

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題(和文)	一軸延伸が非晶 主鎖型液晶 非晶三元ブロック共重合体の ラメラ状 ミクロ相分離構造に及ぼす影響
Title(English)	Effects of Uniaxial Elongation on Lamellar Microphase-Separated Structure of ABA Triblock Copolymers Comprising a Main-Chain Liquid Crystalline Polyester B segment
著者(和文)	栗林純平, 戸木田雅利
Authors(English)	Junpei Kuribayashi, Masatoshi Tokita
出典(和文)	高分子学会予稿集, Vol. 67, No. 1,
Citation(English)	Polymer Preprints, Japan, Vol. 67, No. 1,
発行日 / Pub. date	2018, 5
Note	このファイルは著者（最終）版です。 This file is author (final) version.

一軸延伸が非晶—主鎖型液晶—非晶三元ブロック共重合体の ラメラ状マイクロ相分離構造に及ぼす影響

東工大大学院物質理工¹ ○栗林純平¹・戸木田雅利¹

【緒言】液晶は、磁場や電場、せん断流動場などの外場に応答し、その配向を変える。このことから、ブロック共重合体の一成分として液晶性セグメントを導入すると、外場によってマイクロ相分離構造を制御することができる。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) のマイクロ相分離構造について調査してきた^[1]。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, ラメラ状マイクロ相分離構造を形成する EBE8.2-26-8.2 について, ラメラ法線方向に延伸した際のマイクロ相分離構造をシンクロトロン放射光小角 X 線散乱 (SR-SAXS) で調査した。歪み 0~66% の領域で, サンプル長およびラメラ間隔 D は線形的に増加した。

【実験】 EBE8.2-26-8.2 はそれぞれ BB-5(3-Me) マクロイニシエータを開始剤とした ethyl methacrylate の原子移動ラジカル重合で得た。示差走査熱量測定 (DSC) から EBE8.2-26-8.2 は 152 °C で液晶—等方相転移を示した。バルク状の EBE8.2-26-8.2 を 180 °C で延伸したのち, 120 °C で 18 時間アニールし, 測定試料とした。初期長 1.5 mm の測定試料を 120 °C, 5 %/min で延伸しながら, SR-SAXS 測定を行った。(PF-BL6A)

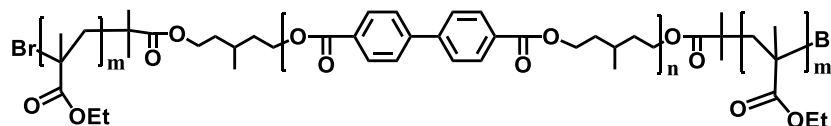


Figure 1. Chemical structure of EBE8.2-26-8.2

【結果と考察】 SR-SAXS の散乱極大の存在から, EBE8.2-26-8.2 のラメラ状マイクロ相分離構造の形成を確認した。サンプルの歪みが 0~66% に増加するのに伴い, 一次元プロファイルの極大の位置が小角シフトした。したがって, 延伸によってラメラ間隔 D が増大したことがわかった。また, SAXS プロファイルのフィッティングから BB-5(3-Me) のラメラ厚 d_{LC} および PEMA のラメラ厚 d_{am} を求めると, d_{LC} および d_{am} も試料の伸長に対して線形的に増大していることがわかった。BB-5(3-Me) セグメントはラメラ内に折りたたまれて収容されているが, 延伸によって折りたたみを解消し伸長すると考えられる。その際, BB-5(3-Me) セグメントの界面積の減少に対応して PEMA セグメントも界面積を減らし伸長する。したがって, d_{LC} および d_{am} は線形的に増大したと考えられる。延伸比とラメラ間隔の拡大率の関係に注目すると, 66% 延伸時, ラメラ間隔は初期値の 1.41 倍であった。試料内部が常に延伸方向と垂直なラメラで満たされていると仮定した場合, 延伸比とラメラ間隔の拡大率は 1:1 で対応するはずである。したがって, 試料の延伸にはラメラの拡大以外にも寄与していると考えられる。二次元パターンで延伸後に反射が赤道線方向に広がったことから, 延伸でラメラ構造が乱れ, 傾いたと考えられ, 延伸比とラメラ間隔の拡大率の不一致の一因であると考えられる。

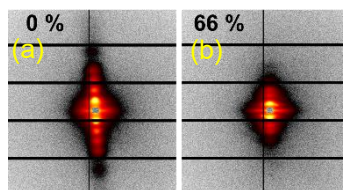


Figure 2. SR-SAXS pattern of EBE8.2-26-8.2 stretched in a direction of lamellar normal at strains of (a) 0% and (b) 66%.

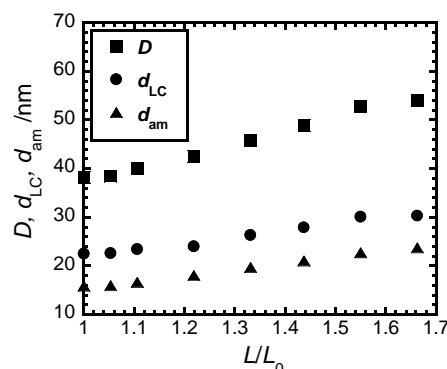


Figure 3. Lamellar spacing and the thickness of each lamella in EBE8.2-26-8.2 elongated along the lamellar normal.

【文献】 [1] M.Koga, et al., *Macromolecules* **2014**, 47,4438.

Effects of Uniaxial Elongation on Lamellar Microphase-Separated Structure of ABA Triblock Copolymers Comprising a Main-Chain Liquid Crystalline Polyester B segment

Junpei Kuribayashi¹, 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