

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：12608
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2012～2015
 課題番号：24750223
 研究課題名(和文)フルオロアルキル側鎖を有する液晶性ABA型ブロック共重合体が生み出すナノ周期構造

 研究課題名(英文)Periodic Nano-Structure Formed by ABA-Type Liquid-Crystalline Triblock Copolymer
 Containing Fluoroalkyl Side-Chain

 研究代表者
 石毛 亮平 (ISHIGE, Ryohei)

 東京工業大学・理工学研究科・助教

 研究者番号：20625264

 交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：フルオロアルキル側鎖を有する側鎖型液晶性高分子PFA-C8をAブロック、主鎖型液晶性ポリエステルBB-5(3-Me)をBブロックとする液晶性ABA型トリ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。透過電子顕微鏡観察、放射光X線を用いた透過及び視斜角入射配置の小角X線散乱・広角X線回折測定により、Aブロック体積分率が0.11~0.70の範囲にわたり層状偏析構造を形成することを見出し、 χ が十分に小さい場合、両成分の液晶配向の整合により偏析構造内での主鎖配向が決定し、 χ が0.28を超える領域では両ブロックの横方向への広がり、すなわち界面積の整合により液晶配向が決定すると結論づけた。

研究成果の概要(英文)：Liquid-crystalline (LC) ABA-type triblock copolymer was synthesized by ATRP method, where the A-block was a fluorinated side-chain LC polymer, PFA-C8, and the B-block was a main-chain LC polyester, BB-5(3-Me). Volume fraction of PFA-C8 in the copolymer (χ) was 0.11 to 0.70 and B-block had constant molecular weight. All the samples was found to form nm-scale segregated lamellar structure by TEM observation and SAXS and WAXD methods in transmitted and grazing-incidence geometry using synchrotron X-ray source. We discussed the effect of competition between LC orientation and the polymer-chain dimension on the morphology. When χ is 0.11, matching of the orientation between the mesogens in A and B block dominated the orientation of the main-chains, whereas, when χ is larger than 0.28, matching between lateral dimensions of A and B blocks dominated the orientation of the mesogens, even though all the polymers showed lamellar structure before isotropization of BB-5(3-Me).

研究分野：高分子構造

キーワード：トリブロック共重合体 主鎖型液晶性高分子 側鎖型液晶性高分子 パーフルオロアルキル 小角X線散乱 広角X線回折 放射光

1. 研究開始当初の背景

液晶性を示すビベンゾエート(メソゲン)と柔軟なアルキル鎖(スペーサー)が直列交互に結合した典型的な主鎖型液晶性高分子(MCLCP)であるBB- n ポリエステル(n は柔軟鎖の炭素数)は、サーモトロピック液晶性を示し、 n が偶数の場合はスメクチックA相(Sm-A)、奇数の場合にはスメクチックCA相(Sm-CA)を発現することが知られ、これらは伸長した繰り返し単位の形態を反映した構造であることが分かっている[1]. 研究代表者は n が奇数の BB- n にスペーサーに分岐基を導入すると主鎖の折りたたみ形態が誘起され Sm-A 相を発現することを見出した. コンフォメーション解析の結果、折りたたみは分岐基の層面内方向の立体障害を緩和し、かつ配向場を乱さない唯一の形態であり、スメクチック液晶の安定化に寄与していることを解明した[2].

これらの実験結果より、奇数系 BB- n を一成分とするブロック共重合体(BCP)では、一般的な非晶性BCPと異なり、その分子量分散に関わらず、スメクチック層構造を安定化すべく異なる鎖長の BB- n 分子鎖同士が折りたたみによって両末端間距離を調節し、精緻なナノ周期構造を形成するだろう、という着想に至った. そこで、BB-5のスペーサー中央にメチル分岐を導入した MCLCP、BB-5(3-Me)、を B ブロック ($M_n=10,500$, 分子量分散 $M_w/M_n=1.7$, 透明点 150°C), 非晶性のポリメチルメタクリレート(PMMA)を A ブロックとした ABA 型トリブロック BCP ($M_n=17,800$, $M_w/M_n=1.5$)を合成したところ、このBCPが周期 22.0 nm の極めて乱れの少ない層状周期構造を形成し、液晶成分の層厚が 11.6 nm であること、ドメイン界面厚が極めて小さいこと、そして BB-5(3-Me)の主鎖が層に垂直に配向することを、小角及び広角 X 線散乱解析に基づいて解明した. この結果より、平均全長が 52 nm の BB-5(3-Me)ブロックが層内で平均 3.5 回折り返し、均一な厚みの層を形成していることを明らかにし、ナノ周期構造の構築に折りたたみ鎖形態が有用であることを示した[3]. ただし、このトリブロック BCP は非晶成分の体積分率 ϕ_A が $0.2 < \phi_A < 0.6$ の範囲で、ほぼ同じ長周期をもつ層状構造のみを示し、 $0.6 < \phi_A$ では明確な偏析周期構造を形成しなかった. この結果は、両成分の偏析が弱いために、A 成分の鎖の広がりが大きくなると MCLCP の界面積との不整合が過大となることで、明確な偏析構造が消失したと考えられる.

・参考文献

- [1] Tokita et al., *Polym. J.* **2006**, 38, 611.
- [2] Ishige et al., *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, 211, 48.
- [3] Ishige et al., *Macromolecules* **2011**, 44, 4586.

2. 研究の目的

本研究においては、1の背景を踏まえ、MCLCP と強く偏析し、かつ大きな界面積の不整合が期待される含フッ素側鎖型液晶性高分子(SCLCP)である PFA- C_8 を A ブロック、MCLCP、BB-5(3-Me)を B ブロックとする ABA 型トリブロック BCP を新規に設計し、より広い組成範囲においてその偏析構造の評価・解析すること、さらに構造解析結果に基づき液晶配向性と界面積の不整合との競合が偏析構造に及ぼす影響について解明することを目的とする.

3. 研究の方法

3-1. 試料の合成

SCLCP、PFA- C_8 、を A 成分、MCLCP、BB-5(3-Me)、を B 成分とする ABA 型全液晶性トリブロック BCP (図 1, 構造式) を原子移動ラジカル重合法により合成した. 以下にその一例を示す.

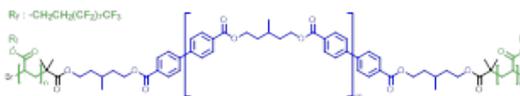


図 1. ABA 型全液晶性トリブロック BCP の構造式.

両末端に開始剤基を導入した BB-5(3-Me) (マクロ開始剤)は既報[3]に従って合成した. マクロ開始剤 ($M_n = 10,000$, $M_w/M_n = 1.7$), 2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate (モノマー), tris[2-(dimethylamino)ethyl]amine (配位子), をシュレンク管内で所定量 (各々 0.121 g, 0.42 ml, 9.5 μl)ヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP, 溶媒, 2 g)に溶解し、凍結脱気操作を 3 回繰り返すことで系中の酸素を除去した. その後に、溶液が凍結した状態で CuBr (銅触媒 4.87 mg) を添加し、容器を素早くアルゴンで置換した. この溶液を 50°C で 12 h 攪拌後、HFIP 溶液からメタノールへの再沈殿を 3 回繰り返すことで精製し、目的とする ABA 型全液晶性トリブロック BCP 試料を得た.

A ブロック(PFA- C_8)の体積分率 ϕ_A が 0.11, 0.28, 0.37, 0.54, 0.70 である 5 種の試料(P1, P2, P3, P4, P5)を合成し、比較した. PFA- C_8 の体積分率 ϕ_A は $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから評価した PFA- C_8 成分のモル分率と、格子定数から計算した PFA- C_8 の密度 (1.84 g cm^{-3}),

及び浮沈法により計測した BB-5(3-Me)の密度 (1.23 g cm^{-3}) から算出した。

3 - 2 . 熱分析

試料の相転移挙動は、示差走査熱量計 Pyris-1 DSC (Perkin-Elmer 社製) を用いて評価した。窒素雰囲気下、 $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ の走査速度で得られた第 2 昇温過程における熱流曲線で観測された吸・発熱ピークより、PFA-C₈ 及び BB-5(3-Me)の液晶相-等方相転移温度 ($T_{i,A}$, $T_{i,B}$) を決定した。

3 - 3 . 透過型電子顕微鏡観察

透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察は、JEM-2010F microscope (日本電子製) により加速電圧 200 kV にて実施した。両成分が等方相となる温度 ($170 \text{ }^\circ\text{C}$) から徐冷し、 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ で十分に熱処理した塊状の BCP 試料を、クライオウルトラマイクローム法により 65–80 nm の超額切片とし、四酸化ルテニウム (RuO_4) で真空電子染色することで、観察試料を得た。

3 - 4 . X 線散乱法

詳細な解析を実施するために、高輝度・高平行性を特徴とする放射光 X 線源を用いて、透過配置の広角 X 線回折 (WAXD) / 小角 X 線散乱 (SAXS) 同時測定、および視斜角入射 (GI) 配置の WAXD 及び SAXS 測定を実施した。各々の測定は SPring-8 (兵庫県、播磨) のビームライン BL40B2 および BL03XU にて実施した。SAXS/WAXD 同時測定においてはイメージングプレート (富士フイルム製、ピクセルサイズ $100 \times 100 \text{ } \mu\text{m}^2$)、CMOS フラットパネル (浜松ホトニクス製、ピクセルサイズ $50 \times 50 \text{ } \mu\text{m}^2$) を検出器として各々使用し、GI-SAXS と GI-WAXD 測定では、いずれもイメージングプレートを使用した。いずれの測定においても X 線波長は 1.00 \AA であり、カメラ長はベヘン酸銀を標準試料として、その 001 回折を用いて校正した。

透過配置 SAXS/WAXD 測定には、TEM 観察時と同様の熱処理工程を経た粉末試料および配向繊維試料を用い、GI-SAXS、GI-WAXD 測定には直径 1 インチのシリコン基板上にスピコート法により調製した薄膜 (膜厚 = 150–200 nm) を用いた。

4 . 研究成果

4 - 1 . 相転移挙動

図 2 に各試料 (P1–P5) の第 2 昇温および降温過程における DSC 曲線を示す。いずれの試料においても、PFA-C₈ と BB-5(3-Me) ブロックの等方相転移が各々 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近に独立して観測された。これらの相転移温度は

各々そのホモポリマーの相転移温度と一致していることから、両成分が強く偏析し、個別に液晶相を、すなわち BB-5(3-Me) が Sm-CA 相、PFA-C₈ が tilted hexatic phase (Sm-F または Sm-I 相) を形成することを確認した。また、これらの BCP 試料で得られた相転移エンタルピーより、BB-5(3-Me) 成分の液晶化度は 85 % 以上、PFA-C₈ 成分の液晶化度は P1 を除き 80 % 以上であることが分かった (P1 は液晶化度 26 %)。

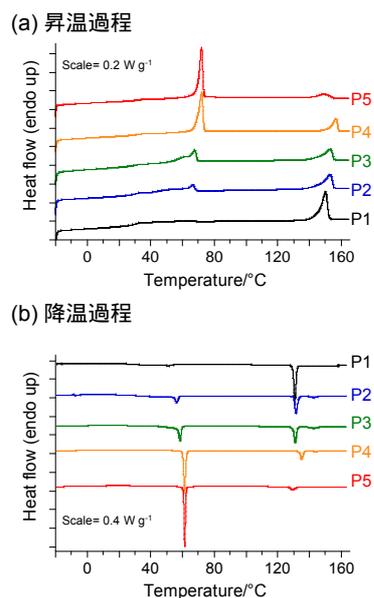


図 2 . P1–P5 の第 2 昇温(a)及び降温(b)過程における DSC 曲線。

4 - 2 . 偏析構造と液晶配向

染色試料の TEM 像の一例 (P5, $\phi_A = 0.70$) を図 3 に示す。 RuO_4 で染色された BB-5(3-Me) が、等間隔に現れる黒い縞状のドメインとして観察され、ラメラ状の偏析構造を形成することが判明した (他の試料においても同様の縞状組織が観察された)。

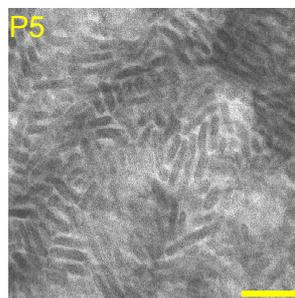


図 3 . P5 の RuO_4 染色超薄切片試料の TEM 像。スケールバーは 100 nm。

また、BB-5(3-Me)の黒色ドメインは一部分割され、四方を PFA-C₈ のドメインにより囲まれている様子が観察された。この観察結果から、ラメラ状偏析構造のグレインサイズ (相

間長)が比較的小さいことが示唆された。

次いで, SAXS/WAXD 測定に基づき, 偏析構造と液晶構造の配向相関を評価した. 一例として, 室温で撮影した P1, P4, P5 の配向繊維試料の SAXS/WAXD 像を図 4 に示す. 小角領域では, ラメラ状偏析構造に起因する鋭い回折が等間隔に現れている. 一方, 広角領域では, BB-5(3-Me)および PFA-C₈ のスメクチック液晶の層反射が観測された. 興味深いことに, いずれの試料においても BB-5(3-Me) のスメクチック層は繊維軸に垂直であるのに対し, PFA-C₈ のスメクチック層は P4 および P5 において繊維軸に平行, P1 においては繊維軸に垂直に配向することを見出した. PFA-C₈ ホモポリマーの構造解析より, メソゲン(パーフルオロオクチル基)は主鎖に対して垂直に配向することが明らかとなった[発表論文 1, 2]. この結果より, P4, P5 では両成分の主鎖が偏析構造界面に対して垂直に配向するのに対し, P1 では PFA-C₈ の主鎖及びスメクチック層が界面に平行であると結論付けた. また, P2, P3 においては P4, P5 と同様の配向が観測された.

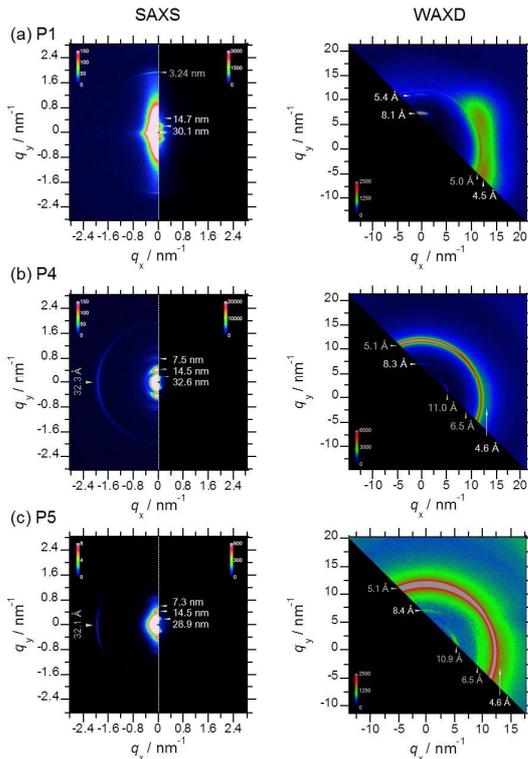


図 4. (a) P1, (b) P4, (c) P5 の配向繊維試料の SAXS 像 (左) と WAXD 像 (右). 繊維軸は垂直方向.

4 - 3 . 偏析構造と液晶相転移の相関

昇温過程における配向繊維試料の SAXS/WAXS 測定において, P2-P5 については小角領域で観測されるラメラ状偏析構造とその配向は BB-5(3-Me)の $T_{i,B}$ よりも高温で

も維持されたのに対し, P1 については $T_{i,B}$ よりも高温で配向が消失し長周期の大きな変化が観測された.

そこで, 粉末無配向試料の温度可変 SAXS 測定で得られる強度プロファイル, グレインサイズ(ラメラ積層数: N)を考慮した一次元パラクリスタルモデルに基づいて, 詳しく解析した. 実測, 及びモデルに基づいて計算した SAXS 強度プロファイルを図 5 に示す.

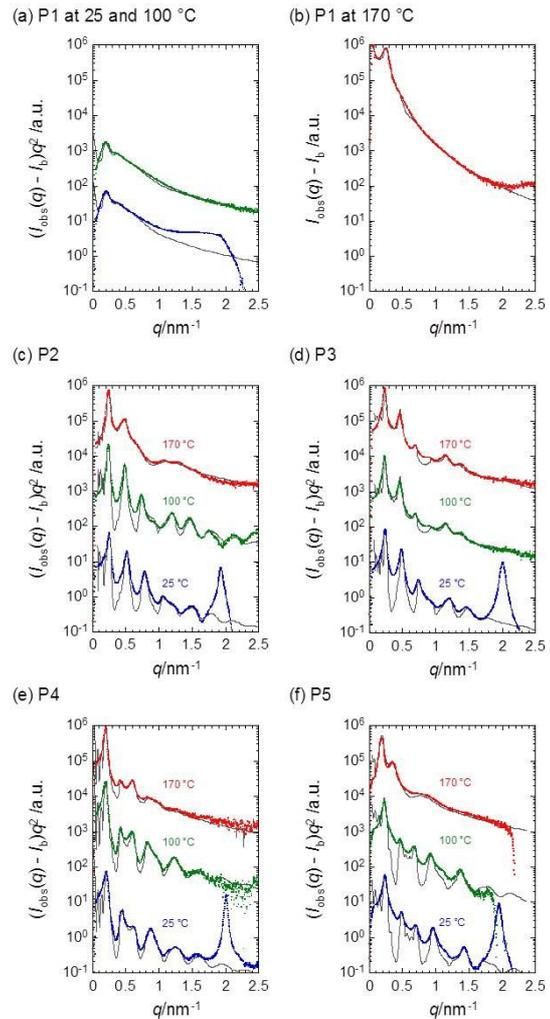


図 5. (a) P1-(f) P5 の温度可変 SAXS 強度プロファイル; 点が実測, 灰色実線が計算強度で 25 °C (青), 100 °C (緑), 170 °C (赤).

170 °C における P1 のプロファイルを除いて, 全ての实測強度プロファイルが一次元パラクリスタルモデルにより再現できた. 一方, P1 の 170 °C のプロファイルは球状ドメインを仮定した Percus-Yevik モデルにより再現できることを見出した. すなわち, P2-P5 ではラメラ状偏析構造が $T_{i,B}$ よりも高温でも維持されるのに対し, P1 では $T_{i,B}$ においてラメラ状から球状への形態転移が起こると結論付けられる.

上記解析から評価した積層数 N は 3-6 程度であり、グレインサイズが小さいことが示唆された。この結果は TEM 観察結果からも支持される。また、 $T_{i,B}$ よりも高温になると周期構造の乱れが増大することを見出した。

4 - 4 . 偏析構造内での主鎖の広がり

一次元パラクリスタル解析により評価した、室温における PFA-C₈ 及び BB-5(3-Me) 成分のラメラ状ドメインの厚みを図 6 に示す。なお、バビネの原理により、SAXS プロファイルから得られるドメインサイズがいずれの成分のものに対応するかは判別できない。そこで本解析においては、¹H-NMR スペクトルに基づいて評価した体積分率とパラクリスタル解析により得られる体積分率 D/L (D と L は各々ドメインサイズと長周期) を比較し、いずれの成分のドメインサイズが解析から得られたかを判定している。

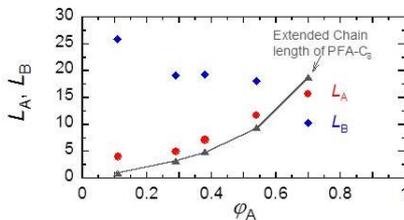


図 6 . PFA-C₈ 及び BB-5(3-Me) のラメラ層厚; L_A (赤), L_B (青) の体積分率 ϕ_A 依存性。

図 6 より、PFA-C₈ 成分のラメラ厚 L_A は ϕ_A の増加に伴って増大するのに対し、BB-5(3-Me) 成分のラメラ厚 L_B は減少することが分かる。さらに、 L_A は数平均分子量 M_n から予想される伸び切り鎖の全長よりも若干大きい値を示した。これは (1) 分子量分散の影響 (2) 分子鎖末端における側鎖基の配向の乱れ、等が影響していると考えられる。一方、BB-5(3-Me) 成分のラメラ厚 L_B は ϕ_A の増加に伴い段階的に減少している。 L_B が M_n から予想される分子鎖全長よりも小さく、ラメラ内で BB-5(3-Me) の配向が保持されている点、P2-P5 にわたって液晶化度が 85% 以上である点を考慮すると、BB-5(3-Me) の主鎖は折りたたみ形態をとっていると考えられる。 M_n から見積もられる分子鎖全長から計算した折りたたみ数 n_f は P1 で 1 回、P2-P4 で 2 回、P5 で 4 回であった。この結果は、PFA-C₈ の主鎖と垂直方向の占有断面積が ϕ_A の増加に伴い増大していることを示唆する。P1 については、PFA-C₈ 成分が 0.1 と少なく、側鎖メソゲンが界面に垂直に配向するために、その断面積は他に比べて小さいと考えられる。一方、P2-P5

では側鎖配向の様式は変わらないため、断面積の増大は主鎖の折り返しに起因すると考えられる。

4 - 5 . 薄膜における偏析構造

液晶の配向能は偏析構造の巨視的な配向を実現する手段として極めて有効であると期待される。そこで、スピコート薄膜における偏析構造ならびに液晶構造の配向を GI-SAXS, GI-WAXD 測定により評価した。一例として P5 薄膜の GI-SAXS, GI-WAXD 像を図 7 に示す。

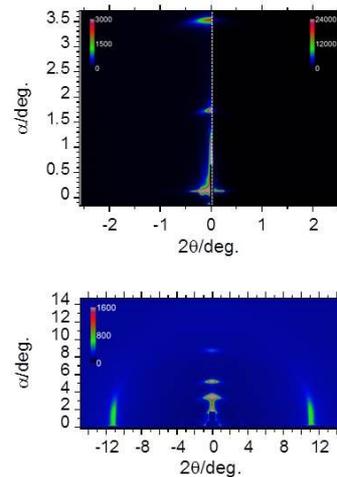


図 7 . P5 の GI-SAXS 像 (上) と GI-WAXD 像 (下)。X 線入射角度は 0.16° 。

これらの像より、ラメラが基板に対して垂直に配向し、PFA-C₈ 及び BB-5(3-Me) のスメクチック層は各々基板に対して平行及び垂直に配向していることが分かった。

PFA-C₈ の側鎖パーフルオロオクチル基はその極めて低い表面自由エネルギーにより表面に対して垂直に配向する傾向が極めて強く [発表論文 2]、一方、BB-5(3-Me) は基板との相互作用により主鎖が界面に平行に配向しやすい。BCP 系においても、これらの性質に従って両成分のスメクチック構造が配向したと考えられる。その結果、ラメラ状偏析界面が基板に対して垂直に配向したと結論付けられる。即ち、液晶成分の配向能がナノメートルスケールの偏析構造の配向制御に有効であるといえる。

4 - 6 . 結論

BCP のバルク試料の SAXS/WAXD 解析より、 ϕ_A が 0.1 から 0.7 の広い組成比範囲にわたってラメラ状偏析構造を形成することを見出した。一方、偏析構造内でのスメクチック構造の配向は、BB-5(3-Me) のスメクチック

層が常に偏析界面に平行であるのに対して，PFA-C₈のスメクチック層は $\varphi_A \sim 0.1$ では偏析界面に平行に配向し， $\varphi_A > 0.2$ では界面に垂直に配向することを見出した．BB-5(3-Me)の周期構造の乱れが BB-5(3-Me)の等方相転移と共に増大した結果を合わせて考慮すると，偏析界面が BB-5(3-Me)のスメクチック層構造を足場として安定化していることが示唆される．また，PFA-C₈成分の配向挙動は，偏析界面の面積と PFA-C₈の分子鎖断面積の整合性，および BB-5(3-Me)のスメクチック液晶場との配向の整合性の競合効果により説明可能である．即ち， $\varphi_A \sim 0.1$ では液晶配向の整合性により両成分ともスメクチック層がラメラ界面に平行に配向するのに対し， $\varphi_A > 0.2$ では分子鎖断面積の整合性により PFA-C₈のスメクチック層は偏析界面に対して垂直に配向すると考えられる．

5．主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計2件)

以下，全て査読付き英語論文．

(1) Ryohei Ishige, Hiroki Yamaguchi, Takamichi Shinohara, Ahmed Meskini, Mustapha Raihane, Atsushi Takahara, Bruno Ameduri, “Structural analysis and surface wettability of a novel alternated vinylidene cyanide with fluorinated vinyl ether copolymer”, *Polymer Journal*, Vol. 45, 1041-1046 (2013).

(2) Ryohei Ishige, Takamichi Shinohara, Kevin L. White, Ahmed Meskini, Mustapha Raihane, Atsushi Takahara, and Bruno Ameduri, “Unique Difference in Transition Temperature of Two Similar Fluorinated Side Chain Polymers Forming Hexatic Smectic phase: Poly{2-(Perfluorooctyl) Ethyl Acrylate} and Poly{2-(Perfluorooctyl) Ethyl Vinyl Ether}”, *Macromolecules*, Vol. 47, 3860–3870 (2014).

〔学会発表〕(計15件)

石毛亮平・戸木田雅利・渡辺順次・小川 紘樹・太田昇・高原 淳, 「放射光 X 線散乱による液晶性ブロック共重合体階層構造の解析」, 第 62 回高分子討論会, 発表番号 2L02, 2013 年 9 月 12 日, 金沢大学角間キャンパス．

6．研究組織

(1) 研究代表者

石毛 亮平 (ISHIGE RYOHEI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・物質