

(滋賀県大院工)○金澤暉, 鈴木涼平, 竹下宏樹, 徳満勝久

【緒言】

側鎖型液晶性高分子において、スペーサー長やメソゲン基の種類、液晶分率 (f_{LC}) が相転移挙動を決定づけるパラメータとなる。これまで、組成比の異なる液晶性ブロック共重合体や複数のメソゲン基を有するランダム共重合体に関する研究が行われてきた。しかし、非晶性成分とのランダム共重合体の研究報告例はほとんどない。このような系では、メソゲン基のグラフト密度が主鎖のコンホメーションに影響を与え、それが相転移挙動に影響を及ぼすと考える。本研究では、液晶分率の異なる液晶性 - 非晶性ランダム共重合体を合成し、共重合組成が相転移挙動に与える影響を評価した。

【実験】

シアノビフェニル型のメソゲン基を有する液晶性モノマーとアクリル酸 *tert*-ブチルから、共重合組成の異なる側鎖型液晶性高分子 (LCP11) を ATRP 法により合成した (Fig. 1)。合成した LCP11 の共重合組成比は NMR 測定、分子量・分子量分布はサイズ排除クロマトグラフィーにより評価した。また、相転移挙動は DSC, 偏光顕微鏡観察, 液晶相の構造解析は小角 X 線散乱法 (SAXS) により評価した。SAXS 測定は、あいしシンクロトロン光センターの BL8S3 において実施した。

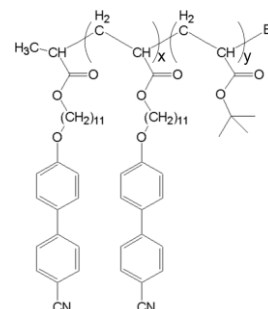
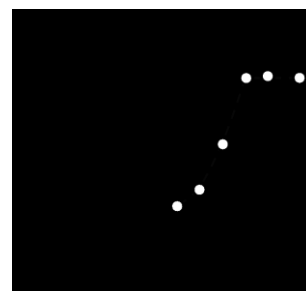


Fig. 1 Chemical structure of LCP11.

【結果・考察】

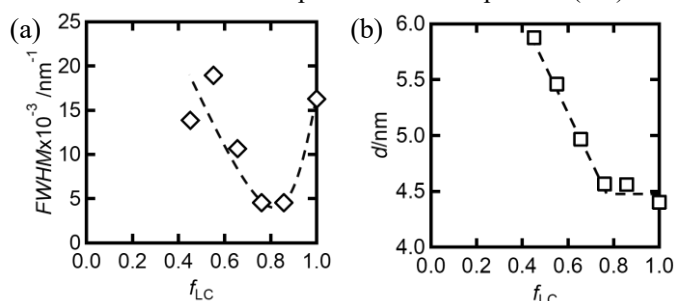
DSC から得られた LCP11 の相転移温度の組成依存性を Fig. 2 に示す。また、SAXS ではスメクチック液晶由来の散乱ピークが観察された。そのピークの半値幅 (FWHM) とピーク位置から算出した恒等周期 (d) の組成依存性を Fig. 3 に示す。

Fig. 2 Composition dependence of LC-isotropic transition temperature (T_{iso}).

液晶 - 等方転移温度 (T_{iso}) は、全体としては液晶分率低下に伴い低下する傾向にあったが、 $0.75 < f_{LC} < 1.0$ においてほぼ一定であった。また、FWHM は上記の分率で低下したことから、非晶性成分の導入により液晶構造の規則性はかえって向上していたことが分かる。さらに、 d においても $f_{LC} > 0.75$ では概ね変化しなかった。

したがって、多量の非晶性成分の導入は液晶構造の規則性を低下させるが、少量 ($f_{LC} > 0.75$) では非晶性成分を取り込みながら液晶を形成することにより、規則性がむしろ向上することが示唆された。

規則性の変化は、スメクチック層内のメソゲン基の密度と共重合組成比の関係が決定づける、主鎖およびスペーサーのコンホメーションが寄与すると考える。すなわち、 $f_{LC} > 0.75$ においては、主鎖および側鎖への影響が緩和され、液晶構造の規則性が向上し、非晶性成分をそれ以上導入すると、主鎖上で離れたセグメントに存在する液晶成分が凝集し液晶化するためには主鎖がたわみ、液晶構造の規則性が低下したと考察する。

Fig. 3 Composition dependence of (a) full-width at half maximum: FWHM and (b) spacing d of smectic structure.

Effects of Copolymer Composition on Phase behavior of Side-Chain Liquid Crystalline Polymers

Akira KANAZAWA, Ryohei SUZUKI, Hiroki TAKESHITA and Katsuhisa TOKUMITSU: Graduate School of Engineering, The University of Shiga Prefecture, 2500 Hassaka-cho, Hikone, Shiga 522-8533, Japan, Tel: 0749-28-8356, E-mail: takeshita.hi@mat.usp.ac.jp