

# 両親媒性液晶型ブロック共重合体の構造形成 Structure Formation of Liquid Crystal Amphiphilic Di-block Copolymers

山田 武, 吉田博久  
Takeshi Yamada<sup>1</sup>, Hirohisa Yoshida<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Institute of Solid State Physics, The University of Tokyo, Kashiwa 277-8581, Japan

<sup>2</sup>Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University, Hachioji 192-0397, Japan.

\*e-mail: yoshida-hirohisa@tmu.ac.jp

我々はこれまでに親水部にポリエチレンオキシド (PEO)、疎水部に側鎖にアゾベンゼンをメソゲンとする液晶部位を持つポリメタクリレート誘導体 (PMA(Az)) からなる液晶部位液晶型両親媒性ブロック共重合体 (PEO-*b*-PMA(Az), Figure 1) が PEO をシリンダーとする高秩序なヘキサゴナルシリンダー構造を形成することを報告してきた[1].

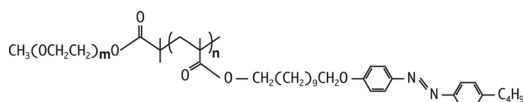


Figure 1. Chemical structure of PEO-*b*-PMA(Az).

このヘキサゴナルシリンダー (HEX) 構造はナノメートルオーダーの大きさとなることから、ナノ構造体作成のテンプレートとしての利用が期待されている[2,3]. PEO-*b*-PMA(Az) が形成する相分離構造の更なる利用の為に、相転移や構造を系統的に理解することが重要である。一般的な非晶性 AB 型ブロック共重合体の場合、その相分離構造は全体の重合度、体積分率、相互作用パラメーターによって記述されることが知られている[4]. これらのパラメーターに加え、液晶部位を持つ PEO-*b*-PMA(Az) を場合、液晶相がマイクロ相分離構造の形成に与える影響を理解することが重要である。本研究では放射光を用いた小角 X 線散乱 (SAXS)、DSX-SAXS 同時測定 [5] により、PEO-*b*-PMA(Az) の相図を作成し、液晶構造がマイクロ相分離構造に与える影響を検討した。試料には重合度の異なる原子間移動ラジカル重合により合成され、狭い分子量分布を持つ PEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>n</sub> を用いた。SAXS 測定は BL-10C (KEK, PF) にて行った。また、DSC-SAXS 同時測定は BL-10C に同時測定用 DSC を設置して行った。

Figure 2 には PMA(Az) ドメインが等方相である 124 °C、スメクチック A 相である 117 °C における PEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>46</sub> の SAXS プロファイルを示した。117 °C では、 $0.2 < q / \text{nm}^{-1} < 1$  の範囲に HEX 構造に対応する 3 個のピークがされた。一方で、124 °C においても同範囲体心立方格子 (BCC 構造) に由来する 3 つのピーク

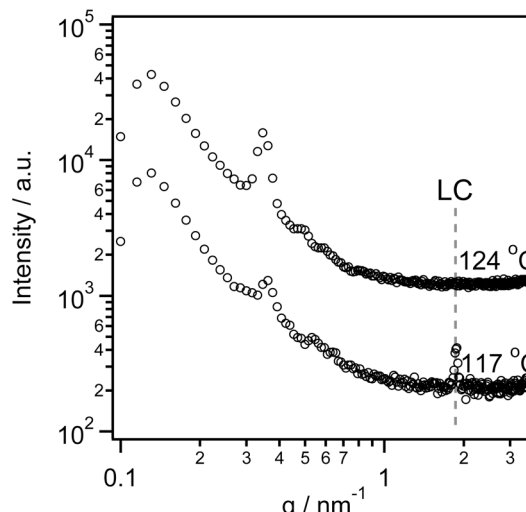


Figure 1. SAXS profiles of PEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az).

が観察された。このことから、PEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>46</sub> は HEX 構造から BCC 構造へ秩序-秩序相転移 (OOT) を起こすことが明らかになった。また、DSC-SAXS 同時測定より OOT の転移温度は等方性転移温度と一致していることが確認された。このことより、PEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>46</sub> では HEX 構造が等方性転移温度以下で安定構造であることが明らかになった。PEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>46</sub> の PEO の体積分率は 0.11 であり、通常の AB 型ブロック共重合体では BCC 構造が安定である。このことはマイクロ相分離界面と平行に配列した側鎖により形成される PMA(Az) ドメインの液晶構造にとって、シリンダー構造に対して配列することが球状構造に対するそれよりもエネルギー的に安定な為である。従って、PEO-*b*-PMA(Az) は通常の AB 型ブロック共重合体に比べて広い組成範囲で HEX 構造を安定に形成することが明らかになった。

## References (参考文献)

- [1] Y. Tian *et al.*: *Macromolecules*, **35**, 3739-3747 (2002)
- [2] J. Li *et al.*: *Adv. Mat.*, **18**, 2213-2215 (2006)
- [3] J. Li *et al.*: *Macromolecules*, **40**, 8125-8128 (2007)
- [4] M.W. Masten & F.S. Bates: *Macromolecules*, **29**, 1091-1098 (1996)
- [5] H. Yoshida *et al.*: *Thermochimica Acta*, 264 173-183 (1995)