

# マイクロ相分離構造の磁場配向

## Magnetic Orientation of Microdomains in Block Copolymers

櫻井伸一  
Shinichi Sakurai

*Division of Polymer Science & Engineering, Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology,  
Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan.*

\*e-mail: shin@kit.ac.jp

Magnetic orientation of lamellar microdomain structures has been examined for all-amorphous block copolymers. For this purpose, we conducted the selective doping of metal-chelate compounds in the polybutadiene (PB) phase in polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene triblock copolymer bulk samples undergoing morphological transformation from cylinders to lamellae in the presence of the 12 Tesla magnetic field. We found excellent orientation of the lamellar structures parallel to the substrate by application of the horizontal magnetic field for films with 0.1 ~ 0.3 mm in thickness.

1. **緒言** 近年の磁気科学の進展により、非磁性体に及ぼす様々な磁場効果が明らかにされてきた。ソフトマターに対しても、強磁場がいかなる影響を及ぼすかについて、近年、種々の研究が行われている。本研究では、アモルファス相のみからなるブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造（数10 nm程度のサイズの集合組織）を強磁場によって配向させることを目的に研究を行った。

結晶性高分子が熔融状態から結晶化する過程で強磁場を印加すると、その過程で生じる異方構造（メソフェーズ）が配向することが知られている。非晶性の場合には結晶格子に基づく磁化率の異方性がないので、磁気トルクによる配向は期待できない。しかしながら、明確な界面によってメソフェーズを形成している場合には、界面と磁場の相互作用の結果、磁場配向が実現される可能性がある。さらに、磁化率の大きな添加剤をメソフェーズに選択的にドーピングするなどの工夫によってその効果は増幅すると期待される。我々はこれまでの研究で、非晶性のブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造をモデル系として利用し、非晶性の場合であってもナノ集合組織を強磁場の作用により配向できることを実証した[1,2]。

選択溶媒を用いたキャストによって as-cast film 中には非平衡なラメラ構造が

形成され、これを熱処理することによって平衡安定なシリンダー構造へ転移する場合を検討した。その結果、キャストを強磁場中で行なうことによって、ラメラ構造が基板面に平行に配向させることができ、なおかつ、as-cast film の熱処理を強磁場中で行なうことによって、ラメラ構造からシリンダー構造に転移する際にシリンダー構造が印加磁場方向に配向し、高配向シリンダー（規則的六方格子配列）が得られた。熱処理時、ラメラ構造からシリンダー構造へ転移するためには、ラメラ界面が波打ち、変形しなければならないが、強磁場下においてそれが起こる時、最安定の変形モードが選択され、結果的にシリンダーが印加磁場の方向に平行配向したものと解釈できる。この結果は磁場配向性能をわずかにしか持たないアモルファス高分子であっても、明確な界面によってメソフェーズを形成している場合には、磁化率の大きな添加剤をメソフェーズに選択的にドーピングすることによって、界面と磁場の相互作用の結果、対称性の破れとモードセレクションが起こり、ナノシリンダー構造を印加磁場に平行に配向させることが可能であることを示している。本研究では、上記の検討とは逆の場合の、シリンダーからラメラへ転移させた場合について検討した。さらに、マイクロ相分離構造の磁場配向に際して果たすモルホロジー転移の役割の重要性を明確に示すために、金属キレート剤をドーピングせず、純粹にモルホロジー転移だけを磁場中で誘起させる実験も行なった。

2. **実験** 用いたポリマーは、熱力学的平衡状態でラメラ構造を形成するスチレン-ブタジエン-スチレン トリブロック共重合体 (SBS) である (ポリスチレン (PS) の体積分率が 0.56、分子量分布の多分散指数 (Mw/Mn) が 1.15、数平均分子量 (Mn) が  $6.3 \times 10^4$ )。また、用いたキレート剤は常磁性の Tris(2,4-pentanedionato) iron(III) (鉄キレート) で、ポリマーに対して 5wt% 添加した。試料をメチルエチルケトン (MEK; PS に対して選択的に良

溶媒であり、ポリブタジエン(PB)に対しては貧溶媒)に溶解させ、ポリマー濃度5wt%の溶液を調製し、これをシャーレに満たして12テスラの磁場中でキャストを行った(室温で溶媒を完全に蒸発)。得られたas-cast film(膜厚は約0.3mm)をさらに12テスラの磁場中で190°C、3時間熱処理した。磁場印加は物質・材料研究機構強磁場共用ステーションで行った。これらの試料を2次元小角X線散乱(SAXS)測定(高エネルギー加速器研究機構のBL-9C及びBL-15A)に供し、マイクロ相分離構造の配向状態を解析した。

金属キレートを加えず、純粋にモルホロジー転移だけを磁場中で誘起させる実験のために用いた試料は、熱力学的平衡状態でシリンダー構造を形成するスチレン-エチレンブチレン-スチレントリブロック共重合体(SEBS-23)である(PSの体積分率が0.227, Mw/Mn = 1.10, Mn = 5.4 × 10<sup>4</sup>)。この試料をフタル酸ジブチル(DBP)に溶解させた溶液系(ポリマー濃度が50~80%)を用いた。

**3. 結果と考察** 12Tの磁場中、室温で、アルミホイルの光沢のない面を基板として作製したas-cast filmを、さらに強磁場中で190°C、12時間熱処理して測定試料を得た(膜厚は約0.3mm)。そのedge viewの2次元SAXSプロフィールを図1に示す((a)キレート剤を加えたもの(b)加えていないも)。本実験では図1に示すBの方向に磁場を印加した。nは膜面の法線方向で、qは散乱ベクトルある。ここで、図1の(a)の方が(b)と比べると赤道方向に強度が集中している。このことから、ラメラ構造が印加磁場方向に対して平行に配向していることが分かる。この結果より、シリンダーからラメラにモルホロジー転移する場合にも、キレートの選択的ドーピング法が有効であることが分かった。

一方、金属キレートを加えず、純粋にモルホロジー転移だけを磁場中で誘起させる実験のために用いたSEBS-23/DBP溶液試料は、ポリマー濃度にかかわらず、温度可逆的に155°Cでシリンダーを、90°Cでラメラを形成する特異的な挙動を示すことがわかった。これは、溶媒であるDBPの選択性の温度変化によるものである。すなわち、155°CではPS相、PEB相の両方ほぼ均等な親和性を有しているが、90°CではPS相への親和性が強まるためである。従って、試料温度を155°Cから90°Cに変化させると、シリンダーが合体してラメラに転移したもの

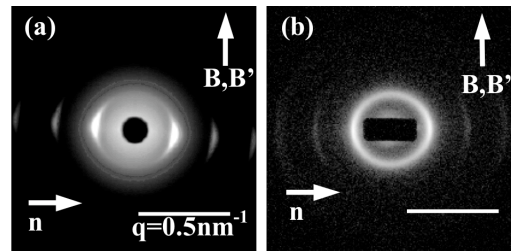


Fig. 1 Results of the 2d-SAXS measurements for the annealed SBS films, which were annealed in the presence of the magnetic field ( $B$ :12Tesla). The original as-cast film before annealing was obtained by casting from the MEK solution (a) with and (b) without the chelate in the presence of the magnetic field ( $B$ :12Tesla).

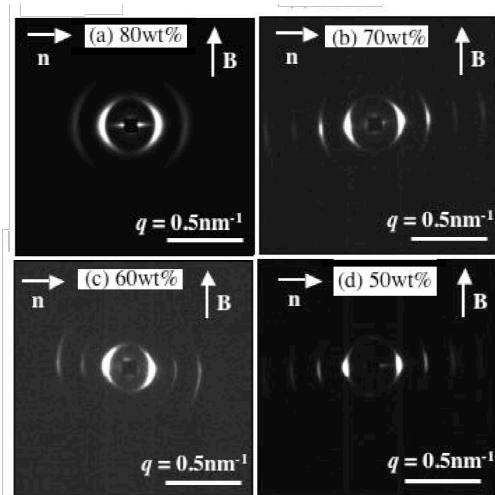


Fig. 2 2d-SAXS patterns of the annealed solution samples (SEBS-23/DBP), which were annealed in the presence of the magnetic field. The direction of the magnetic field is parallel to the sample surface. The polymer concentration is (a) 80wt%, (b) 70wt%, (c) 60wt%, and (d) 50wt%.

と説明される。この転移を12テスラの磁場中で起すと、図2に示すようにラメラが印加磁場の方向(基板面に平行)と平行に高度に配向した。ここで、注意すべき点は、金属キレートは全くドーピングしていないことである。つまり、金属キレートがなくても十分な配向が得られることを、図2の結果は示しており、上述の金属キレート添加の効果はあくまで補助的な役割であって、本質的には、界面のゆらぎあるいは湾曲をともなうモルホロジー転移が磁場配向に重要であることが明らかとなった。定量的な解析の結果、ポリマー濃度が低い方が配向度が高いことも判明したが、これは恐らく、試料の粘性の低下により構造転移の緩和時間が短縮化されたおかげで、限られた磁場処理時間内で十分な配向が達成されやすくなったためと理解される。

#### 参考文献

- [1] A. Yasui *et al.*: *Kobunshi Ronbunshu* **64**, 317-323 (2007).
- [2] S. Sakurai: *Polymer* **49**, 2781 - 2796 (2008).