

Side-on 型側鎖型液晶性ポリ置換メチレンの合成と構造解析

東工大物質¹ ○工藤寛之¹・戸木田雅利¹

【緒言】側鎖型液晶性(SCLC)高分子の主鎖形態は、側鎖メソゲンと主鎖を連結するスペーサー長に依存する。例えば、Fig. 1中のRを側鎖とした side-on 型 SCLC ポリアクリレートは、ネマチック(N)液晶を形成する。スペーサー炭素数 n が 4 の場合、メソゲン長軸（ネマチックダイレクター）方向の広がり $R_{//}$ はそれに垂直な方向の広がり R_{\perp} の 2.1 倍になる一方、 $n=11$ の場合は、 $R_{//}/R_{\perp}$ の値は 1.1 にしかならない¹。我々は側鎖密度がポリアクリレートの 2 倍のポリ置換メチレン(PM)に液晶側鎖を付与し、側鎖密度が液晶相転移挙動と構造に及ぼす影響を調査してきた²。PM は、すべての主鎖炭素に側鎖を有する。メソゲンが片末端でスペーサーに結合した end-on 型 SCLC シンジオタクチック(*st*)PM は、らせんコンホメーションをとる主鎖が形成する面心格子中で、メソゲンが層状に凝集して液晶相を形成する。本研究では、側鎖に 1,4-phenylene bis(4-butoxybenzoate)メソゲンを導入した *st-nPB4B* ($n = 6, 12$)を合成し、相転移挙動と構造を示差走査熱量(DSC)測定と広角 X 線回折(WAXD)法で調査し、side-on 型 SCLC 高分子の側鎖密度が液晶相転移と構造に与える影響を検討した。

【結果・考察】*st-6PB4B* は 2 種の液晶相を形成した。これら 2 種の液晶相は、らせんコンホメーションをとる主鎖が二次元六方格子を形成する点で類似する一方、主鎖格子中の側鎖メソゲンの凝集構造が異なる。低温相で、側鎖メソゲンは長軸を平均的に主鎖方向に配向した N 構造を形成する一方、高温相では等方的になる。これら 2 つの液晶相の転移は昇温 DSC で 174 °C に吸熱ピークを生じる。

繊維試料の WAXD 像から計算した電子密度分布から、低温相で、側鎖は六方格子点上に配列した主鎖から 6 方向に伸長していると推定した。赤道線から約 17° 傾いた 4 点にスプリットした広角側の散漫反射は、メソゲン長軸が主鎖に対して 17° 傾いていることに対応する。薄膜試料の微小角入射(GI)WAXD では、主鎖六方格子は[100]方位を基板法線方向に配向することが認められた。高温相は、液体的になった側鎖中でらせんコンホメーションをとった主鎖が六方格子を形成した Col_{hex} 相である。

一方、側鎖を同じ R(Fig. 1 中、 $n = 6$)とした SCLC ポリアクリレートは、主鎖の配向および位置秩序がみられない N 相を形成し、昇温すると等方相へ転移する。ポリアクリレート系との比較から *st-6PB4B* の相転移挙動および構造は、らせんコンホメーションをとる主鎖とそれらが形成する二次元六方格子の影響を大きく受けていることが分かる。その他の PM は当日報告する。

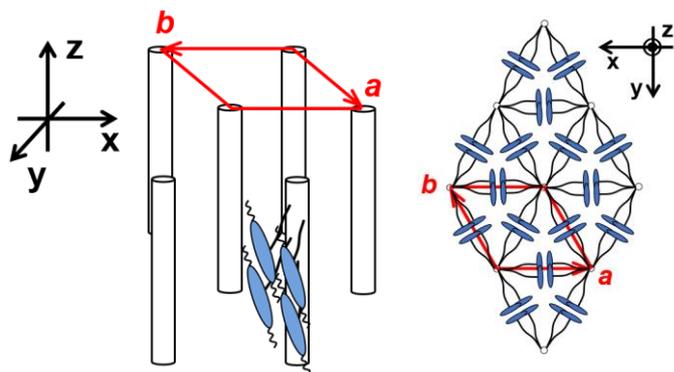


Figure 2. Structure of the lower-temperature LC phase elucidated with a WAXD pattern measured for a *st-6PB4B* fibrous sample.

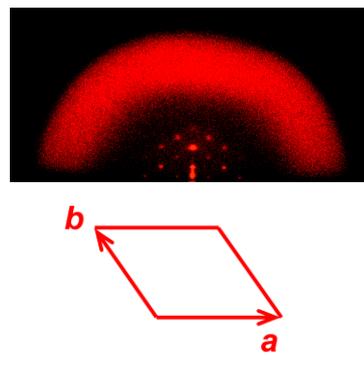


Figure 3. The preferential orientation of the main-chain lattice in a *st-6PB4B* thin film in the lower-temperature LC phase deduced with the GI-WAXD pattern shown in the upper part.

【参考文献】

- [1] Lecommandoux, S. et al., *J. Phys. II France* **1996**, 6, 225.
 [2] Koshimizu, N. et al., *Macromolecules* **2015**, 48, 3653.

Side-on type side-chain liquid crystalline syndiotactic poly(substituted methylene)s

Hiroyuki Kudo¹, Masatoshi Tokita¹ (¹Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-H-136 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8852, Japan)

¹Tel: 03-5734-3641, E-mail: hkudo@polymer.titech.ac.jp