

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	古賀 舞都	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	戸木田 雅利	准教授	早川 晃鏡	准教授
	審査員	渡辺 順次	教授		
		野島 修一	教授		
安藤 慎治		教授			

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

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 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 は BB-5(3-Me)ポリエステル両端から原子移動ラジカル重合法によって PMA 鎖を生長させ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  $\phi$  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 Sm 層の存在を確認し、液晶セグメント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、液晶セグメント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、液晶セグメントが等方液体の状態で紡糸した共重合体の繊維と、それを液晶セグメント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、繊維試料における構造発展における液晶性の役割と、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「Phase Behavior of 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の相挙動)」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  $\phi$  が 0.5 以下のときはラメラ状、 $\phi$  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 のマイクロドメイン構造との比較から液晶セグメント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セグメントの折りたたみ数が減少し、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セグメント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( $\phi=0.4$ )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 へ可逆的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、昇温に伴う液晶セグメント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。よって本論文は工業上、工学上貢献するところが大きく、博士(工学)として価値あるものと認められる。