3B12 液晶—アルキル側鎖からなるランダム共重合体が構築する長距離秩序 ヘテロスメクチックラメラ構造

(名大院・エ) 〇滝島啓介、原光生、(名大 VBL) 永野修作、(名大院・エ) 関隆広

【諸言】当研究グループでは、新規微細高分子構造体としてヘテロス メクチックラメラ構造を提案する。この構造体は、液晶基と非液晶基 をもつモノマーからなるランダム共重合体の側鎖が主鎖を介して相 分離することで、スメクチック液晶性と長距離秩序性の高いラメラ構 造を自己集合的に構築する特徴をもつ。この構造体は分子スケールの ナノ相分離構造体であるので、ブロック共重合体のミクロ相分離構造 で問題となっているサブミクロンオーダーの微細化限界を解決でき ると期待される。本研究ではアゾベンゼン液晶モノマー(CNAz)と 結晶性モノマーのオクタデシルメタクリレート(OD)からなるラン ダム共重合体にて、長距離秩序性をもつヘテロスメクチックラメラ構 造が発現したので報告する。

【実験】CNAz モノマーと OD モノマーを任意の供給比で原子移動ラ ジカル重合により重合し、ランダム共重合体(Fig. 1)を得た。共重 合比は¹H NMR により算出した。共重合体の液晶相およびその構造 体を示差走査熱量(DSC)測定および偏光顕微鏡(POM)観察、X 線 散乱(XRS)測定により評価した。

【結果と考察】共重合体の熱的挙動と構造の規則性の相関性を調べる ために、DSC 測定を行った。Fig.2 に共重合体 (P(CNAz₀ 5-co-OD₀ 5)) およびそれを構成するホモポリマー (PCNAz および POD)の DSC プ ロファイルを示す。 共重合体はランダム共重合体にも関わらず、 等方 相から液晶相への相転移に伴う吸熱ピークが急峻なものとして得ら れた。加えて、その吸熱エンタルピーはそれを構成するホモポリマー よりも 1.5 倍程度大きな値であることが明らかとなった。また、POM 観察では等方相相転移温度以下で複屈折性が観測された。以上の結果 より、共重合体は規則性の高い周期構造を有することが考えられる。 次に、構造体をより詳細に評価するために XRS 測定をバルク状態で 行った。Fig.3 に共重合体およびそれを構成するホモポリマーの液晶 および結晶温度下での XRS プロファイル (0° ≤ 2θ ≤ 5°) を示す。共 重合体は、それを構成するホモポリマーよりも広い一次の面間隔値 (d₍₀₀₁₎ = 7.1 nm) および高次の散乱ピークまで等間隔に観測された。 これらの散乱ピークは長距離秩序性の高いラメラ構造由来であると 考えられる。DSC 測定および POM 観察、XRS 測定の結果より、共重 合体が構築するナノ構造体は側鎖が主鎖を介して相分離し、スメクチ ック液晶相と結晶相を自己集合的に構築したヘテロスメクチック構 造であると考えられる。加えて、PCNAzの液晶相構造および PODの 結晶相構造と比較して、共重合体の液晶相構造は長距離秩序性の高い ラメラ構造であることが明らかとなった。当日は、P(CNAz05-co-OD05) 薄膜の配向構造の評価および CNAz とアルキル側鎖長が異なるモノ マーからなる共重合体の液晶相構造の評価結果も併せて報告する。



Fig. 1 Chemical structure of random copolymers (P(CNAz_{0.5}-*co*-OD_{0.5})).



Fig. 2 DSC profiles of random copolymer (P(CNAz_{0.5}-*co*-OD_{0.5})) and homopolymers (PCNAz and POD).



Fig. 3 XRS profiles ($0^{\circ} \le 2\theta \le 5^{\circ}$) of random copolymer (P(CNAz_{0.5}-co-OD_{0.5})) and homopolymers (PCNAz and POD) at liquid crystalline and crystalline temperature.

Long-range Ordered Hetero Smectic Lamellar Structure Constructed by Random Copolymers with Liquid Crystalline and Alkyl Side Chain

<u>Keisuke Takishima¹</u>, Hara Mitsuo¹, Shusaku Nagano², Takahiro Seki¹ (¹Graduate School of Engineering, Nagoya University, B2-3(611), Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan ²Nagoya University Venture Business Laboratory, B2-4, Furo-cho, Chikusa-ku Nagoya 464-8603, Japan)

¹Tel: +81-52-789-3199, Fax: +81-52-789-4669, E-mail: snagano@chembio.nagoya-u.ac.jp