

# 電場印加によるブロック共重合体の相構造変化

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

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 at various temperatures around the Order-Disorder phase transition temperature. Lamellae of block copolymer could be aligned in the direction of the applied electric field in a temperature region that is in the disordered state without applying an electric field.

### 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、分散しているドロッ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ッ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、溶融状態に電場を印加したまま急冷・固化し、マトリ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))の溶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溶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においては、電場方向へのマイクロドメインの高度な配向は、ある特定の温度領域においてのみ生じることが分かった。今回はこの点について報告する。

### 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。

**構造解析** 本研究において、上記の試料の構造解析は主に小角X線散乱(SAXS)実験により行った。装置はRigaku社製のX線散乱装置であり、カメラ長は350mmである。試料形状は、マイクロカバーガラス(厚さ約60 $\mu\text{m}$ )上に作製した溶媒キャストフィルムである。このサンプルを溶融、もしくは溶融及び電場印加させた後、直ちに氷水で急冷させ、そのときのサンプルの内部構造を保持させた。このサンプルのフィルム平面に対して垂直にX線を照射させた。

**無電場下で形成される構造の温度依存性** まず、無電場下での試料の内部構造の温度依存性を調べた。サンプルを窒素雰囲気下で各溶融温度まで昇温させ、その状態で1時間保持した後、氷水で急冷させた。そのサンプルのSAXS測定を行った後、サンプルを減圧乾燥機にて乾燥させ、今度は次の溶融温度で同じ実験を繰り返した。この方法により同じサンプルを Fig.1 のように 70~110 まで、5 ずつ昇温させていき、各溶融温度での SAXS 測定を行った。

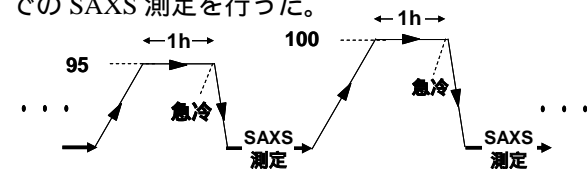


Fig.1 Sequential observations of phase separated structures by changing temperature.

**電場下で形成される構造の温度依存性** サンプル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 800 $\mu\text{m}$  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. 2 (a)のような幅 800 $\mu\text{m}$  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。

次に Fig. 2 (b)のように、作製した電極のギャップ部分に試料の溶媒キャストフィルムを作製した。このサンプルを各溶融温度まで昇温させ、1 時間保持した後、3.0kV/mmDC の電場を印加させた。この状態で 12 時間保持した後、電場を除去し、直ちに氷水で急冷させた。この条件では Fig. 2 (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。Fig. 2 (d)のようにサンプルの電極ギャップ部分に X 線を入射し、SAXS 測定を行った。

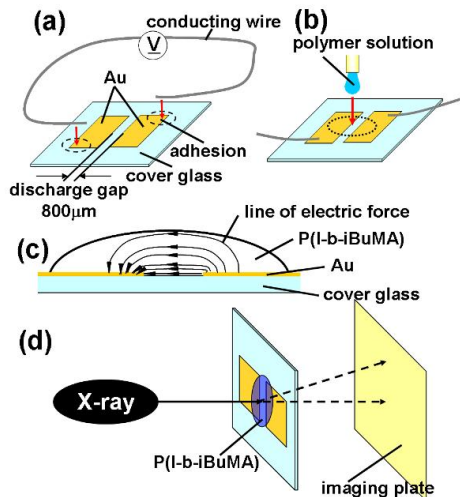


Fig. 2 Schematic pictures of experiments by applying an electric field to P(Ip-b-iBuMA) and by scattering method using SAXS.

### 3. 結果と考察

#### 無電場下で形成される構造の温度依存性

Fig.3 (a) に保持温度 80 で得られた P(Ip-b-iBuMA) の SAXS プロフィールを示す。円環状のパターンが得られ、その散乱ピークは  $2\theta=0.528\text{deg}$  付近であった。90 までは同様のパターンが得られたが、95 以上では、Fig. 3 (b) のようなぼんやりとした円環状パターンとなり、90 までのパターンと比較してブロードなピークが得られた。(c) は散乱ピークの半値幅  $\sigma$  の二乗を温度の逆数に対してプロットしたものである。95 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、 $92.5 \pm 2.5$  に秩序・無秩序転移温度  $T_c$  があると考えられる<sup>4)</sup>。

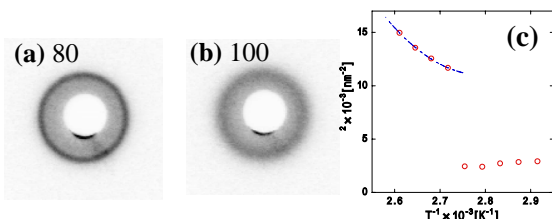


Fig. 3 Scattering patterns obtained by SAXS at (a) 80 and (b) 100. Temperature dependence of  $\sigma$  is shown in (c).

#### 電場下で形成される構造の温度依存性

Fig. 4 に各保持温度で得られた SAXS パターンを示す。90 以下の各保持温度においては、(a) に示すような秩序状態と考えられるシャープなピークを有する円環状のパターンが得られ、この結果は無電場下で得られたものと同様であった。また、105 以上の高温領域の結果においても、無電場下の実験で得られたものと同様に、無秩序状態と考えられる、(c) のようなブロードなピークを有する円環状のパターンが得られた。

しかし、95 と 100 においては、円環状の SAXS パターンではなく、ダイレクトビーム位置を中心として上下に対称的な 2 つの点状の散乱パターンが得られた。点状パターンのピーク位置が円環状パターンのピーク位置と変化が無いことから、電場方向にドメインが配向したものと考えられる。この結果から無電場時に無秩序領域で

あった  $T_c$  に近い領域において電場を印加することにより系が秩序状態となり、更にドメインの電場方向への配向が生じると考えられる。

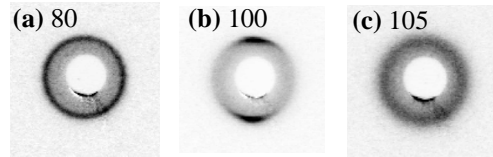


Fig. 4 Temperature dependence of the SAXS pattern for P(Ip-b-iBuMA) after applying an electric field.

しかし、理論解析においては、上記のような現象は起こらないと考えられる。電場の効果を考慮すると秩序・無秩序転移温度は以下のように変化する。

$$T_c' = (T_c - \frac{\epsilon_1^2}{\epsilon_0} (k \cdot E_0)^2) |k|^2$$

ここで、 $T_c$ 、 $k$  はそれぞれ秩序・無秩序転移が生じる温度、ブロック共重合体の成分 A、B の濃度揺らぎの波数ベクトルの方向である。 $T_c$  は電場下における  $T_c$  である。電場下において、濃度揺らぎの波数ベクトルが電場と垂直、すなわちドメインが電場方向に配向している場合、 $(k \cdot E_0)$  はゼロとなり、Fig. 5 (a) のように  $T_c' = T_c$  となる。しかし、それ以外の場合、 $T_c' < T_c$  となり、Fig. 5 (b) のように電場下における相図が低温側にシフトするという現象が起こる。すなわち、無電場下で秩序状態である領域において電場を印加すると電場方向へのドメインの配向が優先的に生じることになる。しかし、本実験においては、この現象が、無電場下で無秩序状態である領域でも秩序相が形成されドメインの配向が起こるという結果であった。

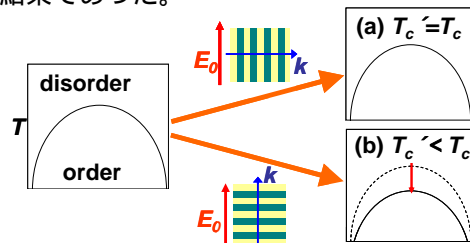


Fig. 5 Schematic diagrams of an electric field effect on phase diagram.

この理論との不一致について、今後、実験と理論の両面から解析していく予定である。

### 4. まとめ

無電場下において、本研究で使用した P(Ip-b-iBuMA) の秩序・無秩序転移は、 $92.5 \pm 2.5$  の間で起こると考えられる。無電場下において無秩序状態であった秩序・無秩序転移温度近傍において電場を印加することにより、秩序状態へと転移し、更にドメインの電場方向への配向が生じると考えられる。

### 5. 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. D. Yamaguchi et al., *Macromolecules* **34**, 6506-6518, (2001)