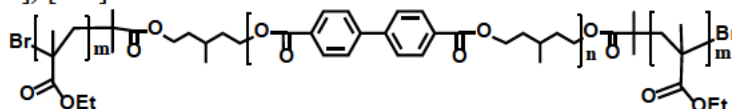


一軸延伸した液晶ブロック共重合体の ミクロ相分離ラメラと液晶層構造

(東工大物質) 栗林 純平、○戸木田雅利

【緒言】液晶メソゲンが柔軟アルキル鎖で連結された液晶性ポリエステル(LCP)の両端に非晶メタクリレート(EMA)が連結した ABA 三元ブロック共重合体 $B5_xEMA-y$ (x は LCP の数平均分子量 [kg mol^{-1}], y は EMA の体積分率 [%]) [1-6]



は, y が 20~60%の広い範囲で, ラメラ状ミクロ相分離構造を形成する. $B5_xEMA-y$ を LCP が液体状態にある 180°C で延伸したのち, LCP が液晶状態にある 140°C で熱処理すると, ラメラ法線と液晶配向方向がともに延伸方向に配向したモノドメイン試料が調製できる. 延伸方向に積層したミクロ相分離ラメラは X 線散乱パターンに高次反射を与え, その強度から, 各ブロックのラメラ厚を決定できる. ブロック共重合体ラメラ状ミクロ相分離構造を層法線方向に延伸した時の構造変化の調査例は少なく [7], また, ラメラ厚の変化を追跡した例はない. 本研究では, 延伸配向した $B5_xEMA-y$ を放射光ビームライン上に設置した試料加熱延伸器で延伸し, ラメラ状ミクロ相分離構造および LCP が形成するスメクチック液晶層構造の変化を測定, 同時に測定した応力-ひずみ曲線との相関を調査した.

【実験】既報[1-4]に従って合成した $B5_{26}EMA-41$ を延伸熱処理し, モノドメイン配向試料を得た. 配向状態は X 線散乱パターンで確認した. Photon Factory (つくば) BL6A の試料位置にリンカム社製顕微鏡用試料加熱延伸装置を設置, 長さ 1.5 mm, 断面積 $0.600 \times 0.021 \text{ mm}^2$ の試料を 80°C , ひずみ速度 $5\% \text{ min}^{-1}$ で延伸しながら, X 線散乱パターンを同時測定した.

【結果】 $B5_{26}EMA-41$ の配向試料をラメラ法線方向に延伸したときの, 応力 σ -延伸比 λ 曲線とラメラ構造変化を捉えた小角 X 線散乱(SAXS)像をそれぞれ図 1a, 1b に示す. 延伸前のラメラ間隔 d_0 は 44 nm であった. σ が $(\lambda-1)$ に比例して増加する $\lambda=1\sim 1.1$ (図 1a 中 A)では, SAXS 像上の反射位置が小角シフトしながら強度が増大した. つまり, 延伸はラメラ間隔 d を増加させるとともにその秩序を向上させる. $\lambda=1.1\sim 1.5$ (同 B)では, 反射はその位置を小角側にシフトさせるとともに円環状に広がった. つまり, ラメラは d を増加させるとともに波うった (undulation). $\lambda=1.5\sim$ (同 C)では反射が 4 点にスプリットし, スプリット角は λ の増加に伴い増加した. つまり, ラメラの傾きが増大し, chevron 構造が形成された. d_0 に対する延伸方向に沿ったラメラ間隔 d_z の比(d_z/d_0)の値は, λ の値とよく対応した. つまり, ミクロ相分離構造の変形と試料の変形との対応が確認できた.

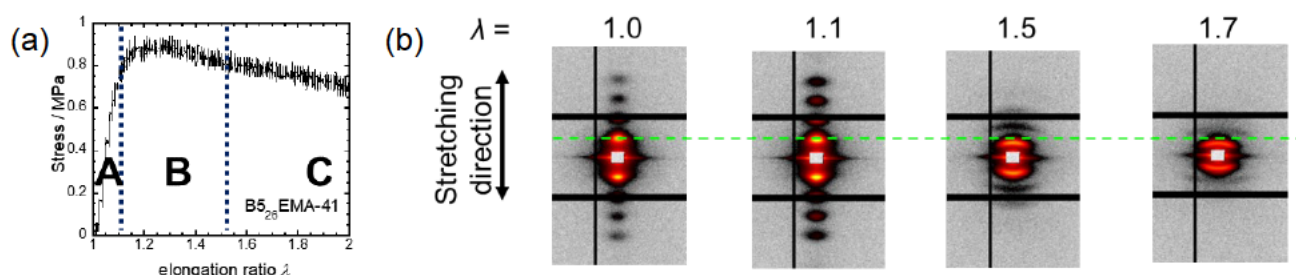


Fig. 1. (a) Stress σ of a monodomain $B5_{26}EMA-41$ film stretched along the lamellar normal direction at 80°C and at $5\% \text{ min}^{-1}$ plotted as a function of the elongation ratio λ and (b) the SAXS patterns simultaneously measured at λ indicated in the figure.

文献 (1) R. Ishige et al., *Macromolecules*, **44**, 4586 (2011). (2) M. Tokita et al., *Macromolecules*, **45**, 9383 (2012). (3) M. Tokita et al., *Macromol. Chem. Phys.*, **214**, 2295 (2013). (4) M. Tokita et al., *Macromolecules*, **47**, 4438 (2014). (5) M. Koga, *Sen'i Gakkaishi*, **70**, P296 (2014). (6) M. Tokita, *Sen'i Gakkaishi*, **74**, P20 (2018). (7) Y. Cohen et al., *J. Chem. Phys.*, **114**, 984 (2001).

Microphase-separated lamellae and smectic layer structures in liquid crystal block copolymers elongated along the lamellar normal, Junpei KURIBAYASHI, and Masatoshi TOKITA: Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-H136, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Tel: 03-5734-2834, E-mail: mtokita@polymer.titech.ac.jp