

報告番号	※ 甲 第 11065号
------	--------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 Photoinduced Cooperative Orientational Switching of Different Hierarchical Architectures in Liquid Crystalline Block Copolymer Films
 (液晶性ブロック共重合体が形成する高次階層構造の動的な光再配向)

氏 名 佐野 誠実

論 文 内 容 の 要 旨

液晶は、温度転移型のサーモトロピック液晶と濃度転移型のライオトロピック液晶に分類される。ライオトロピック液晶は、分子間の相溶性の違いによるミクロ相分離に起因するものであり、ブロック共重合体のミクロ相分離構造は、ライオトロピック液晶に帰属できる。よって、液晶性ブロック共重合体は、液晶鎖のメソゲン分子が形成するサーモトロピック液晶と高分子鎖の形成するライオトロピック液晶類似のミクロ相分離構造からなる、異なる液晶相が形成する高次階層構造と見なすことができる。サーモトロピック液晶の持つ外場応答配向変化をこの高次階層構造に適用できれば、分子配向から液晶構造、ミクロ相分離構造のメゾスコピック構造へと配向変化する「動く」階層構造材料の創出が期待できる。

本論文は、光応答性高分子液晶鎖を持つ液晶性ブロック共重合体の形成するミクロ相分離構造が液晶メソゲンの偏光応答によって繰り返し再配向変化（動的な光再配向）を行う動く階層構造材料の創出と、この分子階層構造の動きを詳細に解析した光配向メカニズムの解明を行った研究をまとめたものである。さらに、高分子の性質に大きく影響する一次構造（分子量、ブロック共重合体の鎖結合様式、シリンドー高分子ブロックのガラス転移温度）が動的な光再配向に与える影響を検討し、ミクロ相分離構造の動的光再配向過程を光照射下の *in-situ* 斜入射小角X線散乱(GI-SAXS)測定にてリアルタイム観察した結果を述べる。

本論文は全6章から構成され、各章の概要を以下に示す。

第一章 緒言

生体高分子などに代表されるソフトマテリアルが、高次階層構造を形成することにより特異な性質を発現することから、高次階層構造を保持した材料の意義を述べた。階層構造を形成する材料として選択したブロック共重合体について、これまでのブロック共重合体薄膜の配向手法の研究例を紹介し、その問題点を示した。また、本研究と強い関連のある液晶光配向手法と液晶性アゾベンゼン高分子の歴史と特徴を述べ、本研究の目的と意義について述べた。

第二章 ミクロ相分離構造の動的な光再配向

光応答性のアゾベンゼン(Az)を側鎖に有する液晶性ポリマー(PAz)をマトリックス部とし、比較的低いガラス転移温度を持つポリ(ブチルメタクリレート)(PBMA)をシリンドー部に持つ、ブロック共重合体(PBMA-*b*-PAz)を分子設計した。その薄膜に、液晶温度(95 °C)にて直線偏光可視光(LPL)を照射した後、再び偏光軸を90度変えたLPLを再度照射し、Az分子、液晶相およびミクロ相分離構造の光配向変化を、それぞれ偏光紫外可視吸収スペクトル測定による光学的な配向度(*S*)や、斜入射X線散乱(GI-SAXS)測定により評価した。その結果、Azは、照射LPLの電場に対し垂直方向に面内一軸再配向し、照射LPLの向きを変えても0.5以上の高い*S*にて光再配向を繰り返すことがわかった。LPL照射下の*in-situ* GI-SAXS測定により、二つの階層構造である液晶相とミクロ相分離シリンドー構造の偏光による面内一軸再配向変化をリアルタイムに観察し、これらの階層構造の配向変化は同期して起こることを明らかにした。つまり、PBMA-*b*-PAzにより、液晶温度下、偏光照射によりミクロ相分離シリンドー構造の面内一軸配向を繰り返す、動的光再配向材料を創出した。

第三章 配向過渡構造の捕捉と階層的光配向変化プロセス

本章では、PBMA-*b*-PAzの示す動的光再配向の中間過程において*S*が0となるAz分子が巨視的にランダムとなる状態を中間状態とし、Azの二色性やGI-SAXS測定による液晶相の散乱強度の方位角依存性の評価、ならびに偏光顕微鏡(POM)観察や透過型電子顕微鏡(TEM)観察による中間状態の構造の詳細な観察から、階層的に行われる光再配向のメカニズムを考察した結果を述べる。*S* = 0の中間状態では、Az分子の配向はほぼ等方的であるのに対し、GI-SAXS測定の方位角プロファイルでは、照射LPLの45、135、225、315°方向に強い散乱ピークを示し、LPLに対し45°の方向に配向した液晶ドメインが比較的多く存在することがわかった。また、一軸配向膜と中間状態の散乱ピークの半値幅は、ほぼ等しく、中間状態であっても散乱ドメイン径は比較的大きいことが示唆された。これらの中間状態の構造は、比較的大きい液晶ドメインが形成され、その回転により光再配向が行われることを示す。実際にPOM観察にて液晶温度下の中間状態を観察すると、目視可能な数百nm以上の液晶ドメインが観察された。興味深いことに、TEM観察より、液晶ドメイン内部のシリンドー構造は保たれていることが明らかとなった。

以上の結果から、PBMA-*b*-PAzのミクロ相分離構造における動的光再配向は、液晶相およびシリンドー構造の配向を保った液晶配向ドメインの回転によって行われることが示された。また、これらの結果と第二章の*in-situ* GI-SAXS測定によるリアルタイム観察の結果と合わせて解釈し、動的光再配向が、規則構造の乱れ(Stage 1)、回転による再配向変化(Stage 2)、再配向構造の再成長(Stage 3)の三段階のプロセスを経ていることを突きとめた。

第四章 ブロック共重合体の高分子一次構造とミクロ相分離構造の光再配向

本章では、本研究の提案するミクロ相分離構造の動的光再配向のさらなる理解のため、液晶性ブロック共重合体を構成する高分子一次構造が光再配向に与える影響を検討した結果を述べる。高分子一次構造として、高分子の分子量、高分子アーキテクチャ(ホモ・ジおよびトリブロック構造)、ならびにシリンドー部を構成するアモルファス高分子のガラス転移温度(T_g)について本光再配向に与える影響を、第三章にて提案した手法によって詳しく調べた。

高分子の分子量について検討した結果を以下に示す。より高分子量のPBMA-*b*-PAzの光配向挙動を比較した結果、再配向速度が分子量にほぼ依存しないことが判明した。中間状態の液晶ドメインサイズを比較すると、比較的高分子量のものは、サイズの分布が広く、小さな液晶ドメインが含まれていることが明らかとなった。高分子量のものは再配向過程にてドメインのサイズをより小さくすることで、分子量に依存しない再配向速度を保つことが考察された。

高分子アーキテクチャについて検討した結果は次の通りである。PAzホモポリマー、ジおよびトリブロック共重合体の再配向過程の比較を行い、ジブロック共重合体とホモポリマーおよびトリブロック共重合体は、異なった再配向過程を示すことを明らかにした。ジブロック共重合体は、三段階のプロセス(第三章)を経て再配向が行われるのに対し、ホモポリマーおよびトリブロック共重合体は、構造の乱れと配向方向変化が同時に起こることがわかった。この変化は、ホモポリマーとPBMA鎖末端を持たないトリブロック共重合体は、ジブロック共重合体に比較して第一段階の構造揺らぎが系全体に伝搬しやすいためであると考察した。

シリンドーブロックの T_g を変化させ検討した結果を、以下に述べる。シリンドーを形成するアモルファスブロック鎖の T_g が高くなると配向速度が低下することがわかった。よって、アモルファスの性質も動的光再配向に大きく影響することが示された。

以上より、動的な光再配向の配向速度や配向メカニズムなどの挙動は、液晶とシリンドーが双方に影響し合うことで決定されることを明らかにした。

第五章 動的な光再配向過程のリアルタイム観察

ポリ(ヘキシルメタクリレート)(PHMA)をシリンドーに持つブロック共重合体(PHMA-*b*-PAz)は散乱強度が高く、光再配向過程におけるミクロ相分離シリンドー構造のより詳細なリアルタイムGI-SAXS観察が可能であった。X線入射方向と照射LPLの偏波面とのなす角を、平行(0°)、垂直(90°)ならびに45°の3方向に調整し、リアルタイムGI-SAXS測定を行ったところ、光再配向過程においてシリンドー構造が回転する様子が観察された。よって、リアルタイム観察により、ミクロ相分離シリンドー構造が回転をともない再配向するという、本研究の提案するメカニズムを証明した。

第六章 結言

本章にて本論文を総括し、本研究の展望を述べた。