

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

論題(和文)	非晶 - 液晶 - 非晶三元ブロック共重合体のミクロ相分離を利用したフォトニック膜の創製
Title(English)	Photonic Films Using Microphase Separation of ABA Triblock Copolymer Containing a Main-Chain Liquid Crystalline Polyester as the Middle Segment
著者(和文)	栗林純平, 戸木田雅利
Authors(English)	Junpei Kuribayashi, Masatoshi Tokita
出典(和文)	繊維学会予稿集 2018, Vol. 73, No. 1,
Citation(English)	Fiber preprints, Japan, Vol. 73, No. 1,
発行日 / Pub. date	2018, 6

# 非晶-液晶-非晶三元ブロック共重合体の ミクロ相分離を利用したフォトニック膜の創製

(東工大院物質理工) ○栗林純平、戸木田雅利

【緒言】互いに非相溶な分子鎖を共有結合で繋いだブロック共重合体は、その分子量や組成比によって nm オーダーの規則構造を自発的に形成する。規則構造の周期長を 100 nm オーダーにすれば、可視光を反射するようになり、光学材料への応用も可能となる。このようなフォトニック結晶の形成は、ブロック共重合体でも報告されているけれども、80 万以上の大きな分子量や<sup>[1]</sup>、一成分を選択溶媒で膨潤させる必要があった<sup>[2]</sup>。前者には高分子量体であるため合成が難しいうえ、構造形成が極めて遅い、後者には溶媒を含むために用途に限られるという問題点がある。

本発表では分子量が 14 万、無溶媒で間隔 130 nm のラメラ状マイクロ相分離構造を形成するブロック共重合体 EBE $x$ - $y$ - $x$  (Fig. 1)を報告する。EBE $x$ - $y$ - $x$  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 ( $x$  は片末端の EMA セグメントの  $M_n$  (kg/mol),  $y$  は BB5(3-Me)セグメントの  $M_n$  (kg/mol))である。分子量 14 万の EBE25-90-25 は単体でドメイン間隔 ( $D$ ) が約 130 nm のラメラ状マイクロ相分離構造を形成し、青色に呈色した。

【実験】溶融重縮合により分子鎖末端が OH 基の OH-terminated BB-5(3-Me)-OH を合成した。これを 2-bromo-2-methylpropionyl bromide と反応させ、分子鎖末端が Br 基となった Br-terminated BB-5(3-Me)を得たのち、原子移動ラジカル重合 (ATRP) により ethyl methacrylate を重合し EBE25-90-25 を得た<sup>[3]</sup>。EBE25-90-25 のクロロホルム溶液を溶媒蒸気下で 1 週間キャスト、真空下 170°C で 1 週間熱処理、1°C/min の速度で冷却したフィルムを構造観察用試料とした。USAXS 測定は Spring-8 BL03XU 第 2 ハッチ (X 線波長 0.2 nm, カメラ長 8m, 検出器 Pilatus3 1M) で行った。

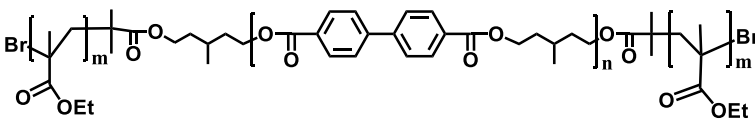


Figure 1. Chemical structure of EBE25-90-25

【結果と考察】USAXS の一次元プロファイルの散乱極大および TEM 像から EBE25-90-25 のラメラ状マイクロ相分離構造の形成を確認した (Fig. 2a, 2b) . また USAXS の一次ピークからドメイン間隔  $D$  を求めると 128 nm であった。各ラメラの厚さをパラクリスタル理論に基づくフィッティングで求めた。BB-5(3-Me)ラメラ厚と PEMA ラメラ厚はそれぞれ  $d_{LC} = 78.8$  nm,  $d_{am} = 49.1$  nm であった。この EBE25-90-25 の薄膜は、BB-5(3-Me)セグメントの等方相転移温度以上で青色に呈色したことから、一次元フォトニックフィルムを形成していることを確認した。(Fig. 2c) . この呈色の変化は、等方相転移温度でメソゲンの配向が乱れたことで BB-5(3-Me)層の膜厚方向の屈折率が増大し、PEMA 層との屈折率差が広がったためであると考えられる。

【参考文献】 [1] J. K. E. Mapas et al, *Macromolecule* **2016**, *49*, 3733. [2] Y. Kang et al, *Nature Materials* **2007**, *6*, 957. [3] M. Koga et al., *Macromolecules* **2012**, *45*, 9383.

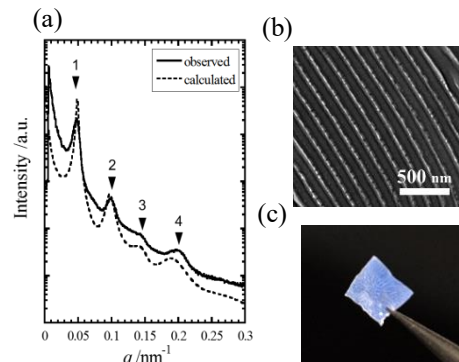


Figure 2. (a) USAXS profile measured for EBE25-90-25 (solid line) and the intensity calculated for two-phase lamellae with each lamella thickness of 78.8 and 49.1 nm. (b) TEM micrograph of EBE25-90-25. BB-5(3-Me) domains stained with RuO<sub>4</sub> vapor appear dark while PEMA domains white. Scale bar: 200 nm. (c) Appearance of an EBE25-90-25 film.

Photonic Films Using Microphase Separation of ABA Triblock Copolymer Containing a Main-Chain Liquid Crystalline Polyester as the Middle Segment, Junpei KURIBAYASHI, Masatoshi TOKITA: Graduate School of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-H-136 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8852, Japan, Tel: 03-5734-3641, E-mail: jkuribayashi@polymer.titech.ac.jp