

液晶/ジブロックコポリマー混合系におけるマイクロ相分離構造の 配向制御に関する研究

Orientation Control of micro phase separation structure in diblock copolymer-Liquid Crystal Mixture

西辻祥太郎^{1,*}, 秋葉悠斗¹

¹山形大学大学院理工学研究科機能高分子工学専攻, 〒992-8510 米沢市城南 4-3-16

Shotaro Nishitsuji^{1,*} and Yuto Akiba¹

¹Department of Polymer Science and Engineering, Yamagata University,
4-3-16 Jonan, Yonezawa, 992-8510, Japan

1 はじめに

2種類の異なる高分子鎖を結合したジブロックコポリマーは自己組織化によりナノメートルスケールのマイクロ相分離を形成し、ジブロックコポリマーの組成比や温度に依存して sphere, cylinder, bicontinuous, lamella という様々なモルフォロジーを自己組織化する(Fig.1)。この自己組織化の性質を利用してナノレベルの構造制御によって新たな機能の発現が可能となる。しかし単にマイクロ相分離構造を形成させただけでは配向の向きがばらばらであり実用性に欠けるため、マイクロ相分離を用いてナノパターンを作成するためにはマイクロ相分離構造の配向を制御する必要がある。

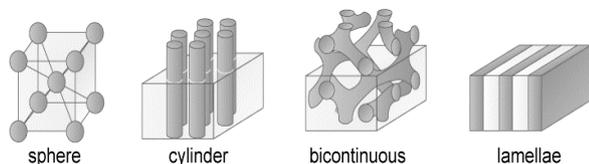


Fig.1 ジブロックコポリマーのモルフォロジー

内野らは電場による相分離構造の配向制御を行った[1]。PolyIsoprene-*b*-Poly(Butyl methacrylate)ジブロックコポリマーの無秩序状態に電場を印加し、温度ジャンプにより秩序状態に転移させた試料を小角 X 線散乱測定(SAXS)及び原子間力顕微鏡(AFM)によって調べた。その結果相分離構造は部分的に配向していたが、無秩序状態である部分が多かった。また 2.0kV/mm で、12 時間電場を印加し続けており、高電場かつ、長時間の作業が必要となった。よって、より低電場でより高配向な相分離構造を形成させる必要がある。

また清水らは PolyStyrene(PS)/4-cyano-4'-octylbiphenyl(8CB)を用いて、電場を印加することで液晶を配向させ、混合系における液晶の配向場の影響を SAXS 測定によって調べた[2]。その結果、PS と

8CB は相溶し、液晶の配向場によって異方的な散乱像になるという結果を得られた。さらに短い時間で 800V/mm という比較的低電場で配向するということが分かった。

以上の背景から、ジブロックコポリマーに液晶を加え電場を印加することで、マイクロ相分離構造の配向を制御できるのではないかと考えた。そこで本研究ではジブロックコポリマーと液晶の混合系に無秩序状態から電場を印加し液晶を配向させ、その後秩序状態へ一気に温度ジャンプさせることによりマイクロ相分離構造を作製する。その作製の過程を時分割 SAXS 法を用いて調べることにより、液晶の配向場がマイクロ相分離構造形成過程にどのような影響を与えるのかを調べる。

2 実験

試料としてジブロックコポリマー polystyrene-*b*-polyisoprene(PS-*b*-PI、数平均分子量 $M_n=21400$ 、ポリスチレンの体積分率 $f_{ps}=0.514$)および液晶 8CB を用いた。これらを 8CB/PS-*b*-PI=10/90(wt/wt)の割合で混合し、約 10wt%のトルエン溶液にして 120°Cで溶媒を蒸発させることにより均一な試料を作成した。また汎用 X 線装置を用いることにより無秩序状態からラメラ構造に転移することを確認しており、秩序-無秩序転移温度(T_{ODT})はジブロックコポリマー単体の場合 167°C、液晶/ジブロックコポリマー混合系の場合 115°Cである。

実験のレイアウトは Fig.2 に示した。温度ジャンプに使うヒーターブロックと試料を入れるセルは電場をかけながら温度ジャンプができ、さらにハッチの外から操作できるように特別な装置を作成した。このセルにサンプルを充填し、系が一相かつ液晶が等方相である温度、135°C(T_{ODT} より 20°C上)において 0V/mm および 400V/mm の電場を印可した後、110°C(T_{ODT} より 5°C下)に温度ジャンプさせて相分離を誘起し、時分割小角 X 線散乱測定を行った。時分割小角 X 線散乱実験を行うために CCD カメラ+イメージンテンシファイアをディテクターに用いた。

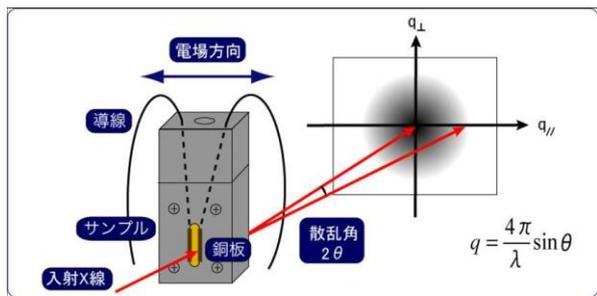


Fig. 2 実験のレイアウト

3 結果および考察

0V/mm(無電場)時の2次元散乱画像を Fig. 3 に示す。600sec で等方的な鋭いピークが現れているのがわかる。300sec から 600sec の間で ODT が起こっており、ラメラ構造は無配向であることを示している。

400V/mm 時の2次元散乱画像を Fig.4 に示す。この時も無電場時と同様に 600sec で鋭いピークが現れている。一方パターンは異方的である。これはラメラ構造が電場の方向に配向しているためであると考えられる。この結果から液晶の配向場がマイクロ相分離構造の配向に影響を与えるのではないかということが示された。

4 まとめ

本研究では時分割 SAXS 法を用いることにより、液晶の配向場がマイクロ相分離構造の配向に与える影響について調べた。その結果、液晶/ジブロックコポリマー混合系において配向に影響を与える可能性が示された。しかし形成速度に与える影響や配向度などまだ詳細な解析まで至っていない。またブロックコポリマー単体における電場の影響や、電場印加強度による影響に関しては研究するに至っておらず今後研究を進めていく予定である。

謝辞

本研究において使用した PS-b-PI ジブロックコポリマーは京都大学の竹中幹人博士に提供していただきました。ここに感謝致します。

参考文献

- [1] T. Taniguchi, R. Uchino, M. Sugimoto and K. Koyama, *AES Technical Reviews International Journal Part A : International Journal of Nano and Advanced Engineering Materials* **1**, 29-33(2008).
- [2] M. Takenaka, H. Shimizu, S. Nishitsuji and H. Hasegawa, *Macromolecules* **39**, 6229-6232 (2013).

nishitsuji@yz.yamagata-u.ac.jp

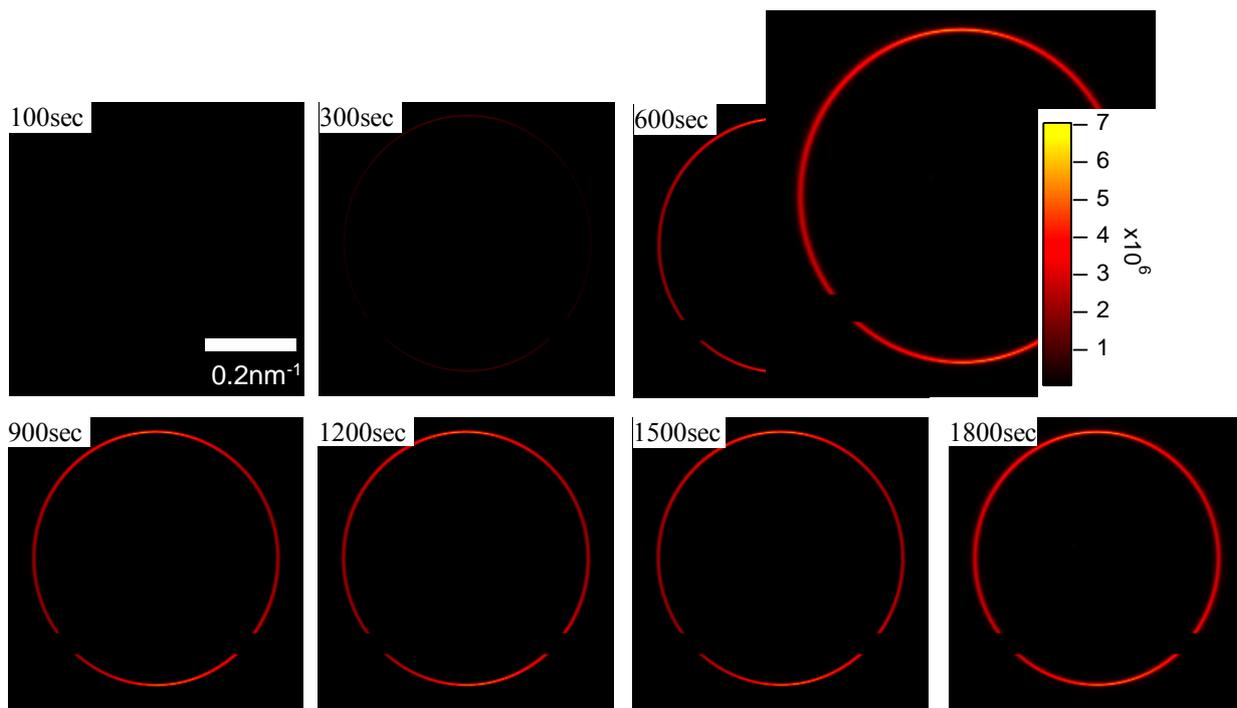


Fig.3 無電場時における2次元散乱パターン

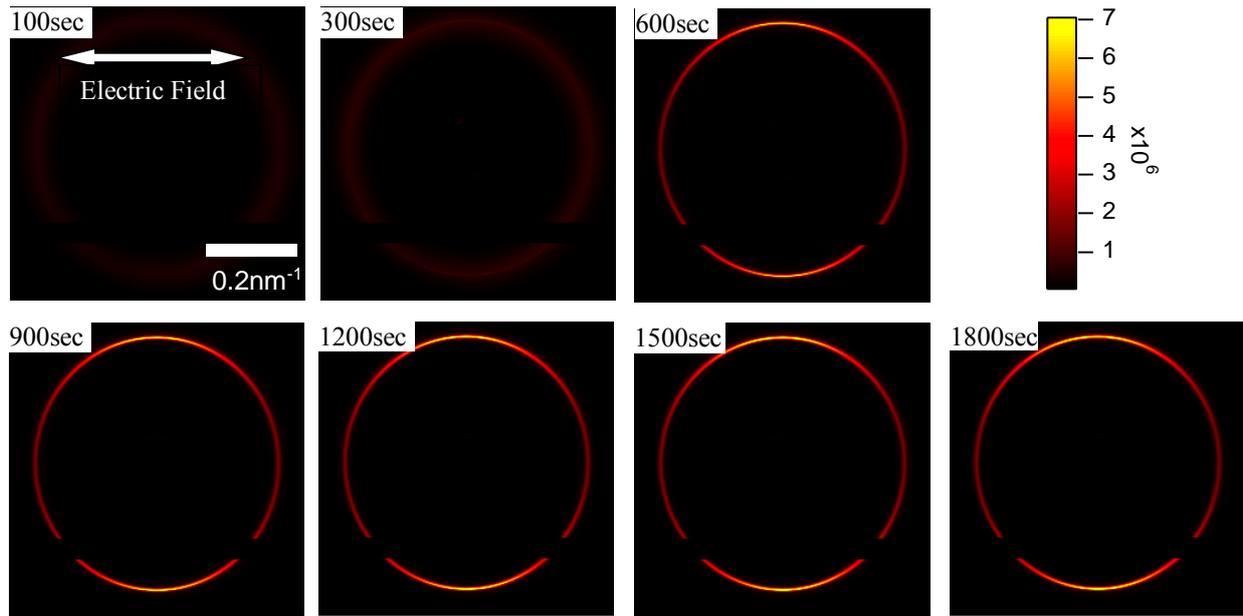


Fig.4 400V/mm の電場印加下における 2次元散乱パターン