

# ブロックコポリマーが形成するマイクロ相分離構造の磁場配向

## Magnetic Orientation of the Microphase-Separated Structures in Block Copolymers

櫻井 伸一<sup>1)</sup>、安井 章文<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<sup>4)</sup>

Shinichi SAKURAI, Akifumi YASUI, 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> 京都大学大学院, <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: シリンダーからラメラ状マイクロ相分離構造に転移するブロックコポリマー試料に強磁場を印加して、ラメラ構造を高度に配向させることに成功した。また、強磁場を印加しながら小角中性子散乱測定を行なうことによって、シリンダー構造に対して垂直に磁場を印加した場合が不安定であることを定量的に明らかにした。

キーワード: 小角中性子散乱、ブロックコポリマー、強磁場、配向、マイクロ相分離構造、ソフトマター

### 1. 目的

近年の磁気科学の進展により、非磁性体に及ぼす様々な磁場効果が明らかにされてきた。ソフトマターに対しても、強磁場がいかなる影響を及ぼすかについて、近年、種々の研究が行われている。低分子液晶や高分子液晶の磁場配向についてはこれまでに良く知られていたが、最近では、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マイクロ相分離構造の磁場配向が実現している[1-5]。また、結晶性高分子の構造形成過程における磁場配向についても理解が進んでいる[6-9]。さらには、結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マイクロ相分離構造の磁場配向も実現している [10]。しかしながら、アモルファス相のみからなるブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造に対しては、これまで成功していなかった。我々は強磁場によってアモルファスブロック共重合体のマイクロ相分離構造を配向させることを目的に研究を行っている[11,12]。

結晶性高分子は溶融状態からの結晶化過程において、強磁場を印加すると、生成する微結晶が配向することが明らかとなっている。これは結晶化に伴って出現した秩序構造が反磁性磁化率の異方性を持っているためである。非晶性高分子の場合であっても、シリンダー状マイクロ相分離構造のような異方的形状であれば、マイクロドメインの界面に対して垂直方向と平行方向の磁化率が異なり、相分離構造の磁場配向が期待できると予想される。また、磁化率の大きな添加剤をメソフェーズに選択的にドーブするなどの工夫によってその効果は増幅すると期待される。実際、我々は、非晶性のブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造をモデル系として利用し、ラメラ構造からシリンダー構造にモルホロジー転移する場合、非晶性の場合であってもナノ集合組織を強磁場の作用により配向できることを実証した (図1)。そこで本研究では、シリンダーからラメラ状マイクロ相分離構造に転移する試料に磁場を印加して、ラメラ状マイクロ相分離構造を高度に配向させることができるかどうかを検討することを目的とする。また、予め一方に配向させたシリンダー状マイクロ相分離構造に磁場を印加して、印加磁場の方向と配向シリンダーの安定性の関係について、強磁場を印加しながら小角中性子散乱(SANS)測定を行なうことによって明らかにする。

### 2. 方法

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(SBS)である(ポリスチレン(PS)の体積分率が0.56、分子量分布の多分散指数(Mw/Mn)が1.15、数平均分子量(Mn)が $6.3 \times 10^4$ )。また、用いたキレート剤は常磁性のTris(2,4-pentanedionato)iron(III)(鉄キレート)で、ポリマーに対して5wt%添加した。試料をメチルエチルケトン(PSに対して選択的に良溶媒、PBに対しては貧溶媒)に溶解させ、ポリマー濃度5wt%の溶液を調製し、これをシャーレに満たして12テスラの磁場中でキャストを行った(室温で溶媒を完全に蒸発)。得られたas-cast film(膜厚は約0.3mm)をさらに12テスラの磁場中で190°C、3時間熱処理した。

磁場配向に際して果たすモルホロジー転移の役割の重要性を明確に示すために、金属キレートをドーブせず、純粋にモルホロジー転移だけを磁場中で誘起させる実験も行なった。この目的のために、スチレン-エチレンブチレン-スチレン トリブロック共重合体(SEBS)を試料(PSの体積分率が0.227、Mw/Mn=1.10、Mn= $5.4 \times 10^4$ )をフタル酸ジブチル(DBP)に溶解させた溶液試料を用いた。

また、予め一方に配向させたシリンダー状マイクロ相分離構造に磁場を印加して、磁場の方向と配向シリンダーの安定性の関係について明らかにするために、強磁場を印加しながらSANS測定を行なった。試料は 重水素化ポリスチレン (DPS) とポリイソブレン (PI) から成るジブロック共重合体であり、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Mn = 30400、重量平均分子量は

Mw = 32100、Mw/Mn = 1.05であった。DPSの組成は21.5wt%であり、DPS成分がシリンダー状のマイ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に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

キレートを加えた試料と加えていない試料を12テスラの強磁場中、室温で溶媒を蒸発させて作製したフィルムを、さらに強磁場中で190°C、12時間熱処理して得られた試料の2次元SAXS測定(edge view)の結果から、キレートを加えた試料の方が顕著にラメラ構造が印加磁場の方向に対して平行に配向していることが分かった。この結果より、シリンダー構造からラメラ構造にモルホロジー転移する場合にも、キレートの選択的ドーピングが有効であることが結論できる。

一方、SEBS/DBP溶液試料については、温度可逆的に155°Cでシリンダーを、90°Cでラメラを形成する特異的な挙動を示すことがわかっている。これは、溶媒であるDBPの選択性の温度変化によるものである。すなわち、155°CではPS相、PEB相の両方にほぼ均等な親和性を有しているが、90°CではPS相への親和性が強まる。試料温度を155°Cから90°Cに変化させると、シリンダーが合体してラメラに転移する。したがって、この転移の過程で12テスラの強磁場を印加すると、ラメラが印加磁場の方向（基板面に平行）と平行に高度に配向すると期待され、2d-SAXS測定により、それが確認された（ラメラが印加磁場の方向（基板面に平行）と平行に高度に配向）。ここで、注意すべき点は、金属キレートは全くドーピングしていないことである。つまり、金属キレートがなくても十分な配向が得られることを、上記の結果は示しており、前述の金属キレート添加の効果はあくまで補助的な役割であって、本質的には、界面のゆらぎあるいは湾曲をともなうモルホロジー転移が磁場配向に重要であることが明らかとなった。定量的な解析の結果、ポリマー濃度が低い方が配向度が高いことも判明したが、これは恐らく、試料の粘性の低下により構造転移の緩和時間が短縮化されたおかげで、限られた磁場処理時間内で十分な配向が達成されやすくなったためと理解される。

シリンダー構造を形成するDPS-PIブロック共重合体の秩序-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、印加磁場の方向がシリンダーに対して平行の場合に比べて、垂直の場合の方が転移温度は10°C程度低下した。さらに驚くべきことに、金属キレートを選択的にポリスチレンシリンダー相にドーピングした場合、それらの転移温度の差はさらに拡大し、数10°Cも異なった。

### 4. 結論・考察

アモルファス相のみからなるブロック共重合体でも、マイクロ相分離構造を磁場配向させることができた。特に、モルホロジー転移が重要な役割を果たすことがわかった。金属キレートの選択的ドーピングは磁場配向を顕著にすることもわかったが、これはあくまで、アモルファス性のブロック共重合体が本来備えている性質を増幅したに過ぎない。しかしながら、転移温度に与える影響は、金属キレートの選択的ドーピングの場合の方が顕著であった。

### 5. 文献

1. Ferri D et al., J Polym Sci B: Polym Phys 1998; 36: 21.
2. Hamley IW et al., Macromolecules 2004; 37: 4798.
3. Osuji C et al., Macromolecules 2004; 37: 9903.
4. Tomikawa N et al., Jpn J Appl Phys 2005; 44: L711.
5. Adachi M et al., Polym J 2007; 39: 155.
6. Ezure H et al., Macromolecules 1997; 30: 3600.
7. Sata H et al., Polymer 1998; 39: 6325.
8. Kawai T, Kimura T. Polymer 2000; 41: 155.
9. Kimura T, et al., Polymer 2000; 41: 809.
10. Grigorova T et al., Macromolecules 2005; 38: 7430.
11. Sakurai S. Polymer in press, 2008.
12. 安井ら 高分子論文集 2007; 64: 317.

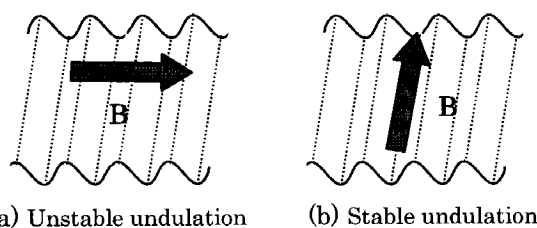


Figure 1 Schematic illustrations for (a) unstable and (b) stable undulation modes of the lamellar interface in the presence of the magnetic fields B.