

棒状ポリシランと n-アルカン混合系の形成する
 枯渇作用によるスメクチック相の構造形成機構の解明
 Research on Depletion-effect-driven Formation of Micro-segregated Smectic Liquid
 Crystalline Phases

大越研人^{1,*}, 戸木田雅利², 古賀舞都², 佐藤和徳², 高橋千春², 田中汰久治¹

¹千歳科学技術大学 総合光科学部, 〒066-8655 千歳市美々758 番地 65

²東京工業大学 大学院理工学研究科, 〒305-0801 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Kento Okoshi^{1,*}, Masatoshi Tokita², Maito Koga², Kazunori Sato², Chiharu Takahashi², and Takuya Tanaka¹

¹Chitose Institute of Science and Technology, 758-65 Bibi, Chitose, 066-8655, Japan

²Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Tokyo, 152-8552, Japan

1 はじめに

凝縮系物理学の分野では、単純な棒状粒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）を示す事が計算モデルを用いた理論的研究により予測されている[1-2]。

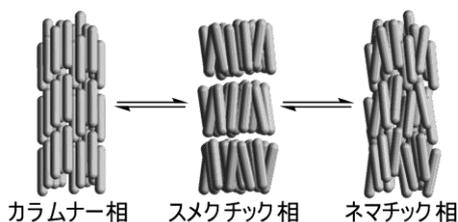


図1 棒状分子の示す液晶相転移

さらに、この系に球状粒子を混合すると、枯渇作用 (Depletion effect) によって球状粒子が層間に分離してスメクチック相を安定化する（図2）と考えられている[3]。

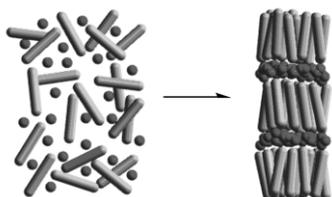


図2 棒状粒子と球状粒子の形成するスメクチック相

このような理論的取り扱いは今でも非常に活発に行われており、未検証の理論的予測が数多く存在するが、これらの予測の多くは、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、その実験的検証は殆ど行われてこなかった。

筆者らは、非常に剛直かつ無極性の棒状らせん高分子（ポリシラン（図3））を合成し、その分子量

分布を非常に狭く調製する事によって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[4-5]、さらにこの系に低分子化合物を混合すると、理論的予測に従ってスメクチック相の層間に相分離して長周期構造を形成することを見出した。[6-7]



図3 ポリシランの構造

以上の発見に基づき、①ポリシランのスメクチック相をテンプレートにした低分子化合物のナノ相分離構造の自発的な構造形成メカニズムの解明、②発現する 10-50 nm のメゾスコピック領域の層間隔を有する巨大スメクチック相を基板上に展開し、これをテンプレートとして用いた高度に配向が制御された長相関のナノ構造の構築およびその機能の解明、③この構造をテンプレートに用いて無電解めっき法によりディスプレイデバイスに応用可能な大面積可視光ワイヤーグリッド偏光フィルターを製造する技術を開発すること、の3点を目標として研究を行った。

ワイヤーグリッド偏光フィルターとは細い金属線を規則正しく並べたもので、ワイヤーに平行な偏光成分は反射し、垂直な成分は透過する性質を持っており（図4）、現在液晶ディスプレイに用いられている吸収型偏光子と比較して、光の利用効率が非常に高い。

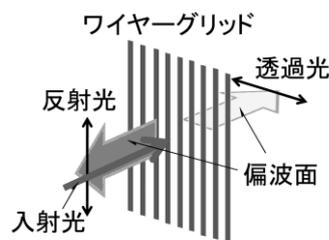


図4 ワイヤーグリッド偏光フィルター

しかし、偏光子として十分な性能を達成するためには、理論的に波長の1/4以下のグリッド間隔が必要で、現状、グリッド間隔 200 nm の赤外光用偏光フィルターが上市されているが、ナノインプリントや蒸着といった高度な加工技術を必要とすることから加工サイズが小さなものに限られてしまう上に高コストであり（A4 サイズで数万～数十万円）、液晶ディスプレイに応用できるような製品は存在していない。本研究で取り扱う枯渇作用によるスメクチック相の相分離構造を液晶配向膜によって基板の上に配向させれば、液晶ディスプレイに応用可能な 10～50 nm 程度のグリッド間隔の大面积可視光ワイヤーグリッド偏光フィルターの製造にテンプレートとして応用できる可能性があり、工業的にも価値の高い成果が期待できる。

2 実験

ポリシランのスメクチック相の層間に分離することが明らかになっている、低分子化合物を混合したときの液晶相の構造を、小角/広角X線回折(実験室設備 (Nano-viewer RIGAKU))、シンクロトロン放射光小角X線散乱 (KEK-PF-BL10C 課題番号 2011G633)、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、分子量、混合比、温度の関数として系統的に調べ、理論的予測に従って定量的にスメクチック層間に分離する要因について検討した。

3 結果および考察

① 混合する低分子化合物の分子量依存性

炭素数 15 (ペンタデカン) から 44 (テトラテトラコンタン) までの n-アルカン (直鎖飽和炭化水素) をポリシラン (分子量 (M_w) 33500) に 30wt% 混合した時に発現するスメクチック相の層間隔を、シンクロトロン放射光小角X線散乱を用いて温度の関数として系統的に調べた (図5)。

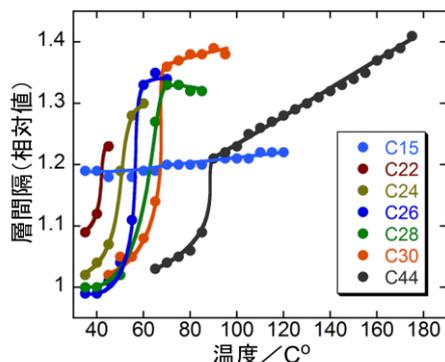


図5 混合するn-アルカンの分子量と層間隔

その結果、混合するアルカンの分子量が 420 (トリアコンタン (炭素数 30)) のとき最も選択的に層間に分離することが分かった。実験室での広角X線

回折実験より、分子量がこの値 (420) より少ないと系の均一な希釈が起こり、大きいとマクロな相分離が起こることが明らかとなった。

これらの直鎖アルカンは (ペンタデカンを除いて) 結晶融点を室温以上に持っているため、室温ではマクロに分離した結晶として存在している。(層間隔が急激に増大している温度が結晶融点 (図5)。) そこで、分子量がトリアコンタンと同程度 (422.81) で室温で液体の多分岐飽和アルカンであるスクワラン (図6) (炭素数 30) をポリシラン (分子量 (M_w) 20200) に混合して、発現するスメクチック相の層間隔の混合比依存性をシンクロトロン放射光小角X線散乱を用いて調べた。混合比ごとの散乱プロファイルを図7に示す。

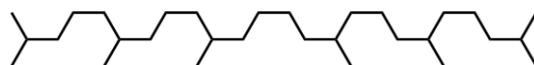


図6 スクワランの構造

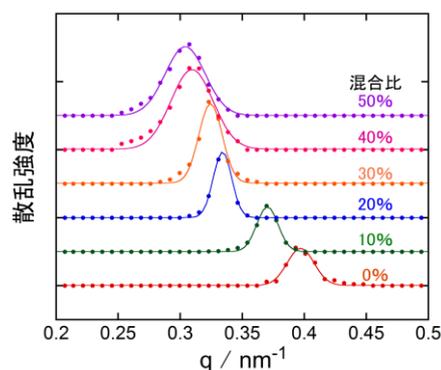


図7 混合サンプルの散乱プロファイル

混合比が増大するに従ってスメクチック相の層構造に由来するレイヤーレフレクションが小角側にシフトしており、スクワランが層間に選択的に分離している様子が分かる。図8はこの層間隔の変化をスクワランの混合比に対してプロットしたものである。

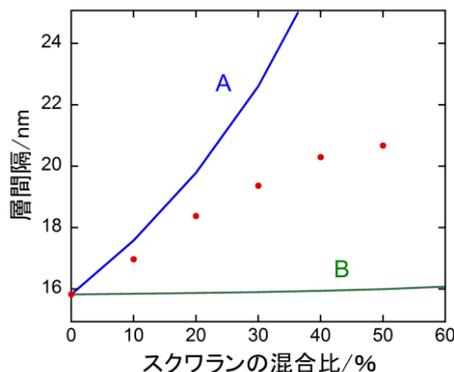


図8 スクワランの混合比に対する層間隔の変化

図中のA (青線) はスクワランがすべて層間に収納された場合、B (緑線) は均一な希釈が起こった場合に計算される層間隔変化を示している。測定された層間隔は混合比にほぼ比例して広がっており、30%

以上混合しても層間隔は増大している。混合比が大きくなるにつれて図中のAからの乖離が大きくなるが、実験室での広角X線回折実験より分子間のラテラルスペーシングは混合によって全く変化しておらず、混合したスクワランは選択的に層間に収納されていると結論できる。

加えて、この層間への選択的な分離はポリシランの分子量の影響をほとんど受けない。図9はスクワランをポリシランに30%混合したときの層間隔の増加率を、ポリシランの分子量に対してプロットしたものである。

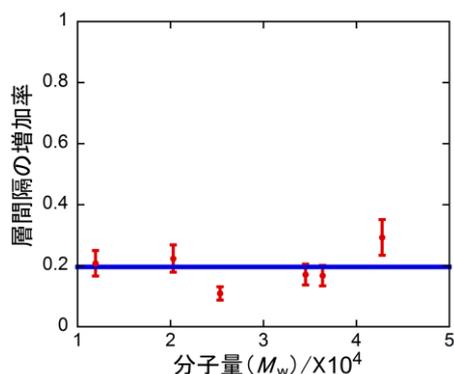


図9 層間隔の増加率の分子量依存性

分子量の大小にかかわらず分子間のラテラルスペーシングが混合によって全く変化しないことは、広角X線回折実験より確認されており、同じように層間への選択的な分離が起こっていることが確認された。

混合サンプルの溶液を基板上に展開し、AFM観察を行ったところ、層間に選択的に分離している様子を観察することができた(図10)。

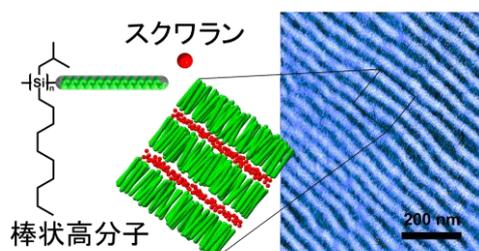


図10 スメクチック層間に相分離したスクワラン

検討したアルカンの自乗平均回転半径を見積もると、ポリシランの直径(2 nm)と同程度であるときに層間への選択的な分離が最もよく起こり、それ以上でも以下でも選択性が悪くなることから、相対的なサイズが重要な因子であることが想像される。

4 まとめ

ほぼ定量的にスメクチック相の層間に分離し、基板上に展開してもその構造をAFMによって確認する事ができるスクワランに、無電解ニッケルめっきプロセスの触媒成分であるパラジウムの錯化剤とし

ての機能を付与するために官能基を修飾し、同様な選択的相分離が起こるかどうかを今後確認する予定である。

参考文献

- [1] M. Hoshino *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **51**, 741 (1982).
- [2] A. Stroobants *et al.*, *Phys. Rev. A*, **36**, 2929 (1987).
- [3] T. Koda *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **65**, 3551 (1996).
- [4] K. Okoshi *et al.*, *Macromolecules* **35**, 4556 (2002).
- [5] K. Okoshi *et al.*, *Liq. Cryst.* **31**, 279 (2004).
- [6] K. Okoshi *et al.*, *Macromolecules* **43**, 5177 (2010).
- [7] 大越研人, *液晶* **16**, 172 (2012).

成果

- 1 参考文献[7]は 2013 年度 日本液晶学会論文賞Bを受賞した。

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