

液晶性ブロック共重合体の相構造形成における マイクロ相分離と液晶化の相関

竹下宏樹、谷口真一、宮 正光、竹中克彦、塩見友雄(長岡技科大)

異種成分鎖を共有結合で連結したブロック共重合体は、その分子量や組成に応じたサイズと形態を有するナノスケールの規則的凝集構造(マイクロ相分離構造)を形成する。ブロック共重合体を形成する成分鎖として液晶性高分子が含まれる場合、その液晶化はマイクロ相分離構造というナノスケールの空間拘束の影響を強く受ける。したがって、高次構造は、液晶化やマイクロ相分離といった空間・時間スケールの異なる相転移間の競争・協奏により決まる。本研究では、スメクチック型液晶を形成する側鎖型液晶性高分子とゴム状非晶性成分とから構成されるブロック共重合体を合成し、その相構造形成過程を時分割 SAXS 法により検討した結果について報告する。

スメクチック(Sm)型液晶を形成する側鎖型液晶性高分子ポリ(11-(4'-シアノフェニル-4''-フェノキシ)ウンデシルアクリレート)(Fig. 1)とポリアクリル酸ブチルから成るブロック共重合体を原子移動ラジカル重合法により合成した。融体及びそこから液晶化挙動を小角 X 線散乱法(SAXS)、DSC、偏向顕微鏡(POM)観察により検討した。

Fig.2 には融体でラメラ状マイクロ相分離構造を形成する試料の降温過程における SAXS プロファイルの時間変化を示す。Sm 層由来のピークが $q=1.4 \text{ nm}^{-1}$ に出現するとともにマイクロ相分離構造由来のピークは分裂しながら小角側へとシフトする。これは液晶化過程のある温度域において、全く別のサイズを持つマイクロ相分離構造が出現することを意味する。この温度領域における POM 写真も 2 種類の液晶構造の共存を示唆した。最終的に形成される液晶は Sm 型であるが、形成過程において過渡的により秩序度の低い液晶相を形成するのかもしれない。液晶性成分がシリンダ状マイクロドメイン内にある場合液晶化は抑制されネマチック液晶となった。また球状マイクロドメイン内では液晶化が不可能であった。

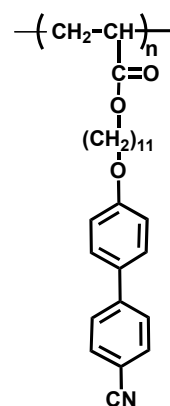


Fig.1 Chemical structure of the side-chain liquid crystalline block.

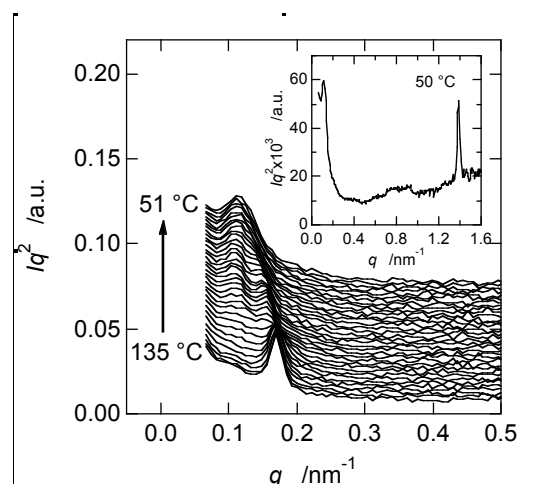


Fig. 2 Temperature dependence of the SAXS profile of B38LC30 in cooling. The inset is the whole profile at 50 °C.