

# 絡みあった高分子マトリックス中に分散した球状マイクロドメインの配列を支配する物理

京都工芸繊維大学大学院・准教授 櫻井 伸一

## 要旨

ブロック共重合体は、ナノメートルスケールで相分離して構造を形成する。これはマイクロ相分離構造と呼ばれており、球状、棒状、ラメラ状、ジャイロイド状の形態が知られている。球状構造の場合、体心立方格子 (bcc) を組むことが知られているが、球の充填個数密度を考えると、bccではなく、面心立方格子 (fcc) 配列の方が理に叶っている。しかしながら実際は、fcc配列の存在を実験で立証した例は皆無に近い。本研究では、なぜfccの配列が不安定なのか、その理由を鎖状高分子の特徴に立脚して理解し、それを克服してfcc配列の実現を果たすことを目的とした。ブロック共重合体にホモポリマーをブレンドした試料を用いて、規則的なfcc配列を実現させることに成功した。そのみならずfcc格子が自発的に高度に配向することを見いだした (サブテーマ1)。さらに、サブテーマ2では、球状ドメインの一方向の合体によって得られるシリンダー構造が、膜面に対して垂直に配向したようなフィルムが有する異方的な特性 (光学特性と力学特性) を明確に示す実験を行ったとともに、異方的光学特性を利用したマイクロメートルスケールでの構造解析も行った。また、サブテーマ3では、球状ドメインを形成するブロック共重合体試料の最も有効な用途である熱可塑性エラストマーについて、ウルトラ超小角X線散乱実験を行うことにより、一軸延伸にともなう内部構造の変化をサブミクロンスケールで明らかにした。

## 1. ブロック共重合体が形成する球状マイクロ相分離構造のfcc配列

上述のように、ブロック共重合体にホモポリマーをブレンドした試料を用いて、規則的なfcc配列を実現させることに成功した。用いた試料は、スチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体 (ポリスチレンの体積分率が、0.56、0.66の2種類) とポリスチレンホモポリマーのブレンドであり、どちらの系でもトータルのポリスチレンの体積分率は0.84となるようにブレンド調製した。ブレンド試料をメチルエチルケトン (ポリスチレンに対して選択的に良溶媒) に溶解させた後、室温にて溶媒をゆっくりと蒸発させて得られたフィルム試料を用いて2次元小角X線散乱測定 (SAXS) を行った。どちらのブレンド試料ともにfcc配列した球状構造からの散乱が観測された。もともとのトリブロック共重合体はラメラあるいはジャイロイドを形成するものであり、ホモポリマーを添加することと選択溶媒キャストによってモルホロジーが球に変化し、さらにそれがfccを形成する、という複合的な作用による結果である。図1に2次元SAXSパターンの一例を示したが、これによると、fccの(100)面が基板面に平行に配向した規則

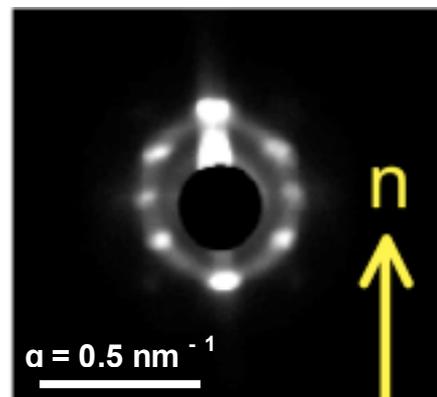


図1 ブロック共重合体にホモポリマーをブレンドして得られたfcc配列球構造からの2次元SAXSパターン

正しい構造であることがわかる。溶液キャストによる調製では、溶媒蒸発を室温で行なっているだけに過ぎず、別段なんら特別の外場を与えている訳ではない。にもかかわらず、このように高度に配向したfcc構造を形成した理由は、溶媒蒸発時に形成される濃度勾配によるfccの(100)面法線方向への優先的結晶成長であることが考えられる。

## **2. フィルム面に対して垂直に配向したシリンダー状マイクロ相分離構造を有するフィルムの異方的物性の解明**

非平衡の球状ドメインの合体によって得られるシリンダー構造が膜面に対して垂直に自発的に配向する現象が発見され、そのメカニズムの解明についても研究されてきた[1, 2]。本研究では、膜面に対し垂直に配向したシリンダーを有するフィルムの異方的な特性を解析（光学特性を偏光解消光散乱測定で、力学特性を引張試験及び圧縮試験で評価）した。さらに、本系のシリンダーの自発的垂直配向のメカニズムを解明するため、①温度勾配下でのアニールと②マイクロメータオーダーの薄膜におけるシリンダーの垂直配向化について研究を行った。まず、光学特性については、クロスニコル下での偏光解消による透過光強度の測定を行った。フィルムの法線方向から偏光を入射させた場合、透過光強度はゼロであったが、偏光入射方向を次第に傾斜させて行くと、透過光強度が増大した。これは、シリンダー状マイクロ相分離構造の異方的な形態によって生じる形態複屈折に起因している。一方、力学的異方性については、フィルムの一軸延伸の場合、引張弾性率は低く、これはシリンダー軸と垂直方向に延伸する場合の推定値に一致した。それに対して厚み方向に圧縮した場合、シリンダー軸方向の圧縮がゆえに高い圧縮弾性率が得られると予想したが、全く予想に反して、極めて低い圧縮弾性率の値が得られた。本系のシリンダーの自発的垂直配向のメカニズムを解明する実験については、①温度勾配下でのアニールによって、球状ドメインの合体はフィルムの自由表面側から起こることが明らかとなり、溶媒の蒸発によって球のbcc配列の[111]方向が自由表面付近で表面に対して垂直に配向することを示唆する結果となった。また、②マイクロメータオーダーの薄膜におけるシリンダーの垂直配向化について実験的な検討を行った結果、フィルムが10  $\mu\text{m}$ 以上の厚みでないと垂直配向シリンダーは形成されないことがわかった。

## **3. 熱可塑性エラストマーの一軸延伸にともなう内部構造の変化**

熱可塑性エラストマーの一軸延伸にともなう内部構造の変化をサブミクロンスケールで明らかにするため、ウルトラ超小角X線散乱実験[3]を行った。用いた試料は、マルチブロック共重合体であり伸縮性繊維材料として実用化されているセグメント化ポリウレタンウレアである。この試料をフィルム状に製膜して実験に供した。7倍まで延伸しても破断することはないが、透明な状態から白濁した。これは、サブミクロンスケールのサイズのクレーズが発生することに起因しており、ウルトラ超小角X線散乱実験によって平板状のクレーズの存在を明確にとらえることができ、さらに、この平板の厚みにはさほど分布はなく、かなりそろっていることもあきらかとなった。

### **<参考文献>**

1. S. Sakurai, *Polymer*, 49, 2781 (2008).
2. S. Sakurai, H. Bando, H. Yoshida, R. Fukuoka, M. Mouri, K. Yamamoto, S. Okamoto, *Macromolecules*, in press (2009).
3. S. Sakurai, H. Yoshida, F. Hashimoto, M. Shibaya, H. Ishihara, N. Yoshihara, S. Nishitsuji, M. Takenaka, *Polymer*, in press (2009).