

液晶型両親媒性ブロック共重合体の相分離構造解析 —液晶メソゲンの効果—

首都大学東京 院 都市環境科学研究科 山田武、西川正一郎、吉田博久

互いに相溶しない成分から構成されるブロック共重合体は、マイクロ相分離によって規則的な構造を形成する。成分間の相互作用、重合度、組成によって、BCC 球状ミセル、HCP 棒状ミセル、板状ラメラなどの規則構造を形成する。ブロック共重合体に両親媒性と液晶性を加えることで、規則構造の配列を制御することが可能である。両親媒性は安定な相分離界面を形成し、液晶性は相分離構造のギブスエネルギーに影響すると同時に、曲率の小さい界面の配向性を決める因子になる。我々のグループでは放射光を利用して、液晶型両親媒性ブロック共重合体の相図と構造形成ダイナミクスを検討してきた。親水性のポリエチレンオキシド PEO とエステル基に液晶メソゲン(R:アゾベンゼン Az、スチルベン St)を持つ疎水性のポリメタクリレート PMA(R)で構成されたブロック共重合体 $PEO_{114}\text{-b-PMA(Az)}_n$ と $PEO_{114}\text{-b-PMA(St)}_n$ の相図を作成した。

$PEO_{114}\text{-b-PMA(Az)}_n$ では、 $PMA(Az)_n$ 相はスメクチック C 相からスメクチック A 相を経由して等方性液体に転移する。 $PEO_{114}\text{-b-PMA(St)}_n$ では、 $PMA(St)_n$ 相はスメクチック A 相を経由して等方性転移を起こす。等方性転移温度は、分子間凝集力の大きい $PEO_{114}\text{-b-PMA(St)}_n$ の方が $PEO_{114}\text{-b-PMA(Az)}_n$ よりも約 40°C 高い。等方相からの冷却によって、 $PEO_{114}\text{-b-PMA(Az)}_n$ の相分離構造は SCC から HCP シリンダー(HSX)に液晶形成と同時に転移することが DSC-SAXS 同時測定によって明らかになった。ギブスエネルギーに対する液晶形成による分子配向による効果が表面最小化による効果を上回るため、BCC から HEX への転移が液晶形成によって生じたと考えられる。 $PEO_{114}\text{-b-PMA(St)}_n$ でも同様の BCC から HEX への転移が等方性転移温度で観察され、この構造変化は液晶型両親媒性ブロック共重合体に共通した現象であると考えられる。

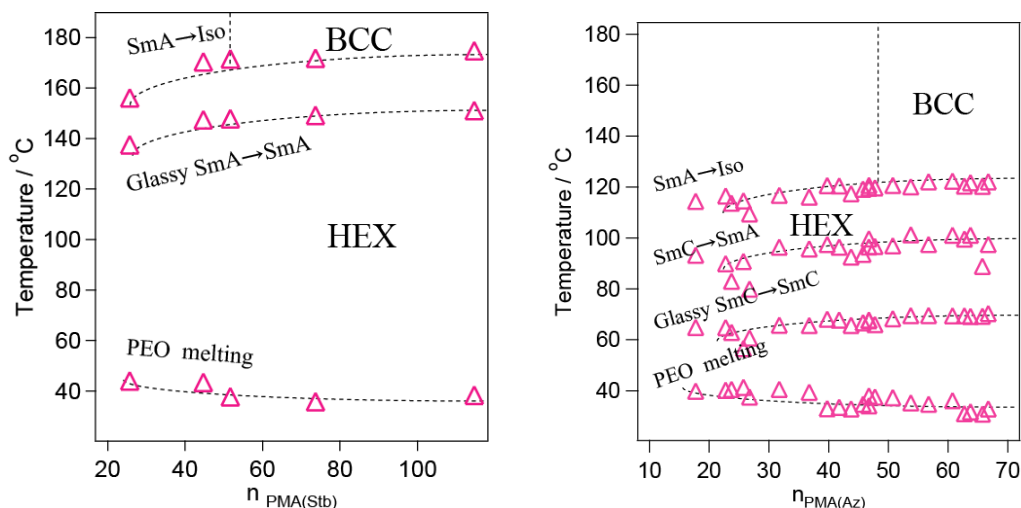


Fig. 1 Phase diagrams of liquid crystalline amphiphilic di-block copolymers consisted of hydrophilic poly(ethylene oxide) and hydrophobic poly(methacrylates) having azobenzene $PEO_{114}\text{-b-PMA(Az)}_n$ (left) and stilbene $PEO_{114}\text{-b-PMA(St)}_n$ (right).