

# ブロックコポリマーが形成するミクロ相分離構造の磁場配向

Magnetic Orientation of Microdomains of Block Copolymers

櫻井 伸一<sup>1)</sup>、安井 章文<sup>1)</sup>、鄭 然桓<sup>1)</sup>、山本 勝宏<sup>2)</sup>、木村 恒久<sup>3)</sup>、熊田 高之<sup>4)</sup>、小泉 智  
4)

Shinichi SAKURAI, Akifumi YASUI, Yeonhwan JEONG, Katsuhiko YAMAMOTO, Tsunehisa KIMURA, Takayuki KUMADA, Satoshi KOIZUMI

<sup>1)</sup>京都工芸繊維大学大学院, <sup>2)</sup>名古屋工業大学大学院, <sup>3)</sup>首都大学東京大学院, <sup>4)</sup>日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター

**要約:** シリンダー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の秩序-無秩序転移温度を小角中性子散乱法によって測定した。無磁場と 10 テスラ中で測定を行った結果、10 テスラ中では転移温度が 0.15°C 程度低下することがわかった。

**キーワード:** シリンダー状ミクロ相分離構造, スチレン-イソプレンジブロック共重合体, 秩序-無秩序転移温度, 小角中性子散乱, 強磁場

## 1. 目的

ソフトマターに対して強磁場がいかなる影響を及ぼすかに関して、近年、種々の研究が行われている。例えば、液晶の磁場配向や液晶性高分子が形成する液晶ドメインの磁場配向、液晶性高分子を一成分とするブロック共重合体が形成するミクロ相分離構造の磁場配向が実現されている。また、結晶性高分子が形成する微結晶の磁場配向が可能であることも明らかにされて来ており、高分子材料に与える影響についても、次第に明らかにされつつある。本研究では相転移に与える強磁場の効果について明らかにすることを目的とした。

## 2. 方法

試料は逐次リビングアニオン重合によってトルエン溶液中で合成した。試料の数平均分子量  $M_n = 30400$ 、重量平均分子量は  $M_w = 32100$ 、 $M_w/M_n = 1.05$  であった。重水素化ポリスチレン (DPS) の組成は 21.5wt%であり、DPS 成分がシリンダー状のミクロ相分離構造を形成する (小角 X 線散乱測定によってそのことが確認されている)。

SANS 実験は、日本原子力研究開発センター・東海研究開発センター・原子力科学研究所・JRR-3 研究用原子炉に設置されている中性子小角散乱装置 SANS-J にて行った。中性子ビームが透過できるよう改良した超電導マグネットを用いて 10 Tesla の強磁場を印加しながら、SANS 測定を行った。転移温度を精密に決定するために、0.1°C 未満の精度で試料温度を一定に保持して SANS 測定を行い (中性子ビームの照射時間は 1 回の測定で 5 分)、その後、試料温度を変えて、0.1°C 未満の変動幅に試料温度が収束してから再び SANS 測定を行う、という要領で測定を継続した。熱履歴の影響と再現性を確認できるように、昇温過程で測定を行った後、降温過程での測定を行い、さらにもう一度昇温過程と降温過程の測定を繰り返し、各々計 2 回の測定を行うことによって、転移温度を決定した。

## 3. 研究成果

10 Tesla の磁場下で  $T_{ODT}$  は 0.1~0.2°C 低下することがわかった (Fig. 1 と Table 1)。その理由は下記の通りである。磁場中では無磁場の場合と比べて相転移温度が変化することが示されており、その変化幅  $\Delta T$  は次式によって与えられる<sup>[1]</sup>。

$$\Delta T = \frac{\{(\cos^2 \theta - \frac{1}{3}) \chi_a + <\chi_s> - \chi\} B^2}{2\mu_0 \Delta H} T_m \quad (1)$$

ここで、 $\theta$  は配向角であり結晶主軸 (磁気軸) と外部磁場方向とのなす角、 $\chi_a$  は異方性磁化率であり  $\chi_a = \chi_{||} - \chi_{\perp}$  で与えられる。 $\chi_{||}$  は磁気軸の方向の磁化率であり、 $\chi_{\perp}$  はそれに垂直な方向の磁化率である。また、 $<\chi_s>$  は結晶相における平均磁化率、 $\chi_p$  は等方液体相の磁化率、 $B$  は外部磁場強度、 $\mu_0$  は真空の誘導率、 $\Delta H$  は融解エンタルピーであり、 $T_m$  は融点 (融解温度) である。液晶の相転移や高分子結晶の融解の場合、 $B = 10$  T で  $\Delta T = 10$  mK 前後の値が報告されている。これに対して、ブロック

共重合体の場合、ミクロ相分離構造が消滅する温度において潜熱吸収がほとんど見られないので、(1)式中の $\Delta H$ が小さい場合に相等し、相転移温度がかなり変動したものと理解される。

#### 4. 結論・考察

シリンダー構造を形成するブロック共重合体の秩序一無秩序転移温度をSANS測定によって精密に決定し、磁場が与える影響を考察した。その結果、シリンダーの配向がランダムな場合、転移温度は0 T 磁場中で、0.15°C (あるいはそれ以上) 低下した。液晶の相転移や高分子結晶の融解の場合の結果0 T 磁場中で、 $\Delta T = 10 \text{ mK}$  前後の値が報告)に比べると10倍以上の効果である。ブロック共重合体の転移(10 T で $\Delta T = 10 \text{ mK}$  前後の値が報告)に起因していると解釈できる。今後の展開としては、シリンダー構造を配向させた試料を用いた場合、磁場を平行に印加すると転移温度はおそらく上昇、磁場を垂直に印加すると転移温度は今回の結果よりもっと減少することが(1)式から予想されるため、それを実証したい。

#### 5. 引用(参照)文献等

- [1] T. Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, 6818 (2001).

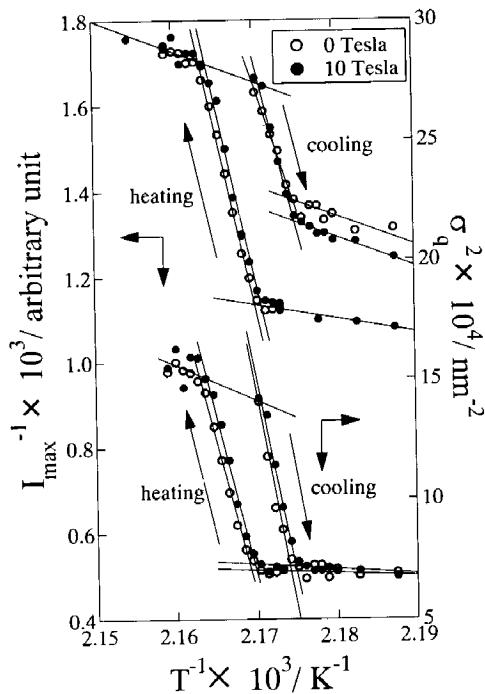


Fig.1 Plots of  $I_{\max}^{-1}$  and  $\sigma_q^2$  as a function of  $T^{-1}$  ( $I_{\max}$ : peak intensity,  $\sigma_q$ : peak width,  $T$ : absolute

Table 1 Summary of the SANS results on  $T_{ODT}$

		$T_{ODT}$ (°C)		$\Delta T_{ODT}$ (°C)
		0 Tesla	10 Tesla	
heating	from $I_{\max}$	188.38	188.20	-0.18
	from width	188.52	188.36	-0.16
cooling	from $I_{\max}$	187.15	187.05	-0.10
	from width	187.21	187.09	-0.12