

# 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機構の解明

Elucidation of a Magnetic Orientation of the Microphase-Separated Structures in Block Copolymers

櫻井 伸一<sup>1)</sup>、下島 琢磨<sup>1)</sup>、木村 剛<sup>1)</sup>、熊田 高之<sup>2)</sup>、小泉 智<sup>2)</sup>

Shinichi SAKURAI, Takuma SHIMOJIMA, Go KIMURA, Takayuki KUMADA, Satoshi KOIZUMI

<sup>1)</sup> 京都工芸繊維大学大学院, <sup>2)</sup> 日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター

要約: 本研究では、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機構の解明を目的にして実験を行ったが、特にシリンダー状マイクロ相分離構造が磁場に平行に配向するメカニズムの解明に焦点を当てた。実験の結果、磁場方向と平行に配向しているシリンダーが最も安定で、逆に垂直に配向しているシリンダーが最も不安定であることがわかった。したがって、平行に配向しているシリンダーだけが最後まで安定に存在することができ、それ以外の方向に配向したシリンダーが消滅するため、結果的に平行配向が達成されるということがわかった。実際の測定では、あらかじめ流動場を与えてシリンダーを一方向に配向させておいた試料を用いた。シリンダーの配向方向と印加磁場の方向が、平行ならびに垂直の2つの特別な場合について、転移温度にどの程度差が現れるかを定量的に明らかにした。その結果、シリンダーが磁場方向と平行な場合が転移温度が最も高く(190-195°C)、シリンダーが強磁場下で安定に存在することがわかった。一方、シリンダーが磁場方向と垂直の場合の転移温度(180-185°C)は、無磁場下での転移温度(188°C)よりも低いことがわかった。これは、磁場方向と垂直なシリンダーは不安定であることを示している。

キーワード: シリンダー状マイクロ相分離構造, 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に含むブロック共重合体のマイクロ相分離構造の磁場配向等が実現されている。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。

われわれは、非晶性高分子からなるブロック共重合体のマイクロ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に研究を行っているが、以前行った施設共用による小角中性子散乱(SANS)実験によって、マイクロ相転移温度(秩序-無秩序転移温度;  $T_{ODT}$ )が 10T の磁場下では 0.1~0.2°C 低下することがわかった。しかしながら、この差は温度制御の誤差範囲内であり、磁場の効果として確定的とは言えない。そこで本研究では、より明確に磁場効果を確認するための方法として、あらかじめ流動場を与えてシリンダー状マイクロ相分離構造を一方向に配向させておいた試料を用いて、シリンダーの配向方向と平行ならびに垂直に 10T 磁場を印加した状態で SANS 測定を行い、転移温度  $T_{ODT}$  を決定した。

## 2. 方法

用いた試料は、重水素化ポリスチレン-*b*-ポリブタジエン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  $M_n = 30400$ 、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。

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 10T 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、 $\pm 0.1^\circ\text{C}$  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 10 分)、その後、試料温度を上昇させ、 $0.1^\circ\text{C}$  以内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続けた。

## 3. 研究成果

シリンダーが磁場方向と平行な場合が転移温度が最も高く(190-195°C)、シリンダーが強磁場下で安定に存在することがわかった。一方、シリンダーが磁場方向と垂直の場合の転移温度(180-185°C)は、無磁場下での転移温度(188°C)よりも低いことがわかった。これは、磁場方向と垂直なシリンダーは不安定であることを示している。

以上の結果を説明するために、融解温度に与える磁場の影響について言及する。磁場中では無磁場の場合と比べて結晶の融点(融解温度)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>。

$$\Delta T = \frac{\{(\cos^2\theta - \frac{1}{3})\chi_a + \langle\chi_s\rangle - \chi_\ell\} B^2}{2\mu_0\Delta H} T_m \quad (1)$$

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。 $\chi_{//}$  は磁気軸の方向での磁化率であり、 $\chi_{\perp}$  はそれに垂直な方向での磁化率である。また、 $\langle\chi_s\rangle$  は結晶相における平均磁化率、 $\chi_\ell$  は等方液体相の磁化率、 $B$  は外部磁場強度、 $\mu_0$  は真空の誘磁率、 $\Delta H$  は融解エンタルピーであり、 $T_m$  は融点(融解温度)である。

これをシリンダー状マイクロ相分離構造の秩序-無秩序転移について適用してみる。ここで、 $\theta$  は配向角でありシリンダー軸と外部磁場方向とのなす角とみなす。その他のパラメータについても同様に、主軸をシリンダー軸にとる。また、 $\Delta H$  は秩序-無秩序転移にともなうエンタルピー変化であり、 $T_m$  は  $T_{ODT}$  と読み替える。ちなみに、秩序-無秩序転移にともなうエンタルピー変化はかなり小さいので、(1)式にしたがえば、磁場中での転移温度のシフト量は融解の場合に比べるとかなり期待できる。しかしながら、われわれが以前行った実験では、転移温度のシフト量は  $0.1 \sim 0.2^\circ\text{C}$  であった。これは、次のような理由によるものと推測される。以前の実験では、シリンダーの方向を巨視的にそろえなかった。それゆえ  $\cos^2\theta$  の平均値は  $1/3$  ということになり、(1)式の分子の第1項がゼロとなる。また、秩序-無秩序転移にともなって、ブロック共重合体の異種分子鎖間の化学結合点の空間分布が劇的に変わる(エントロピーが飛躍的に増大する)だけで、高分子鎖の配向や形態にはほとんど変化はなく、それゆえ、(1)式の分子の第2項の  $\langle\chi_s\rangle$  (秩序状態における平均磁化率)と  $\chi_\ell$  (無秩序状態における磁化率)はほとんど等しいものと推測される。それゆえ、この場合は、磁場中でも転移温度はほとんどシフトしない、ということになり、実験結果を説明することができる。一方、今回の実験では、シリンダーをあらかじめ巨視的に配向させているので、磁場がシリンダー軸に平行の場合は、 $\cos^2\theta = 1$ 、垂直の場合は  $\cos^2\theta = 0$  となり、(1)式から  $\Delta T_{//} / \Delta T_{\perp} = -2$  と予測できる。ここで、上述の理由により、 $\langle\chi_s\rangle \doteq \chi_\ell$  を仮定した。実験結果は、シリンダーが磁場方向と平行な場合  $190\text{--}195^\circ\text{C}$ 、垂直の場合  $180\text{--}185^\circ\text{C}$ 、無磁場下での転移温度は  $188^\circ\text{C}$  であったので、 $-7/3 \square \Delta T_{//} / \Delta T_{\perp} \square -1/4$  の範囲内であり、理論的予測におおむね沿っている。また、 $\Delta T_{//} (= T_{ODT//} - T_{ODT}) > 0$  かつ  $\Delta T_{\perp} (= T_{ODT\perp} - T_{ODT}) < 0$  であることから、やはり(1)式より、 $\chi_a (= \chi_{//} - \chi_{\perp}) > 0$  すなわち、 $\chi_{//} > \chi_{\perp}$  が演繹される。このことはすなわち、マイクロ相分離界面に平行方向の磁化率の方が垂直方向よりも大きいことを意味しているが、一方で、有機高分子の場合、反磁性であることを忘れてはならない。すなわち、 $\chi_{//} < 0$ 、 $\chi_{\perp} < 0$ 、したがって  $|\chi_{//}| < |\chi_{\perp}|$ 。この結果は、高分子鎖の繰り返し単位の化学構造に由来し、おそらく、ポリスチレンの側鎖に存在するベンゼン環の磁化率異方性に起因しているものと考えられるが、詳細の解明は今後の研究に委ねられる。

#### 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試料に、あらかじめ流動場を与えて、シリンダー状マイクロ相分離構造を一方に配向させておいた試料を用いて、シリンダーの配向方向と印加磁場の方向の相対関係に着目し、平行ならびに垂直の2つの特別な場合に強磁場下で転移温度にどの程度差が現れるかを定量的に明らかにした。その結果、シリンダーが磁場方向と平行な場合が転移温度が最も高く( $190\text{--}195^\circ\text{C}$ )、シリンダーが強磁場下で安定に存在することがわかった。一方、シリンダーが磁場方向と垂直の場合の転移温度( $180\text{--}185^\circ\text{C}$ )は、無磁場下での転移温度( $188^\circ\text{C}$ )よりも低いことがわかった。これは、磁場方向と垂直なシリンダーは不安定であることを示している。

これらの結果は、熱力学的転移温度に与える磁場の効果についての理論式を、マイクロ相分離の秩序-無秩序転移について流用することによって、ほぼ定量的に説明することができた。今後の展開としては、同様にシリンダー構造を配向させた試料を用いて、磁場強度  $B$  の依存性を確認する実験を行う。(1)式にしたがうならば、 $\Delta T_{//}$ 、 $\Delta T_{\perp}$ ともに  $B^2$  に比例するはずであり、このことが確認できれば、今回の得られた結論の妥当性をさらに高めることができる。また、磁場効果の起源はマイクロ相分離界面の磁化率異方性にあることが、今回明確に示すことができたので、この分子論的意味付けを行うことが最終的な課題である。

#### 5. 引用(参照)文献等

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