

# 最近の研究から

## 液晶性ブロック共重合体の相構造形成におけるマイクロ相分離と液晶化の相関

谷口真一<sup>1</sup>, 竹下宏樹<sup>1</sup>, 宮正光<sup>1</sup>, 竹中克彦<sup>1,2</sup>, 塩見友雄<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>長岡技術科学大学物質・材料系, <sup>2</sup>長岡技術科学大学アジア・グリーンテック開発センター

### Correlation between Microphase Separation and Liquid Crystallization in Structure Formation of Liquid Crystalline Block Copolymers

Shin-ichi TANIGUCHI<sup>1</sup>, Hiroki TAKESHITA<sup>1</sup>, Masamitsu MIYA<sup>1</sup>, Katsuhiko TAKENAKA<sup>1,2</sup>, Tomoo SHIOMI<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Technology, Nagaoka University of Technology

<sup>2</sup>Center for Green-Tech Development in Asia, Nagaoka University of Technology

#### 1. はじめに

非相容な異種高分子鎖を共有結合で連結したブロック共重合体は、巨視的に相分離することが出来ず、ブロック鎖の分子量と組成に応じた様々なサイズと形態を持つ数十 nm 程度の規則的凝集構造を自発的に形成する。マイクロ相分離と呼ばれるこの構造形成に関する研究は、主として非晶性高分子のみからなるブロック共重合体を対象に非常に活発に行われてきた。今、ブロック共重合体を形成するブロック鎖の片方また両方が結晶性あるいは液晶性を有する時、結晶化や液晶化はマイクロ相分離構造下のナノ相空間内から起こることになる。このとき最終的に形成される相構造は、融体において存在するマイクロ相分離構造と液晶化や結晶化による構造とのバランスが決定する。このバランスによる構造形成過程の理解と適切な制御は、液晶相や結晶相がナノスケールで規則的に配列した相構造を実現しうる。このような相構造形成の支配要因の理解には、(i) マイクロ相分離構造を有する融体からの結晶化・液晶化がマイクロ相分離構造を再編するかあるいは維持したまま初期のマイクロドメイン内部で結晶化・液晶化するか、(ii) ナノスケールの相空間内での結晶化・液晶化挙動は通常ホモポリマーと比較してどう変わるか、さらには、(iii) 結晶・液晶相内の分子配向はナノスケールのマイクロドメインによりどのように規制されるか、等の解明が不可欠である。

これまで、結晶性成分鎖を含むブロック共重合体については、著者らを含めたいくつかの研究グループにより精力的に研究が行われ、その結晶化過程が整理されてきた [1-5]。一方、マイクロ相分離構造下からの液晶化については、マイクロ相分離構造内での液晶の配向性についての報告は数多くあるものの [6-11]、液晶化による相構造変化に着目した報告例は非常に少ない。本稿では、側鎖型液晶性ブロック鎖と非晶性ブロック鎖からなるブロック共重合体をマイクロ相分離構造下から液晶化させたときに、液晶化がマイクロ相分離構造にもたらす影響、およびマイクロ相分離構造の形態とサイズが液晶化挙動あるいは液晶相構造に与える影響について、我々が最近得た知見を紹介する [12,13]。

#### 2. 実験

側鎖型液晶性成分鎖と非晶性成分鎖からなる2種類のブロック共重合体を原子移動ラジカル重合法により合成した (Fig. 1)。液晶性成分はアクリレート型主鎖にメソゲン基であるシアノビフェニル基が (CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub> のスペーサーを介して連結しているタイプのもの (PLC) を用いた。非晶性成分としては、液晶性成分の液晶-等方相転移温度 ( $T_{iso}$ ) より充分低いガラス転移温度 ( $T_g$ ) を持ち、液晶化時に可動であるポリ (アクリル酸 n-ブチル) (PBA), または、 $T_{iso}$  に近い  $T_g$  を持つポリスチレン (PSt) を用いた。試料の分子量 ( $M_n$ ), 液晶性成分の重量分率 ( $w_{LC}$ ), 分子量分布 ( $M_w/M_n$ )

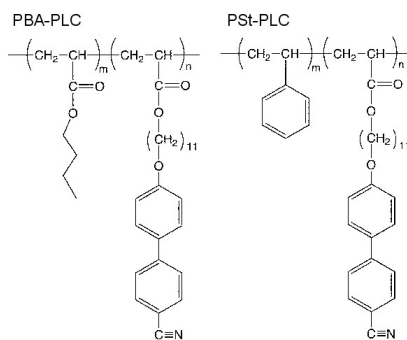


Figure 1 Chemical structure of block copolymers and PLC homopolymer.

Table 1 Characteristics of block copolymers and PLC homopolymer.

sample	$M_n$ [kg/mol]			$w_{LC}$	$M_w/M_n$	Morphology of Microphase Separation
	PSt	PBA	PLC			
LC12	-	-	12.0	1.00	1.11	-
S14LC01	14.3	-	1.4	0.09	1.21	PLC sphere
S09LC04	9.1	-	4.3	0.22	1.20	PLC cylinder
S14LC09	14.3	-	8.8	0.38	1.12	LAM
S09LC13	9.1	-	13.0	0.59	1.21	PSt cylinder
B38LC30	-	37.9	30.0	0.44	1.21	LAM
B34LC08	-	34.0	8.2	0.20	1.04	PLC cylinder
B38LC07	-	37.9	6.9	0.15	1.12	PLC sphere

を, SAXS により決定されたマイクロ相構造とともに Table 1 に示す。

これらの相構造および液晶化挙動を示差走査熱量測定 (DSC), 偏光顕微鏡観察 (POM), 時分割小角 X 線散乱法 (SAXS) により観察した。SAXS 測定には, PF の BL-10C および BL-15A を用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3-1. 液晶ホモポリマー

Fig. 2 に液晶ホモポリマー LC12 の DSC カーブ, SAXS プロフィールを示す。138°C に  $T_{iso}$  が見られ,  $T_{iso}$  以下では SAXS プロフィールに  $q=1.4 \text{ nm}^{-1}$  ( $q=(4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ ,  $\lambda$ : X 線波長,  $\theta$ : 散乱角) を一次ピークとし層状構造を示唆するピーク群が観察される。さらに, Fig. 3 の LC12 に示すように  $T_{iso}$  以下では, 液晶による配向組織が見られる。液晶性分子鎖の化学構造を考慮すると, この液晶性ホモポリマー

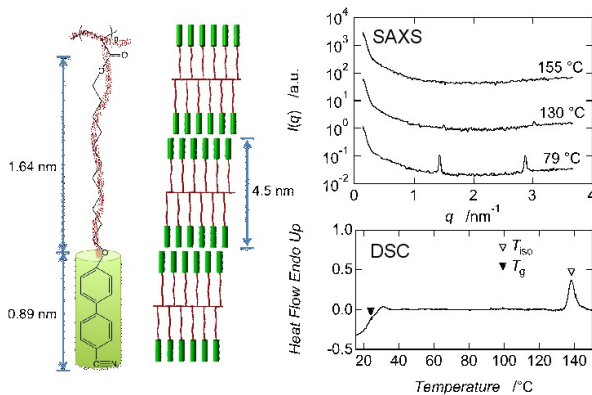


Figure 2 Bilayer smectic structure of PLC homopolymer determined by SAXS and DSC.

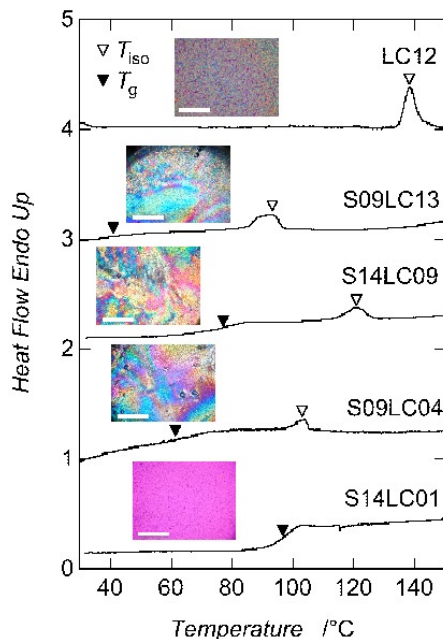


Figure 3 DSC thermograms and POM photographs for the PSt-PLC block copolymers. The scale bar indicates a distance of 100  $\mu\text{m}$ .

は Fig. 2 に模式的に示すような  $d=4.5 \text{ nm}$  の構造周期を持つスメクチック型液晶を形成することがわかる。

#### 3-2. 非晶性成分のガラス転移温度が高い場合

ポリスチレンは  $T_{iso}$  に近いガラス転移温度  $T_g$  を持つため, 液晶性成分が液晶化しても融体で存在するマイクロ相分離構造が保持されると期待される。DSC カーブと POM 写真,  $T_{iso}$  を挟む温度における SAXS プロフィールをそれぞれ Fig. 3, Fig. 4 に示す。いずれの試料においても融体 (140°C) においてマイクロ相分離構造に由来するピークが見られる。一次ピークと高次ピークの比および共重合組成を考え合わせると, S14LC01, S09LC04, S14LC09, S09LC13 はそれぞれ, PLC 球状, PLC シリンダ状, ラメラ状, PSt シリンダ状マイクロ相分離構造を有することがわかる。このマイクロ相分離構造由来のピーク群は,  $T_{iso}$  以下ではその位置をやや小角側に移動させるものの高次ピークを含めてほとんど変化せず, 液晶化後も融体が持つマイクロ相分離が保持されていることが分かる。

より広角側に目を転じると, S14LC09, S09LC13 という比較的液晶性成分の多い試料では, Fig. 2 に示したホモポリマーからの SAXS 一次ピークとほぼ同じ位置 ( $q \sim 1.4 \text{ nm}^{-1}$ ) に, スメクチック型液晶に由来するピークが存在する。これは, 融体で形成されるマイクロ相分離構造が保持されたまま, その規則的ナノスケールドメイン内でホモポリマーと同様の液晶組織が形成されていることを意味している。

一方, 液晶性成分の少ない試料 (S14LC01, S09LC04) では, SAXS プロフィールにスメクチック型液晶に由来する散乱ピークが観察されない。しかし, S09LC04 では, 液晶-等方相転移由来と思われる DSC 吸熱ピークが観察され, また  $T_{iso}$  以下の POM 写真は配向組織を示す (Fig. 3)。

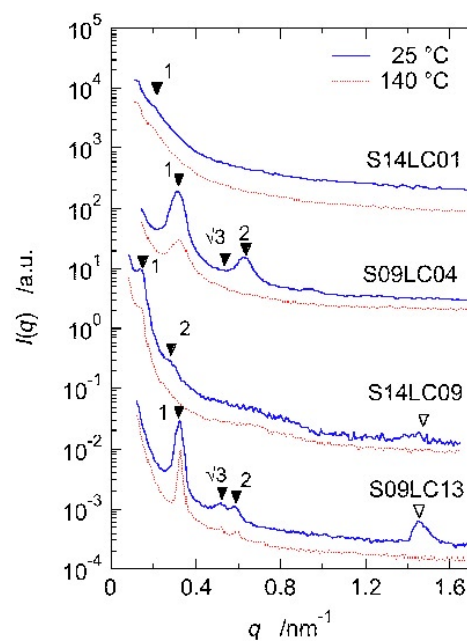


Figure 4 SAXS profiles of the PSt-PLC block copolymers at indicated temperatures.

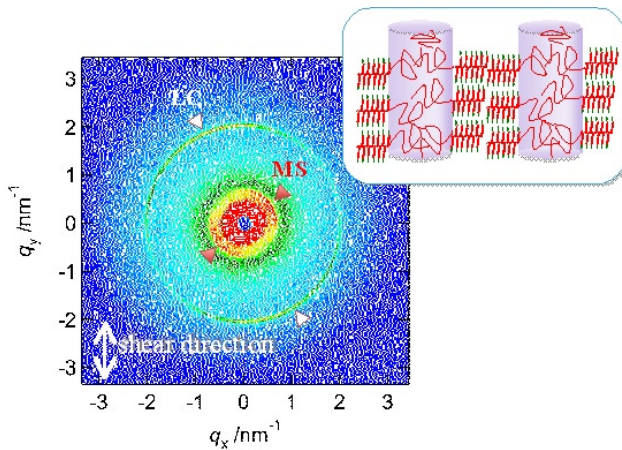


Figure 5 2D-SAXS image and schematic model of the phase structure for S09LC13 in liquid crystalline state.

つまり、シリンダ状マイクロ相分離構造という非常に制限された空間により液晶秩序が制限され液晶ホモポリマーと同様のスメクチック相の形成は阻害されているものの、何らかの液晶相（おそらくはネマチック相）が形成されていると考えられる。一方、さらに液晶性成分が少なく、LC球状マイクロ相分離構造を持つと思われるS14LC01では、DSC、POM写真ともに液晶化を示さない。これらのことから、非常に小さくあるいは大きな曲率を持つ孤立したマイクロドメイン内部においては、液晶化が制限されると考えられる。

マイクロ相分離構造を有する融体から相構造を保持したまま片方の成分が液晶化するとき、マイクロ相分離というナノスケールの空間的制限が液晶の配向方向を支配する可能性があることは容易に想像出来る。マイクロ相分離構造と液晶メソゲン基の配向方向との関係を調べるため、試料に剪断流動を印加しマイクロ相分離構造を配向させた後、液晶状態における2次元SAXSプロフィールをBL-15Aにおいて測定した。Fig. 5にS09LC13における結果を示す。 $q=0.32 \text{ nm}^{-1}$ 付近に見られるシリンダ状マイクロ相分離構造に由来する一次ピーク（MS）に対して垂直方向に、 $q=1.45 \text{ nm}^{-1}$ に液晶のスメクチック層に由来するピーク（LC）がある。このことから、図に模式的に示すように、シリンダ状PStドメインに対して垂直にスメクチック層が配向（したがって液晶メソゲン基はマイクロ相分離界面に対して平行に配向）していることが分かる。マイクロドメイン内における液晶相の配向方向を支配する要因としては、マイクロ相分離界面と液晶性成分主鎖との関係、液晶性成分主鎖と液晶メソゲン基とのカップリング強度、液晶メソゲン基とマイクロ相分離界面との直接的相関、スメクチック層界面の自由エネルギー、などが指摘されている。特に、主鎖と液晶メソゲン基を介するメチレンスパーサーの長さがメソゲン基と主鎖とのカップリング強度を決定づけ、それが配向方向を支配するとの報告[9]もあるが、今回の我々が得た結果は過去に報告された例[9]とは異なっており、未だ十分な理解には至っていない。

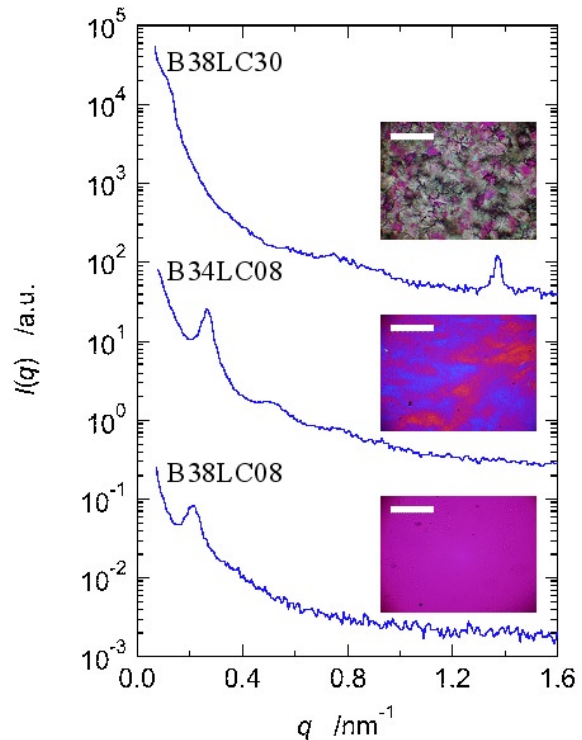


Figure 6 SAXS profiles and POM photographs for the PBA-PLC block copolymers in liquid crystalline state at 40°C. The scale bar indicates a distance of 200  $\mu\text{m}$ .

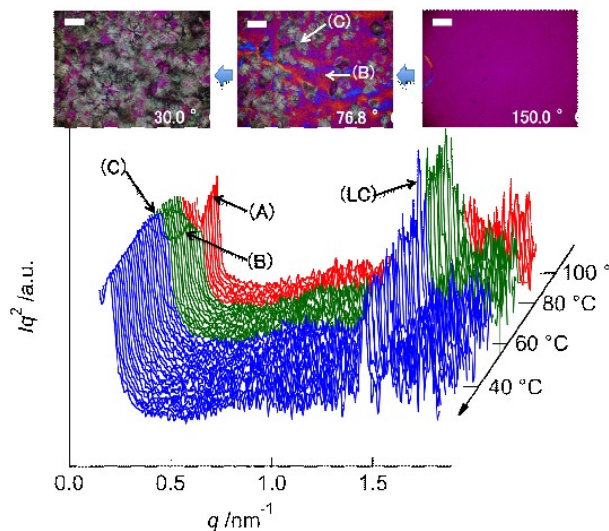
### 3-3. 非晶性成分のガラス転移温度が低い場合

PBAのガラス転移温度は、上に述べたPStの場合と異なり、今回取り扱っている液晶化温度に比して充分低い( $T_g \sim -50^\circ\text{C}$ )。そのため、液晶化条件に於いてアモルファス成分分子鎖が可動（ゴム状）であり、液晶化がマイクロ相構造の変化をもたらす可能性がある。

Fig. 6にB38LC30、B34LC08、B38LC07の40°C ( $<T_{iso}$ )におけるSAXSプロフィールとPOM写真を示す。液晶性成分率が比較的小さく、それぞれシリンダ状、球状マイクロ相分離構造を有すると考えられるB34LC08およびB38LC07では、液晶ホモポリマーで $q=1.4 \text{ nm}^{-1}$ 付近にみられたスメクチック層由来のピークは観察されない。また、B34LC08のPOM写真は液晶相の存在を示す配向組織が見られるが、B38LC07では観察されない。前節で述べた非晶性成分がPStである場合と同様、非晶性成分がゴム状である場合でも、液晶性成分率が小さく孤立した微小マイクロドメイン内においては、液晶化が阻害されることを示している。一方、ラメラ状マイクロ相分離構造を有すると考えられるB38LC30では、スメクチック層由来のピークが明瞭に観察され、液晶ホモポリマーとほぼ同じ $T_{iso}$ と転移熱を持つスメクチック型液晶が形成された。

ここでは結果は示さないが、スメクチック層の配向方向は、前節と同様にマイクロ相分離界面に対して垂直であった。

前節で示したガラス状非晶性成分を持つ場合とは異なり、スメクチック型液晶を形成するB38LC30では、液晶化過程において相構造の再編が観察された。 $T_{iso}$ 以上の融体からの冷却過程における相構造の再編過程を



**Figure 7** Development of Lorentz-corrected SAXS profile and POM photograph for B38LC30. The scale bar indicates a distance of 100  $\mu\text{m}$ . The peaks A–C are due to the microphase separation structure, and the peak LC due to Sm layers.

時分割 SAXS 測定と POM 観察により詳細に検討した。Fig. 7 に、その結果を示す。SAXS プロフィール中、高温で  $q=0.17 \text{ nm}^{-1}$  付近に見られるマイクロ相分離由来のピーク (A) は、 $T_{\text{iso}}$  (約  $100^\circ\text{C}$ ) 以下では、 $q=1.4 \text{ nm}^{-1}$  のスメクチック層由来のピーク (LC) の出現と共にやや強度を減少させながら小角側に移動する (B)。それとともに、より小角側に新たなピーク (C) が出現し、その成長に伴いピーク (B) は消滅する。POM 写真においても、SAXS プロフィールの変化に対応する過程が観察出来る。すなわち、液晶化初期においては、スメクチック型液晶に特有の扇状組織 (C) とともに、分子配向のみを示す相 (B) の共存が確認できる。その後、液晶化の進行と共に相 (B) は消失していき、扇状組織 (スメクチック相) のみになる。これらの挙動は、最安定なスメクチック型液晶相形成の過程において、過渡的にスメクチック相とは異なる液晶相 (おそらくネマチック型液晶相) が共存することを意味する。これまで、液晶化によるマイクロ相分離構造の変化を報告した例はあるものの、二相共存を経ながら不連続に構造が変化した報告例は無く、興味深い現象である。また、主鎖型高分子液晶やある種の結晶性高分子において報告されているネマチック相を経由した相転移とも関係するかもしれない [14,15]。

#### 4. おわりに

本稿では、マイクロ相分離という規則的相構造の内部に閉じ込められた液晶性分子の振る舞いと、それにより影響をうけるマイクロ相分離構造について、主として時分割 SAXS 測定により得られた結果について紹介した。本稿で述べたように、液晶性-非晶性ブロック共重合体の相構造形成に関して最近研究が進んできたが、その理解はまだ定性的範囲にあり、今後精密で定量的な理解を目指した研究が期待される。これらの研究は、この 20 年程の間に主として非晶性高分子において発展してきた成分間相分離やマイクロ相

分離に関する研究、および結晶化あるいは液晶化といった単独の相転移に関する研究を基盤としながら、複数の相転移と相分離の競合・協奏およびそれらによる構造形成の解明を目指すものである。

マイクロ相分離構造が有する数～数十ナノメートルという相構造は、液晶性発現の舞台となる空間スケールと正に合致している。液晶分子をこのようなナノスケール相空間内に閉じ込めることによる液晶の新規機能発現の仕組みの理解とその制御方法を確立することにより、自己組織型のフォトニック液晶、高速高効率液晶デバイス、新規記憶用デバイス、多重安定性液晶材料等への展開が期待される。

#### 引用文献

- [1] L. W. Hamley, "The Physics of Block Copolymers", Oxford University Press (1988), Chapter 5.
- [2] A. J. Müller, V. Balsamo, and M. L. Arnal, *Adv. Polym. Sci.* **190**, 1 (2005).
- [3] 野島修一, 阿久津洋介, *高分子加工* **53**, 259 (2004).
- [4] 塩見友雄, 竹下宏樹, *繊維学会誌* **63**, 406 (2007).
- [5] H. Takeshita, N. Ishii, C. Araki, M. Miya, K. Takanaka, and T. Shiomi, *J. Polym. Sci. Part B* **42**, 4199 (2004).
- [6] M. Yamada, T. Itoh, R. Nakagawa, A. Hirao, S. Nakahama, and J. Watanabe, *Macromolecules* **32**, 282 (1999).
- [7] M. H. Li, P. Keller, and P.A. Albouy, *Macromolecules* **36**, 2284 (2003).
- [8] I. A. Ansari, V. Castelletto, T. Mykhaylyk, I. W. Hamley, Z. B. Lu, T. Itoh, and T. Imrie, *Macromolecules* **36**, 8898 (2003).
- [9] M. Anthamatten, W. Y. Zheng, and P. T. Hammond, *Macromolecules* **32**, 4838 (1999).
- [10] I. W. Hamley, V. Castelletto, Z. B. Lu, C. T. Imrie, T. Itoh, and M. Al-Hussein, *Macromolecules* **37**, 4798 (2004).
- [11] N. Tomikawa, Z. Lu, T. Itoh, C.T. Imrie, M. Adachi and M. Tokita, and J. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L771 (2005).
- [12] H. Takeshita, S. Taniguchi, M. Arimoto, M. Miya, Takenaka, and T. Shiomi, *Polymer* **50**, 271 (2009).
- [13] S. Taniguchi, H. Takeshita, M. Arimoto, M. Miya, Takenaka, and T. Shiomi, *Polymer* **49**, 4889 (2008).
- [14] M. Tokita, K. -W. Kim, S. Kang, and J. Watanabe, *Macromolecules* **39** 2021 (2006).
- [15] K. Kaji, K. Nishida, T. Kanaya, G. Matsuba, T. Konishi, and M. Imai, *Adv. Polym. Sci.* **191**, 187 (2005).

(原稿受付日: 2009 年 1 月 15 日)

#### 著者紹介

谷口真一 Shin-ichi TANIGUCHI

長岡技術科学大学大学院工学研究科材料工学専攻  
博士課程 3 年

〒 940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1

TEL: 0258-47-9321 FAX: 0225-47-9300  
e-mail: shinichi\_taniguchi@mst.nagaokaut.ac.jp  
最近の研究：液晶性ブロック共重合体の構造

竹下宏樹 Hiroki TAKESHITA  
長岡技術科学大学物質・材料系 助教  
〒 940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1  
TEL: 0258-47-9321 FAX: 0225-47-9300  
e-mail: takeshita@mst.nagaokaut.ac.jp  
略歴：1999年長岡技術科学大学助手。2007年同助教。博士（工学）。  
最近の研究：高分子ゲルの構造。液晶性・結晶性成分を含むブロック共重合体の相構造形成。

宮 正光 Masamitsu MIYA  
長岡技術科学大学物質・材料系 技術専門職員  
〒 940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1  
TEL: 0258-47-9335 FAX: 0225-47-9300  
e-mail: miya@konomi.nagaokaut.ac.jp  
略歴：1979年長岡技術科学大学文部技官。2004年同技術専門職員。

竹中克彦 Katsuhiko TAKENAKA  
長岡技術科学大学物質・材料系 准教授  
〒 940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1  
TEL: 0258-47-9305 FAX: 0225-47-9300  
e-mail: ktakenak@nagaokaut.ac.jp  
略歴：1986年東京工業大学助手。1995年長岡技術科学大学助教授。2007年同准教授。博士（工学）。  
最近の研究：官能基を有する新規1,3-ジエン類の合成と重合。有機無機ハイブリッドポリマーの合成。

塩見友雄 Tomoo SHIOMI  
長岡技術科学大学物質・材料系 教授  
〒 940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1  
TEL: 0258-47-9304 FAX: 0225-47-9300  
e-mail: shiomi@nagaokaut.ac.jp  
略歴：1980年長岡技術科学大学助教授。1991年同教授。工学博士。  
最近の研究：高分子多相系の結晶化および液晶化とナノ相構造形成。