

# 電場印加によるブロック共重合体の構造変化

## Structural Change of Block Copolymer by Applying Electric Field

内野 良一 杉本 昌隆 谷口 貴志 小山清人 (山形大・工)

Ryoichi Uchino, Masataka Sugimoto, Takashi Taniguchi, Kiyohito Koyama

Department of Polymer Science and Engineering, Yamagata University

FAX : +81-238-26-3411 E-mail : [uchino@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp](mailto:uchino@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp)

The structure of block copolymer after applying an electric field is investigated by experimental and theoretical point of view. The microdomain morphology in block copolymer could be aligned in the direction of an applied electric field. However, the strength of an electric field which can make domains arrangement differs vastly between experiment and theory.

### 1. はじめに

電場により相分離構造制御が可能である。過去に非相溶液体ブレンドへの電場印加による系の粘度変化が木村らにより報告されている<sup>1)</sup>。これは、分散しているドロプレットの電場方向への伸長もしくは電場方向へのドロプレットの配列および合一によるカラム状構造形成に起因するものと考えられている。また、熱可塑性ポリマーブレンドにおいても、非相溶液体ブレンドと同様に、電場印加することによりカラム状構造が形成されることが確認されている<sup>2)</sup>。さらに、熱可塑性ポリマーブレンド系では、熔融状態に電場を印加したまま急冷・固化し、マトリックス成分を溶出させることにより、そのカラム状のポリマーを取り出すことに成功している。

このような電場の作用を、相分離構造が数十ナノメートルスケールで均一に生じるブロック共重合体に適用することにより、ナノメートルスケールの構造制御が可能になると考えられる。実際に、このような研究の成果が既に報告されている<sup>3)</sup>。その報告では、ポリスチレン(PS)とポリメタクリル酸メチル(PMMA)のジブロック共重合体(P(S-b-MMA))の熔融状態に電場を印加することにより、シリンダー状のPMMAドメインが高度に電場方向に配列している。

我々は、この電場によるブロック共重合体の相分離構造変化のメカニズムを実験と理論の両面から解明することを目的としている。

現在、実験においては電場を印加したブロック共重合体の構造解析、理論においては電場下におけるブロック共重合体の相分離構造形成の動的過程の数値計算を行っている。今回はこれらの結果について報告する。

### 2. 実験

#### 試料

試料には、ポリイソブレン(PI)とポリイソブチルメタクリレート(PiBuMA)のジブロック共重合体(P(I-b-iBuMA))を用いた。この試料は(株)クラレより提供して頂いたものである。PI成分は水素添加されている。数平均分子量  $M_n = 12,200$ 、各成分の重量分率は、PI / PiBuMA = 48 / 52 であり、

ラメラ形状のドメインを形成していると考えられる。

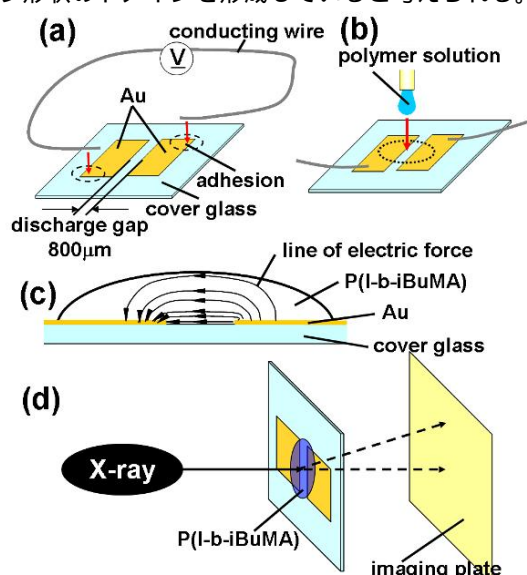


Fig. 1 Method of applying an electric field to P(I-b-iBuMA) and incidenting X-ray beam.

#### 電極

試料への電場印加のための電極をカバーガラス上へのAu蒸着により作製した。まず、カバーガラス上にマスクとして、幅800µmの金属板をマスキングテープにより貼り付け、イオンスパッタリング装置によりAuコーティングを行った。その後、マスクを取り外すことにより、カバーガラス上にFig. 1 (a)のような幅800µmのギャップを有するAu電極パターンが形成された。両電極に導線を接着させ、耐電圧試験機への接続が可能な状態にした。

#### 電場印加

Fig. 1 (b)のように、作製した電極のギャップ部分にP(I-b-iBuMA)5wt%溶液(溶媒としてTHFを使用)を50µl滴下し、半日程、室温で溶媒を揮発させた。さらに、溶媒を完全に除去するために、100で12時間、減圧乾燥した後、室温まで徐冷した。その後、この試料を窒素雰囲気下

で昇温し、100 に達したら耐電圧試験機により直流電圧を印加した。この条件では Fig. 1 (c) のように湾曲した電場が試料へ印加されていると考えられる。その状態で 12 時間保持した後、電場を除去し、すぐに氷水に入れることにより試料を急冷した。

#### 小角X線散乱測定

上記の方法で作製した試料の構造解析を小角X線散乱測定(SAXS)により行った。Fig. 1 (d) のように入射X線は試料薄膜に対して垂直に、Auの無いギャップ部分に入射された。また、試料は電場方向が垂直方向になるように配置された。ただし、この測定では、薄膜の基板であるカバーガラスにもX線が入射されている。

### 3. 実験結果

Fig. 2 に(a) 0 kV/mm、(b) 3.5 kV/mm の電場を印加した試料の SAXS パターンを示す。(a) では、単一の環状散乱パターンが観察され、そのピークは  $2\theta = 0.52 \text{ deg}$  付近であり、その長周期は 17.0nm 程度であった。これはドメインに起因する散乱であり、ドメインがランダムに配列していると考えられる。

(b) では、ダイレクトビーム照射位置を中心として、垂直方向に対称なスポットピークが観察された。ピーク位置は、(a) と同様に  $2\theta = 0.52 \text{ deg}$  付近である。この結果から、溶融状態において電場方向にドメインが配列したと考えられる。

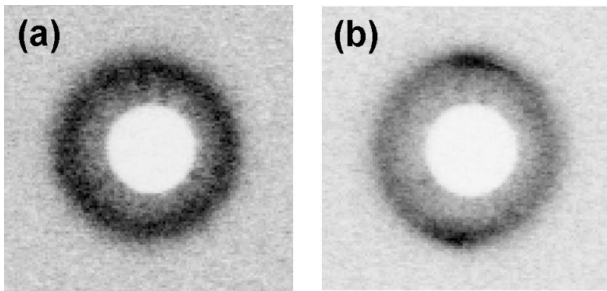


Fig. 2 SAXS pattern of P(I-b-iBuMA) (a) without an electric field, (b) after applying an electric field of 3.5kV/mmDC

この相分離構造の変化の詳細を調べるために、今後、TEM や AFM による可視化実験を行う予定である。

### 4. 数値計算

ブロック共重合体溶融体が形成するメソ構造の予測において有効な方法である Ohta-Kawasaki 理論に電場の効果を取り入れた理論式を用いて、電場下におけるブロック共重合体の相分離構造形成の動的過程の二次元の数値計算を行った。

$$F = \int dV \left[ \frac{a_2}{2} \psi^2 + \frac{a_4}{4} \psi^4 + \frac{b}{2} (\nabla \psi)^2 - \frac{1}{2} \varepsilon(\psi(\mathbf{r})) E^2 \right] + B \int dV dV' (\psi(\mathbf{r}) - \psi_0) G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') (\psi(\mathbf{r}') - \psi_0)$$

ここで、系の二成分は、本研究で用いた P(Ip-b-iBuMA) の二成分の各物性が分かっていないため、これまでに研究が行われている PMMA (成分A) と PS (成分B) を想定した。誘電率は  $\varepsilon_A=6.0$ 、 $\varepsilon_B=2.5$ 、界面張力は  $\gamma=0.9 \times 10^{-3} \text{ N/m}$  とした。また界面厚さは  $1.0 \times 10^{-9} \text{ m}$ 、A成分の体積分率は  $\psi_A=0.5$  とした。

### 5. 数値計算結果

この計算において、数 kV/mm 相当の電場強度では、相分離構造の大きな変化は観察されなかった。ドメインの電場方向への配列が起こったのは、実際に印加するのは困難

である 80kV/mm 程度の高強度の電場が印加されたときであった。

Fig. 2 に 100kV/mm 相当の電場を印加した場合を想定した数値計算結果を示す。Z軸は体積分率  $\psi (= \psi_A - \psi_B)$  を表しており、1に近いほどA成分rich、-1に近いほどB成分richとなる。図中の線は、 $\psi = -0.5, 0, 0.5$  であり、すなわち相の界面を示している。(a)は電場印加前の初期状態を表しており、様々な方向を向いたドメインから成る。(b)は初期状態に 100kV/mm DCの電場をある一定時間印加した系であり、ドメインが高度に電場方向に配列していることが分かる。

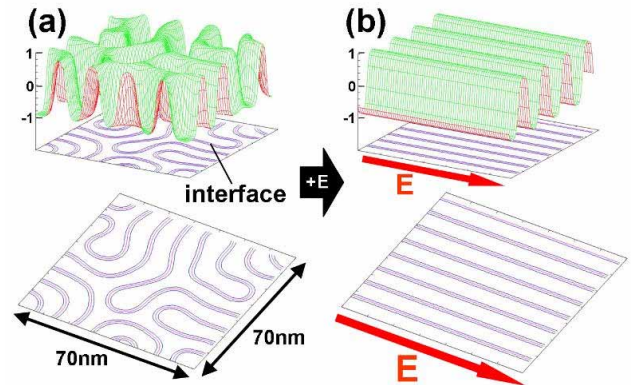


Fig. 2 Result of numerical calculation (a) initial state, (b) applied electric field of 100kV/mmDC.

初期状態に電場が印加されるとドメインが移動または近隣の同成分から成るドメインと合一することにより徐々に高度に電場方向にドメインが配列した相分離構造が形成される過程が観察された。実験においてもこのような動的過程を経て、ドメインが電場方向に配列したと考えられる。

### 6. 今後の予定

上記の結果から、実験と理論では構造変化に必要とされる電場強度が大きく異なることが分かる。この傾向は他の研究者によっても報告されており、この原因はブロック共重合体内部に微量に含まれる、分子鎖末端の重合開始剤や不純物などによるイオンに起因するものではないかと考えられている。実際に、Yoavら<sup>4)</sup>による、これらのイオンを考慮した数値計算結果では構造変化に必要とされる電場強度が大きく下がり、実験に近い状態が表現されている。

我々は、この電場下におけるブロック共重合体の相分離構造変化のメカニズム解明のためにも、このイオンの詳細の調査を計画している。具体的には、イオンの注入量を変化させたブロック共重合体に交流電場を印加し、その構造変化動的過程の電場周波数依存性の調査を実験と数値計算の両面から行っていく。もし、内部イオンが直接的に構造変化に寄与するのであれば、この調査により、イオンの電場応答性が明らかになるのではないかと考えている。

### 7. まとめ

P(I-b-iBuMA)に電場印加することにより、電場方向へのドメインの配向と思われる構造変化が起こった。実験と数値計算では、構造変化に必要となる電場強度が大きく異なることが分かった。

### 8. 参考文献

1. H. Kimura et al., *J. Non-Newtonian Fluid Mech* **76**, 199-211, (1998)
2. 鈴木達也, 成形加工'03, P04, 351 (2003)
3. T. L. Morkved et al., *SCIENCE* **273**, 931-933 (1996)
4. Yoav Tsori et al., *Phys. Rev. Lett.* **90**, 145504 (2003)