

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	主鎖型液晶性ポリエステルを中央ブロックに有するABA三元ブロック共重合体のミクロ相分離構造
Title(English)	Self-Assembly Structures of ABA Triblock Copolymers Having Main-Chain Liquid Crystalline Polyester Central Block
著者(和文)	古賀舞都
Author(English)	Maito Koga
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9429号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:戸木田 雅利,渡辺 順次,野島 修一,安藤 慎治,早川 晃鏡
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9429号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻: Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位(専攻分野): Academic Degree Requested	博士 (工学)	Doctor of
学生氏名: Student's Name	古賀 舞都		指導教員(主): Academic Advisor(main)	戸木田 雅利	
			指導教員(副): Academic Advisor(sub)		

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「Self-Assembly Structures of ABA Triblock Copolymers Having Main-Chain Liquid Crystalline Polyester Central Block (主鎖型液晶性ポリエステルを中央ブロックに有する ABA 三元ブロック共重合体のマイクロ相分離構造)」と題し、英文 6 章より構成されている。

第 1 章「General Introduction (序論)」では本研究の対象である主鎖型液晶性高分子およびブロック共重合の構造について述べ、本研究の背景、及び概要をまとめている。

第 2 章「Well-Ordered Lamellar Microphase-Separated Morphology: Influence of Amorphous Segment Molecular Weight (明確なラメラ状マイクロ相分離構造: 非晶セグメントの分子量の影響)」では、非晶性ポリメタクリレート (PMA) と、ビフェニルジカルボン酸と 3-メチル-1,5-ペンタンジオールからなる主鎖型液晶性 BB-5(3-Me) ポリエステルからなる PMA-*block*-BB-5(3-Me)-*block*-PMA 共重合体の合成およびマイクロ相分離構造と液晶構造について述べている。PMA-*block*-BB-5(3-Me)-*block*-PMA 共重合体は BB-5(3-Me) ポリエステル両端から PMA を原子移動ラジカル重合することで合成された。中央液晶鎖の分子量分布が 2 であるにもかかわらず、PMA 重量分率 ϕ が 0.2 から 0.5 の範囲の共重合体が明確な二相ラメラ状マイクロ相分離構造を形成することを見出した。相分離界面と平行なスメクチック層の存在を確認し、液晶鎖が界面から垂直に伸びた形態をとることを明確にした。一方、液晶ラメラ厚が PMA の分子量増加に伴い液晶鎖長の 1/3 倍から 1/5 倍に減少していることから、液晶鎖が折りたたまれてラメラ内に収容されていること、非晶鎖の広がりに合わせて折りたたみ数を増やして界面の占有面積を増加させていることを明らかにしている。

第 3 章「Lamellar Microdomain Structure in a Main-Chain Liquid Crystal Block Copolymer Fiber: Influence of Smectic Liquid Crystallinity (主鎖型液晶性ブロック共重合体繊維のラメラ構造: スメクチック液晶性の影響)」では、液晶鎖が等方液体の状態で紡糸した共重合体の繊維と、それを液晶鎖が液晶状態にある温度、液体状態にある温度で熱処理した繊維のモルフォロジーから、中央セグメントの液晶性がマイクロ相分離構造とその配向に及ぼす影響を調査した。中央セグメントの液晶性がブロック共重合体のラメラ厚を増加させるとともに、ラメラ構造の規則性を向上させることを明らかにしている。

第 4 章「Self-Assemblies of Main-Chain Liquid Crystalline ABA Triblock Copolymers (主鎖型液晶性 ABA 三元ブロック共重合体の自己集合体)」では、ビフェニルジカルボン酸と 2-メチル-1,3-プロパンジオールからなる BB-3(2-Me) ポリエステルを中央ブロックとする PMA-*block*-BB-3(2-Me)-*block*-PMA 共重合体が形成するマイクロ相分離構造が ϕ が 0.5 以下の

ときはラメラ状、 ϕ が 0.65 以上のときは球状になることを明らかにした。第 2 章で述べた PMA-*block*-BB-5(3-Me)-*block*-PMA 共重合体のマイクロドメイン構造との比較から液晶鎖の剛直性の効果について検討し、剛直性の増大によって液晶鎖の折りたたみ数が減少してラメラ厚が増加することを認めている。さらに BB-3(2-Me)セグメントの分子量を半分にすると、鎖長の短い剛直な液晶鎖が折りたたまれなくなり、非晶鎖の分子量増加に伴う界面積の増加に界面を傾けて対応する結果、ジグザグ状のラメラ構造が発現することを見出している。

第 5 章「Lamellar Morphology of an ABA Triblock Copolymer with a Main-Chain Nematic Polyester Block (主鎖型ネマチック液晶性ポリエステルを有する ABA 三元ブロック共重合体のラメラ構造)」では、*tert*-ブチルヒドロキノンと 1,10-ビス(4-カルボキシフェノキシ)デカンからなる主鎖型ネマチック液晶性ポリエステル HBA10THQ の両端からポリスチレン(PS)が生長した PS-*block*-HBA10THQ-*block*-PS 共重合体($\phi=0.4$)が形成するラメラ状マイクロ相分離構造について述べている。液晶ラメラ内のネマチック液晶ダイレクターはラメラに平行にあることを確認し、ラメラ間隔が昇温に伴い 27 nm から 31 nm へ可逆に増加することを見出している。このラメラ間隔の温度変化を、昇温に伴う液晶鎖の折りたたみ数の増加で理解している。

第 6 章「General Conclusion (結論)」では、本研究の結果を総括し、結論を述べた。

これを要するに、本論文は分子量分散が広い主鎖型液晶性ポリエステルを一成分としたブロック共重合体で明確なマイクロ相分離形態の形成を認め、相分離形態におけるポリエステルの液晶性の影響を明らかにしている。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： 有機・高分子物質 専攻
Department of
学生氏名： 古賀 舞都
Student's Name

申請学位(専攻分野)： 博士 (工学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員(主)： 戸木田 雅利
Academic Advisor(main)
指導教員(副)：
Academic Advisor(sub)

要旨(英文300語程度)
Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis focuses on the self-assembly structures of ABA triblock copolymers having amorphous end blocks (A) and a main-chain liquid crystalline (LC) polyester as the central block (B). In chapter 2 through 4, the structures that formed in the copolymer consisting of the smectic LC segment and polymethacrylate were observed by small- and wide-angle x-ray scattering and transmission electron microscopy. In the range of volume fraction of the amorphous segment ($\phi_{v,am}$) from 0.2 to 0.5, these two types of segments were segregated from each other to form lamellae though the LC block was synthesized by melt condensation and has a molecular weight distribution as large as 2. In LC lamella, the LC segments are more extended perpendicular to the interface to form smectic (Sm) layers parallel to the lamellae. LC polymer chain folds in lamella or is tilted relative the lamellar normal to be accommodated in lamellae, whereas the amorphous segments have dimensions similar to those of segments in amorphous block copolymer domains. The lamellar thickness is increased by decreasing the folding number with rigid LC segment. At $\phi_{v,am} > 0.65$, only disordered spheres appeared. In spherical microdomain, LC segments formed Sm LC phase and orient along the one direction. At $\phi_{v,am} = 0.55$, both lamellae and spheres coexisted. Thus, the spherical microdomains were formed by the punctuation of LC lamella with the amorphous segments. In chapter 5, the lamellar structure of the copolymer consisting of the nematic LC segment and polystyrene was investigated. LC polymer chain folds in lamella, but the nematic director is parallel to the lamellae. The lamellar microstructure exhibits a reversible spacing increase with increasing temperature due to the increase of the probability of folding with temperature.

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).