

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題	非晶 - 主鎖型液晶 - 非晶ABA ブロック共重合体/A ホモポリマー 混合系のミクロ相分離構造
著者	栗林純平, 林幹大, 戸木田雅利
出典	高分子学会年次大会
発行日	2017, 5
Note	このファイルは著者（最終）版です。

非晶—主鎖型液晶—非晶 ABA ブロック共重合体/A ホモポリマー 混合系のミクロ相分離構造

東工大院物質理工¹ ○栗林純平¹・林幹大¹・戸木田雅利¹

【緒言】 非晶 AB ジブロック共重合体/A ポリマー混合系は、A ポリマーの分子量や分率によって様々なミクロ相分離構造を形成する。例えば、ポリスチレン(PS)-ポリイソプレン(PI)ジブロック共重合体に PS セグメントと同程度の分子量の PS ホモポリマー (hPS) を重量比 1 : 1 で混合すると、hPS が PS セグメント中央に局在化し、ラメラ構造を保ったままドメイン間隔が約 2 倍に増加する^[1]。我々は、非晶性高分子の poly(ethyl methacrylate) (PEMA) を A ブロック、主鎖型液晶性ポリエステル BB-5(3-Me) を B ブロックとした ABA トリブロック共重合体 EBE x - y - x (Fig. 1; x , y はそれぞれ A セグメント, B セグメントの M_n を 1000 で割った値) のミクロ相分離構造について調査してきた^[2]。その結果、① EBE x - y - x は、広い非晶分率 (20~60 vol.%) でラメラ構造を形成すること、②その中に液晶セグメントは折りたたまれて収容されていること、③非晶分率の増加に伴い液晶セグメントの折りたたみ回数が増えること を見出している。本研究では、EBE3.8-26-3.8 と PEMA ホモポリマー-hPEMA z ($z = M_n/1000$) の混合系 EBE3.8-26-3.8/hPEMA z - w_{ad} (w_{ad} は hPEMA z の重量分率) のミクロ相分離構造を小角 X 線散乱 (SAXS) と透過型電子顕微鏡観察 (TEM) で調査した。その結果、 $y = z = 3.8$ の EBE3.8-26-3.8/hPEMA3.8- w_{ad} では、 $w_{ad} < 20\%$ でラメラ間隔 D が増加し、 $w_{ad} > 20\%$ では D は一定のままラメラが分断されることが分かった。

【実験】 EBE3.8-26-3.8 と hPEMA3.8 はそれぞれ BB-5(3-Me)マクロイニシエータ, 2-bromoisobutylic acid ethyl ester を開始剤とした ethyl methacrylate の原子移動ラジカル重合で得た。EBE3.8-26-3.8 はラメラ状ミクロ相分離構造を形成し、BB-5(3-Me)セグメントは 154 °C で液晶—等方相転移した。EBE3.8-26-3.8 と hPEMA3.8 を、 $w_{ad} = 10, 20, 33, 48\%$ で混合した後、クロロホルムで 1 週間溶媒キャストし、薄膜を得た。この薄膜を真空中で 170°C 24 時間熱処理したのち 1°C/min の速度で冷却して測定試料とした。

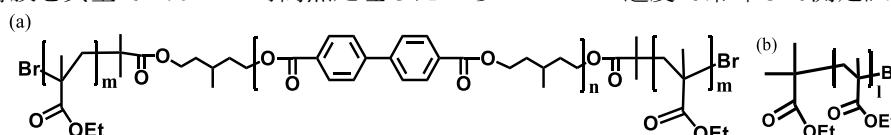


Figure 1. Chemical structures of (a) EBE3.8-26-3.8 and (b) hPEMA3.8.

【結果と考察】 SAXS 散乱極大の存在と TEM 像で EBE3.8-26-3.8/hPEMA3.8-10 および 20 のラメラ状ミクロ相分離構造形成を確認した (Fig. 2a)。SAXS プロファイルのフィッティングから各ラメラ厚を決定した^[2]。 w_{ad} が 0 から 20 wt.% に増加するに伴い、PEMA ラメラ厚は 10.5 nm から 16.1 nm まで増加した。一方、BB5(3-Me)ラメラ厚は一定のまま (26.8→26.5 nm) であった。 $w_{ad} < 20\%$ では、hPEMA は PEMA ラメラ中央部に優先的に偏析する。そのため、非晶分率が増加しても、液晶セグメントの折りたたみ回数は増加しない。

一方、EBE3.8-26-3.8/hPEMA3.8-33 および 48 の SAXS はラメラ状ミクロ相分離構造に特徴的な散乱ピークを明確に示さず、TEM 像で確認すると分断したラメラを形成していた (Fig. 2b)。SAXS の 1 次散乱ピークから決定した D は $w_{ad} > 20$ wt.% で増加しなかった。ラメラ中央部に偏析できなくなった hPEMA がブロック共重合体の PEMA セグメントの間に入り込み、BB5(3-Me)ラメラを分断すると考える。つまり、hPEMA ブレンドによる非晶分率の増加では、液晶セグメントの折りたたみの増加は起こらず、非晶ラメラ厚が増加したのち、ラメラの分断が生じる。これは x の増加で非晶分率を大きくしたとき液晶セグメントの折りたたみ回数が増加する EBE x - y - x とは異なる挙動である。

【参考文献】 [1] T. Hashimoto, H. Tanaka, H. Hasegawa, *Macromolecules* **1990**, 23, 4378. [2] M. Koga, R. Ishige, K. Sato, T. Ishii, K. Kang, K. Sakajiri, J. Watanabe, M. Tokita, *Macromolecules* **2014**, 47, 4438.

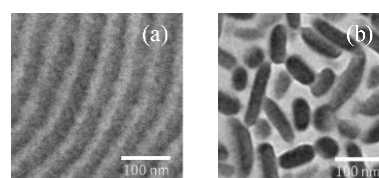


Figure 2. TEM micrographs of (a) EBE3.8-26-3.8/hPEMA z -10 and (b) EBE3.8-26-3.8/hPEMA z -48. BB-5(3-Me) domains were stained with RuO₄ vapor to appear as black while the PEMA domains are white. Scale bars: 100 nm.

Microphase-Separated Morphology in Mixtures of an ABA Triblock Copolymer Containing a Main-Chain Liquid Crystalline Polyester as the Middle Segment and an A Homopolymer

Junpei Kuribayashi¹, Mikihiko Hayashi¹, Masatoshi Tokita¹ (¹Graduate School of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-H-136 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8852, Japan)

¹Tel: 03-5734-3641, E-mail: jkuribayashi@polymer.titech.ac.jp