T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

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)	要約
Type(English)	Outline

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

論文要約

ブロック共重合体ミクロ相分離構造は、そのサイズをブロック共重合体の分子量により、その形態をセグメントの組成比で制御できる。その構造をリソグラフィー等に応用するには相分離構造を一様に配向させる必要があり、配向手法が種々検討されてきた。そのうちの一つに液晶性セグメントの導入がある。液晶は誘電率や磁気感受率の異方性により電場や磁場中で一様に配向する。その液晶配向を駆動力にミクロ相分離構造が配向する。しかし液晶性セグメントとして用いられてきたのはビニルポリマーの側鎖にメソゲン基を有する側鎖型液晶性高分子に限定されてきた。それはブロック共重合体が明確なミクロ相分離構造を形成するには各セグメントの分子量分布が狭いことが必要条件とされているからであり、リビング重合可能な側鎖型液晶高分子を選択するのはごく自然なことである。ミクロ相分離構造を形成する各セグメントの主鎖は界面から垂直に伸びた形態をとる。したがって側鎖型液晶セグメントで側鎖にあるメソゲンの長軸方向（ダイレクター）は界面に平行にホモジニアス配向する。実際、現在までに報告されてきた液晶性ブロック共重合体のほとんどで、ミクロドメイン中の液晶ダイレクターは界面に対してホモジニアス配向している。液晶配向を駆動力としたミクロ相分離構造の配向に多様性を持たせるには，液晶ダイレクターをミクロドメイン界面に垂直に置きホメオトロピック配向させる必要がある。そのためには、界面から垂直に伸びた主鎖骨格中にメソゲンを付与したセグメント、すなわち、メソゲンと柔軟スペーサーが交互に連結した主鎖型液晶性高分子をブロック共重合体に導入すればよい。本研究では、主鎖型液晶性ポリエステルの両端から非晶ポリメタクリレート鎖を原子移動ラジカル重合して ABA 三元ブロック共重合体を合成し、そのミクロドメイン構造を調査した。結果、中央ブロックの液晶ポリエステルの分子量分散指数が 2 であるにもかかわらず、非晶重量分率が 0.5 以下の共重合体が明確なラメラ構造を形成すること、スメクチック(Sm)液晶ポリエステルのダイレクターはラメラ界面に垂直に配向することを見出した。さらに、共重合体組成、液晶性ポリエステルの剛直性、液晶種がミクロドメイン構造および液晶配向に及ぼす影響を調査し、明らかにした。本論文は全 6 章から構成されている。以下に論文の構成を示す。

第 1 章「General Introduction（序論）」では、本研究の背景、及び概要をまとめた。

第 2 章「Well-Ordered Lamellar Microphase-Separated Morphology: Influence of Amorphous Segment Molecular Weight（明確なラメラ状ミクロ相分離構造：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（具体的には、ポリエチルメタクリレート PEMA またはポリメチルメタクリレート PMMA）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) ポリエステルで構成される PMA-*block*-BB-5(3-Me)-*block*-PMA の合成およびミクロ相分離構造と液晶構造について述べ

た。Sm 液晶を形成する BB-5(3-Me)（分子量($M_{n,LC}$)10,000、分子量分散指数～2）の両端にある水酸基に 2-ブロモイソブチリルブロミドを反応させたのち、原子移動ラジカル重合(ATRP)法で PMA を生長させ ABA 三元ブロック共重合体を得た。非晶セグメントの分子量 $M_{n,am}$ が 2,300～10,000（重量分率 $\varphi_{w,am}$ が 0.2～0.5）の共重合体が非晶相と液晶相からなる二相ラメラ状ミクロ相分離構造を形成することを、小角 X 線散乱（SAXS）法および透過型電子顕微鏡(TEM)観察で確認した。液晶ラメラ内で、Sm レイヤーがラメラと平行に並んだ Sm 液晶が形成された。SAXS 強度プロファイルとパラクリスタル理論に基づく計算プロファイルとの比較で、非晶相、液晶相それぞれのラメラ厚(d_{am}、d_{LC})を見積もった。$M_{n,am}$ が増加すると d_{am} は $M_{n,am}^{0.68}$ に比例して増加することから、非晶セグメントの広がりの分子量依存性は非晶性ブロック共重合体のそれと同じであることが分かった。一方、d_{LC} は減少し、ラメラ長周期 d_0(= d_{am} + d_{LC})は微増した。液晶セグメントはラメラ界面から垂直に伸びた形態をとるが、d_{LC} は液晶セグメントの鎖長の 1/3～1/5 倍であった。したがって、液晶性セグメントは折りたたまれてラメラ内に収容され、また、$M_{n,am}$ の増加に伴うラメラ界面の面積の増加に合わせて、折りたたみ回数を 2 回から 4 回に増加すると考えた。

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、PEMA-*block*-BB-5(3-Me)-*block*-PEMA において液晶セグメントの液晶性が繊維試料でのラメラ配向に与える影響について述べた。液晶セグメントが等方液体の状態で紡糸した $\varphi_{w,am}$ が 0.39 の共重合体の繊維（以下、繊維 I）、それを液晶セグメントが Sm 液晶状態にある温度で熱処理した繊維（以下、繊維 II）、繊維 I を液晶セグメントが等方液体状態にある温度で熱処理した繊維（以下、繊維 III）、繊維 III を液晶セグメントが Sm 液晶状態にある温度で熱処理した繊維（以下、繊維 IV）を調製し、その X 線回折パターンを測定した。繊維 I では、ラメラは繊維軸に平行に配向し、Sm レイヤーは繊維軸に垂直に配向していた。繊維 II では繊維 I での Sm 液晶の配向が維持される一方、ラメラ配向方向は繊維軸に垂直となり、Sm レイヤーと平行になった。繊維 III では繊維 I のラメラ配向が維持されたが、液晶セグメントは液体状態のままだった。この繊維 III を液晶温度で熱処理するとラメラ配向は維持され、ラメラに平行な Sm レイヤーが形成された。以上の結果から、ラメラと Sm レイヤーは互いに平行にある構造が安定であること、繊維 I の構造は紡糸時の流動によってラメラと液晶セグメント主鎖が配向した結果生じる非平衡なものであることが分かった。液晶セグメントが液晶化すると d_{LC}、d_{am}、d_0 が増加するとともに、ラメラ厚の分散が減少し、ラメラ構造の規則性が向上した。

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（$M_{n,LC}$ = 11,600）を用いて PEMA-*block*-BB-3(2-Me)-*block*-PEMA 共重合体を $\varphi_{w,am}$ が 0.2 から 0.8 の範囲で合成し、そのミクロドメイン構造が $\varphi_{w,am}$ が 0.5 以下ではラメラ状、$\varphi_{w,am}$ が 0.65 以上では球状になることを SAXS 測定および TEM 観察で明らかにした。スペーサー主鎖炭素数が BB-5(3-Me)よりも 2 少ない BB-3(2-Me)分子鎖は BB-5(3-Me)分子鎖よりも剛直である。そこで、ラメラ状ミクロドメインの形状を PEMA-*block*-BB-5(3-Me)-*block*-PEMA のそれと比較することで液晶セグメントの剛直性がミクロドメイン構造に及ぼす影響を明確にした。ブロック共重合体中の BB-3(2-Me)セグメントは BB-5(3-Me)の場合と同様にラメラと平行に Sm レイヤーを形成した。これら BB-3(2-Me)と BB-5(3-Me)のセグメント長(それぞれ 54 nm と 50 nm)はほぼ等しいにもかかわらず、BB-3(2-Me)ラメラの d_{LC} は BB-5(3-Me)ラメラの d_{LC} の約 2 倍となると同時に d_{am}、d_0 も増加した。これは、液晶セグメントの折りたたみ数の減少に伴い界面積が減少するためと理解した。さらに BB-3(2-Me)の分子量を半分($M_{n,LC}$=6,300、鎖長 29nm)にしたブロック共重合体では、非晶セグメントの分子量増加に伴いジグザグ状のラメラ構造が発現した。このラメラ構造は、鎖長の短い液晶セグメントは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ることで対応したために発現したと考えた。さらに非晶セグメントの分率を増加させると、$\varphi_{w,am}$>0.65 の共重合体で球状の液晶ドメインが形成された。この球状液晶ドメインは液晶ラメラの切断によって形成されたと考えた。

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)を生長させた PS-*block*-HBA10THQ-*block*-PS(M_n=18,900、$\varphi_{w,am}$=0.4)を合成し、そのミクロ相分離構造と液晶構造について述べた。繊維配向試料の X 線測定と TEM 観察の結果、繊維軸に平行に配向したラメラ内で、ネマチック液晶がダイレクターを繊維軸方向に置いて形成されていることが明らかとなった。ラメラ間隔は昇温に伴い 27 nm から 31 nm まで可逆に増加した。このラメラ間隔の変化を液晶セグメントの折り畳み数がボルツマン因子に比例している、すなわち、昇温に伴い、液晶セグメントの折りたたみ数が増加し、ラメラ間隔が増加するとして理解した。

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。