

理論的に予測されている棒状高分子二成分混合系の
 圧力誘起液晶相転移挙動の実験的検証
 X-ray study on theoretically-predicted pressure-induced phase transition of
 rod-like polymer binary systems

大越研人*, 田中汰久治, 加藤樹, 砂原克彦
 千歳科学技術大学 理工学部, 〒066-8655 千歳市美々758 番地 65
 Kento Okoshi*, Takuya Tanaka, Itsuki Kato and Katsuya Sunahara
 Chitose Institute of Science and Technology, 758-65 Bibi, Chitose, 066-8655, Japan

1 はじめに

凝縮系物理学の分野では、単純な棒状分子がその濃厚相においてネマチック相からスメクチック相さらにはカラムナー柱状相といった高次液晶相へ、段階的な逐次相転移（図1）を示すことが物理モデルを用いたコンピュータシミュレーションにより予測されている[1]。

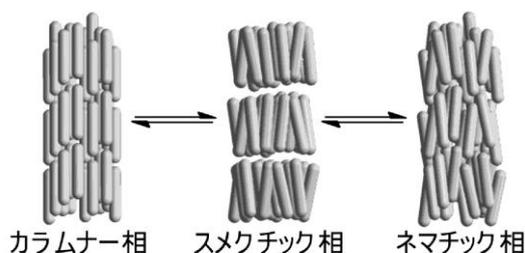


図1 棒状分子の示す液晶相転移

しかし、これらのシミュレーションの多くは、剛体斥力（エントロピー）のみが考慮に入れられており、構造に特異的な分子間相互作用が支配的な現実の系では適当な実験系が存在しなかったため、系統的な実験的検証は殆ど行われてこなかった。筆者らはこれまでに、非常に剛直な棒状らせん高分子であるポリシラン（図2）を合成し、分子量分布を非常に狭く調製することによって、ネマチック相—スメクチック A 相—カラムナー柱状相の理論的に予測された液晶相系列が発現することを発見し、報告してきた[2]。

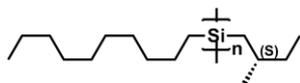


図2 ポリシランの構造

筆者らは最近、このポリシランのスメクチック相について以下の事実を見出した。すなわち、①精密に分子量分画して得た、分子量（分子長）比が3倍の2種類のサンプルを混合すると、厚さの異なる2種類のスメクチックレイヤーが交互に積層した構造が観察される[3]（図3）。

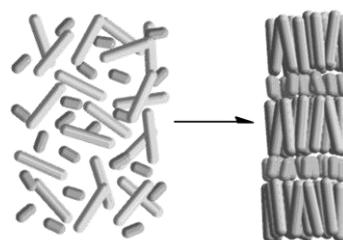


図3 長さの異なる棒状粒子の混合系の示す構造

②アルキル側鎖長が10と13の2種類のポリシランサンプルを混合すると相分離して2つのスメクチック相が共存して観察され、10と12ではスメクチック相の層内では相分離しながら1つのスメクチック相として観察され、10と11では完全に混合して1つのスメクチック相として観察される（図4）。

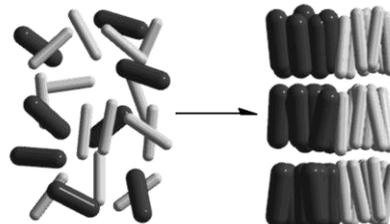


図4 太さの異なる棒状粒子の混合系の示す構造

③ポリシランのスメクチック相に（アルキル鎖長を変えることにより）大きさを系統的に変えた球状の分子（テトラアルキルシラン）を混合すると、ある一定の大きさの分子のみがほぼ定量的にスメクチック相の層間に入り込み層間隔を広げる（図5）。

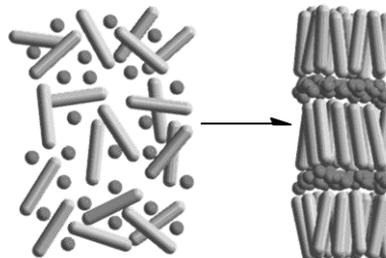


図5 棒状粒子と球状粒子の混合系の示す構造

これらの混合系については、同様なコンピュータシミュレーションにより液晶相挙動が圧力-混合比

の相図の形で予測されている。本系は同一のホモポリマーもしくはモノマー類縁体の混合物であり、理論的予測と同様にエントロピーを駆動力に構造形成していると考えられ、系統的な実験と理論的予測との対比を行うことによって、構造形成のメカニズムを解明することができると考えられる。

上記予備的研究成果を受けて、ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧下での広角/小角X線散乱実験による、各混合系の圧力に対する構造変化の解析の可能性について検討を行った。

2 実験

実験は、キュレット径600 μm のダイヤモンドアンビルセルにポリシラン (M_w : 21,200 M_w / M_n : 1.16) とテトラデシルシランの重量比8:2の混合物 (ペースト状のサンプル) を圧力測定用のRuby片と共にセットし、1 GPa程度までの圧力範囲で高圧を印可、BL18C (課題番号: 2015P006) においてX線回折測定を行った。観測するブラッグスペーシングは5~30 \AA (分子間の二次元格子に由来する高次反射)、100~700 \AA (スメクチックレイヤースペーシング) の範囲にあるため、カメラ長を変更して広角、小角X線散乱測定を行った。また、測定の前にルビー蛍光測圧装置を用いて試料内Ruby片の蛍光シフト値より圧力を算出した。

3 結果および考察

ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧印可による構造変化の実験的検討の可能性を探るために、棒状分子と球状分子の混合系であるポリシランとテトラデシルシランの混合系を用いてP型課題を利用した高圧X線回折実験の予備的検討を行った。

棒状粒子と球状粒子の混合系において発現する構造は、自由エネルギーを粒子の重心位置と配向の秩序で直接評価する平均場近似と呼ばれる理論的方法や、計算機シミュレーションを用いて広範に予測されており、低密度では混合している両成分が、密度が上がるにしたがって棒状粒子の形成するスメクチック相の層間に球状粒子が入り込む形で層間隔を広げていくことが予測されている[4]。そこで、常圧では65wt%の球状分子 (テトラデシルシラン) が棒状分子 (ポリシラン) のスメクチック相の層間に分離し、24wt%の球状分子が層外にある上述の混合系に圧力を印可した時の構造変化を、ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧X線測定により調べた。

図6は、圧力印可過程での高圧X線散乱プロファイルの変化をまとめたものである。小角側に現れる反射はスメクチック相の層状構造に由来する反射 (レイヤーリフレクション) (165.7 \AA @0 GPa) である。広角側の反射は棒状分子のラテラル方向に形成される二次元格子に由来する反射であり、 $a=27.9 \text{\AA}$, $b=20.8 \text{\AA}$, $\gamma=90.0$ (@0 GPa) の斜方晶で指数付できる。また、図6には示していないが、さらに広角

側にポリシランの主鎖らせん周期に由来するブロードな反射 (5.29 \AA @0 GPa) が現れる。

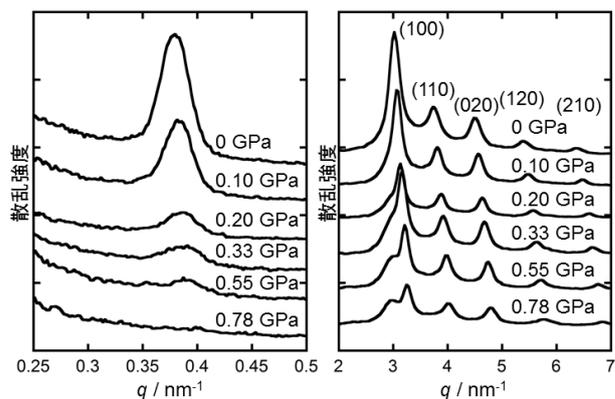


図6 ポリシラン/テトラアルキルシラン混合系の高圧X線散乱プロファイル

観測されるこれらの面間隔から、スメクチック相の層間隔、ポリシランの分子長、分子間の二次元格子面積の圧縮率の圧力依存性をプロットしたものが図7である。圧力が増加するにしたがって、ポリシランのスメクチックレイヤーそのものは圧縮されていくが、スメクチック相の層間隔は圧縮率が低く、圧力印可によってスメクチック相の層間へのテトラデシルシランの挿入が促進されていることが示唆される。コントロール実験としてポリシランそのものの圧力印可による構造変化も調べたが、0.2GPa程度の圧力の印可でレイヤーリフレクションが消失し、スメクチック相の構造変化を調べることはできなかった。これは、スメクチック相の層間に存在する自由体積が圧力印可により押しつぶされ、電子密度のコントラストを失ったためであると考えられる。

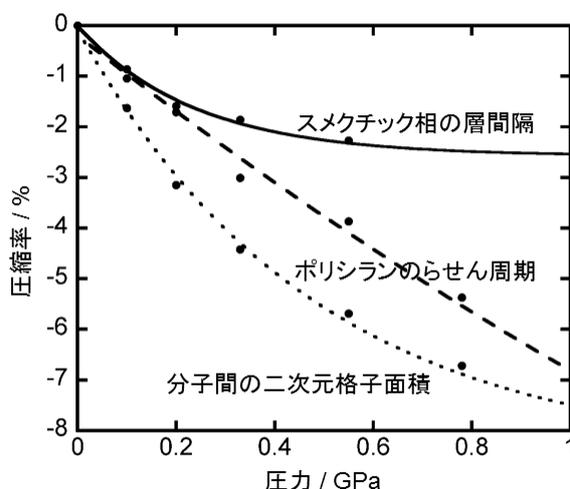


図7 棒状分子と球状分子の混合系における圧力効果

4 まとめ

ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧下での、棒状/球状分子混合系の構造変化の、広角/小角X線散乱実験による解析という所期の実験を実施するこ

とはできた。限られたビームタイムの中で考えていた全ての実験計画を消化できたとは言えないが、本系の高圧 X 線実験における問題点はある程度明らかにすることができた。まず第一に、印可圧力があまりに低いため、Ruby 蛍光の圧力マーカーが動かず正確な圧力測定ができていない点。第二に、圧力印可によってスメクチックレイヤーリフレクションが消失する点。目的が高圧下での構造解析にある以上、ポリシランの末端にヨウ素を含む置換基を導入して電子密度のコントラストをつける等の対策が必要であると考えられる。第三に、ダイヤモンドアンビルセル中でのサンプルの散乱体積が小さすぎるために十分な反射強度が得られない点。第四に、そもそも緩和時間の大きな高分子系に室温で高圧を印可することで本当に無熱系のシミュレーションで予測される構造相転移が再現されるのかという点。高温で徐々に昇圧する等の実験上の工夫が必要なのかもしれない。以上の点を踏まえて、再度実験計画を立て直す予定である。

謝辞

BL18C (課題番号: 2015P006) における高圧下での小角散乱実験は、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 船守展正先生、若林大佑博士にサンプル準備、圧力測定、実験ステーションにおけるオペレーション等の全てをご指導頂きました。深く感謝の意を表します。

参考文献

- [1] A. Stroobants, H. N. W. Lekkerkerker, and D. Frenkel, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1452 (1986).
- [2] K. Okoshi, J. Watanabe et al., *Macromolecules* **35**, 4556 (2002).
- [3] K. Okoshi, J. Watanabe et al., *Macromolecules* **43**, 5177 (2010).
- [4] T. Koda et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 3551 (1996).

* k-okoshi@photon.chitose.ac.jp