



## 液晶性ブロック共重合体の相構造解析

竹下宏樹, 鈴木涼平, 金澤暉, 徳満勝久  
滋賀県大院工

キーワード：ブロック共重合体, 高分子液晶, ミクロ相分離

### 1. 背景と研究目的

側鎖型液晶性高分子は側鎖メソゲン基の配向により液晶転移する。転移挙動はメソゲン基の種類や主鎖とメソゲン基を繋ぐスペーサー長に強く影響されることは当然であるが、高分子主鎖がそこにどう関係するかについて考察した例はほとんど無い。例えば、スメクチック (Sm) 液晶相では、主鎖は Sm 層構造間に閉じ込められることとなり、それに合わせたコンフォメーションが要請される。

本研究では、液晶性-非晶性ブロック共重合体を合成し、その恒等周期を観察することにより、液晶性成分の主鎖のコンフォメーション変化を検討することを目的とした。

### 2. 実験内容

シアノビフェニル型側鎖を有する液晶性-非晶性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。非晶性成分はポリ(アクリル酸 *tert*-ブチル)またはポリ(アクリル酸 *n*-ブチル)である。ミクロ相分離と液晶構造を小角 X 線散乱法 (SAXS) により測定した。また、液晶メソゲン基の配向方向をせん断流動下における SAXS および偏光顕微鏡 (POM) 観察により測定した。

### 3. 結果および考察

液晶性ホモポリマーおよびブロック共重合体とも、 $T_{\text{iso-LC}}$  以下において Sm 層構造由来の SAXS ピークが観察された ( $q=1.4 \text{ nm}^{-1}$  付近)。また、ブロック共重合体ではより小角側にはラメラ状ミクロ相分離構造に由来するピーク群が観察された。

せん断流動下における SAXS および POM より、メソゲン基はミクロ相分離界面に対して平行に配向していることが分かった。つまり、主鎖はミクロ相分離界面に対してと垂直方向に伸長されている可能性がある。

$T_{\text{iso-LC}}$  以下におけるミクロ相分離構造の恒等周期  $d_{\text{MPS}}$  をブロック共重合体の分子量  $M_{n, \text{block}}$  に対して両対数プロットしたものを Fig. 1 に示す。非晶性-非晶性ブロック共重合体では、恒等周期は分子量の  $2/3$  乗に従って増加することが知られているが、本研究においては、 $d_{\text{MPS}}$  は  $M_{n, \text{block}}$  の  $2/3$  乗より大きな傾きで増加した。このことから、液晶性-非晶性ブロック共重合体では、非晶性状態よりも主鎖が引き伸ばされていることが明らかになった。これは、Sm 液晶を形成した液晶性成分の主鎖が Sm 層構造間に 2 次的に束縛される効果、およびミクロ相分離構造界面におけるブロック共重合体 1 分子あたりの界面積が Sm 層間隔に影響を受ける効果によると考えられる。

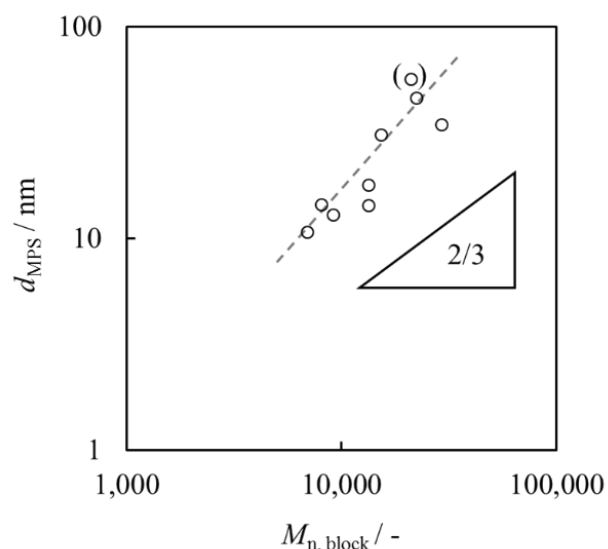


Fig. 1  $M_n$  dependence of  $d_{\text{MPS}}$  for the LC block copolymers.