

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

山形大工 内野 良一、杉本 昌隆、谷口 貴志、小山 清人

【緒言】 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。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。実際に、このような研究の成果が既に報告されている³⁾。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。

【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 である。

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の調査を行った。溶媒キャスト法により厚みのあるフィルムにしたサンプルを、窒素雰囲気にした真空乾燥機の中に入れ、各温度まで昇温し、その温度で 12 時間保持した。その後、サンプルを真空乾燥機から取り出し、直ちに氷水で急冷し、構造を保持させた。このサンプルの原子間力顕微鏡 (AFM) 測定および小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行った。AFM 測定は、サンプルを液化窒素中に入れ、破断させた断面の観察を行った。

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方法を Fig. 1 に示す。まず、(a) のように、電極となるアルミ板の上に、溶媒キャスト法により厚みのあるサンプルフィルムを用意した。そのサンプルをスペーサーとなるカプトンフィルムで囲んだ。次に、電場印加時のショート防止のために、上部電極となるアルミ板のサンプルと接触する面にカプトンテープを貼り付け、サンプルの上に置いた。最後に、(b) のように、上下の電極に導線をつなぎ、窒素雰囲気の中に入れ、各温度まで昇温した。サンプルが設定温度に達してから電場を印加し、その状態で 12 時間保持した後に電圧を除去し、直ちに氷水で急冷した。電場は、(c) のようにサンプルに印加されている。この方法で作製したサンプルの厚みを確認した結果、電極間距離は約 800 μm であり、印加電場強度は 4.5 kV/mm であった。このようにして作製したサンプルの AFM および SAXS 測定を行った。AFM は上記同様に行い、SAXS 測定はサンプルフィルムの断面、すなわち印加電場に対して垂直方向に照射した。

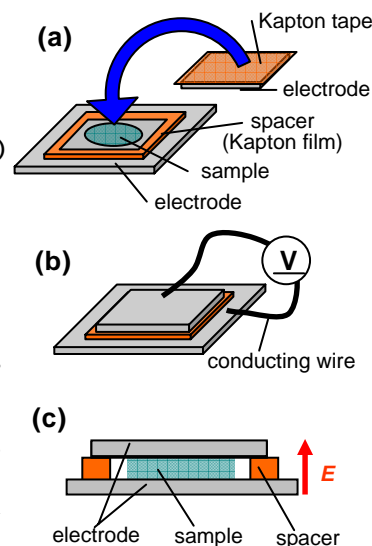


Fig. 1 schematic pictures of experiments of applying an electric field to P(Ip-b-iBuMA)

Structural Change of block copolymer by applying an electric field near the Order-Disorder Transition point

Ryoichi UCHINO, Masataka SUGIMOTO, Takashi TANIGUCHI, Kiyohito KOYAMA, Department of Polymer Science and Engineering, Yamagata University, 4-3-16 Jonan, Yonezawa 992-8510, Japan, Tel:+81-238-26-3058, Fax:+81-238-26-3411, e-mail:uchino@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp

Key Word: block copolymer / electric field / Order-Disorder Transition

Abstract: Block copolymer system exhibit phase separated structures in nanometer scale. An electric field is useful for aligning these phase to electric field direction. We investigate the effect of applying an electric field on structural changes at various temperatures around the Order-Disorder phase transition temperature (T_{ODT}). The block copolymer sample used in this study exhibit the structure which grains exist in disordered phase near T_{ODT} . In this temperature region, lamellae domains which form the grain aligned in the direction of the applied electric field.

【結果および考察】 無電場下で形成される構造の温度依存性

各温度で保持したサンプルの SAXS パターンを Fig. 2 に示す。保持温度 80 °C では(a)のような円環状のパターンが得られ、その散乱ピークは $2\theta = 0.528$ deg 付近で、その長周期は 17.12 nm であった。90 °C までは同様のパターンが得られたが、95 °C 以上では、(b)のようなぼんやりとした円環状パターンとなり、90 °C 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 σ 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 °C と 90 °C 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 ± 2.5 °C に T_{ODT} があると考えられる⁴⁾。各保持温度で得られた AFM 像を Fig. 3 に示す。SAXS 結果から秩序状態と考えられる温度領域で保持したサンプルでは、(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。SAXS 結果から無秩序状態と考えられる温度領域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、無秩序状態と考えていた 95 °C では、(c)のような無秩序相の中にラメラ状の相分離グレインが分散している像が観察された。95 °C は、秩序相と無秩序相が共存する領域であると考えられる。

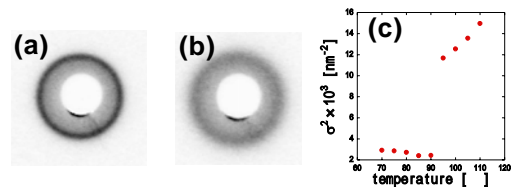


Fig. 2 Scattering patterns obtained by SAXS at (a) 80 °C and (b) 105 °C. Temperature dependence of the square of half maximum full-width of the scattering peak, σ is shown in (c).

電場下で形成される構造の温度依存性

電場印加状態で各温度において保持したサンプルの SAXS パターンを Fig. 4 に示す。90 °C 以下の保持温度では、(a)のような秩序状態と考えられるシャープな円環状のパターンが得られ、上記の無電場印加状態で得られた結果と同様であった。また、100 °C 以上の保持温度においても、無電場下と同じ、(b)のような無秩序と思われるブロードなピークを有する円環状パターンが観察された。AFM 測定の結果からも、これらの保持温度については電場を印加しても特に構造変化が生じないことが確認された。しかし、95 °C については、(c)のような、ダイレクトビーム位置を中心として上下に対称的な 2 つの点状のパターンが得られた。保持温度 95 °C において、電場を印加したサンプルの AFM 測定結果を Fig. 5 に示す。無電場下と同様に無秩序相の中のグレインが分散しているという構造に変化はなかったが、そのグレイン中のラメラ状のドメインが電場方向に配列していることが分かった。SAXS 測定から得られた点状の散乱パターンは、このグレイン中のドメインの電場方向への配列に起因するものと考えられる。現在、このような構造の形成過程について調査を進めている。

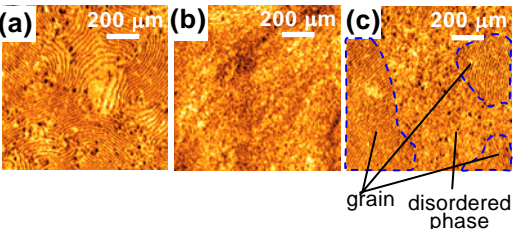


Fig. 3 AFM image obtained at (a) 80 °C, (b) 105 °C and (c) 95 °C.

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。この構造形成過程の調査は行っていないが、以下のような考察をしている。徐冷過程において、 T_{ODT} に達するとグレインの核生成および成長が起こる。そして、このグレイン中のドメインが電場方向に配列した状態になるように、グレインが回転する。このグレインの成長が続き、最終的に系全体に電場方向に配列したドメインが形成される。

現在のところ、今回の実験結果においても、以上の Amundson らの考察同様に、グレインの回転により無秩序相中に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た可能性が高いと考えている。

【まとめ】

本研究で用いた P(Ip-b-iBuMA)は 95 °C において、秩序相と無秩序相が共存することが分かった。この温度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。

【Reference】

- 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)

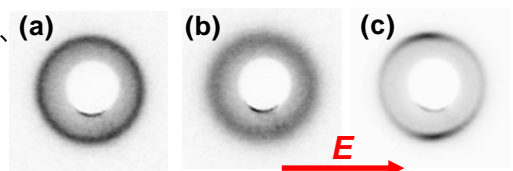


Fig. 4 Scattering patterns obtained by SAXS of the sample after applying an electric field at (a) 80 °C, (b) 100 °C and (c) 95 °C. The arrow indicates the direction of the applied electric field.

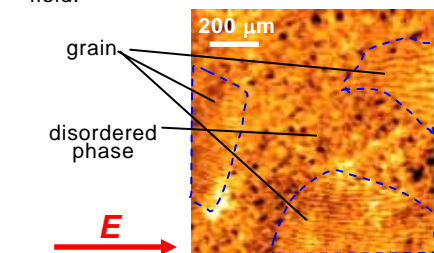


Fig. 5 AFM image of the sample after applying an electric field at 95 °C. The arrow indicates the direction of the applied electric field.