

解説

## 両親媒性ブロック共重合体が形成する メゾスコピックスケール規則構造

吉田博久

(受取日: 2004年10月16日, 受理日: 2004年11月11日)

### Ordered Structures in Mesoscopic Scale of Amphiphilic Block Copolymers

Hirohisa Yoshida

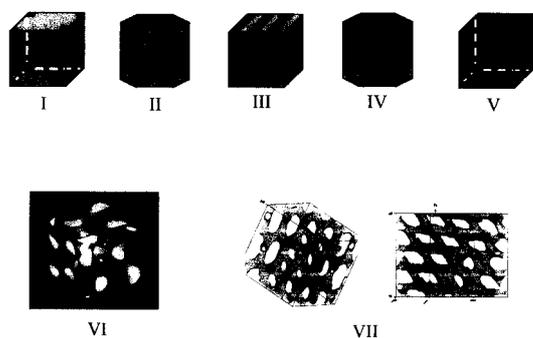
(Received October 16, 2004; Accepted November 11, 2004)

The nano-scale ordered structure and phase transitions of amphiphilic di-block copolymers consisted of hydrophilic poly(ethylene oxide) and hydrophobic poly(methacrylate) derivatives having azobenzene (AZO) moieties as ester groups,  $p(\text{EO})_m p\text{MA}(\text{AZ})_n$ , were reviewed. Hexagonal-packed PEO cylinder structure, caused by micro phase separation of amphiphilic di-block copolymers were selectively formed in wide copolymer content and temperature ranges for  $p(\text{EO})_m p\text{MA}(\text{AZ})_n$ . The order of hexagonal cylinder depended strongly on the annealing temperature, however, slightly on copolymer content. The series of  $p(\text{EO})_m p\text{MA}(\text{AZ})_n$  showed four endothermic transitions on heating. From the simultaneous DSC-XRD measurements, four phase transitions were assigned, in the order of the low to high temperatures, as the melting of PEO, the melting of AZO moieties, the transition from smectic C to smectic A and the isotropic transitions, respectively. AZO moieties acted as megenic groups. The formation of hexagonal cylinder structure was expected as the results of entropy loss caused by liquid crystalline formation. The director orientation of the liquid crystalline state would be the key in producing the single crystalline nano-scale ordered hexagonal cylinder structure.

#### 1. はじめに

水と油は互いに混ざり合わない例として挙げられる。家庭で利用されているセパレートドレッシングは酢、水、食用油などの混合系で、静置すると油相と水相にきれいに分離する。サラダなどにかける場合には、容器をよく振って油と水を分散させる。相分離が速く進行すると、直ちに元の油と水に分離してしまうが、実際のドレッシングでは適当な時間、油相と水相の細かい液滴が分散した状態を保つことができる。酢酸が界面活性剤と同様な働きをして(市販品には乳化状態を安定させるために多糖などの界面活性剤的に作用するものが

入っている)、油相と水相の分散状態を安定化させている。ドレッシングの分散状態は肉眼で見える大きさであるが、相分離のサイズをメゾスコピックスケール( $\mu\text{m}$ から $\text{nm}$ )まで小さくすると、相分離の状態を安定に保つためには溶液混合系では界面エネルギーの分だけ損失が大きくなるので、一つの分子に親水性と疎水性を持たせた両親媒性分子が登場することになる。溶液から分子量を大きくして高分子混合系になると、混合のエントロピー寄与が期待できなくなるため、相分離を引き起こすことになる。相分離する高分子の組み合わせを共有結合で直接結びつけたブロック共重合体にするこゝとで、共重合体系のミクロ相分離の大きさは高分子の回転半



**Fig.1** Various nano-scale ordered structures observed in surfactant-water systems and block copolymers: I, V: body centered cubic; II, IV, hexagonal packed cylinder; III, lamellar; VI, discontinuous cubic gyroid; VII, metastable rhombohedral.

径程度に制限されるためメソスコピックスケールに近づく。

メソスコピックスケール領域は、従来型のトップダウン方式とナノテクノロジーのキーワードになっているボトムアップ方式の交差するサイズに相当する。ミクロ相分離によってもたらされる規則構造はナノデバイス実現のキーテクノロジーの一つになると期待されている。ミクロ相分離型規則構造の研究は長い歴史があり、多くの研究が行われてきたが<sup>1,2)</sup> 新たな展開が進行している分野でもある。本稿では、親水性成分と疎水性成分で構成された両親媒性ブロック共重合体が形成する規則構造と相転移について解説する。

## 2. 両親媒性分子が形成する規則構造

両親媒性分子の界面活性剤を水に溶解させると、臨界ミセル濃度 (CMC) 以上で水中に球状ミセルを形成する。さらに濃度を高くすると球状ミセルから棒状ミセルを経て板状のラメラへと形状を変化させる。このような界面活性剤集合体構造の形状変化は、一つの集合体にとどまらず三次元規則構造を形成するようになる。<sup>3)</sup> 界面活性剤 - 水系が形成するナノスケールの規則構造としてFig.1に示すような構造が知られている。Iは球状ミセルが体心立方格子に配列した三次元周期構造、IIは棒状ミセルが六方晶配列した二次元周期構造、IIIは積層ラメラの一次元周期構造である。界面活性剤の濃度が高くなると水と界面活性剤が逆転した逆ミセルの配列であるIVとVが現れる。これ以外にも、二本のネットワークが互に入り子になった共連続構造 (ジャイロイド: VI)<sup>4)</sup> やラメラからジャイロイドへの相転移過程で観察されるロンボヘドラル構造 (VII) などの構造が報告されている。<sup>5)</sup> これらの構造は組成と温度で互いに相転移し、種々のイオン界面活性剤や非イオン界面活性剤と水との混合系の相図が報告されている。<sup>6)</sup> 実際の相図では、かなり高濃度水溶液でも球

状ミセルや連結した棒状ミセルが出現し、IVやVが観察される例は少ない。<sup>7)</sup>

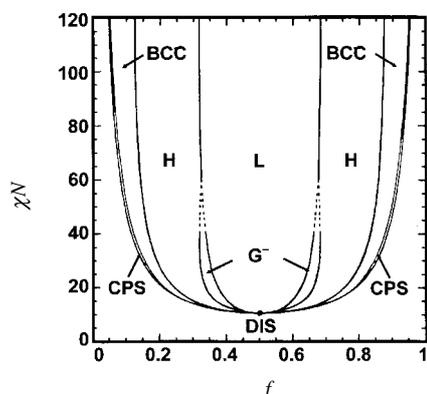
Fig.1に示した構造間の転移では、集合体界面の曲率変化が重要になる。界面の曲率は二つの主曲率 $k_1$ と $k_2$ で表すことができる。正の曲率 ( $k_1 = k_2 = 1/r > 0$ ,  $r$ はミセルの半径) を持つ球状ミセルから棒状ミセルへの変化では、円周方向は $k_1 > 0$ 、成長方向である棒状ミセルの長軸方向は $k_2 = 0$ の平面となり、曲率に異方性が生じる。ジャイロイドでは同一ミセル内に $k_1 > 0, k_2 = 0$ と $k_1 > 0, k_2 < 0$ の二種類の曲率を持つことになる。<sup>8)</sup> 界面活性剤 - 水系では、ミセル内での親水基同士、疎水基同士の斥力相互作用の組成ならびに温度依存性の差からこのような曲率の変化が生じることになる。これらの規則構造は平衡状態ではあるが、分子運動は活発であるため種々の内部自由度を持ち、構造にゆらぎを生じる。ラメラ構造 ( $k_1 = k_2 = 0$ ) でも比較的硬い構造から柔らかい構造まで組成と温度で変化し、相転移近傍の柔らかい構造で発生したゆらぎが相転移のきっかけとなる。<sup>9)</sup> 界面活性剤 - 水系の相転移 (秩序 - 秩序転移, 秩序 - 等方相転移) は比較的早く進行するので、DSCでも測定が可能である。

## 3. ブロック共重合体の規則構造

高分子には繰り返し単位が同じ化学構造であるホモポリマーと、異なる化学構造の繰り返し単位から構成されるコポリマー (共重合体) がある。共重合の成分の数によって二元 (AとB成分), 三元 (A, B, C成分) 共重合体と呼び、反応の仕方によってランダム (A, B成分の結合に規則性がない), グラフト (A成分が主鎖, B成分が側鎖), 交互 (A, B成分が交互に結合する), ブロック (A成分の連鎖にB成分の連鎖が続く) 共重合体と区別される。ちなみに、ポリエチレンテレフタレートはテレフタル酸とエチレングリコールの二元交互共重合体である。

高分子同士を混合する場合、分子量が大きいためにエントロピー効果が期待できず相溶するためには発熱的相互作用が必要となる。従って、ミクロ相分離を生じる共重合体の成分として、ほとんどの高分子のモノマーを用いることが可能になる。ミクロ相分離による規則構造が最も良く検討されている共重合体系は、非晶同士の組み合わせのストレッチン - プタジエン系, スチレン - イソプレン系である。<sup>1)</sup> 線状の二元ブロック共重合体 (A-B) が形成するミクロ相分離構造として、Fig.1に示す全ての規則構造が観察されている。<sup>10,11)</sup> 界面活性剤 - 水系と異なる点は、組成に対する構造の反転がブロック共重合体では観察され、ミクロ相分離構造の反転が体積分率0.5付近で起こることと、規則構造の大きさがブロック共重合体では大きくなる点である。

ブロック共重合体の相図は密度汎関数理論で解析され実験結果と良い一致が見られている。<sup>12)</sup> Fig.2に成分のセグメン



**Fig.2** Phase diagram of di-block copolymer evaluated by mean-field theory:  $\chi$ , Flory-Huggins interaction parameter;  $N$ , degree of polymerization;  $f$ , copolymer composition; BCC, Body centered cubic; H, hexagonal cylinder; L, lamellar; CPS, closed packed cubic; G, Bicontinuous gyroid; DIS, disordered phase.

ト長ならびに体積が等しいAB二元ブロック共重合体 (A, Bは共重合の成分を示す)の密度汎関数理論で得られた相図を示す。<sup>13)</sup> 横軸は一方のブロックの長さと高分子全体の長さの比, すなわち共重合組成を示し, 縦軸はフローリー・ハギンス相互作用パラメータ ( $\chi$ ) と高分子全体の重合度 ( $N$ ) の積で温度の逆数に対応する。引力相互作用が働く場合は  $\chi < 0$ , 斥力相互作用の場合は  $\chi > 0$  である。すなわち Fig.2 は上限臨界共溶温度 (Upper Critical Solution Temperature, UCST) 型の相図に対応し, 高温では熱運動が斥力相互作用に勝り高分子ブレンド系では両成分が混合することになるが, 共重合体では共重合成分間の共有結合によって混合に制限が働き無秩序なマイクロ相分離が生じることになる。図中の BCC, H, L, G はそれぞれ Fig.1 の I, II, III, VI を, また CPS と DIS は細密立方と無秩序相を示す。マイクロ相分離の条件は  $\chi \geq 0$  なので, 無秩序相では A 成分と B 成分はマイクロ相分離しているが相分離界面の濃度分布が広い内部自由度が大きく規則構造に至らない。すなわち, AB 二元ブロック共重合体で各成分の連鎖 (sequence) が各相に凝集する偏析 (segregation) 条件が規則構造の生成を決めることになる。規則構造形成には弱い偏析境界 (weak segregation limit: WSL) が存在する。<sup>14)</sup> 構造対称性が良い二元ブロック共重合体では無秩序相とラメラ相との転移は  $\chi N = 10.495$  で起こることが平均場近似による解析から得られており, WSL はこれに近い条件であると考えられている。<sup>15)</sup> 非対称な二元ブロック共重合体 (一般のブロック共重合体) の実験では, この転移は限定された組成範囲で起こることが確認されていて, 理論と実験が良く一致する。

AB 二元ブロック共重合体では, 両成分の斥力相互作用によってマイクロ相分離が起こり, A 相と B 相が界面を隔てて共存する。界面に垂直な方向の相の大きさは, A あるいは B 分子の回転半径 (慣性半径:  $R_g$ ) 程度なので, 規則構造の繰り返し周期は数 - 数十 nm オーダーになる。回転半径は繰り返し単位の長さ ( $a$ ) と重合度 ( $N$ ) を用いて次式で示される。

$$R_g = \frac{aN^2}{6} \quad (1)$$

重合度が大きくなれば規則構造の繰り返し周期は大きくなるが, メソスコピックなサイズにとどまる。したがって, ブロック共重合体が形成する規則構造は, 小角領域での X 線散乱 (SAXS) や中性子散乱 (SANS), 透過型電子顕微鏡 (TEM), 分子間力顕微鏡 (AFM), 走査型電子顕微鏡 (SEM), レーザー共焦点顕微鏡などで観察される。

多彩な規則構造を研究するには, Fig.2 から予想できるように  $\chi N$  が 15 - 40 の試料が都合良い。この条件では, 弱い偏析 (weak segregation) で相分離界面での組成分布はブロードで厚い界面となる。界面での自由度が大きくなるため, 異なる曲率の規則構造が形成される。多くのブロック共重合体の研究が先に述べたスチレン - ブタジエン系, スチレン - イソブレン系で行なわれているのは, 斥力相互作用が比較的小さく分子量効果を検討できる点が理由となっている。このようなブロック共重合体では界面の組成分布が広がるため, 種々の曲率を持つ界面の共存が可能になる。ブロック組成をうまく制御することで, 例えば L 相 - G 相 - H 相 - 無秩序相の転移を観察することも可能になる。<sup>16)</sup> これらの秩序 - 秩序転移 (order-order transition, OOT) あるいは秩序 - 無秩序転移 (order-disorder transition, ODT) は比較的ゆっくり進行するため (数 - 数十時間), 通常の DSC での測定は困難で実際に測定されたケースはほとんど無い。

相分離によって形成される規則構造を観察するには, 分子運動がある程度自由に起こる ODT 温度付近で構造形成させる必要がある。マイクロ相分離過程は, 核形成 - 成長とスピノーダルの二つの相分離ダイナミクスによって生じる。どちらのダイナミクスであっても相分離はランダムに発生するため, 最終的に規則構造はドメインを形成し, 単結晶的な規則構造を得ることは困難になり, 通常は多結晶的な規則構造となる。そのため, ミクロ相分離によって形成される規則構造を広範囲に均一に揃えることは簡単ではない。さらに, ブロック共重合成分の分子運動に影響を及ぼすガラス転移温度 ( $T_g$ ) や融解温度 ( $T_m$ ), あるいは熱分解温度と ODT との関係によっては大きなドメインの規則構造を得ることは難しくなる場合も多い。例えば,  $T_g$  の高い成分を含む共重合体では ODT 温度と  $T_g$  が近くなり構造形成する温度領域と組成範囲

が制限されることになる。 $T_m$ の高い成分を含む場合には、ODT 温度と熱分解温度が近くなるので構造形成過程での熱的安定性が問題になる。したがって、共重成分には $T_m$ も $T_g$ も低い成分同士の組み合わせが規則構造を形成するために必要となる。

#### 4. 両親媒性ブロック共重合体の規則構造

一方、ブロック成分間の反発が大きな組み合わせで $\chi N$ を大きくすると、G 相のような複雑な規則構造は形成しにくくなるが、強い偏析 (strong segregation) に伴い界面の組成分布が狭くなり界面の自由度が減少するため、安定なナノ規則構造を実現する可能性が期待される。両親媒性のブロック成分の組み合わせは、斥力相互作用を大きくする。

両親媒性ブロック共重合体の親水性成分としてポリエチレンオキシド (polyethyleneoxide, PEO) が一般に用いられている。低分子量のPEOは非イオン性界面活性剤の親水基として利用されており、水との親和性は高い。PEOは柔軟な高分子の代表であるポリエチレン (PE) と比較しても、エーテル結合によって屈曲性が增加しており、結晶性ではあるが融点やガラス転移温度はPEよりも低い (PEO;  $T_m = 40$ ,  $T_g = -70$ , PE;  $T_m = 100$ ,  $T_g = -20$ )。結晶性成分を含むブロック共重合体では、ミクロ相分離による規則構造に加えて各ドメイン内部での結晶化による長距離秩序が形成されるため、多様な構造が期待される。<sup>17)</sup> 両親媒性ブロック共重合体としてはPEOを親水性成分とし疎水性成分にはスチレン、メタクリル酸エステル、イソプレン、ブタジエンなどが用いられた二元あるいは三元ブロック共重合体が報告されている。<sup>18)</sup> 最近では、ミクロ相分離構造を細胞の培養場として用いるなど生体用材料としての観点から、Nイソプロピルアクリルアミド (NIPA) も親水性成分として用いられ、様々なブロック共重合体がでてきている。<sup>19)</sup> これらのブロック共重合体の $\chi N$ は35 ~ 50程度でそれほど大きな斥力相互作用が働いている訳ではない。

さらに大きな斥力相互作用を期待して、我々のグループでは新規の両親媒性共重合体として、アゾベンゼンをエステル基とするメタクリル酸誘導体とPEOとの二元ブロック共重合体、 $p(\text{EO})_m p\text{MA}(\text{AZ})_n$  を合成した。二元ブロック共重合体は単分散で分子量既知のPEOを出発原料として電子移動ラジカル重合によって合成し、得られた共重合体の分子量分散はいずれも1.1程度である。ブロック共重合体の疎水性成分の分子量は<sup>1</sup>H核磁気共鳴スペクトルで決定し、親水性と疎水性の両成分の重合度は厳密に決められた。<sup>20)</sup> アゾベンゼンは液晶のメソゲンとして働き、また紫外線照射によってトランス体からシス体へコンホメーション変化するので、ミクロ相分離構造を液晶配列や光照射によって制御することが期待できる。

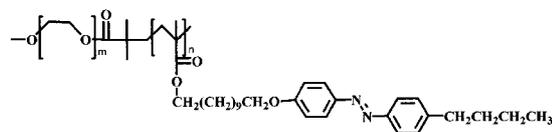


Fig.3 Chemical structure of  $p(\text{EO})_m p\text{MA}(\text{AZ})_n$ .

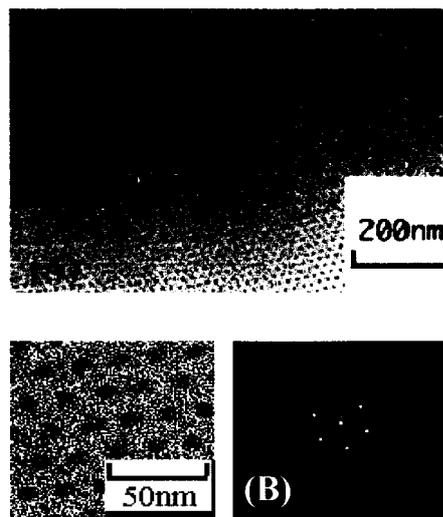


Fig.4 TEM image (A) and 2-dimensional FT imaging (B) for  $p(\text{EO})_{114} p\text{MA}(\text{AZ})_{45}$ .

アゾベンゼンを含むエステル基を様々な化学構造に修飾することが可能で、我々のグループでは多種類の共重合体を合成し、ミクロ相分離による規則構造を形成することを報告した。<sup>21)</sup> この共重合体は両親媒性でありかつ液晶成分を持つので、両親媒性液晶型ブロック共重合体と総称している。ここではそれらの共重合体の中で最もミクロ相分離構造の検討が進んでいる、 $p(\text{EO})_m p\text{MA}(\text{AZ})_n$  (Fig.3に化学構造式を示す) について述べる。PEOの重合度 $m = 114$ 、メタクリル酸エステルの重合度 $n = 20 \sim 100$ 、 $M_w/M_n = 1.08 \sim 1.16$ のブロック共重合体を用いた。この一連の試料では等方相におけるPEOの体積分率は0.1 ~ 0.4に相当する。

Fig.4に $p(\text{EO})_{114} p\text{MA}(\text{AZ})_{45}$ のミクロ相分離構造のTEM像を示す (Fig.4(A))。試料は140 °Cで24時間保持した後、酸化ルテニウムで染色してある。黒い部分が酸化ルテニウムで染色されたPEOドメインで、 $1 \mu\text{m}^2$ の範囲で高秩序に六方晶配列している。 $1 \mu\text{m}^2$ の範囲のTEM像を二次元フーリエ変換したのがFig.4(B)で、ほぼ欠陥の無い単一なドメインであることが判る。同じ試料の小角X線散乱では、回折ピークが1次ピークの波数位置を1とすると3, 4, 7, 9倍の波数位置に観察され、ミクロ相分離構造は六方晶シリンダー構

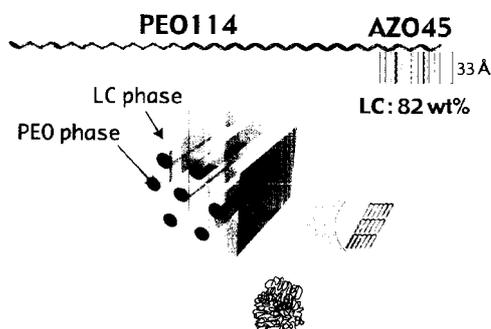


Fig.5 Schematic model for extended molecular geometry (upper portion) and hexagonal-packed cylinder (lower portion) of liquid crystalline amphiphilic di-block copolymer  $p(\text{EO})_m p\text{MA}(\text{AZ})_n$ .

造であることが明らかになった。組成の異なるブロック共重合体の小角X線散乱を種々の温度で測定し、広い温度ならびに組成範囲で六方晶シリンドラ構造が観察された。一部の試料では高温領域で体心立方晶が観察されるが、室温付近では全ての試料が六方晶シリンドラ構造であった。これはFig.2の予想とは異なり、 $p(\text{EO})_m p\text{MA}(\text{AZ})_n$ ではラメラ晶あるいは球状ミセルの体心立方晶よりも六方晶シリンドラ構造が選択的に形成されていることになる。

### 5. 両親媒性液晶型ブロック共重合体の相転移

両親媒性液晶型ブロック共重合体 $p(\text{EO})_m p\text{MA}(\text{AZ})_n$ の六方晶シリンドラ構造の秩序は組成の影響はあまり受けないが、熱処理の影響（特に熱処理温度）を強く受ける。DSC測定では $p(\text{EO})_m p\text{MA}(\text{AZ})_n$ は四つの相転移を示す。DSC-XRD同時測定の結果、低温側からPEOの融解(A)、AZOの融解(B)、スメクチックAからCへの転移(C)、等方性転移(D)と帰属された。すなわち、 $p(\text{EO})_m p\text{MA}(\text{AZ})_n$ はFig.5に示す様なマイクロ相分離構造に加えて、各ドメイン内部での相構造（親水性ドメインのPEO結晶と疎水性ドメインのスメクチック液晶）が共存する階層的構造である。

DSCならびにDSC-XRD同時測定から得られた結果から以下の点が明らかになった。<sup>22)</sup> PEOの融解と結晶化は大きな過冷却を示したのに対し、他の転移はほとんど過冷却を示さなかった。PEO結晶は、広角X線測定ではブロードな回折ピークであること、融解エンタルピーから見積もられる結晶化度は20%程度であることから、小さいサイズの微結晶であると考えられる。これは $p(\text{EO})_{114} p\text{MA}(\text{AZ})_n$ のPEOシリンドラの直径が10 nm以下であることを考えると理解できる。一方の疎水性ドメインで観察される三つの転移では、等方性転移以外のB、Cの転移エンタルピーはわずかで、転移Cはブロードであった。しかし、等方性転移以下の温度領域

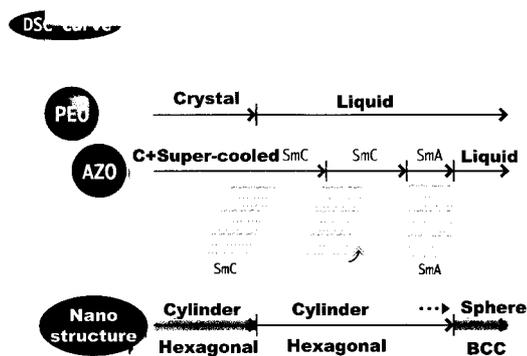


Fig.6 Phase transitions of  $p(\text{EO})_m p\text{MA}(\text{AZ})_n$  occurring in individual hydrophobic and hydrophilic phases and nano-scale ordered structures.

では小角X線散乱でスメクチック相からの散乱ピークが観察され、スメクチック層間距離の温度変化をDSC-XRD測定で求めることができる。スメクチック層間距離は転移Bでは変化せずアゾベンゼンの大きさよりも短い値であるが、転移Cで連続的に増加し一定値（アゾベンゼンのトランスコンホメーションのサイズと同程度）に収束する。スメクチック層間距離の温度変化からスメクチック層の熱膨張係数を求めると、PEOの融点(A)以下では $7.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ と高分子結晶と同程度の値であるのに対し、転移Cでは $1.6 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ と高分子の過冷却状態としては桁程度大きな値であった。<sup>22)</sup> このことから転移Cでは、メソゲンのアゾベンゼンがスメクチック層内で傾いた状態（スメクチックC）から起きた状態（スメクチックA）に変化するためと考えられる。AZOの融解エンタルピーから見積もられた結晶化度は5%以下で、ほとんどのAZO成分は測定温度範囲ではスメクチック相あるいは等方相のマトリックスとして存在する。親水性ならびに疎水性ドメインの相転移とマイクロ相分離構造をまとめるとFig.6のようになる。マイクロ相分離構造は液晶状態以上の温度領域での熱処理によって秩序化するが、等方相で処理するのが最も効率的に高秩序の六方晶シリンドラ構造が実現する。

### 6. ミクロ相分離構造の制御

規則構造の制御方法について述べる前に、 $p(\text{EO})_m p\text{MA}(\text{AZ})_n$ では、広い組成と温度範囲で六方晶シリンドラ構造が形成される理由について簡単に説明する。我々は、疎水性ドメインの液晶形成の影響を受けているためにシリンドラ構造が選択的に形成されると考えている。AB二元ブロック共重合体が相分離して規則構造を形成する場合の自由エネルギー変化( $\Delta G$ )は、相分離界面にブロック連鎖が配列するエンタルピー変化( $\Delta S_{\text{int}}$ )と、相分離に伴う分子鎖のコンホメーション変化に伴うエンタルピー変化( $\Delta S_{\text{conf}}$ )を使って、

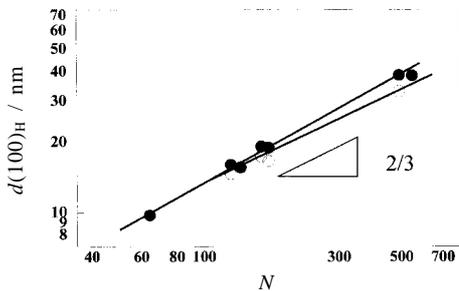


Fig.7 Relationship between hexagonal (100) distance and degree of polymerization for  $p(\text{EO})_m p\text{MA}(\text{AZ})_n$ .

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S_{\text{inf}} - T\Delta S_{\text{conf}} \quad (2)$$

で表される。ここで、 $\Delta H$ は相分離に伴うエンタルピー変化である。相分離構造がラメラの場合、ラメラ間隔 ( $d$ ) と重合度 ( $N$ ) の間には次の関係が成り立つことが知られている。<sup>24,25)</sup>

$$d^3 \approx \chi d_{\text{inf}}^2 v^{2/3} N^2 \quad (3)$$

ここで、 $\chi$ ,  $d_{\text{inf}}$ ,  $v$ は相互作用パラメータ、界面の厚さ、繰り返し単位の体積を示す。同様の説明はシリンドラー構造の間隔についても可能である。Fig.7に $p(\text{EO})_m p\text{MA}(\text{AZ})_n$ で得られたシリンドラー間距離に相当する(100)面距離、 $d(100)_H$ とブロック共重合体の重合度、 $N = m + n$ 、の関係を示す。スメクチックA相では良好な直線関係が得られたが、傾きは2/3よりも大きい。それに対し、等方相における直線の傾きは2/3になる。これはAZOが液晶相を形成する場合に、コンホメーションによるエントロピー損失が生じたためと考えられる。この自由エネルギー損失を解消するために、界面の面積を増加させるようにシリンドラー構造が優先的に形成されていると考えられる。<sup>26)</sup>

両親媒性液晶型ブロック共重合体では広い単一ドメインのマイクロ相分離構造を実現することができた。マイクロ相分離構造をテンプレートなどで利用するためには、シリンドラーを同一方向に配列させるなどの構造制御が必要となる。規則構造の配列を制御する様々な試みが行われている。例えばブロック共重合体をキャストする固体表面の表面自由エネルギーやラフネスを利用した規則構造の制御があるが、そのメカニズムが理解されている訳ではない。 $p(\text{EO})_m p\text{MA}(\text{AZ})_n$ を疎水性基盤にキャストするとシリンドラーの配列は基盤表面に対して垂直になり、親水性基盤表面では基盤と接触する領域ではシリンドラー配列は表面と平行になる。<sup>27)</sup>

$p(\text{EO})_m p\text{MA}(\text{AZ})_n$ のODTは熱分解温度付近にあるため実測されていないが、六方晶シリンドラー構造と体心立方球状ミセル構造間のOOTはPEO成分の少ない組成領域で可逆過

程として観察される。この転移は等方性転移の近くで観察されるが、等方相からスメクチック液晶相への転移が数秒のオーダーで起こるのに対し、体心立方球状ミセル構造から六方晶シリンドラー構造への転移は数十分のオーダーで起こる。<sup>28)</sup> それに対して、PEO組成を増やしてもラメラ構造はまだ見出されていない。有機合成的にPEO成分を増加させて構造の反転する組成領域にするのは、電子移動ラジカル重合では限界があるので、 $p(\text{EO})_{114} p\text{MA}(\text{AZ})_n$ に $p(\text{EO})_{114}$ のホモポリマーをブレンドすることでPEO組成が0.5 - 0.9の試料を作成したが、ラメラ構造は発現せず六方晶シリンドラー構造が選択的に形成された。しかし、ホモポリマーのブレンド比率が大きくなるに伴って、その秩序は低下した。<sup>29)</sup>

シリンドラーの配列と液晶ダイレクターの配列方向は平行であることが、TEMの観察から明らかになった。このことから六方晶シリンドラー構造の制御の可能性が示唆された。等方相からスメクチック液晶相の転移は数 - 数十秒程度で起こり、その後シリンドラー構造の配列が数十分のタイムスケールで起こる。液晶ダイレクターの配列を制御してシリンドラーの配列を制御することを試みた。詳細なメカニズムについては現在検討中であるが、この方法でシリンドラーの長さが2  $\mu\text{m}$ にも及び六方晶シリンドラー構造の制御に成功している。

## 7. まとめ

両親媒性液晶型二元ブロック共重合体、 $p(\text{EO})_m p\text{MA}(\text{AZ})_n$ 、のマイクロ相分離構造ならびに相転移について述べてきた。マイクロ相分離に伴って形成される規則構造は界面活性剤 - 水系などでも観察される相分離系に普遍的な構造である。このような相分離系に「両親媒性」と「液晶」というキーワードを加えることで、規則構造の制御に関する新たな展開を期待することができる。ここでは述べることはできなかったが、 $p(\text{EO})_m p\text{MA}(\text{AZ})_n$ を用いて相転移温度の圧力依存性の検討<sup>30)</sup>や相分離界面の熱力学的解析や準安定 - 安定転移を利用した新規な規則構造の形成を行っている。測定対象がナノ領域になることで、表面・界面の効果が大きくなり、バルクとは異なる準安定な状態が観測されるようになる。ナノ領域の構造の理解を深めるには熱力学的なデータの積み重ねがより重要な意味を持つようになる。

## 謝 辞

両親媒性液晶型ブロック共重合体の研究は、独立行政法人科学技術振興機構 (JST) の戦略的創造研究 (CREST)「高信頼性ナノ相分離構造テンプレートの創製」として行われている。研究チームの共同研究者である彌田智一 (チームリーダー, 東工大・資源研), 山田 武 (都立大院・工M2), 小柳千奈美 (都立大, JST研究員), 鄭 先玲 (都立大院・工D1), 渡辺一史 (東工大・資源研D2), 渡辺亮子 (東工大・資源研

M2) に感謝する。

## 文 献

- 1) 秋山三郎, 「ポリマーABCハンドブック」, 高分子学会高分子ABC研究会編, エヌ・ティー・エス, p.8, (2001).
- 2) 古賀 毅, 君島康太郎, 橋本竹治, プラスチックス (エージエンサイクロペディア進歩編), 1 (1994).
- 3) V. Abetz, "Supramolecular Polymer", Edited by A. Ciferri, Chapter 6, Marcel Dekker Inc. (New York) (2000).
- 4) D. A. Hadjuk, *Macromolecules* **28**, 2570 (1995); M. W. Matsen and F. S. Bates, *J. Chem. Phys.* **106**, 2436 (1997).
- 5) M. Imai, A. Kawaguchi, A. Saeki, K. Nakaya, T. Kato, K. Ito, and Y. Amemiya, *Phys. Rev. E* **62**, 6865 (2001).
- 6) 加藤 直, 日本化学会誌 No.7, 793 (1993); T. Kato, N. Taguchi, T. Terao, and T. Seimiya, *Langmuir* **11**, 4661 (1995).
- 7) D. A. Hajduk, R. M. Ho, M. A. Hillmyer, F. S. Bates, and K. Almdal, *L. Phys., Chem.* **B102**, 1356 (1998).
- 8) 橋本竹治, 固体物理 **29**, 314 (1994).
- 9) K. Minewaki, T. Kato, H. Yoshida, M. Imai, and K. Ito, *Langmuir* **17**, 1864 (2001).
- 10) F. S. Bates and G. H. Fredrickson, *Faraday Discuss.* **98**, 7 (1994).
- 11) F. S. Bates and G. H. Fredrickson, *Physics Today* **52**, 32 (1999).
- 12) 川勝年洋, 高分子 **53**, 250 (2004).
- 13) M. W. Matsen and F. Bates, *Macromolecules* **29**, 1091 (1996).
- 14) F. S. Bates and G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**, 525 (1990).
- 15) L. Leibler, *Macromolecules* **13**, 1602 (1980).
- 16) T. Wolf, C. Burger, and W. Ruland, *Macromolecules* **26**, 1707 (1993).
- 17) R. Akabane, T. Kiji, and S. Nojima, *Polym. Prepr. Jpn.* **52**, 2189 (2003).
- 18) P. Alexandridis, D. Zhou, and A. Khan, *Langmuir* **12**, 2690 (1996); L. Zhu, B. Calhoun, Q. Roderic, P. Quirk, S. Cheng, E. Thomas, B. Hsiao, F. The, L. Liu, and B. Lotz, *Macromolecules* **34**, 1244 (2001); Q. Guo, R. Thomann, W. Gronski, and T. Thurn-Albrecht, *Macromolecules* **35**, 3133 (2002). など
- 19) M. Nuopponen, J. Ojala, and H. Tenhu, *Polymer* **45**, 3643 (2004).
- 20) K. Watanabe, Y. Tian, H. Yoshida, S. Asaoka, and T. Iyoda, *Trans. Materials Res. Soc. Jpn* **28**, 553 (2003).
- 21) Y. Tian, K. Watanabe, X. Kong, J. Abe, and T. Iyoda, *Macromolecules* **35**, 3739 (2002).
- 22) T. Yamada, K. Watanabe, R. Watanabe, H. Yoshida, and T. Iyoda, 18<sup>th</sup> IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics, Abstracts p.255, Beijing (2004).
- 23) R. Watanabe, K. Watanabe, H. Yoshida, and T. Iyoda, *Polym. Prepr. Jpn.* **52**, 2577 (2002).
- 24) G. R. Strobl, "The Physics of Polymers", Chapter 3.2, Springer (Heidelberg) (1996).
- 25) T. Hashimoto, M. Shibayama, and H. Kawai, *Macromolecules* **13**, 1237 (1980).
- 26) H. Yoshida, K. Watanabe, R. Watanabe, and T. Iyoda, *Trans. Materials Res. Soc. Jpn* **28**, 553 (2003).
- 27) T. Iyoda, IUPAC World Polymer Congress, Session 2.1.1. Paris (2004).
- 28) H. Yoshida, IUPAC World Polymer Congress, Session 2.3.3. Paris (2004).
- 29) 鄭先玲, 山田 武, 吉田博久, 第40回熱測定討論会要旨集, p.24 (2004).
- 30) H. Yoshida, T. Yamada, R. Watanabe, K. Watanabe, T. Iyoda, T. Delrieu, and J. P. E. Grolier, 40<sup>th</sup> IUPAC International Symposium on Macromolecules, Abstracts, 2.3.3 Paris (2004).

## 要 旨

ポリエチレンオキシド (PEO) とアゾベンゼン (AZO) をエステル側鎖に持つポリメタクリル酸エステルから構成する液晶型両親媒性二元共重合体,  $p(\text{EO})_m p\text{MA}(\text{AZ})_n$ , のナノ規則構造と相転移を概説した。 $p(\text{EO})_m p\text{MA}(\text{AZ})_n$  は広い組成ならびに温度範囲で, PEO シリンダーが六方晶配列したナノ構造を示した。低温側から PEO の融解, AZO の融解, スメクチック A から C への転移, 等方性転移の4種類の転移が観察された。ナノ規則構造の秩序と配列は熱処理温度と液晶配向の影響を受ける。



吉田博久 Hirohisa Yoshida  
 東京都立大学大学院工学研究科,  
 Graduate School of Engineering, Tokyo  
 Metropolitan Univ., TEL. 0426-77-2844,  
 FAX. 0426-77-2821, e-mail: yoshida-  
 hirohisa@c.metro-u.ac.jp  
 研究テーマ: 高分子物理化学  
 趣味: 水泳, サイクリング, 歩くこと