

SBS トリブロック共重合体溶液の溶媒蒸発時に形成されるスキン層中のミクロ相分離構造の時分割小角 X 線散乱測定による解析

(京工繊大院／工) ○樋口勇哉

(高エネ研) 高木秀彰、清水伸隆、五十嵐教之、(京工繊大／工) 櫻井伸一

1. 緒言

スチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体 (SBS) はラメラ状ミクロ相分離構造と呼ばれる、互いに非相溶な高分子成分から構成されるブロック共重合体が相分離して自発的に形成される構造を持つ。本研究室では以前、SBS のトルエン溶液を 50°C のホットプレート上で加熱し、溶媒を蒸発させるだけで特異な同心円状パターンが形成されることが見出されている¹。一方、ラメラ状ミクロ相分離構造を形成しないスチレン-ブタジエンランダムコポリマーにおいては、そのような特異的な同心円状パターンは発現しなかったため、ラメラ状ミクロ相分離構造の形成との強い因果関係が示唆された。先行研究においてはキャスト溶液の表面に半固体状態のスキン層が形成されていることを前提にパターン形成のメカニズムが推定され、そのスキン層が重要な役割を果たしていると考えられている。そこで本研究では、キャスト溶液の自由表面に対して時分割二次元小角 X 線散乱(2d-SAXS)測定を実施し溶媒の蒸発にともなって形成されるミクロ相分離構造を解析した。

2. 実験

SBS 試料 (重量平均分子量 $M_w = 6.31 \times 10^4$ 、分子量分布の多分散指数 $M_w/M_n = 1.15$ 、ポリスチレンの重量分率 $w_{PS} = 0.56$) をトルエンに溶解し、5wt% の溶液を調製した。特別に作製した X 線ビームが通過する方向を遮るような容壁を持たないようなサンプルステージに溶液を滴下し、2d-SAXS パターンの時分割測定を行った。測定は高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory BL - 6A で行った。X 線の波長は 0.15 nm、カメラ長は 2430 mm とした。

3. 結果と考察

蒸発開始からすぐ (40 秒経過後) の低濃度 (5.7%) の状態ですでに 2d-SAXS パターンにピークが現れ始めた。このような低濃度でミクロ相分離構造が形成されはじめることは考えにくく、おそらく、溶液の最表面にスキン層が形成され、その層中でのポリマー濃度が十分に高いためラメラ状ミクロ相分離構造が形成されたためであると推測される。つまり、入射 X 線ビームは溶液内液部だけでなく、スキン層にも照射されたため、ラメラ状ミクロ相分離構造に由来したピークが観察されたものと考えられる。このように、本研究によって、スキン層の形成が確認できた結論である。

Fig. 1 (a) における d_H 、 d_V はそれぞれ 2d-SAXS パターンの水平方向、鉛直方向に現れているピークの位置 (q の値: q^*_x) から求められるラメラ状ミクロ相分離構造の周期であり、

$$d_x = 2\pi/q_x^* \quad (X = H \text{ or } V) \dots (1)$$

により算出された。Fig. 1 中には溶液中の平均のポリマー濃度の変化もあわせてプロットしてある。また、Fig. 1 (b) における I_H 、 I_V はそれぞれ 2d-SAXS パターンの水平方向、鉛直方向に現れるピークの強度である。Fig. 1 (a) より d_H は溶媒の蒸発の影響をほぼ受けず、 d_V については溶媒の蒸発とともに減少していることがわかる。これは、溶媒の蒸発にともない水平方向に配向したラメラ状ミクロ相分離構造は圧縮され周期 d_H が減少することを意味している。一方、鉛直方向に配向したラメラ状ミクロ相分離構造は、溶媒の蒸発の影響を受けず、その周期 d_H は変化しないという結果である。さらに Fig. 1 (b) より水平方向、鉛直方向のピーク強度は溶媒の蒸発にともなって 200~300 秒までは増大し、その後何らかの作用により減少し、また増加した。一方 d_H と d_V の変化は、一定値に達していることがわかる。その時点での平均のポリマー濃度 30~40% であるが、おそらくスキン層中のポリマー濃度はもっと高いことが推測される。すでに構造形成はほとんど終了したため、 d_H 、 d_V 、 I_H 、 I_V の変化は終了したものと考えられる。

Fig. 1 (a) Changes in the lamellar period, d_H and d_V , during the solvent evaporation. Here, d_H and d_V denote the period of the lamellar microdomain structures oriented perpendicular and parallel to the surface of the solution, respectively. (b) Changes in the peak top intensity, I_H and I_V , during the solvent evaporation. Here, I_H and I_V denote the peak top intensity being ascribed to the lamellar microdomain structures oriented perpendicular and parallel to the surface of the solution.

4. 参考文献 1) S. Sakurai, K. Tanaka, and S. Nomura *Macromolecules*, **25**, 7066-7068 (1992).

Analysis of Microphase-Separated Structures in Skin Layer Formed During Solvent Evaporation of SBS Triblock Copolymer Solution by Time-Resolved Small-Angle X-ray Scattering Measurements.

Yuya HIGUCHI¹, Hideaki TAKAGI², Nobutaka SHIMIZU², Noriyuki IGARASHI², and Shinichi SAKURAI¹

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

²High Energy Accelerator Research Organization, Ibaraki 305-0801, Japan
Tel: 075-724-7864, Fax: 075-724-7547, E-Mail: shin@kit.ac.jp