

高分子液晶の長周期構造

戸木田雅利

東京工業大学 物質理工学院 (mtokita@polymer.titech.ac.jp)

主鎖型サーモトロピック液晶性高分子は、液晶構造を形成する剛直メソゲンが柔軟なアルキル鎖で連結された半屈曲性の線状高分子である。ほぼ伸びきった形態をとったスペーサーに連結されたメソゲンが一方向に配向して液晶構造を形成する。

ビフェノールとアルキルジカルボン酸からなるポリエステル PB- n (n はアルキル鎖炭素数, 図 1a) はスメクチック I (SmI) 相を発現する¹⁾。高分子鎖は二次元ヘキサゴナル格子に充填し、ほぼ伸びきったアルキル鎖で連結されたビフ

ェニル基は、層状に凝集する。この層は法線を主鎖方向から 36° 傾けている (図 1b)。スメクチック層間隔は、伸びきった繰り返し単位の長さのスケールであり、PB-10 では 2.3 nm である。同じ試料の小角 X 線散乱 (SAXS) には 40~50 nm の長周期が表れる。配向試料で測定すると、散乱極大は繊維軸方向に現れる。同じ周期構造は電子顕微鏡でも観察された (図 1c)。

PB-10 の SAXS プロファイルは散乱ベクトル q が整数比にある 4 つの極大を含む。この長周期構造が液晶と液体相からなる二相積層ラメラであると考え、理論式へのフィッティングでラメラ周期 d_0 と各ラメラの厚さ d_{LC} , d_{am} を求めた (表 1)²⁾。重合度 x が 12 から 50 に増加するに伴い、 d_0 は 48 nm から 42 nm,

d_{LC} は 40 nm から 37 nm とわずかに減少する。一方、液晶—液体相転移温度 T_i は 246 °C から 258 °C へ上昇する。薄板状の形態をもつ液晶が

液体に相転移する状況は、ラメラ結晶が融解する状況と全く同じである。つまり PB-10 の SmI 液晶の d_{LC} と T_i との間には Gibbs-Thomson の関係が成り立ち、「 d_{LC} が大きいほど T_i は高い」はずである。しかし、得られた結果はそうではない。さらに、液晶ラメラの体積分率 (= d_{LC}/d_0) は 0.83 から 0.88 しか増加しないのに、相転移のエンタルピー変化 ΔH_i は 2 倍になっている。これらの矛盾は、ラメラ内に收容された分子鎖末端が T_i を降下させると考えると説明できる。このとき、 T_i と x との間に $1/T_i = 1/T_i^\circ + (R/\Delta H_i^\circ)(2/x)$ の関係が成立する。 $1/x$ に対し $1/T_i$ をプロットすると測定点は直線上にあり、直線の切片と傾きから分子鎖末端を含まない液晶ラメラの T_i と ΔH_i (T_i° , ΔH_i°) は 262 °C, 24.7 kJ/mol と推定される。このようにして求められた平衡値は PB-10-50 で観測された値に近い。

当日は n が異なる 2 種の PB- n の共重合体が形成する伸びきり鎖ラメラ³⁾についても紹介する予定である。

関連論文 (1) Tokita, M. et al., *Polymer* **2012**, 53 (24), 5596–5599. (2) Tokita, M. et al., *Polymer* **2014**, 55 (10), 2609–2613. (3) Tokita, M. et al., *Macromolecules* **2016**, 49 (7), 2718–2723.

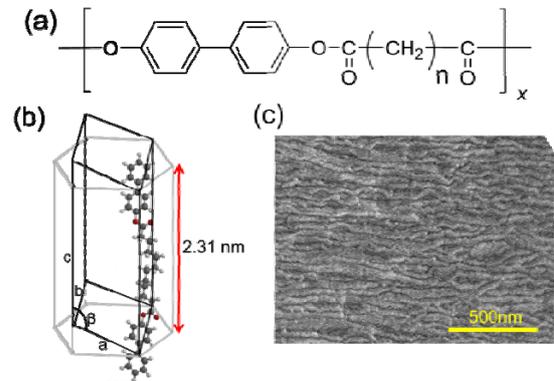


図 1 (a) PB- n の構造式, (b) PB-10 の SmI の単位格子と (c) 繊維の走査型電子顕微鏡像。繊維軸は上下方向。

表 1 PB-10- x の長周期構造と相転移挙動

Sample	d_0 /nm	d_{LC} /nm	d_{LC}/d_0	T_i /°C	ΔH_i /kJ mol ⁻¹
PB-10-50	42.0	37.0	0.881	258	22.7
PB-10-23	46.9	40.2	0.857	253	19.7
PB-10-12	48.0	40.0	0.833	246	12.5