

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月15日現在

機関番号：13102  
 研究種目：挑戦的萌芽研究  
 研究期間：2010～2011  
 課題番号：22655073  
 研究課題名（和文） ブロック共重合体における結晶相と液晶相の規則的配置と記憶メディアへの応用  
 研究課題名（英文） Nano-ordered regular arrangement of crystalline and liquid crystalline phases in block copolymers and its applicability to storage medium materials

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（和文）：結晶性-非晶性および液晶性-非晶性ブロック共重合体において、液晶相および結晶相をマイクロ相分離構造を利用して数十ナノオーダーで規則的配置するするとともに、結晶あるいは液晶相転移によるマイクロ相分離構造の変化を明らかにした。特に液晶性ブロック共重合体において、紫外線照射／非照射による相転移に基づくマイクロ相分離構造の変化を明らかにし、スイッチングや記憶メディアへの応用の可能性のための基礎的知見を得た。

研究成果の概要（英文）：Crystalline and liquid crystalline phases were arranged in the several ten nanometer order employing the microphase separation in crystalline-amorphous and liquid crystalline-amorphous block copolymers. The change in the microphase separation structure caused by crystalline and liquid crystalline phase transitions was revealed. Especially, the change in the microphase separation structure by the phase transition caused by UV-photoisomerization was found. The knowledge obtained here suggests a potential for application to switching or storage medium materials.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,700,000	0	2,700,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	150,000	3,350,000

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：ブロック共重合体、マイクロ相分離、相転移、液晶、結晶、UV 応答性、光パターンニング、小角X線散乱

1. 研究開始当初の背景

結晶性あるいは液晶性成分を含むブロック共重合体は、結晶化あるいは液晶化の相転移とマイクロ相分離との複合によって高次構造が形成される。この時、マイクロ相分離構造内で結晶相あるいは液晶相を規則的に配置できる

なら、光等の照射トレースによりキレの良いメモリー素材やスイッチングへの応用が考えられる。

2. 研究の目的

結晶性および液晶性ブロック共重合体にお

ける結晶化あるいは液晶化とマイクロ相分離との複合によって形成される高次構造形成において、結晶相および液晶相の規則的配置を図れる条件を明らかにするとともに、それらの転移によって生じるマイクロ相分離構造の恒等周期および形態変化を明らかにする。以上で得られた規則的ドメイン配置を利用して、光照射によるマイクロ相分離構造の変化を明らかにする。これらを利用することにより、スイッチングや記憶メディアへの応用の基礎的知見を得る。

### 3. 研究の方法

分子量分布の狭い、液晶-非晶および結晶-非晶ブロック共重合体を、それぞれ、原子移動ラジカル重合 (ATRP) 法およびアニオン重合法とそれに続く水添により、合成する。マイクロ相分離構造および液晶構造を、小角X線散乱法 (SAXS) および偏光顕微鏡 (POM) を用いて解析するとともに、シンクロトロン放射光からの超強力X線を用いた時分割 SAXS により、温度変化および紫外線 (UV) 照射における液晶転移あるいは結晶化によるマイクロ相分離構造の形成過程および変化を追跡する。また、示差走査熱量計 (DSC) により転移温度を評価する。

### 4. 研究成果

(1) 結晶性ブロックおよびグラフト共重合体と結晶性高分子ブレンド

比較的小さい分子量を有するポリエチレン-ポリイソブレンブロック共重合体 (PE-PI: 分子量 17000-15000) において、無秩序状態からの結晶化において、図1の SAXS 曲線に見られるように、非常に規則的な層構造が形成されることを見出した。これは、SAXS 曲線を逆フーリエ変換によって得られた電子密度相関関数に基づき、PEの結晶ラメラと非晶部がマイクロ相分離構造のように PI によってサンドイッチされることによるものと結論づけられた。

また、結晶性高分子多成分系における結晶化速度に関する知見を得た。結晶性/非晶性高分子ブレンドにおいて、相分離のスピノーダル分解により結晶化速度が促進されることを見出した。結晶性成分鎖を枝鎖とす

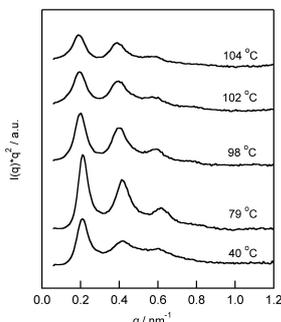


Fig. 1 PE-PI の各結晶化温度で結晶化した SAXS 曲線。

るグラフト共重合体においては、核生成が速く成長速度が遅くなることが認められた。

レーザートレースによる書き込み予備実験を、ポリエチレンテレフタレート (PET) を用いて行った。ガラス状態にある透明 PET に細く絞ったレーザー光を走査すると、偏光顕微鏡により走査部分に干渉色が観察され、分子の配向が示唆された。

### (2) 液晶性ブロック共重合体

我々はこれまでに、側鎖にメソゲン基を有する液晶性ブロック鎖と非晶性ブロック鎖とから成るブロック共重合体が、液晶化あるいは等方化によってマイクロ相分離構造の恒等周期が可逆的に変化することを見出してきた。また一方、ガラス状態においては、マイクロ相分離構造はほとんど変化しない。これは、レーザーを照射しマイクロ相分離構造を破壊することにより書き込み、温度を上げることにより自己組織的に構造を回復させることにより消去できる可能性があることを示す。さらに、液晶・等方相転移が光照射によって生じさせられるなら、それに伴ってマイクロ相分離構造を迅速に変化させることが出来る。本研究では、温度による相転移と紫外線 (UV) 照射・非照射による相転移によるマイクロ相分離構造の変化について検討し、外部記憶メディアやスイッチングのための基礎的知見を得たが、ここでは、UV 照射によるものについて述べる。

アゾベンゼンは、通常安定な trans 型を取

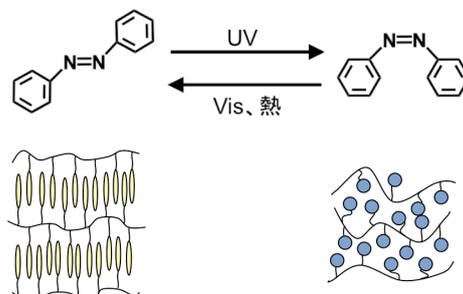


Fig. 2 アゾベンゼンの UV-on/off による光異性化と液晶/等方相転移

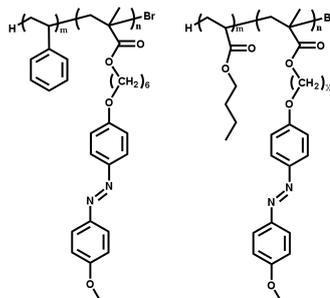


Fig. 3 液晶性ブロック共重合体

っているが UV 照射により cis 型になり、アゾベンゼンを含むメソゲン基は、trans で液晶、cis で等方状態を取ることで、図 2 に示すように、UV の on/off で等方/液晶相転移を引き起こす。用いたブロック共重合体は、図 3 に示されるように、アゾベンゼン誘導体をメソゲン基に有する液晶性ブロック鎖と非晶性成

Table 1. 液晶性ホモポリマーおよびブロック共重合体の分子特性

Sample	Mn			$\phi_{Azo}$	$T_{Sm-Nm}$	$T_{Nm-iso}$
	PSt	PBA	Azo			
X06Azo24			23900	1.0	79	118
PBA11-X06Azo05		11000	5200	0.32	---	96
PBA14-X06Azo07		14000	7000	0.35	71	102
PBA11-X06Azo17		11000	16600	0.60	71	104
PBA14-X08Azo06		14000	5500	0.26	107	125
PBA20-X11Azo07		20000	7000	0.25	132	137
PSt03-X06Azo05	3200		5000	0.60	---	115

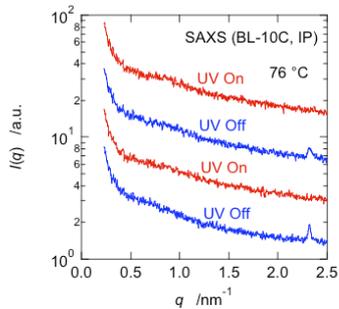


Fig. 4 液晶性ホモポリマーの SAXS 曲線の UV 応答性

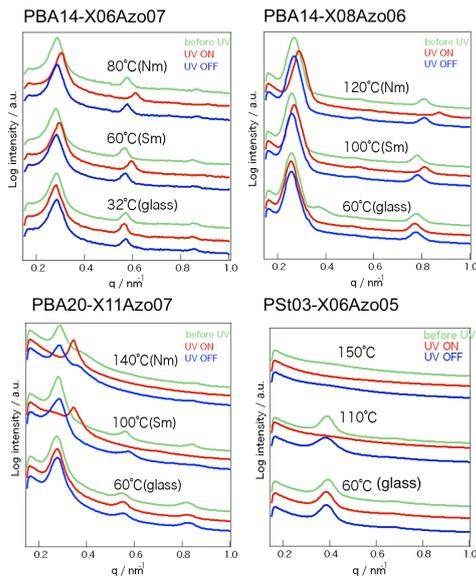


Fig. 5 液晶性ブロック共重合体のマイクロ相分離由来の SAXS ピークの UV 応答性

分鎖とから成るブロック共重合体であり、非晶性成分鎖として、ポリ (*n*-ブチル アクリレート) (PBA) とポリスチレン (PSt) を用いた。これらの分子特性を表 1 に示す。ここでサンプル名の X に続く数字は、図 3 に示す、メソゲン基と主鎖との間のスペーサーとしてのメチレン基の数である。

まず、液晶性ホモポリマー X06Azo24 の UV 照射の on/off に伴う SAXS 曲線を図 4 に示す。UV-off のとき液晶のスメクティック (Sm) 構造由来のピークが存在し、off により消失する。

図 5 に、一連のブロック共重合体の各温度における、UV-on/off に伴うマイクロ相分離構造由来の SAXS ピーク位置の変化の例を示す。これらにおいて、ガラス状態および PSt03-X06Azo05 を除き UV-on (すなわち液晶成分が等方状態) において、ピーク位置は広

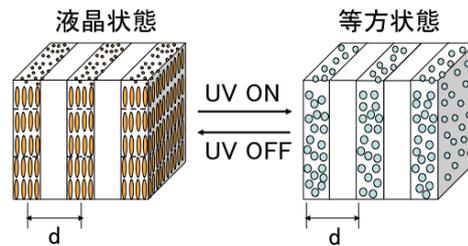


Fig. 6 液晶-等方転移における恒等周期  $d$  の変化

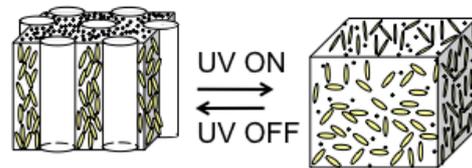


Fig. 7 UV-on/off によるマイクロ相分離の秩序-無秩序転移

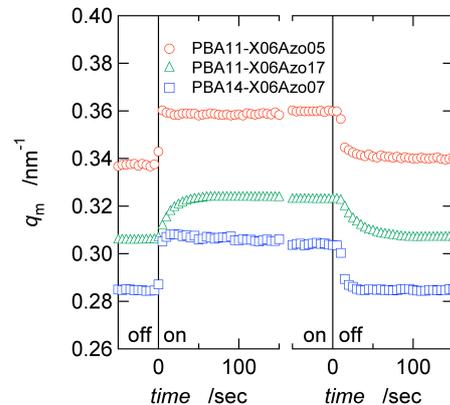


Fig. 8 ミクロ相分離由来の SAXS ピーク位置の UV-on/off 時の応答速度

角側にシフトする。これは等方状態においてマイクロ相分離構造の恒等周期  $d$  (図6) が液晶状態より小さいことを示す。これは液晶化により、主鎖が界面方向に伸張することを示唆する。このマイクロ相分離構造の変化は、UV-on/off において可逆的である。また、非晶性成分鎖がポリスチレン (PSt) であり比較的分子量である PSt03-X06Azo05 においては、UV-on (等方化) でマイクロ相分離由来のピークが消失し (図5、PSt03-X06Azo05 の110°C)、図7に示すように無秩序状態になる場合が認められた。一方、ガラス状態においては、UV-on により等方化されても、マイクロ相分離構造由来のピーク位置は変化しない。

図8に、いくつかのブロック共重合体のUV-on/off における、マイクロ相分離構造由来の1次ピーク位置の応答速度を示す。この図に示されるように、ほぼ10-20秒で構造変化する。

以上得られた結果より、液晶性ブロック共重合体による、UV-on/off を利用することにより、迅速かつ簡易にマイクロ相分離構造を変化させることが可能であり、スイッチングへの応用が考えられ、また、室温付近であるガラス状態における挙動を利用すれば先に述べたように外部記憶メディアへの応用への可能性が考えられ、本研究においてこれら応用への基礎的知見が得られたと考えられる。

#### 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4件)

- ① H. Takeshita, S. Adachi, S. Taniguchi, K. Takenaka, M. Miya, T. Shiomi, "Formation of hierarchical structure in liquid crystalline block copolymers", Transactions on GIGAKU, 査読有, in print.
- ② F. Arai, H. Takeshita, M. Dobashi, K. Takenaka, M. Miya, T. Shiomi, "Effects of Liquid-Liquid Phase Separation on Crystallization of Poly(ethylene glycol) in Blends with Isotactic Poly(methyl methacrylate)", Polymer, 査読有, 50, 851-856 (2012).
- ③ H. Takeshita, Y.-J. Gao, Y. Takata, K. Takenaka, T. Shiomi, C. Wu, "Formation of Phase Structure and Crystallization Behavior from Disordered Melt for Ethylene-Isoprene Block Copolymers and Their Blends", Polymer, 査読有, 51, 799-806 (2010).
- ④ H. Takeshita, G. Sasagawa, K. Takenaka, M. Miya, T. Shiomi, "Crystallization of Graft Copolymers 1. Graft Chains Miscible with Main Chains", Polymer Journal, 査読有, 42, 482-488 (2010).

[学会発表] (計23件)

- ① 竹下宏樹, "側鎖型液晶性ブロック共重合体の相構造における側鎖スペーサ長の効果", 第29回PFシンポジウム, 2012年3月15-16日, つくば国際会議場エポカル(つくば).
- ② 竹下宏樹, "アゾベンゼン型メソゲン基を有する液晶性ブロック共重合体のマイクロ相分離構造", 第25回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2012年1月6-9日, 鳥栖市民文化会館(鳥栖).
- ③ 萩野谷和夫, "液晶性ブロック共重合体におけるマイクロ相分離構造の光応答性", 第60回高分子学会北陸支部研究発表会, 2011年11月19-20日, 金沢工業大学(石川県石川郡).
- ④ T. Shiomi, "Formation of hierarchical phase structure of liquid crystalline block copolymers", Joint Research Seminar USM-NUT (招待講演), 2011年10月17日, Universiti Sains Malaysia (Penang, Malaysia).
- ⑤ 新井史紀, "ブレンドにおけるPEGの結晶化に及ぼす液-液相分離の効果", 第60回高分子討論会, 2011年9月28-30日, 岡山大学(岡山).
- ⑥ 竹下宏樹, "アゾベンゼン誘導体をメソゲン基とする液晶性ブロック共重合体のマイクロドメインの光応答性", 第60回高分子討論会, 2011年9月28-30日, 岡山大学(岡山).
- ⑦ T. Shiomi, "Formation of hierarchical structure of liquid crystalline block copolymers", 9th China-Japan Seminar on Advanced Engineering Plastics, Polymer Alloys and Composites (招待講演), 2011年9月11日, 大連香洲大酒店(大連、中国).
- ⑧ 塩見友雄, "結晶性および液晶性高分子多相系の高次構造形成", 高分子学会第56回高分子夏期大学(招待講演), 2011年7月15日, ホテルフジタ福井(福井市).
- ⑨ T. Shiomi, "Hierarchical structure and its formation process in liquid crystalline block copolymers", European Polymer Congress 2011, 2011年6月26日-7月1日, Granada Congress Centre (Granada, Spain).
- ⑩ 新井史紀, "相溶系高分子ブレンドの結晶化挙動と高次構造形成", 2011年5月25-27日, 大阪国際会議場(大阪).
- ⑪ 横井達也, "液晶性ブロック共重合体の階層構造とその形成過程", 2011年5月25-27日, 大阪国際会議場(大阪).
- ⑫ 藤瀬知也, "アゾベンゼンを有する液晶性ブロック共重合体における高次構造の光応答性", 2011年5月25-27日, 大阪国際会議場(大阪).
- ⑬ 藤瀬知也, "光応答性液晶を含むブロック

共重合体の高次構造形成”, 第 59 回高分子学会北陸支部研究発表会, 2010 年 11 月 20 日, 富山大学 (富山) .

- ⑭ 横井達也, “液晶性ブロック共重合体の階層構造とその形成過程”, 第 59 回高分子学会北陸支部研究発表会, 2010 年 11 月 20 日, 富山大学 (富山) .
- ⑮ 何新于, “結晶性成分を含む高分子ブレンドの相構造と結晶化挙動”, 第 59 回高分子学会北陸支部研究発表会, 2010 年 11 月 19 日, 富山大学 (富山) .
- ⑯ 塩見友雄, “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”, 第 54 回日本学術会議材料工学連合講演会 (依頼講演), 2010 年 10 月 25 日, 京大会館 (京都) .
- ⑰ 竹下宏樹, “結晶性および液晶性ブロック共重合体の相構造形成”, 第 59 回高分子討論会, 2010 年 9 月 16 日, 北海道大学 (札幌) .
- ⑱ 新井史紀, “PEG/i-PMMA ブレンドにおける PEG の結晶化挙動”, 第 59 回高分子討論会, 2010 年 9 月 16 日, 北海道大学 (札幌) .
- ⑲ 竹下宏樹, “結晶性-液晶性ブロック共重合体の結晶化挙動”, 第 59 回高分子討論会, 2010 年 9 月 16 日, 北海道大学 (札幌) .
- ⑳ T. Shiomi, “Formation of hierarchy structure in liquid crystalline block copolymers”, 43rd IUPAC World Polymer Congress MACRO 2010, 2010 年 7 月 13 日, Glasgow (UK) .
- ㉑ 横井達也, “マイクロ相分離構造内における液晶メソゲン基の配向挙動”, 第 59 回高分子学会年次大会, 2010 年 5 月 27 日, 横浜パンフィコ (横浜) .
- ㉒ 咲間勇氣, “液晶性-結晶性ブロック共重合体における高次構造と結晶化挙動”, 第 59 回高分子学会年次大会, 2010 年 5 月 27 日, 横浜パンフィコ (横浜) .
- ㉓ 塩見友雄, “エチレン-イソプレンブロック共重合体の高次構造形成”, 第 8 回日中先進高分子材料研究討論会, 2010 年 5 月 17 日, 東工大 (東京) .

[図書] (計 3 件)

- ① H. Takeshita, T. Shiomi, World Scientific Publishing, “Topological Polymer Chemistry/Progress in cyclic polymers: syntheses, properties and functions”, 2012 (in press), “Chapter 19, Crystallization of cyclic and branched polymers”.
- ② 塩見友雄, 竹下宏樹, 情報協会, “ポリマーアロイの混練条件の最適化”, 2010, 26-39 “第 1 章第 3 節, 多成分系高分子の結晶化・液晶化と高次構造形成”, 321-333 “第 6 章第 1 節, ナノ分散構造形成のメカニズム”.
- ③ 塩見友雄, 竹下宏樹, シーエムシー出版, “ソフトマテリアルの応用展開”, 2010,

274-286 “第 2 2 章, ブロック共重合体における結晶相を含むマイクロ相構造の制御”.

[その他]

ホームページ等

<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

竹下 宏樹 (TAKESHITA HIROKI)  
長岡技術科学大学・工学部・助教  
研究者番号: 80313568