

液晶性-非晶性ブロック共重合体の高次構造形成における

主鎖-メソゲン基間スペーサー長の効果

長岡技科大 竹下宏樹・安達俊介・谷口真一・宮 正光・竹中克彦・塩見友雄

【緒言】側鎖型液晶性高分子の相構造は、主鎖とメソゲン基間の相関の強度を支配するスペーサー部の長さに大きく依存する。さらに非晶性成分とのブロック共重合体においては、液晶相構造だけではなく、マイクロ相分離構造内における界面とメソゲン基の配向方向にもスペーサー長が影響を与えるはずである。スペーサー長の異なる側鎖型液晶性-非晶性ブロック共重合体において、ブロック共重合体のマイクロ相分離構造内における液晶相構造と液晶配向方向を SAXS、DSC、偏光顕微鏡観察 (POM) により検討した。

【実験】6、8、11 個のメチレンスペーサーを有する側鎖型液晶性ブロック鎖とポリアクリル酸ブチルとからなるブロック共重合体 (Fig. 1) を合成した。液晶相転移挙動と相構造をそれぞれ DSC と SAXS により検討した。Linkam CSS-450 でせん断流動を印加した試料のマイクロ相分離構造の配向を二次元 SAXS 測定で、メソゲン基配向を POM で評価することでメソゲン基とマイクロドメインの配向方向の関係を検討した。SAXS 測定は、高エネ研 PF の BL-10C および BL-15A で行った。

【結果・考察】液晶-等方相転移温度 (T_{iso}) 以下において、 $x=6$ のスペーサーを有する液晶ホモポリマーはネマチック (Nm) 液晶を形成したのに対し、 $x=8, 11$ の時はスメクチック (Sm) 液晶構造由来のピークを示した。スペーサー炭素数が短いものでは、Sm パッキングが必要とする主鎖のコンホメーション変化が許容されないためであると考えられる。ブロック共重合体においては、そのマイクロドメイン形態によって大きく挙動を変えた。すなわち、ラメラ状マイクロ相分離構造を形成する場合、マイクロドメイン内でホモポリマーと同様の液晶相構造を示したのに対し、シリンダー状マイクロドメイン内においては、ホモポリマーが Sm 液晶を示した液晶性成分 ($x=8, 11$) においても液晶相は Nm であった。また、Sm 液晶形成時には、融体におけるマイクロ相分離構造を再編することも特徴的であった。

せん断流動を印加したとき、いずれの試料もマイクロ相分離構造はその界面を流動方向に平行に配列することが分かった。鋭敏色検板を挿入した POM 観察により、メソゲン基も流動方向に平行に配列することが分かった。これらのことは、スペーサー長やマイクロドメイン形態にかかわらずメソゲン基はマイクロ相分離界面に平行に配列したことを示す。

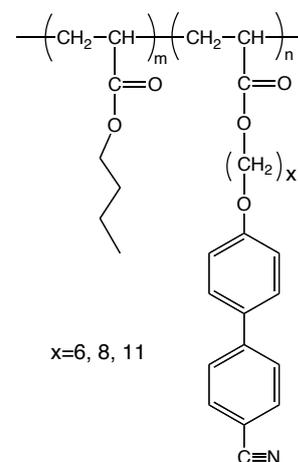


Fig.1 Chemical structure of the liquid crystalline block copolymer.

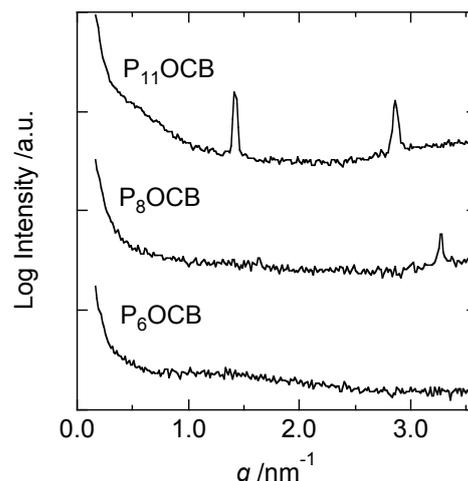


Fig.2 SAXS profiles of the LC homopolymers with different spacer length of $x=6, 8, 11$.