

# 結晶性および液晶性成分を含むブロック共重合体のナノ相構造形成 Structure Formation of Block Copolymers Containing Crystalline or Liquid Crystalline Components.

竹下宏樹, 谷口真一, 竹中克彦, 塩見友雄

Hiroki Takeshita<sup>1</sup>, Shin-ichi Taniguchi<sup>1</sup>, Katsuhiko Takenaka<sup>1</sup> and Tomoo Shiomi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Technology, Nagaoka University of Technology, Nagaoka, Niigata 940-2188, Japan

\*e-mail: takeshita@mst.nagaokaut.ac.jp

## はじめに

異種成分高分子を共有結合で連結したブロック共重合体は、その分子サイズすなわち数ナノ～数十ナノメートルスケールのマイクロ相分離と呼ばれる規則的凝集構造を形成する。ブロック共重合体が結晶性または液晶性成分を分子鎖として含む時、その高次構造は結晶化または液晶化という相転移とマイクロ相分離との絡み合いにより決定される。非晶性成分間のいわば液-液相分離であるマイクロ相分離と液晶化や結晶化といった相転移が複合するとき、平衡論的には相転移による自由エネルギー差のより大きい結晶化・液晶化による構造が支配的となると考えられる。しかし、分子の拡散速度が遅い高分子では速度論的因子も重要になるため、相構造は結晶化・液晶化が相構造を支配するとは限らない。本稿では、マイクロ相分離構造下からの液晶化・結晶化の際の構造形成過程を、主として放射光

を用いた時分割小角 X 線散乱法(SAXS)により明らかにした結果を中心に述べる。融体におけるマイクロ相分離構造が液晶化・結晶化により再編成されるか否か、マイクロ相分離内における液晶化・結晶化挙動、マイクロ相構造内における液晶・結晶分子鎖の配向方向、等が主たる関心事となる。

時分割小角 X 線散乱実験は、PF の BL-10C および BL-15A において行った。**結晶性-非晶性ブロック共重合体**

融体で形成されたマイクロ相分離構造を結晶化が破壊するか否かは、結晶化温度と非晶性成分のガラス転移温度の関係によりまず支配される[1]。例えばポリスチレン-ポリエチレンブロック共重合体 (PSt-PE)においては、結晶化後も融体におけるマイクロ相構造が完全に維持される[2]。この場合のマイクロ相分離構造という制限された空間内における結晶化は、バルク中と比較して非常に制限されることが知られている[3]。

一方、結晶化時に非晶性成分がゴム状である場合の例としてポリブタジエン-ポリエチレングリコール(PBd-PEG)の結果を Fig.1 に示す[4]。種々のマイクロ相分離構造下から所定の結晶化温度  $T_c$  へ温度ジャンプした後の SAXS1 次ピークの時間発展を示したものである。結晶性成分(PEG)がシリンダー状ドメイン内にある場合(Fig.1-(a))、温度ジャンプ直後に見られるマイクロ相分離構造由来のピークはその強度を変えるのみであるのに対し、ラメラ状マイクロ相分離構造下からの結晶化(Fig.1-(b))ではマイクロ相分離構造由来のピークの消失と新

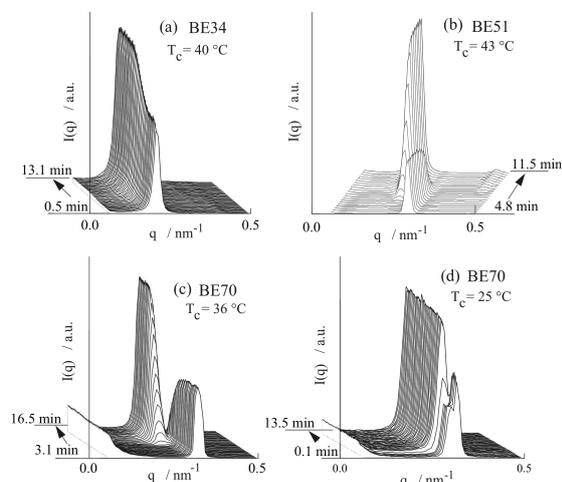


Fig. 1 Time dependence of the 1st-order peak in crystallization of PBd-PEG.

たに形成される結晶ラメラ繰り返し構造に由来するピークの出現が見られ、結晶化が相構造を再編していることが分かる。また、Fig.1-(c)(d)に示すようにPEGがマトリックスにある場合には構造変化は $T_c$ に依存した。さらに、構造の維持・破壊は分子量にも依存することが示された。これまでは一般に、非晶性成分がゴム状である場合、成分間の偏斥の強弱が主要な支配因子であるとされてきたが、PBd-PEG系で得られた結果は、マイクロ相分離構造や温度も重要な因子であること、すなわち、結晶化速度と分子拡散速度との競争による支配の重要性を示している。

### 液晶性-非晶性ブロック共重合体

液晶性成分-非晶性ブロック共重合体の液晶化における相構造の変化に関する報告はそれほど多くはないが、液晶化がマイクロ相分離構造を再編することなく連続的にそのサイズを変化させることがいくつかのグループにより報告されている[5]。最近我々はシアノビフェニル型のメソゲン基を持つ側鎖型液晶高分子とポリ(n-ブチルアクリレート)からなるブロック共重合体(PBA-P<sub>11</sub>OCB)の等方相からsmectic(Sm)相への転移において、ラメラ状マイクロ相分離構造が液晶化により再編される場合があることを示した(Fig.2)[6]。また、時分割 SAXS プロフィールと偏光顕微鏡写真は、Sm相への転移過程において過渡的に nematic 相的な構造が出現することも示唆している。また、この系において、液晶性成分がシリンダー状や球状マイクロドメイン内にある場合は、液晶化がマイクロ相構造を再編することなく、また液晶化の秩序度は著しく抑制されることも分かった。

剪断流動を印加することにより配向したマイクロ相分離構造下からの液晶化を2D-SAXS測定することにより、液晶メソゲンの配向方向とマイクロ相分離構造界面との関係を知ることが出来る。

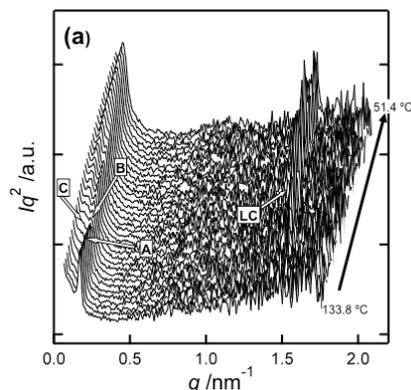


Fig. 2 Temperature dependence of the SAXS profile of PBA-P<sub>11</sub>OCB having lamellar microphase separation structure in the melt.

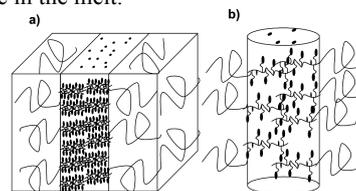


Fig. 3 Schematic representation of the phase structure of PBA-P<sub>11</sub>OCB block copolymers.

Hammondらはメソゲンと主鎖を繋ぐスペーサーの長さ、すなわちメソゲンの主鎖への拘束の度合いがマイクロドメイン内での液晶の配向を決めると報告している[7]。しかし、Fig.2に示した液晶高分子は十分なスペーサー長を持つにも関わらず Hammondらの結果とは逆の、Fig.3に模式的に示すような配向性を示した[6]。マイクロ相構造内における液晶配向方向については整理するに十分な知見が揃っているとは言い難いが、スペーサー長の他に分子量や側鎖のかさ高さによる主鎖のコンホメーション等の因子を考慮に入れる必要がある。

### References

- [1] 塩見ら: 繊維学会誌(繊維と工業), 63, 406 (2007).
- [2] H. Takeshita *et al.*: *Polymer*, **48**, 7660 (2007).
- [3] H. Takeshita *et al.*: *J. Polym. Sci., Part B*, **42**, 4199 (2004).
- [4] T. Shiomi *et al.*: *Macromolecules*, **35**, 8056 (2002).
- [5] M.-H. Li *et al.*: *Macromolecules*, **36**, 2284 (2003).
- [6] 谷口ら: 平成20年度繊維学会年次大会, 2C03 (2008).
- [7] M. Anthamatten *et al.*: *Macromolecules*, **32**, 4838 (1999).