

# 電場下におけるブロック共重合体の秩序-無秩序転移現象

山形大学 内野 良一

## 【緒言】

電場によりブロック共重合体のマイクロ相分離構造を制御することが可能である。例えば、ラメラ状ドメインを形成するブロック共重合体の熔融状態に電場を印加することにより、ラメラ面を電場方向へ配列させることが可能である<sup>1)</sup>。これまでの研究報告において、このような構造変化はマイクロ相分離構造を形成している秩序状態を対象としたものがほとんどである。しかし、温度変化による無秩序状態から秩序状態への転移時に電場を印加することによっても最終的に上記のような電場方向へのドメインの配列が生じることが報告されている<sup>2)</sup>。

一般的に、前者では数 10 kV/mm という非常に高い印加電場強度が必要とされているが、後者においては数 kV/mm 程度の印加電場強度で構造変化が達成されている。これは両者の構造変化メカニズムの違いに起因すると考えられる。しかし、後者についてはこれまでに研究報告が少なく、その構造変化メカニズムが明らかにされていない。

本研究では、秩序-無秩序転移温度近傍で電場印加することにより形成される構造とその動的過程を調査し、構造変化メカニズムを解明することを目的とした。

## 【実験】

**試料** 水素添加されたポリイソブレンとポリイソブチルメタクリレート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。この試料は、 $M_n = 15,800$ , PI / PiBuMA = 52 / 48 (wt%) の成分で構成されるが、その中に  $M_n = 82,800$ , PI / PiBuMA = 10 / 90 (wt%) の高分子量成分が 9 wt% 程度が混入されている。小角 X 線散乱 (SAXS) 測定および原子間力顕微鏡 (AFM) を行った結果、秩序-無秩序転移温度  $T_{ODT}$  は  $92.5 \pm 2.5$  であることが分かった。また、AFM を用いた測定により、秩序状態ではラメラ状のマイクロ相分離構造を形成することを確認した。

**$T_{ODT}$  近傍で形成される構造解析**  $T_{ODT}$  近傍で長時間電場印加することにより形成される構造の解析を行った。サンプルへ印加した温度履歴を Fig. 1 に示す。まず、140 (無秩序状態) までサンプルを昇温し (step ), 1 時間保持した ( )。その後、秩序-無秩序転移温度近傍である 90 まで徐冷した ( )。90 に達したらその状態で 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。電場は 140 から各温度への降温を開始する時刻から印加を始め、急冷する直前に除去した。

上記の実験過程は窒素雰囲気にした減圧乾燥機中で行った。サンプルは約 500  $\mu\text{m}$  の厚さのフィルム状であり、電場印加はこのフィルムをアルミニウムの電極板により挟みフィルム平面に対して垂直方向の電場 (2.0 kV/mm AC) を印加した。作製したサンプルの内部構造解析は小角 X 線散乱 (SAXS) (株)リガク, MicroMax007) および原子間力顕微鏡 (AFM) (Seiko Instruments Inc. SPA300HV) により行った。AFM はサンプルフィルムを液化窒素中で破断し、その破断面を測定した。

**構造変化の動的過程の調査** SAXS により構造変化の動的過程の調査を行った。熔融状態で電場印加可能なサンプルセルを作製し、Fig. 1 の温度履歴の step において連続的に SAXS 測定を行った。一回の測定につき露光時間を 300 秒とし、インターバルタイムは 57 秒とした。

## 【結果および考察】

**$T_{ODT}$  近傍で形成される構造解析** SAXS および AFM 測定結果を Fig. 2 に示す。(a) は散乱像であり、(b) はその散乱像から得られた円環平均の散乱関数である。(b) から散乱ベクトル  $q = 0.4 \text{ nm}^{-1}$  付近にシャープなピークが存在し、それよりもさらに小角側の  $q = 0.3 \text{ nm}^{-1}$  付近にブロードなピークが存在することが分かる。また (d) の AFM 像からラメラ状のドメインの塊であるグレイン (点線で示した領域) が分散した構造が確認された。ラメラ状ドメインの層間隔が 16 nm 程度であることから  $q = 0.4 \text{ nm}^{-1}$  付近のシャープなピークがドメインに起因する一次ピークであると考えられる。また  $q = 0.3 \text{ nm}^{-1}$  付近のブロードなピークがグレインに対する分散媒に起因するものと考えられる。この分散媒は、無秩序相もしくはグレインから排出された少量混入した高分子量ブロック鎖と低分子量ブロック鎖により形成された相分離構造

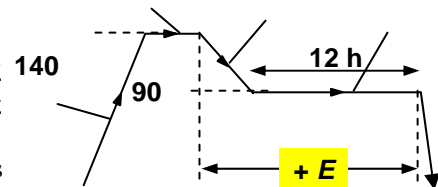


Fig. 1 Thermal history applied to the sample

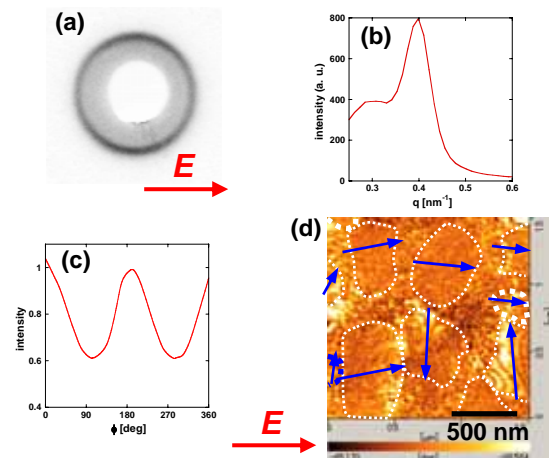


Fig. 2 Experimental results of the sample after applying an electric field at 90. (a) SAXS image, (b) SAXS profile, (c) angle of circumference dependence of scattering intensity of first order peak and (d) AFM image.

と考えられる。(a)の散乱像から一次ピークの散乱強度が水平方向よりも垂直方向の方が強いことが分かる。(c)は一次ピークの散乱強度の円周角度( $\phi$ )依存性である。 $0^\circ$ が(a)の散乱像における垂直方向上側, $90^\circ$ が水平方向右側に対応している。この結果からラメラ状ドメインの電場方向への配列が生じたと考えられる。このSAXS結果の確認のため、AFM像で観察されたドメインのラメラ面方向に着目した。(d)のAFM像中の矢印は各グレイン中のドメインのラメラ面方向を示したものである。この結果から分かるように、電場方向に配列したラメラ状ドメインから形成されるグレインが多数存在することが明らかになった。

**構造変化の動的過程の調査** 90 に到達してからの各時間における円環平均の散乱関数を Fig. 3 に示す。ブロードなピークが徐々にシャープなピークへと転移していることが分かる。また 10,000 秒付近から  $q = 0.3 \text{ nm}^{-1}$  付近のブロードなピークが明確になっていることが分かる。一次ピークの散乱強度の時間依存性を Fig. 4 に示す。円環平均の散乱関数から得られた散乱強度( )に着目すると、3,000 秒付近までに一次ピークの増加が起こり(領域 1)、その後、平衡状態に至る(領域 2)が、10,000 秒過ぎから再び増加が起こる(領域 3)。この領域 3 の始めにブロードなピークが明確になり、一次ピークと同様の散乱強度の増加挙動を示していることが分かった。この結果から各領域で以下のような現象が起こっていると推測される。領域 1 ではグレインの生成・成長が起こり、領域 2 で平衡状態に至る。領域 3 においては、グレイン中からの高分子量ブロック鎖の排出が起こり、これに伴いドメインスペーシングの分布がよりシャープになっていく。またマトリクス中に排出された高分子量ブロック鎖の濃度が高くなり、マトリクス中で相分離構造が形成されたためブロードなピークが現れたものと考えられる。

次に、ドメインの配列挙動についての解析を行った。Fig. 4 中に円環平均と共に垂直方向( )と水平方向( )の散乱関数から得られた一次ピークの散乱強度の時間依存性を示した。これらと比較すると領域 1 の初期においてはそれぞれの強度に大きな差はないが、1,000 秒付近から円環平均の値に対して垂直方向は増加し、水平方向は減少する挙動を示していることが分かる。しかし、10,000 秒に近づくと、その挙動が平衡状態に至り、その後は各方向共に円環平均の値と同様の挙動を示していることが分かる。この結果からラメラ状ドメインの電場方向への配列は主に領域 1 から領域 2 にかけて起こっていることが分かる。

過去に Amundson らによって電場下における  $T_{ODT}$  近傍の挙動が以下のように考察されている<sup>2)</sup>。電場下において、無秩序状態から降温され  $T_{ODT}$  に至ると無電場下同様にグレインの生成が起こる。そして、グレインの成長がつづき、サイズが大きくなるとグレインの回転が起こり、電場方向へのラメラ状ドメインの配列が生じる。このような挙動が起こったとすれば、Fig. 2 (d)の AFM 像および Fig. 4 の散乱強度の経時変化の説明ができる。そこで、このグレインの回転に対しての簡単な検証を行った。Jeffery によるとせん断下の Newton 流体中における球の回転周期  $T$  は以下のように記述される<sup>3)</sup>。

$$T = 4\pi \frac{\eta}{\sigma}$$

$\sigma$  はせん断応力、 $\eta$  はせん断粘度である。ここでグレインを球状、グレインにかかる Maxwell 応力  $\sigma_M$  を  $(\Delta\epsilon)E_0^2$  ( $\Delta\epsilon$ : 誘電率差、 $E_0^2$ : 印加電場)、無秩序相の粘度  $\eta$  を  $1,000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  と仮定すると、 $T$  は約 300 秒と見積もられた。厳密な計算式ではなく、またグレインの形状、マトリクスの粘度等についての調査も不十分であるため、周期  $T$  のオーダーは一桁程度変化する可能性があるが、見積もられた  $T$  と Fig. 4 の領域 1 から 2 にかけての特異的な散乱強度の変化挙動が起こる時間には二桁以上のずれはない。この結果から、Fig. 4 の挙動に対して他にも様々な現象が考えられるが、今回考察したグレインの回転は現実起こり得る現象であると考えられる。

### 【結論】

本研究で用いたサンプルにおいて  $T_{ODT}$  近傍で長時間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分散した構造が形成された。この構造形成の動的過程の調査により、グレインの生成・成長過程において、電場方向以外にラメラ面を向けたドメインが減少し、電場方向にラメラ面を向けたドメインが増加することが分かった。この結果に対してグレインの回転現象を考察した結果、実験結果との構造変化の時間オーダーのずれが小さく、現実的に起こり得る現象であると結論付けた。

### 【参考文献】

- 1) T. L. Morkved et al., *SCIENCE* **273**, 931-933 (1996)
- 2) K. Amundson et al., *Macromolecules* **24**, 6546-6548 (1991)
- 3) G. B. Jeffery, *Proc. Roy. Soc. London*, **A102**, 161-179 (1922)

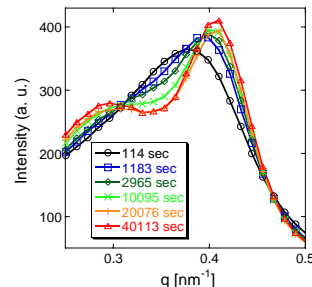


Fig. 3 SAXS profile at several time after stabilized at 90

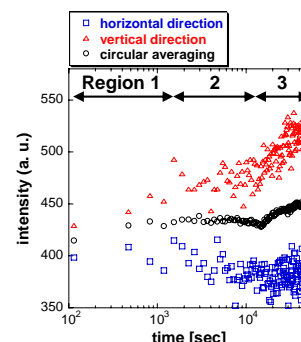


Fig. 4 Time dependence of scattering intensity of first order peak.