

高分子の膜表面におけるパターン形成

京都工芸繊維大学 繊維学部 櫻井 伸一・三好 輝・野村 春治

1. はじめに

我々は、高分子系における散逸構造形成を目標に研究を行なっている。高分子系では、高粘度のために流れが抑制されてしまうので、散逸構造形成を可能にするためには、系の高粘度による阻害作用を克服する必要がある。しかしその一方では、高分子系では粘度が高いため、いったんパターン形成に成功しさえすればこれを恒久的に固定化することが可能となる。この利点を生かして高分子固体フィルムの表面構造の構築と制御に、またバルク中では、階層構造の構築と制御を経て新規な高機能性材料の開発に新展開をもたらすものと期待される。我々の知り得る限りでは、これまでに高分子系での非線形パターン形成あるいは散逸構造の創製に成功した例は少なく、純粋な科学的興味から本研究に着手した。我々は、高分子系での高粘度による散逸構造形成を阻害する作用を克服するために、温度勾配下での溶液キャストに注目している。すなわち、溶液を入れたシャーレを約50°Cに保持したプレート上に静置し溶媒を蒸発させた。最終的には全ての溶媒が蒸発し、ポリマーフィルムが得られる。この実験条件で、空間スケールが10cmあるいはそれ以上にわたるマクロパターンを高分子フィルム表面に構築することができた。特に、これまでに発見されているどの散逸構造にも類似していない大変特異的なマクロパターンが、ブロックポリマーの膜表面上に現われることがわかった¹⁻³。これは、10 - 1000 nm程度のミクロなスケール(ミクロ相分離構造)から10cm程度のマクロなスケールにわたって構造の組織化が起こっていることを示唆するもので、非生物由来物質では初めての報告例であると思われる。

2. 実験

用いた試料は、日本合成ゴム社製スチレン-ブタジエンランダム共重合体(SBR-0202)およびスチレン-ブタジエン-スチレン(SBS)トリブロック共重合体(TR2400)である。SBR-0202の数平均分子量(M_n)及び重量平均分子量(M_w)は各々 1.5×10^5 と 4.7×10^5 、スチレン含有率は46%、ブタジエン部分のミクロ構造は、cis-1,4が21%、trans-1,4が27%、1,2が6%であった。また、TR2400については、 $M_n = 6.31 \times 10^5$ 、 $M_w/M_n = 1.15$ 、スチレン含有率は56wt%、ブタジエン部分のミクロ構造は、cis-1,4が33%、trans-1,4が55%、1,2が12%であった。TR2400は、ポリスチレンとポリブタジエンの両方に良溶媒のトルエンを用いてキャストした場合に、ラメラ状ミクロ相分離構造を形成することがわかっている⁴。本研究においてもSBR-0202ならびにTR2400ともキャスト時にトルエンを用いた。溶液を入れたシャーレを50°C及び65°Cに保持したプレート上に静置し、溶媒を蒸発させた。この時、溶液表面の温度は特に厳しくコントロールはされていないが、室温程度(約20°C)である。最終的には全ての溶媒が蒸発し、ポリマーフィルムが得られる。得られたポリマーフィルムの表面パターンの観察は、2次元写真乾板

上への投影像を記録することにより行なった。溶媒の蒸発速度依存性については、プレート温度 50°C 初期ポリマー濃度 5 wt% の場合に 4–11 g/h の範囲で検討した¹が、得られたパターンに顕著な差異は認められなかった。ここでは、溶媒蒸発速度が 4 g/h の時に得られた結果のみを示す。

3. 結果と考察

図1にプレート温度 50°C 初期ポリマー濃度 5 wt% の場合について得られたポリマーフィルムの2次元写真乾板上への投影像を示した。一見してわかるように、六方格子(ヘキサゴン)状パターンが得られた。これは、水のような流体を下方から加熱した時に見られるパターン(上部が開放されている場合は、マランゴーニ対流パターンと呼ばれる)に類似しており、これとの類推からパターン形成過程に関して図2で示したような説明が考えられる。まず出発点図2(a)では、希薄溶液の粘度が十分低いため、溶液表面から溶媒が蒸発することによって生じる、あるいは、助長される溶液内部の鉛直方向での温度勾配、濃度勾配、密度勾配、表面近傍での表面張力分布等によって対流が生じる。実験でも高分子溶液中での対流の発生が確認された。しだいに溶液濃度が上昇していくには図2(b)で示したように粘度上昇により対流が停止する。この時、図に破線で示した元の対流経路に沿って濃度分布ができる。このような空間濃度分布は、高分子鎖の拡散によって均一化される傾向にあるが、それよりも残存溶媒の蒸発が優先して終了すれば、濃度分布は解消されず、高濃度部分(下降経路)は最終膜厚がぶあつく、低濃度部分(上昇経路)はうすい。このような膜厚の空間的変動が結果的にキャスト膜自由表面の凹凸として保存される。ここで、図1において、黒い部分は光を良く通した明るい部分に対応し、これは自由表面上の凸部であり、白い部分は暗い部分に対応し、これは自由表面上の凹部である。これらは元の対流経路の各々下降流および上昇流に対応し、上昇流がヘキサゴンを形成(すなわち図1では白いヘキサゴン)することに対応して、得られた図1の白いヘキサゴンを説明することができる。このことはすなわち、初期の希薄溶液中に形成された散逸構造が最終的に高分子膜表面の凹凸情報として記憶されたことを意味する。

マランゴーニ対流パターンは、上下の温度勾配が大きくなるとヘキサゴンからロール(縞)へと変化することが知られているので、我々の高分子系でもパターンの制御が可能である。そこで、このことを検討するために、プレート温度と初期ポリマー濃度を変化させた時にどのようなパターンが得られるかを実験した。図3にプレート温度 65°C で初期ポリマー濃度を各々 (a) 2.5 wt% (b) 10 wt% (c) 35 wt% とした場合に得られた結果を示した。まず、(a) と (b) ではヘキサゴナルパターンが得られた。2.5 wt% から 10 wt% でパターンの周期が増大していることがわかる。ところが 35 wt% では、ロール(縞)状パターンが得られ、一部の領域ではシャーレ側壁面の影響を受けて、円環状に配列する傾向を露呈している。このように、高分子系でも上下の温度差によってパターンの制御が可能であることがわかった。初期ポリマー濃度依存性については現段階で確定的な説明はできていない。

図4に試料としてTR2400 (SBS)を用いた場合に得られた2次元パターンを示す(膜厚0.5mm、初期ポリマー濃度5wt%)。細胞状の閉じた図形が数個連なってあたかも海中に浮かぶ大陸や半島あるいは群島のように見える。一つの細胞状の模様注目すると、その中心付近にはほとんど必ず核状模様があり、この周りを数個の同心円状曲線が取り囲んでいる。これは、拡大図(図5)を見れば明らかである。ここで(a), (b), (c)は組織化の度合いが異なっている典型的な領域を示している。(a)では一部、細胞状あるいは核状模様が見られるが、ドット状模様が分散しているだけである。(b)では中央に核状形態を有した細胞状模様が明確に見られる。(c)ではほとんどの細胞状模様の内部に幾重にも重なった同心円状模様が見られる。このように、同一の実験条件で組織化度の異なる結果が得られたことは、キャスト時の微風やプレート上の温度分布の影響等が考えられ、これらの影響を排除して実験を行なうよう今後検討する。

この2次元パターンとフィルム表面の凹凸構造の関係を図6に示した。表面の凹凸プロフィールは、表面粗さ計によって得られた。このように、環状山脈群がほぼ等間隔に位置し、中心付近の核状模様は図6のような山状の突起である場合もあればくぼんでいる場合もある。また、細胞状模様の内側は図4で海洋の如く見えていた箇所よりもくぼんでいることがわかった。

前述したように、いまだ確固たる形成メカニズムの解明には至っていない。現在までに、パターン形成のフィルム作製条件(フィルムの最終膜厚 l と初期溶液濃度 C_0)依存性を実験的に検討した。どちらの場合も初期溶液重量 w_0 が変わっており、前者では、 C_0 を一定にするように、また後者では l を一定にするように w_0 を変えた。実験の結果は、最終膜厚 l とともに一つの細胞状模様のサイズが大きくなり、含まれる同心円状閉曲線の個数も増大した。さらに表面の凹凸度も増大した。一方、最終膜厚一定の条件下では、初期溶液濃度 C_0 とともに細胞状模様の表面占有率が増大した(図7)。

溶媒蒸発過程でパターンが形成し始める溶液濃度を調べたところ、約30%であった。この濃度は、50°Cでミクロ相分離し始める濃度にほぼ等しいことがわかった。また、シリンダー状ミクロ相分離構造を有するSBSトリブロックポリマーで同様の実験を行なったが、ラメラの場合のここで示したような特異的マクロパターンは得られなかった。一方、ラメラ状ミクロ相分離構造を形成するスチレン-イソプレンジブロック共重合体を用いた場合には、同様の特異的マクロパターンが観察された。従って、ラメラの場合にのみ特異的マクロパターンが形成されると結論できそうであるが、ミクロ相分離構造形成との間の具体的な形成メカニズムの相関については不明である。いずれにしても、マクロ(流体力学的作用)とミクロ(ブロックポリマーのミクロ相分離構造)とを結びつけるメカニズムがあるのかどうか、あるいは、ミクロな構造は本当に特異的マクロパターン形成に必要不可欠であるのか等々、現在、マクロパターン形成過程をビデオ撮影によって追跡し検討している。

【謝辞】 表面凹凸プロフィールの測定に多大なる御協力を頂いた東京精密(株)熊岡浩氏に感謝致します。

[参考文献]

1. S. Sakurai, K. Tanaka and S. Nomura *Polymer* 34, 1089 (1993)
2. S. Sakurai, K. Tanaka and S. Nomura *Macromolecules* 25, 7066 (1992)
3. S. Sakurai, N. Tameno and S. Nomura *Forma* 8, 309 (1993)
4. S. Sakurai, T. Momii, K. Taie, M. Shibayama, S. Nomura and T. Hashimoto *Macromolecules* 26, 485 (1993)

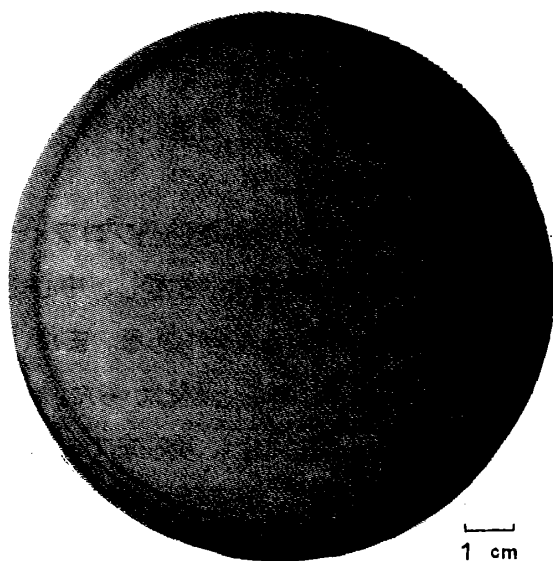


Figure 1. Two dimensional undulation pattern observed for an SBR-0202 film cast from a toluene solution on a 50°C plate.

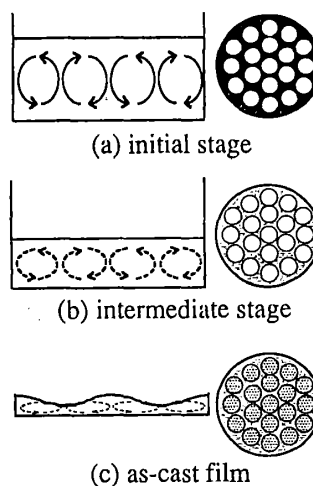


Figure 2. Possible scheme with convections for the pattern formation on a polymer cast film.

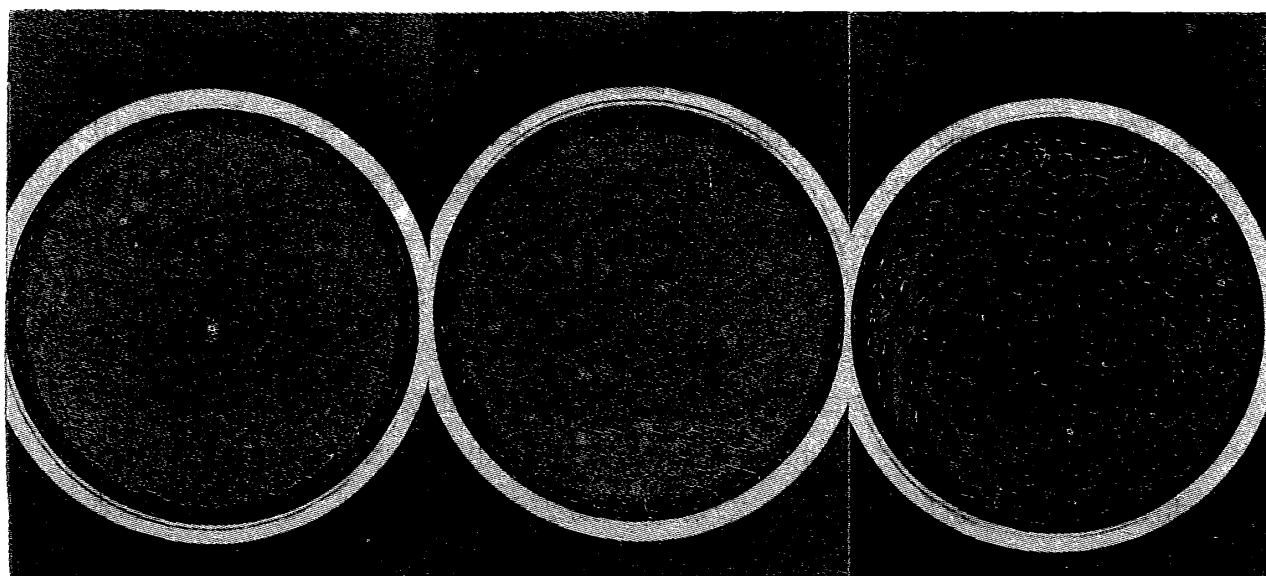


Figure 3. Two dimensional undulation patterns observed for SBR-0202 films cast from toluene solutions on a 65°C plate. The initial polymer concentrations were (a) 2.5 wt%, (b) 10 wt% and (c) 35 wt%.

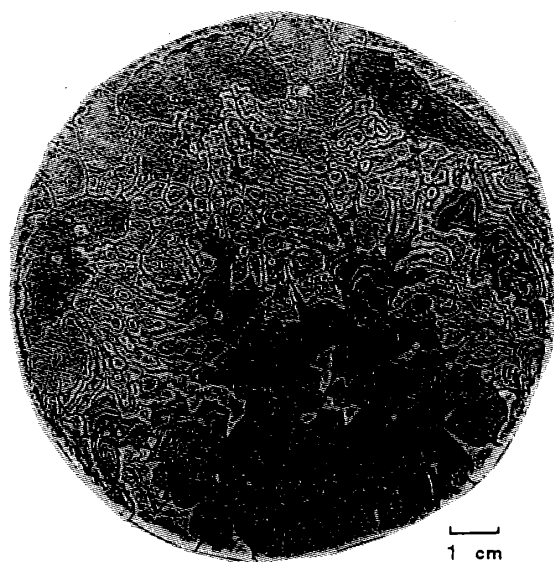


Figure 4. Two dimensional undulation pattern observed for an TR2400 (SBS) film cast from a toluene solution on a 50°C plate.

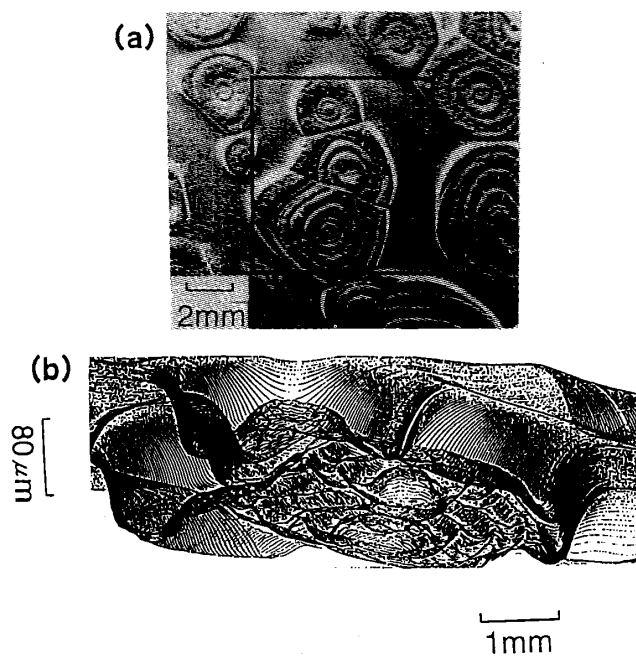


Figure 6. Enlarged view and corresponding surface undulation profiles in part (a) and (b), respectively.

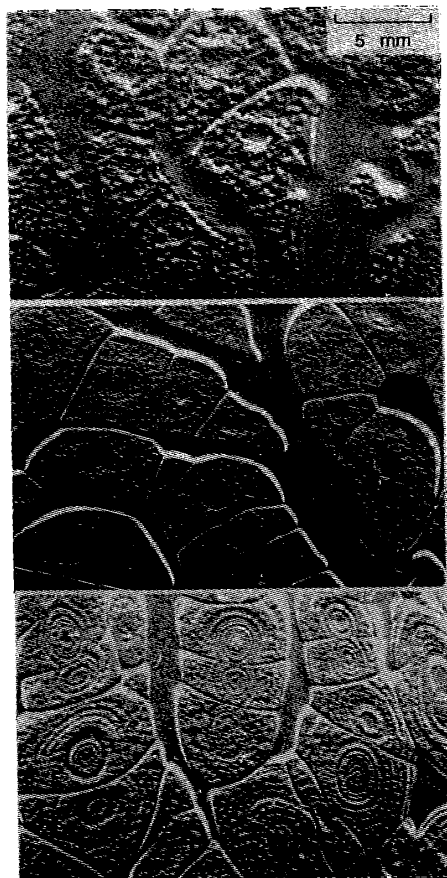


Figure 5. Enlarged views of the pattern which show different ranks of the pattern organization.

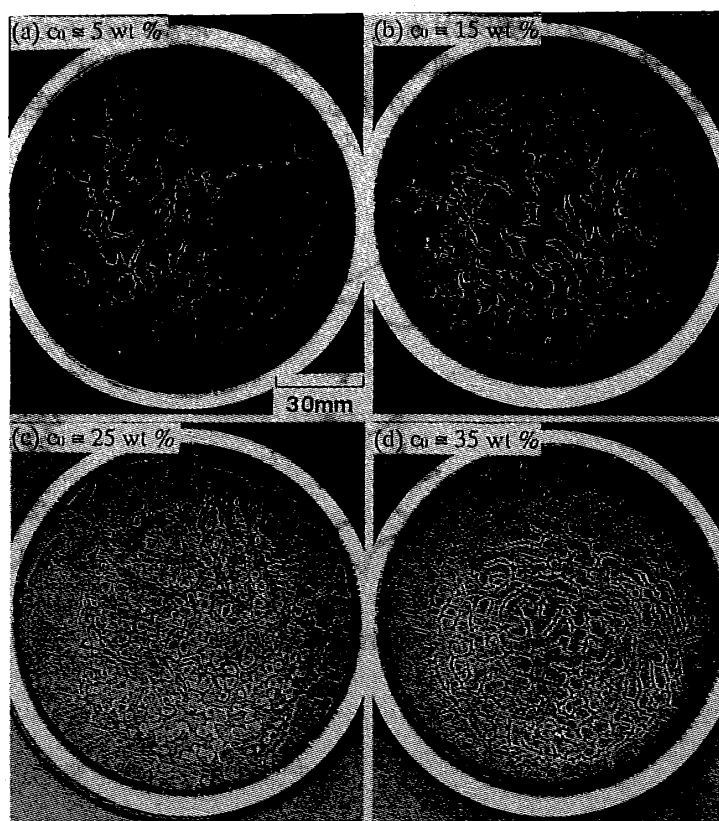


Figure 7. Changes in the pattern with C_0 ; (a) 5, (b) 15, (c) 25 and (d) 35 wt%. ($t=0.5\text{nm}$)