

秩序 - 無秩序転移近傍における電場印加による ブロック共重合体の構造変化

山形大院理工 内野良一, 杉本昌隆, 谷口貴志, 小山清人

Structural Change of Block Copolymer by Applying an Electric Field near the Order-Disorder Transition Point

R. Uchino, M. Sugimoto, T. Taniguchi, and K. Koyama

Department of Polymer Science and Engineering, Yamagata University

ABSTRACT: We investigate the effect of applying an electric field on structural changes of block copolymer at various temperatures around the Order-Disorder transition point (T_{ODT}). The block copolymer sample used in this study exhibits the structure which grains exist in disordered phase near T_{ODT} . In this temperature region, lamellae domains which form the grains are aligned in the direction of the applied electric field.

1. はじめに

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¹⁾. 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. このように電場により相分離構造の制御が可能である.

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, このような研究の成果が既に報告されている²⁾. 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向している.

我々は電場印加時の熔融温度が及ぼす相分離構造への影響について研究を行っている. 本研究で用いた試料では, 秩序-無秩序転移温度 T_{ODT} 近傍において秩序相と無秩序相が共存する構造が観察された. 今回は, この温度領域で形成される電場下での構造について報告する.

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.

温度プログラム サンプルへの印加温度プログラムを Fig. 1 に示す. まず, 事前の調査により, 確実に無秩序状態となることが明らかになって

いる温度である 140 までサンプルを昇温し, 1 時間保持した. その後, 70~120 の各温度 (5 刻み) まで徐冷した. その温度で 12 時間保持した後, 氷水の中にサンプルを入れ, 構造を凍結させた.

電場印加状態および無電場印加状態それぞれにおいてこの温度処理を行った. 電場は 140 から各温度への降温を開始する際に印加し, 急冷する直前に除去した.

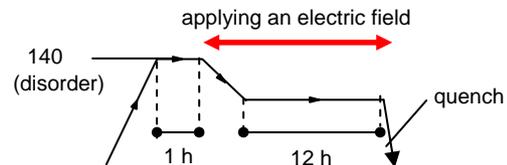


Fig. 1 Thermal history applied to the sample

電場印加方法 サンプルへの電場印加方法を Fig. 2 に示す. フィルム状のサンプルを 2 枚のアルミニウム製の電極板ではさみ, フィルム平面に対して垂直方向の電場を印加した. 両電極板表面には, 電場印加時のショート防止のため, カプトンテープを貼り付けた. 電極間距離は 440 μm , 印加電圧は 4.0 kV (DC) とした. 電極間距離を保つスペーサーとしてカプトンフィルムを用いた.

このような方法でサンプルへの電場印加を温度処理中に行った. 尚, 無電場印加状態で温度処理を行うサンプルも同様の形状 (極板ではさんであるが電場を印加しない) である.

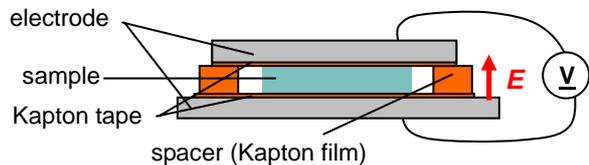


Fig. 2 Schematic picture of applying an electric field to the sample

構造解析 上記のフィルム状サンプルの内部構造解析を原子間力顕微鏡 (AFM) および小角X線散乱 (SAXS) 測定により行った. 構造解析方法を Fig. 3 に示す. まず, 上記のフィルム状サンプルを電極板から剥がし, 液化窒素中で破断し短冊状にした. SAXSにおいてはX線を破断面に対して垂直に照射し, AFMはこの破断面の測定を行った.

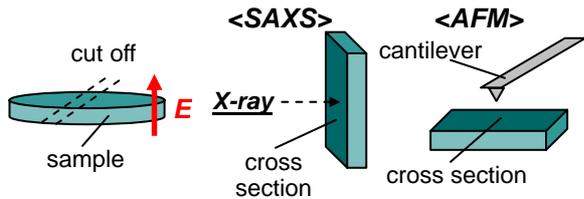


Fig. 3 Schematic pictures of sample preparation and experiments of SAXS and AFM

3. 結果と考察

無電場下で形成される構造の温度依存性

SAXS結果における散乱ピークの半値幅 σ の保持温度依存性をFig. 4に示す. 85 と 90 の間でプロットが不連続的になっていることから, 本研究で用いたP(Ip-b-iBuMA)は, 87.5 ± 2.5 に T_{ODT} があると考えられる.

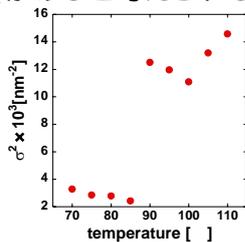


Fig. 4 Temperature dependence of σ^2

各保持温度で得られた AFM 像を Fig. 5 に示す. Fig. 4 で秩序状態と考えられる温度領域(低温側)においては, (a)のようなラメラ状の相分離構造が観察された. このラメラ相の間隔は 14 ~ 18 nm であり, SAXS 結果から得られた長周期 17.12 nm と一致した. また, Fig. 4 から無秩序状態と考えられる温度領域(高温側)で保持したサンプルでは(b)のような像が得られた. 点状のパターンが見られるものの, その構造には秩序性は見られないことから, この AFM 像が無秩序相に起因するものと考えられる.

しかし, Fig. 4 において無秩序状態と考えられる結果が得られた 90 においては(c)のような無秩序相の中にグレイン(秩序相)が分散していると考えられる構造が得られた. また SAXS 結果においても小角側に肩を持つ散乱ピークが現れるという特異な結果が得られ, またその肩の高さについては再現性が得られなかった. この保持温度 90 において形成される構造の解析を進めているが, 現在のところ, このピークの肩の高さとグレインと無秩序相の存在割合に関係があることが分かっている.

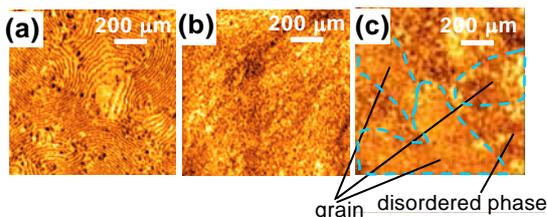


Fig. 5 AFM image obtained at (a) 80 , (b) 105 and (c) 90

電場下で形成される構造の温度依存性 SAXS およびAFMの結果から, 95 以上では, 電場印

加した状態で保持しても, 特に構造変化は起こらず, 無秩序状態を維持することが分かった. また, 85 以下の温度では, 電場印加状態で保持することにより, 若干の電場方向へのラメラドメインの配列が生じることが分かった.

しかし, 無電場下において秩序相と無秩序相が共存する構造を示した 90 では, 電場印加により大きな構造変化が生じることが分かった. 90 における SAXS および AFM 測定結果を Fig. 6 に示す. (a)の AFM 像から, 無電場下と同様に, 無秩序相の中にグレインが分散した構造に変化は無かったが, グレイン中に形成されたドメインが電場方向に配列していることが分かった. (b)の SAXS パターンからも明らかとなり, 無秩序相中に分布したグレインの多くは電場方向に配列したラメラドメインを有すると考えられる.

また, 無電場下と同様に, SAXS において小角側に肩を持つピークを形成し, やはり, その肩の高さについて再現性が得られなかった. 現在のところ, グレインの大きさおよび秩序相と無秩序相の割合(ピークの肩の高さ)とラメラドメインの電場方向への配列度合いの間に関係があることが分かっている. この点については, さらに調査を進め, 当日発表する予定である.

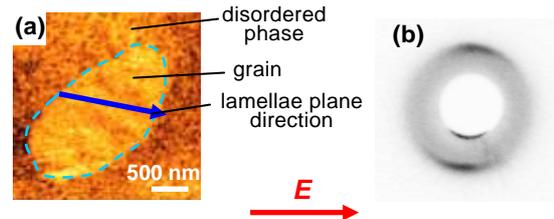


Fig. 6 (a) AFM image and (b) scattering pattern of the sample after applying an electric field at 90

Amundsonら³⁾は, P(S-b-MMA)において, 電場を印加した状態で, 無秩序状態となる高温から室温まで徐冷することにより, 電場方向に配列したドメインが形成されたという報告を行っている. この報告において, 構造形成過程の調査は行っていないが, “電場方向に配列したドメインを有するグレインが形成され, それらの成長による系全体にドメインの配列が生じた”と考察されている. 今回の結果では, その構造変化過程が観察されたと考えられる.

4. まとめ

本研究で用いた P(Ip-b-iBuMA)は秩序相と無秩序相が共存する温度領域があり, この領域で電場を印加することにより, 電場方向に配列したラメラ状ドメインを有するグレインが形成されることが分かった.

5. 参考文献

- 1) H. Kimura et al., *J. Non-Newtonian Fluid Mech* **76**, 199-211 (1998)
- 2) T. L. Morkved et al., *SCIENCE* **273**, 931-933 (1996)
- 3) K. Amundson et al., *Macromolecules* **24**, 6546-6548 (1991)