、ポリスチレンの体積分率は0.084である。この試料をトルエンに溶解させ、ポリマー濃度5.0wt%の溶液を作製し、室温で3日間キャストして膜厚0.5mmのフィルム状試料を作製した。この試料を延伸器に取り付け、所定の延伸倍率において2次元SAXS測定をBL-10C, BL-15Aにて室温で行った。

まず最初に、試料を一軸延伸した状態でSAXS測定した結果、延伸方向の球の配列(体心立方格子)の規則性が向上(逆に延伸と垂直の方向では、規則性が低下)することがわかった。この結果は、異なる種類のブロックコポリマー試料についてこれまでに得られている結果と同じであった[1]。一軸延伸の場合、延伸と垂直の方向では試料は収縮するので、これが規則性を低下させた原因であると考えられるが、延伸方向での規則性の向上はいかなる要因によるものかは定かではない。そこで幅を固定して延伸(幅拘束一軸延伸)する方法によっても、同様に延伸方向での配列規則性が向上するかどうかを検証するための実験を行った。その結果を図1に示す。ここで、横軸は散乱ベクトルの大きさで、 $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ によって定義される(λ はX線の波長、 θ は散乱角)。また、縦軸は散乱強度 $I(q)$ である。2次元SAXS測定結果を扇形平均し、延伸方向に対して垂直方向と平行方向の1次元SAXSプロファイルを得た。比較のため、未延伸状態で測定された結果もあわせて示してある。延伸と垂直方向の結果は未延伸の結果とほとんど一致した。これに対して、延伸方向では、高次ピーク($\sqrt{3}$)が明確に観測された。観測できる高次ピークが多いほど、配列の規則性が高いので、この実験結果は延伸方向の配列規則性が向上したことを示している。すなわち、純粋な一軸延伸と同様に、幅拘束一軸延伸においても、延伸方向では球状マイクロ相分離構造の配列の規則性が向上することがわかった。[1] T. Kota, K. Imaizumi, S. Sasaki, S. Sakurai, *Polymers*, **3**(1), 36-50 (2011).

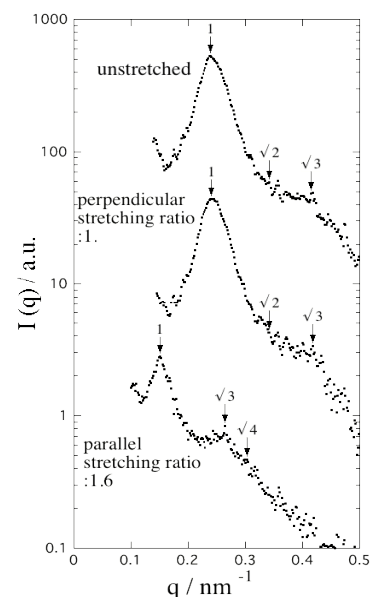


Figure 1. 1d-SAXS profiles obtained from the sample under the strip-biaxial stretching state at room temperature.