

小角散乱

鉄キレートを選択的にドーブした 高分子ナノシリンダー集合構造の強磁場による配向化

安井章文¹・鄭然桓¹・木村史子²・木村恒久³・櫻井伸一¹

¹京工織大院工芸、²物材機構、³首都大学東京

緒言

本研究では、磁場配向性能の向上を目的に、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が形成するシリンダー状マイクロ相分離構造（ポリスチレン（PS）成分からなる）中に選択的に鉄キレートをドーブする方法を検討した。

実験

用いたポリマーのキャラクタリゼーションは、PSの体積分率が0.16、分子量分布の多分散指数(M_w/M_n)が1.03、数平均分子量(M_n)が 6.6×10^4 である。また、用いたキレート剤はTris(2,4-pentanedionato)iron(III)（鉄キレート）で、分子量は353.17、融点は178~186である。

鉄キレートを選択的にドーブするため、選択溶媒として塩化メチレンを用いた溶液キャストを行った。塩化メチレンはPSに選択的に良溶媒であるのでPS相が膨潤し、みかけの体積分率が増大し、モルホロジーは本来安定であるシリンダーではなくラメラとなる。一方、塩化メチレンに溶けたキレートは溶媒が蒸発した後、優先的にPS相に偏在することになる（選択的ドーピング）。このような方針に沿って12テスラの強磁場中で溶媒を蒸発させ（室温）フィルムを作製し、さらにこれを磁場中で190℃、3h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（つくば市）で行った。またこのように作製した試料を2次元小角X線散乱(SAXS)測定に供した(高エネルギー加速器研究機構のBL-15Aおよび9C)。

結果・考察

Fig.1は12テスラの強磁場中（室温）で溶媒を蒸発させて作製したフィルムを12テスラの強磁場中で190℃、3h熱処理して得られた試料の2次元SAXSパターンである。ここで、 \mathbf{B} はキャスト時の磁場印加方向、 \mathbf{B}' は熱処理時の磁場印加方向、 \mathbf{n} は膜面の法線方向を示している。Fig.1では明確に6点スポットが見られた。このことから、シリンダーが磁場印加方向に対して平行に配向し、かつ六方格子の $(100\bar{1})$ 面が基板に平行に配向していることが分かる。これは、まず磁場中でキャストしたフィルム中でラメラ構造が水平方向に配向し、さらにそのフィルムを磁場中（膜面に平行な方向に磁場を印加）でシリンダーに転移させることでシリンダーは磁場印加方向に対して平行に、かつ六方格子の $(100\bar{1})$ 面が基板に平行に配向した結果であると理解できる。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ブすることによって、界面と磁場の相互作用の結果、Fig.2のような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。

また、基板に対して垂直な方向に磁場を印加した場合の溶液キャストも試みたが、垂直な方向にラメラを配向させることは出来なかった。このことより、基板との相互作用に打ち勝つ効果は得られないということが分かった。

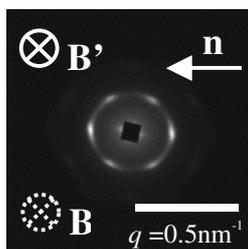
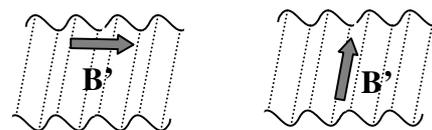


Fig.1 Result of the 2d-SAXS measurement for the annealed film, which was annealed in the presence of the magnetic field \mathbf{B}' . The original cast film before annealing was prepared in the presence of the magnetic field \mathbf{B} .



Unstable undulation Stable undulation

Fig.2 Undulation of the lamellar interface in the presence of the magnetic field \mathbf{B}' .