

平成 21 年 5 月 20 日現在

研究種目：基盤研究（B）
研究期間：2006～2008
課題番号：18350114
研究課題名（和文） 液晶性ブロック共重合体におけるマイクロ相分離と液晶化の相関による階層構造形成の解明
研究課題名（英文） Formation of hierarchy structure by interplay of microphase separation and liquid crystallization for liquid crystalline block copolymers
研究代表者 塩見 友雄（SHIOMI TOMOO） 長岡技術科学大学・工学部・教授 研究者番号：10134967

研究成果の概要：

液晶性-非晶性および液晶性-液晶性ブロック共重合体において、液晶化過程におけるマイクロ相分離構造の変化・維持、マイクロ相分離構造と液晶構造の関係およびマイクロ相分離内での液晶の配向様式を、主としてシンクロトロン放射光を用いた時分割小角X線散乱法により解析し、マイクロ相分離と液晶化の相関によって生じる階層構造とその形成過程を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2007年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2008年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
年度			
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：高分子構造・物性

科研費の分科・細目：材料化学、高分子・繊維材料

キーワード：液晶化、マイクロ相分離、階層構造、相構造、ブロック共重合体、ポリマーアロイ、ナノ材料、小角X線散乱

1. 研究開始当初の背景

ブロック共重合体はアモルファス状態で、高分子の分子サイズのオーダー（数十 nm）からなるラメラ状、円筒状、球状等の種々の形態を有する相分離構造（マイクロ相分離構造）を発現する。このようなマイクロ相分離構造の形態や形成に関してこれまで膨大な研究がなされ体系化されてきた。しかし、アモルファス相以外の結晶相や液晶相を複合した相構造形成に関しては、結晶相を含む系については一定の系統的知見が得られてきていたものの、液晶相を含む系においては、静的な

構造解析に関するものがほとんどであった。

したがって、液晶性ブロック共重合体の階層的相構造形成を明らかにするためには、単なる相構造解析のみならず、液晶化とマイクロ相分離の相関による構造形成の過程の解明が重要な課題であった。

2. 研究の目的

液晶構造とマイクロ相分離構造の相関による複合相構造形成を解明するために、次の3点を明らかにすることを目的とした。

(1)マイクロ相分離構造と液晶構造の相関

- (2)マイクロドメイン内での液晶の配向様式
 (3)液晶化における複合相構造形成の過程と上記(1),(2)との相関

3. 研究の方法

(1)モデル液晶性ブロック共重合体

シアノビフェニル基をメソゲン基とする側鎖型液晶性成分 (PCB) と非晶性成分から成る液晶性-非晶性ブロック共重合体を原子移動ラジカル重合 (ATRP) によって合成した。非晶性成分には、PCB の液晶化温度においてゴム状のポリ (*n*-ブチルアクリレート)

(PBA) と、液晶化温度とガラス転移温度が近いポリスチレン (PSt) の2種類のブロック共重合体 (PBA-PCB、PSt-PCB) を用いた。液晶性-液晶性ブロック共重合体として、コレステリック基を側鎖に有する成分 (PCh) と PCB からなるブロック共重合体 (PCB-PCh) を ATRP 法によって得たものを用いた。以下、試料名において、各成分のあとの数字は、千単位で記した分子量を表す。

PCB、PCh とも、ホモポリマーにおいて、それぞれ約 4.5、5.2nm の構造周期を有する bilayer スメクティック構造 (Sm) をとる。

(2)解析方法

液晶構造およびマイクロ相分離構造を小角 X線散乱法 (SAXS) により解析した。特に、構造形成過程の観察は、シンクロトロン放射光を線源とする時分割 SAXS により行った。時分割 SAXS 測定は、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究所 (Photon Factory) のビームライン BL-10C (一次元測定) と BL-15A (二次元測定) において行った。なお、二次元測定においては、1 Hz の振動剪断をかけた試料を用いた。

示差走査熱量計 (DSC) および偏光顕微鏡 (POM) も使用した。

4. 研究成果

(1)液晶化時に分子鎖が可動である非晶性成分を有する液晶性-非晶性ブロック共重合体 (PBA-PCB)

①マイクロ相分離構造と液晶構造の相関および液晶の配向様式

ラメラ状マイクロ相分離下からの液晶化における各温度での SAXS 曲線を図 1 に示す。マイクロ相分離構造 (MS) に由来する散乱ピークが液晶化前から小角側に存在しており、液晶化とともに散乱ベクトル $q=1.4$ と 2.8 nm^{-1} (2次ピークは示された q の範囲外に出現) 付近に現れる。すなわち液晶構造は PCB ホモポリマーと同様、Sm 構造である。ラメラ状マイクロ相分離下から液晶化させた二次元 SAXS イメージとその強度の方位角 (β : 剪断方向が $0-180^\circ$) 依存性を図 2 に示す。この図に示されるように、マイクロ相分離由来のピーク (MS) と Sm 層由来のピーク (LC) は互いに直交し

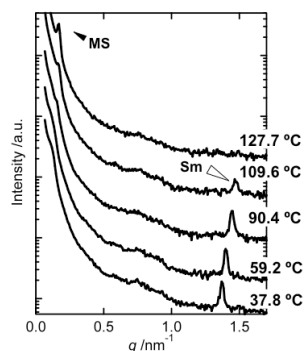


図 1. 液晶化における SAXS 曲線

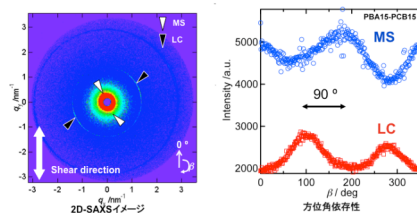


図 2. 二次元 SAXS イメージ

ている。すなわち、Sm 層はラメラ状ドメイン界面に垂直 (メソゲン基は界面に平行に配向) であることを示す。

一方、円筒状マイクロ相分離構造下からの液晶化においては、SAXS 曲線に Sm 由来のピークは発現せず、POM において、分子の配向が観察された。このことは、液晶構造はネマティック (Nm) であることを示唆する。二次元 SAXS のデータは無いが、円筒の直径と側鎖の長さを考慮するとメソゲン基は円筒界面に平行に配向していると考えられる。

球状マイクロ相分離構造内では、液晶構造に基づく SAXS ピークも POM による分子配向も観察されなかった。メソゲン側鎖の長さや球のサイズおよび三次元的に閉じた空間を考慮すると液晶化は困難であると考えられる。

②液晶化における相構造形成過程

ラメラ状マイクロ相分離下からの液晶化における時分割 SAXS 曲線、およびそれから得られるピーク位置とピーク強度の温度依存性を図 3 に示す。これらの図に示されるように、液晶化前のマイクロ相分離構造に由来するピーク A は、液晶化とともに連続的に小角側にシフトする (ピーク B)。一方、ほぼそれと同時に、より小角側に新たなピーク C が出現し、液晶化とともに発展する。このピーク C の発展とともに、ピーク B は消滅する。ピーク C は明らかに Sm 構造から成る液晶相ドメインを有するマイクロ相分離構造に基づくものである。

液晶化の初期に存在するピーク B と同じ温度範囲における POM 写真 (図 3 下の 76.8°C) において、B と C で示した 2 種類の構造が存在する。温度の低下 (液晶化の進行) とともに、B 領域は消失し C のみで覆われる。この

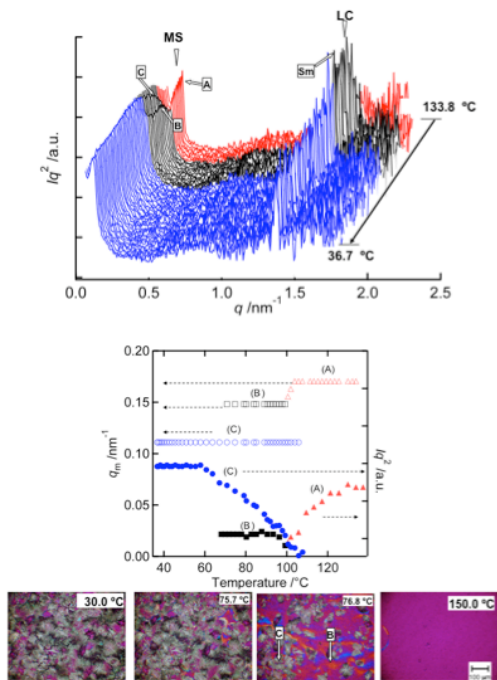


図3. PBA38-PCB30の液晶化過程における、時分割 SAXS 曲線 (上)、MS ピーク位置と強度 (中) および POM 写真 (下)。

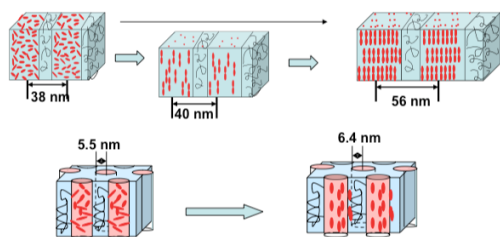


図4. ラメラ状および円筒状マイクロ相分離構造からの液晶化における構造形成(図3、5より)。

POM 写真の挙動は SAXS 曲線のピーク挙動に対応している。また、POM 写真の B 領域は単分子配向のみであると考えられる。すなわち、SAXS ピーク B は、Nm 構造を有するマイクロドメインに基づくものと考えられる。また、液晶の等方状態から急激に液晶状態の温度にクエンチしたときの POM 観察においても、その初期に、同様に 2 種類の相が観察された。

一方、液晶状態から等方状態への昇温過程においては、SAXS および POM とも 2 種類のピークあるいは相を経由せず、等方状態のマイクロ相分離構造に戻った。

以上の結果から、ラメラ状マイクロ相分離下から Sm 構造を形成する構造形成過程は次のようであると結論される。図4に示されるように、まず Nm 構造が形成され、次いで Sm 構造が形成される。Nm 形成時には、メソゲン基の配向のみであるので、マイクロ相分離構造は連続的にサイズを多少変化させるのみであるが、それから Sm を形成するとき、主鎖が

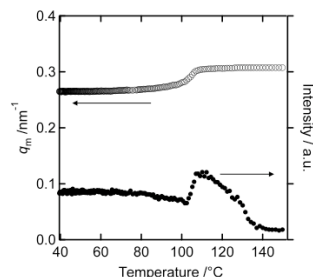


図5. 円筒状から (PBA34-PCB08) の液晶化過程における MS ピークとその強度の変化。

界面に垂直に伸びることにより、ドメイン厚を大きくし、マイクロ相分離構造が再編される。

図5に、円筒状ドメインからの液晶化における、散乱ピーク位置とピーク強度の変化を示す。ピーク位置は液晶化とともに、連続的に変化する。この場合、Nm 形成であり、メソゲン基の配向のみであるため、ドメインサイズが連続的に変化したものと考えられる。

(2) 液晶化時に分子鎖が動き難い非晶性成分を有する液晶性・非晶性ブロック共重合体 (PSt-PCB)

図6に液晶の等方状態 (140°C) と液晶状態 (25°C) における SAXS 曲線を示す。図6左に示される試料は等方状態においてマイクロ相分離構造を有するが、PSt03 のシリーズ (図6右) は等方状態においてマイクロ相分離構造に由来するピークが存在しない。すなわち、PSt シリーズのブロック共重合体は、無秩序状態からの液晶化である。無秩序状態からの液晶化については省略する。

(2) ミクロ相分離構造下からの液晶化

① ミクロ相分離構造と液晶構造の相関および液晶の配向様式

図6左および POM 写真から、先の PBA-PCB と同様に、球状内では液晶化しない、円筒内では Nm 構造、ラメラおよびマトリックスでは Sm 構造を取ることが示される。また、ドメイン内の液晶の配向性においても同様に、ラメラおよびマトリックスにおいて、Sm 層は

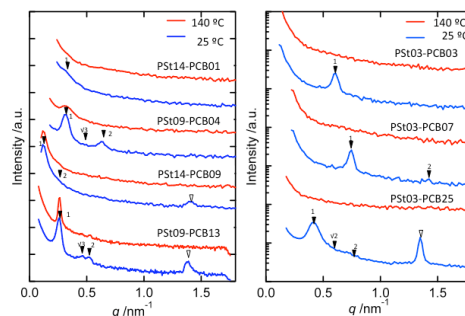


図6. PSt-PCB のマイクロ相分離構造下 (左) および無秩序融体 (右) からの液晶化における SAXS 曲線。

ドメイン界面に垂直であった。

②液晶化における相構造形成過程

図 7 に、PSt09-PCB04、PSt09-PCB13、PSt14-PCB09 の、液晶化時におけるマイクロ相分離構造由来の SAXS 1 次ピーク位置の変化を示す。PSt09-PCB04 と PSt09-PCB13 においては、液晶化においてピークは小角側にシフトするが、その変化は PBA-PCB 系よりも小さい。PSt の分子量の大きい PSt14-PCB09 においては、変化しない。このことは、ガラス転移温度が液晶化温度に近い PSt 系においては、液晶化時にマイクロ相分離構造が変化しにくいことを示している。

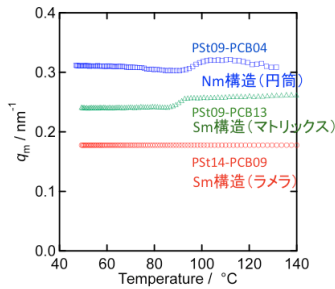


図 7. PSt-PCB の液晶化におけるマイクロ相分離構造からのピーク位置の変化。

(3) 液晶性-液晶性ブロック共重合体 (PCB-PCh)

液晶-等方相転移温度 T_{iso} は PCh の方が PCB より高い、すなわち、等方状態から降温した場合、先ず PCh が液晶化し、PCB は PCh の液晶相を含む状態から液晶化することになる。

①マイクロ相分離構造と液晶構造の相関および液晶の配向様式

図 8 に、降温過程での各温度における SAXS 曲線を示す。用いた全てのブロック共重合体において、約 180°C以下の温度で、PCh ホモポリマーと同じ位置、 $q=1.20 \text{ nm}^{-1}$ とその2倍

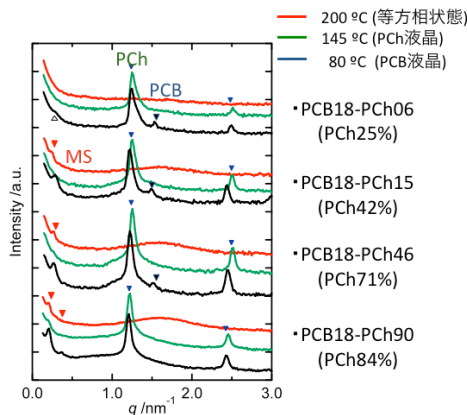


図 8. PCB-PCh の、等方、PCh のみ液晶、PCh と PCB 両方液晶、の各状態における SAXS 曲線。

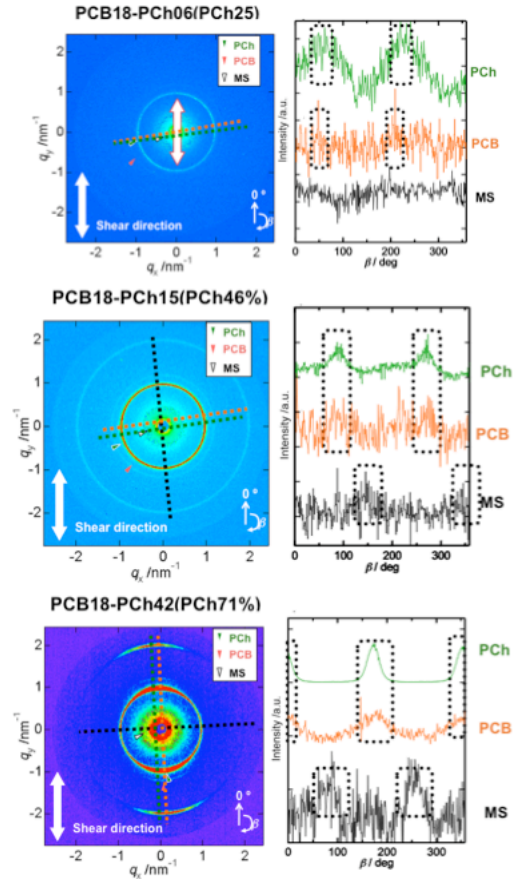


図 9. PCB-PCh の二次元 SAXS イメージとピークの方角依存性。

の位置 2.40 nm^{-1} 、にピークが発現する。PCh は Sm 構造を取る。PCB18-PCh90 を除く試料においては、約 140°C以下で PCB の Sm 構造に由来するピークが現れる。一方、PCB18-PCh06 を除く全てにおいて、液晶の等方状態において、マイクロ相分離に基づくピークが小角側に存在する。すなわちこれらにおいて、PCh の液晶化はマイクロ相分離下から生じている。PCB18-PCh06 においては、PCh は無秩序状態から起きている。

マイクロ相分離形態は、PCB18-PCh90 においては、図 8 の SAXS 曲線の小角側の 2 次ピークの位置から球状であり、組成を考慮すると PCB が球状ドメイン内にある。このことがこの系で PCB が Sm 構造を取れない理由であろう。それ以外の系においてはマイクロ相分離構造からの高次ピークが観察されないため、これらだけではドメイン形態は不明であるが、これらの形態について、次のように考察する。

PCh と PCB の両方が Sm 構造を取った、PCB18-PCh06、PCB18-PCh15、PCB18-PCh42 の二次元 SAXS イメージと、PCh および PCB の Sm とマイクロ相分離構造に関する散乱強度の方角 β 依存性を、図 9 に示す。PCh、PCB とともに、PCB18-PCh06 と PCB18-PCh15 においては

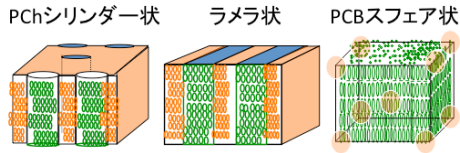


図 10. PCB-PCh のマイクロ相分離構造と液晶構造。

それぞれ、 $\beta=50-230^\circ$ と $90-270^\circ$ に Sm のピークが存在する。また、マイクロ相分離構造由来の強度のピークは、PCB18-PCh06 では明らかでないが PCB18-PCh15 では Sm と垂直の方向に存在する。一方、PCB18-PCh42 では、マイクロ相分離構造からのピークは同様に Sm のそれと垂直であるが、PCh と PCB とともにその Sm 由来のピークは $\beta=0-180^\circ$ に在り、上記 2 者と異なる。

振動剪断の振動数は 1Hz と低く、剪断はメソゲン基の配向ではなくマイクロドメインの配列に影響を及ぼし、その結果 Sm ピークの β 依存性が生じると考えられる。したがって、PCB18-PCh06 および PCB18-PCh15 と PCB18-PCh42 における Sm ピークとマイクロ相分離界面の剪断方向に対する配列 (β 位置) の違いは、マイクロ相分離構造の違いに起因すると考えられる。これら共重合体の組成を考慮すると、全 2 者はシリンダー構造であり、後者は、ラメラ構造であると考えられる。図 10 に、メソゲン基の配向を含むマイクロ相分離構造の模式図を示す。

②液晶化における相構造形成過程

図 11 に、液晶の等方状態からの液晶化過程における、時分割 SAXS 曲線およびマイクロ相分離構造由来の 1 次ピーク位置とその強度の温度依存性を示す。PCB18-PCh06 を除き、PCh の液晶化においてピーク強度は減少し PCB の液晶化とともに再び増加する。これは、PCh の液晶相と PCB の等方相の電子密度があまり違わないためであると考えられる。PCB18-PCh06 においては、PCh の液晶化においてコントラストが弱くマイクロ相分離ピークが観察されなかったものと思われる。

マイクロ相分離下からの PCh の液晶化において、ピーク位置は変化しない。これは PCh 側鎖が bulky であるため液晶化によって体積分率が変化しないためであろう。PCB の液晶化において、PCB18-PCh15 のピーク位置は広角側に不連続的にシフトする。これは、先に述べた PBA-PCB における小角側へのシフトと逆である。PBA-PCB の場合は、液晶化において PCB の主鎖が界面に垂直に伸びるためであると結論づけた。PCB18-PCh15 において PCB の主鎖が液晶化によって界面に垂直方向に伸びるとするならば、少なくとも 2 次的に PCB の体積分率が増えることになる。これによりマイクロ相分離構造がラメラから円筒状 (PCh

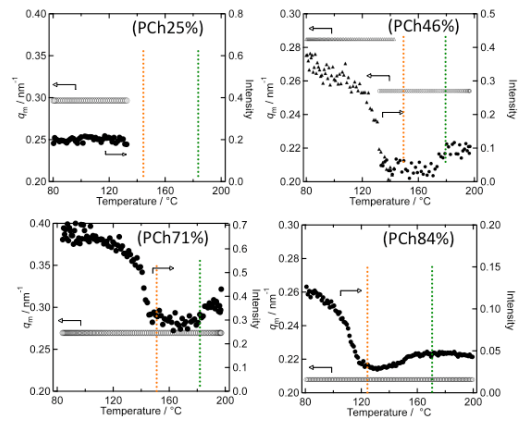


図 11. PCB-PCh の液晶化過程におけるマイクロ相分離構造由来のピーク位置とその強度の変化。

が円筒ドメイン) に変化するとしたら格子間隔が小さくなりピーク位置は小角側にシフトすることになる。これは二次元 SAXS の結果からの議論と一致する。一方、PCB18-PCh42 においては PCB の液晶化においてピーク位置は変化しない。すなわち、マイクロ相分離構造はラメラ状のままであり、この場合、PCh 相のドメイン厚さが大きくマイクロ相分離構造が変化せず、その制約の下に PCB が液晶化したと考えられる。また、PCB が球状ドメイン内にある PCB18-PCh90 において、PCh の液晶化後ピーク強度が大きくなるもののピーク位置は変わらない。強度の増加は PCB が Sm 構造ではないが何らかの配向をしていることを示唆するものではあるが、この場合も、PCh がマトリックスであることおよび PCB が球状ドメイン内であることのため PCB の液晶化は強い制約を受けていると考えられる。

(4)まとめ

①マイクロ相分離構造と液晶構造との関係は、ラメラ状およびマトリックスからの液晶化において Sm 構造、円筒状では Nm、球状ドメイン内では液晶化が著しく抑制された。また、少なくともここで用いられた、主鎖とメソゲン基との間のスペーサー長 (メチレン基 11 個) を有する液晶性ブロック共重合体では、メソゲン基はドメイン界面に平行に配向した。

②非晶性成分鎖が可動である、液晶性-非晶性ブロック共重合体において、Sm 構造を形成する場合にマイクロ相分離構造が再編された。これは、本研究で初めて明らかにされた知見である。また、Sm 形成の過程で Nm 構造を経由することが示唆された。

③非晶性成分鎖が動きにくい、液晶性-非晶性ブロック共重合体においては、液晶化において、マイクロ相分離構造のサイズはほとんど変わらなかった。

- ④液晶性-液晶性ブロック共重合体において、あとで液晶化する成分の液晶化は、既に存在している液晶相によって制約を受けるが、場合によっては、そのマイクロ相分離構造を変化させ新たなマイクロ相分離構造に再編された。
- ⑤以上のように、本研究により、種々の液晶性ブロック共重合体における、液晶相とマイクロ相分離構造から成る階層構造およびその形成過程における、系統的な知見が得られた。

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 5 件)

- ① H. Takeshita, S. Taniguchi, M. Arimoto, M. Miya, K. Takenaka, T. Shiomi “Phase Behavior and Structure Formation for Diblock Copolymers Composed of Side-chain Liquid Crystalline and Glassy Amorphous Components” *Polymer*, **50**, 271-278 (2009) (査読有)
- ② 谷口真一, 竹下宏樹, 宮正光, 竹中克彦, 塩見友雄 “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”, *PF NEWS*, **26**(4), 13-17 (2009) (査読無)
- ③ S. Taniguchi, H. Takeshita, M. Arimoto, M. Miya, K. Takenaka, T. Shiomi “Phase Behavior in Liquid Crystallization for Diblock Copolymers Consisting of Rubbery Amorphous and Side-Chain Liquid Crystalline Components” *Polymer*, **49**, 4889-4898 (2008) (査読有)
- ④ 塩見友雄, 竹下宏樹, 谷口真一, 竹中克彦, 宮正光 “液晶性ブロック共重合体における液晶化とマイクロ相分離構造の相関” 第 133 回ポータル会記録, **133**, 37-41 (2008) (査読無)
- ⑤ 塩見友雄, 竹下宏樹, 谷口真一, 有本光生, 宮正光, 竹中克彦 “液晶性ブロック共重合体のマイクロ相分離と液晶化による相構造形成” 第 129 回ポータル会記録, **129**, 31-36 (2006) (査読無)

[学会発表] (計 15 件)

- ① 塩見友雄 “結晶性および液晶性ブロック共重合体の高次構造とその形成過程” 高分子基礎物性研究会 (高分子学会), 2009 年 3 月 19 日, 東京工業大学 (東京)
- ② 塩見友雄 “液晶性ブロック共重合体の相構造形成” 第 52 回日本学術会議材料工学連合講演会, 2008 年 10 月 22-24 日, 京大会館 (京都)
- ③ 塩見友雄 “液晶性ブロック共重合体のマイクロドメイン内における液晶配向挙動” 第 57 回高分子討論会, 2008 年 9 月 24-26 日, 大阪市立大学 (大阪)
- ④ 竹下宏樹 “液晶性ブロック共重合体の液晶

化挙動” 同上

- ⑤ 塩見友雄 “液晶性ブロック共重合体におけるマイクロドメイン形態と液晶配向挙動” 平成 20 年度繊維学会年次大会, 2008 年 6 月 18-20 日, タワーホール船堀 (東京)
- ⑥ 竹下宏樹 “液晶性-液晶性ブロック共重合体の相構造形成” 第 21 回放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2008 年 1 月 12-14 日, 立命館大学 (滋賀)
- ⑦ T. Shiomi “Phase Structure of Liquid Crystalline Block Copolymers” 第 7 回中日高分子ナノテクノロジー科学技術交流セミナー, 2007 年 11 月 27-29 日上海 (中国)
- ⑧ 竹下宏樹 “液晶性-液晶性ブロック共重合体の相構造形成” 第 56 回高分子討論会, 2007 年 9 月 19-21 日, 名工大 (名古屋)
- ⑨ 塩見友雄 “液晶性-非晶性ブロック共重合体の相構造形成” 同上
- ⑩ H. Takeshita “Structure Formation in Diblock Copolymers with Two Different Liquid Crystalline Components” The 1st Thailand-Japan Rubber Symposium, 2007 年 8 月 20-22 日, Pattaya (Thailand)
- ⑪ T. Shiomi “Formation of Phase Structure for Liquid Crystalline Block Copolymers” 同上
- ⑫ T. Shiomi “Formation of Phase Structure in Liquid Crystalline Block Copolymers” European Polymer Congress 2007, 2007 年 7 月 1-6 日, Portoroz (Slovenia)
- ⑬ H. Takeshita “Structure Phase Structure of Diblock Copolymers with Two Different Liquid Crystalline Components” 同上
- ⑭ 塩見友雄 “結晶性および液晶性高分子多成分系の相構造形成” 第 55 回高分子討論会, 2006 年 9 月 20-22 日, 富山大学 (富山)
- ⑮ 竹下宏樹 “液晶化とマイクロ相分離の競合による高次構造形成” 同上

[その他]

ホームページ

<http://mst.nagaokaut.ac.jp/polymer/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塩見 友雄 (SHIOMI TOMOO)
長岡技術科学大学・工学部・教授
研究者番号: 10134967

(2) 研究分担者

竹中 克彦 (TAKENAKA KATSUHIKO)
長岡技術科学大学・工学部・准教授
研究者番号: 30188205
竹下 宏樹 (TAKESHITA HIROKI)
長岡技術科学大学・工学部・助教
研究者番号: 80313568