

棒状高分子と球状分子の混合系における 枯渇作用によるスメクチック構造形成機構の解明 Depletion-effect-driven Smectic LC Formation in Binary Mixture of Rod-like and Sphere-like Molecules

大越研人*, 田中汰久治, 篠原成輝, 加藤樹

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

Kento Okoshi*, Takuya Tanaka, Shigeki Shinohara and Itsuki Kato

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

1 はじめに

液晶相とは液体の流動性と結晶の異方性をあわせ持つ中間状態である。この液晶相を形成する分子が液晶分子たるゆえんは、分子が長軸方向を揃えて異方相を形成できる程度に「形の異方性」が大きいことにある。今日多くの工業製品に組み込まれている液晶ディスプレイデバイスの内部で使われている液晶化合物は、芳香族を中心とした細長い剛直部位を有する低分子量の有機化合物であるが、ウイルスや、針状結晶、DNA など、剛直で細長い形をしている多くの物質が普遍的に液晶相を形成することが明らかになっている。

筆者らはこれまでに、非常に剛直な高分子であるポリシランの分子量分布を非常に狭く調製すると、スメクチック相と呼ばれる層状の液晶相が発現する事を明らかにしてきた (図1) [1-3]。

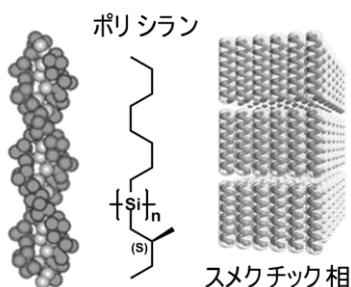


図1 ポリシランの構造とスメクチック相

このような棒状分子に球状分子を混合すると、枯渇作用 (depletion effect) によって球状分子がスメクチック相の層間に分離してスメクチック相が安定化されることが、コンピューターシミュレーションによって理論的に予測されている (図2) [4]。しかし、このような理論的取り扱いに対する実験的検証これまで報告されていない。そこで、近似的に球状の分子とみなせるテトラアルキルシランの側鎖炭素数が2~16のシリーズ (図3) を合成して、スメクチック相を形成するポリシランに混合し、どのような構造をとるのかシンクロトロン放射光を用いた X 線回折実験により調べた。

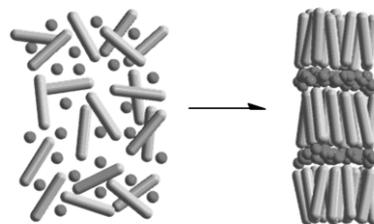


図2 棒状分子と球状分子の混合系

2 実験

サンプルは、共通溶媒であるクロロホルムにポリシランとテトラアルキルシランを重量比 7 : 3 で溶解、飽和クロロホルム蒸気下でキャストフィルムを作成し、これを X 線キャピラリー中で液晶温度 (80°C) でアニールした後、測定に供した。測定は、KEK-PF-BL10C (課題番号 2013G724) に於いてシンクロトロン放射光小角 X 線散乱測定 (X 線波長 : 1.488 Å、カメラ長 : 2.0 m) を行った。

3 結果および考察

発現するスメクチック相の層間隔を、混合したテトラアルキルシランのアルキル側鎖炭素数の関数として系統的に調べた (図4)。その結果、側鎖炭素数が8のときほぼ完全に選択的に層間に分離し、それよりも大きくても小さくても層間に入らないことが分かった。ポリシランの分子間は単斜晶の二次元格子 ($a:18.0\text{Å}$, $b:24.0\text{Å}$, $\gamma:89.1^\circ$) を組むことが明らかになっているが、実験室での広角 X 線回折測定の結果この格子定数はテトラアルキルシランのアルキル側鎖炭素数によって変化しておらず、混合したテトラアルキルシランはポリシランの分子間には侵入していないと結論できる。

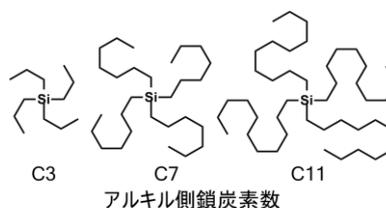


図3 テトラアルキルシランの構造

加えて、この選択的分離はポリシランの分子量の影響をほとんど受けないことが、分子量の異なるポリシラン混合系の同様な測定から確かめられた。

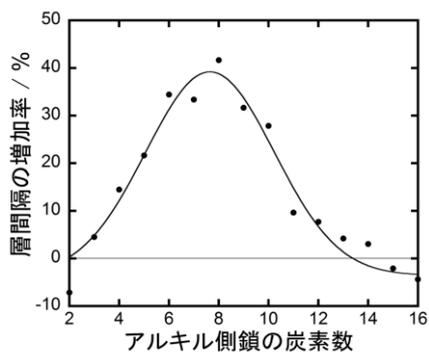


図4 テトラアルキルシランの混合(30%)
によるスメクチック相の層間隔の増加

4 まとめ

棒状分子に球状分子を混合すると、枯渇作用によって球状分子がスメクチック相の層間に分離してスメクチック相が安定化されるという理論的予測を、初めて実験的に実証することができた。

参考文献

- [1] K. Okoshi *et al.*, *Macromolecules* **35**, 4556 (2002).
- [2] K. Okoshi *et al.*, *Liq. Cryst.* **31**, 279 (2004).
- [3] K. Okoshi *et al.*, *Macromolecules* **43**, 5177 (2010).
- [4] T. Koda *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **65**, 3551 (1996).