

液晶性-非晶性ブロック共重合体の高次構造形成

長岡技科大 谷口 真一、竹下 宏樹、宮 正光、竹中 克彦、塩見 友雄

【緒言】本研究では、液晶性-非晶性ブロック共重合体の液晶化による高次構造変化、および、マイクロ相分離構造という制限された空間内における液晶化挙動の特性を、マイクロドメインの形態と大きさ、非晶性成分のガラス転移温度をパラメータとして検討した。ここでは、シアノビフェニル基をメソゲンとする側鎖型液晶性高分子とガラス状およびゴム状非晶性成分からなるブロック共重合体を合成し、その液晶化挙動を主として散乱法、偏光顕微鏡観察を用いて観察した。

【実験】側鎖型液晶性高分子として、ホモポリマーにおいてはスメクチック型液晶を示す poly[11-(4'-cyanophenyl-4"-phenoxy)undecyl acrylate)] を、非晶性成分としてはポリスチレン (PS) またはアクリル酸ブチル (PBA) を持つ液晶性ジブロック共重合体を合成した。液晶相転移の上下における相構造(マイクロ相分離、液晶相)とその転移挙動をを小角 X 線散乱法 (SAXS)、示差走査熱量測定 (DSC)、偏光顕微鏡観察 (POM) により検討した。SAXS 測定は PF の BL-10C において行った。

【結果と考察】Figure 1, 2 にはそれぞれ PS、PBA を非晶性成分とするブロック共重合体の液晶相転移温度 ($T_{iso} \sim 100^\circ\text{C}$ (DSC)) の上下における SAXS プロファイルの代表例を示した。サンプル名中の数字は各成分の分子量 $\times 10^{-3}$ を示す。PS を非晶性成分とするブロック共重合体においては、高温側において秩序-無秩序転移によりマイクロ相分離構造を失うものと液晶化温度の上下においてマイクロ相分離構造は完全に保持したものがあつた。後者において、液晶化はガラス状ポリスチレンドメインにより制限された中で起こっていると言える。一方、PBA を成分鎖に有する試料においては、液晶化によるマイクロ相分離構造の消失は見られなかったものの、その SAXS ピークは液晶化に伴い小角側へ移動し、液晶化によりマイクロ相分離構造の構造周期が大きく不連続的に変わることが分かつた。この不連続な構造再編は、Sm 液晶を形成する時のみ見られた。

PS、PBA いずれの成分を持つ場合においても、ラメラ状、液晶性成分マトリクス状マイクロ相分離構造を形成する場合には、液晶はホモポリマーと同様にスメクチック相を示したが、液晶性成分がシリンダ状マイクロ相分離内にあるときは、ネマチック液晶を形成した。また、球状マイクロドメイン内にある場合には、液晶化自体が阻害され完全に不可能となる場合があつた。

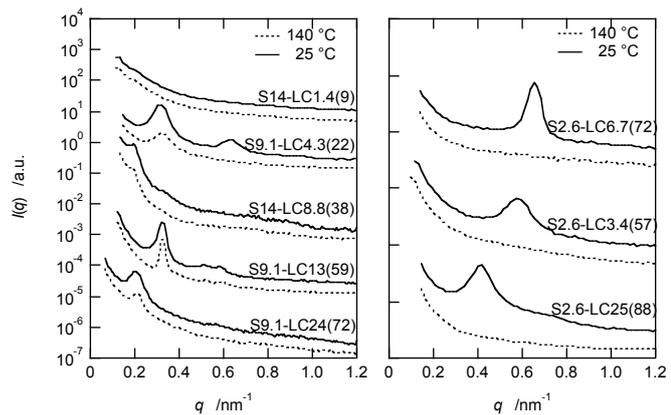


Fig. 1 SAXS profiles of LC-PS block copolymers in isotropic and liquid crystalline state.

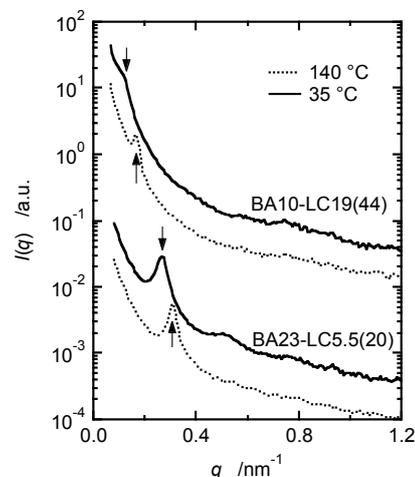


Fig. 2 SAXS profiles of LC-PBA block copolymers in isotropic and liquid crystalline state.