

主鎖型ポリエステルの特異な液晶配向挙動

—高分子は流動方向に垂直に並ぶ!？—

東京工業大学 有機・高分子物質専攻

渡辺 順次

1 はじめに

液晶、ブロック共重合体、界面活性剤が形成するスメクチック（ラメラ）相は、層内で分子が自由に並進運動できる2次元液体である。スメクチック相がせん断流動すると、層は流動速度と温度に依存して図1に示す3種の配向状態をとる¹⁻⁹。私たちが取り扱っている主鎖型高分子が形成するスメクチック液晶には、他のスメクチック相にはない特徴がある。それは、隣接した層がほぼ伸びきった高分子鎖で連結

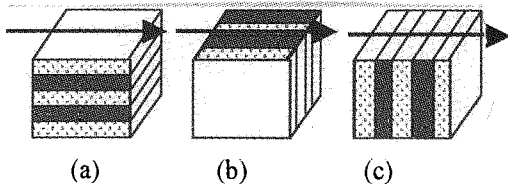
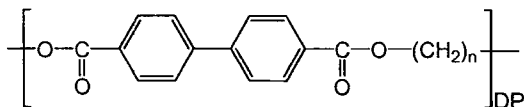


図1 せん断流動によるスメクチック相の層の配向。矢印が流動方向。

されていて(図2b)、個々の層のずれが起こりえないことである。ところがこの主鎖型高分子スメクチック液晶をせん断流動させると、隣接する層のずれを必然的に伴うと思われる図1aの配向状態をとった。この配向の発見から、主鎖型高分子スメクチック液晶に高分子鎖が折りたたまれたできたラメラ構造が存在することを明らかにしてきた。

2 主鎖型高分子スメクチック液晶

液晶構造を形成する芳香族メソゲンを柔軟なアルキル・スパーサーで連結した主鎖型高分子は、サーモトロピック液晶性を示す。ピフェニルジカルボン酸をアルカンジオールで連結したポリエステルBB-n (n=3-9)



は、スメクチック液晶を形成する¹⁰⁻²²。スメクチック液晶のX線回折パターン(図2a)には、スメクチック層構造に由来する子午線上のシャープな反射と、層内のメソゲンの液體的な充填を示す広角側の散漫反射がある。スメクチック層反射の面間隔は、アルキル鎖の炭素-炭素結合をすべてトランスとした場合のメソゲン間距離とほぼ等しい。アルキル炭素数nが奇数の場合、広角側の散漫反射は赤道線の上下に分かれる。メソゲンが層に対して傾いていることを示している。奇数炭素数のアルキル鎖をすべてトランス配座として2つのメソゲンを連結した図を描いてみると、メソゲンの傾く方向が隣接した層で

反対になったスメクチックCA(Sm-CA)相(図2b)であることがわかる。一方、偶数炭素数の場合は、メソゲン長軸が層に対して垂直になったスメクチックA相となる¹⁰⁻¹⁵。このように主鎖型高分子スメクチック液晶では、メソゲンを連結するアルキルスパーサー炭素数の偶奇でスメクチック液晶構造自体が変化する。逆に高分子鎖の形態は液晶構造に制約され、少なくとも局所的にはほぼ伸びきっていることがわかる。

モノドメイン配向試料のX線回折パターンは液晶構造決定の重要な手がかりとなる。メルト状態の高分子液晶をピンセットでつまみ上げれば繊維状のモノドメイン試料が調製できる。液体状態にあるBB-nポリエステルをピンセットでつまみ上げると、図2aのように分子鎖が繊維軸方向に高度に配向した回折パターンが得られる。一方、スメクチック液晶状態をピンセットでつまみあげて調製した繊維試料のX線回折パターンは、図2aを90度回転したものになる。つまり、主鎖型高分子スメクチック液晶を1軸延伸すると、分子は延伸方向に対して垂直に配列する(スメクチック層が延伸方向に配列する)^{17,18,23-25}。また、この繊維はガラス転移温度(50℃)より十分低い室温で2倍程度延伸可能であり、延伸によりスメクチック構造はまったく変化しない^{17,18}。

層が流動方向に配列して流動すると言いついても、2つのメカニ

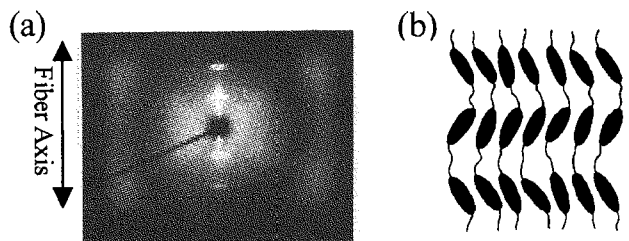


図2 (a) BB-5が形成するスメクチック液晶の広角X線回折パターンと(b)対応するスメクチック液晶構造。層構造を形成するメソゲンは、ほぼ伸びきったアルキル・スパーサーで連結されている。

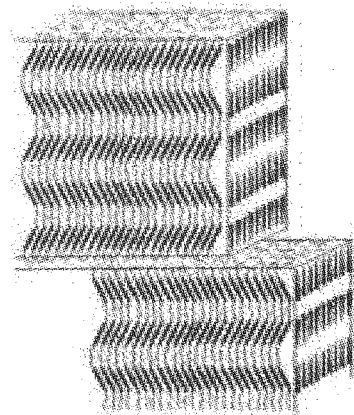


図3 主鎖型高分子スメクチック液晶の折りたたみ鎖ラメラ構造

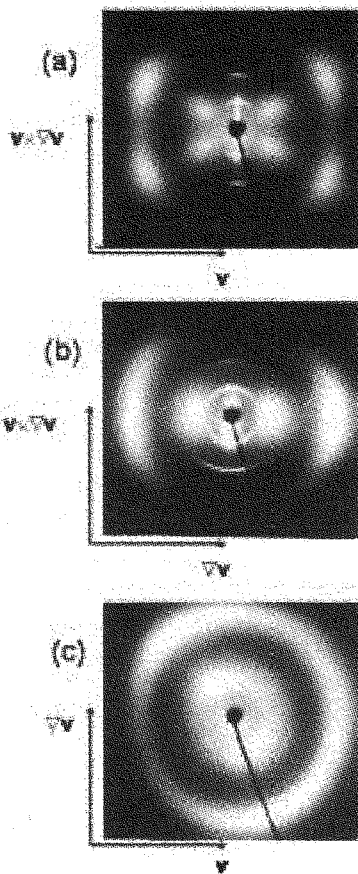


図4 140°C、 $\dot{\gamma} = 0.214 \text{ s}^{-1}$ でせん断流動したSm-CA液晶の広角X線回折パターン (a)は Vv 方向、(b)は v 方向、(c)は $v \times Vv$ 方向にX線ビームを入射した。

ズムがある。1つは、図1aのように隣接する層のずれ、もう1つは、図1bのように層内の分子の液体的な流動である。1軸延伸ではこれらの区別はつかないけれども、ガラス転移点以下の延伸を分子の液体的な流動を伴う図1bのメカニズムでは説明できないので、層は図1aのように配列、流動すると考えた。ただし、各々の層は1本のほぼ伸びきった高分子鎖に貫かれ連結されているから、隣接する層がずれることはない。そこで主鎖型高分子スメクチック液晶にもポリエチレン結晶に見られるような折りたたみ鎖ラメラ構造があり、この折りたたみ鎖ラメラがせん断流動した結果、スメクチック液晶が配列すると説明してきた(図3)。しかし、主鎖中にあるメソゲンの配向を考えれば、高分子鎖は液晶状態で伸びきっているのが安定である。液体から液晶化するときに折りたたみが残っても、分子に運動性のある液晶相では伸びきっていくと考えられる。ところが、理論的には液晶状態では鎖の折りたたみでエントロピーを獲得する一方、メソゲンの配向相関を保つため、高分子鎖はヘアピン状に折りたたまれた状態でも安定だといわれている^{27,28)}。折りたたみ構造は主鎖型高分子ネマチック液

晶の中性子散乱実験で見えていた²⁹⁾ので、スメクチック液晶にもあるだろうと考えた。この折りたたみ鎖ラメラ構造を捉えるべく小角X線散乱実験を重ねたが、スメクチック液晶状態から結晶化したBB-n固体の小角X線回折で面間隔200Å程度の回折ピークは捉えたもの^{13,19-22)}、液晶状態あるいはそのガラス状態ではシンクロトロン放射光を使っても回折ピークはまったく観測されなかった。スメクチック液晶からの結晶化温度を上げると長周期が小さくなるという特異な現象を見つけ、それをスメクチック液晶に折りたたみ鎖ラメラがあれば説明できる言ってみただけでも¹¹⁾、液晶状態に折りたたみ鎖ラメラ構造がある確証を得たかった。

そこで、折りたたみ鎖ラメラ構造モデルを立てたスメクチック液晶の配向挙動に立ち戻ることにした。図2aと図2bの配向を区別するために回転レオメータでスメクチック液晶をせん断流動させて、X線回折で配向状態を捉えた。

3 せん断流動配向

実験にはBB-5のアルキル・スパーサー中央の炭素にメチル基を導入したBB-5(3-Me) ($M_n = 7.7 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.7$)を用い、そのSm-CA液晶のせん断流動配向挙動を調査した。BB-5(3-Me)の液晶-液体転移温度は150°C、降温しても結晶化せず30°Cでガラス化する。このスメクチック液晶を回転型レオメータ(UBM RheosolG3000NT、コーン・プレート、直径25mm、角度5.6deg)を用い、速度 $\dot{\gamma}$ で定常せん断流動させた。せん断応力はせん断印加直後に最大値に達した後減少し、60分で定常値となった。そこで、60分間せん断流動させた試料を急冷、液体窒素で凍結してレオメータ治具から剥がし取り、広角X線回折パターンで配向状態を評価した。そして主鎖型高分子スメクチック液晶は、せん断流動速度と温度に依存して2種の配向状態をとることを見いだした。

140°C、 $\dot{\gamma} = 0.214 \text{ s}^{-1}$ でせん断流動したSm-CA液晶の広角X線回折パターンを図4に示す。X線ビームを速度勾配 Vv 方向に入射したパターン(図4a)と速度 v 方向に入射したパターン(図4b)では、それらに垂直な $v \times Vv$ にスメクチック層反射が見られるのに対し、 $v \times Vv$ 方向からX線を入射したときの回折パターン(図4c)には層反射が見られない。つまり、層法線は $v \times Vv$ 方向にある。また、広角側のハローは、図4aでは赤道線上下方向にスプリットしているのに対し、図4bでは赤道線上に集中している。この違いはメソゲンがずり面上で傾いていることを示している⁷⁾。したがって、図4に対応させてスメクチック層構造を描くと図6aの「垂直配向」となる。

温度を下げて低速でせん断流動させると、まったく異なるX線回折パターンを示す配向試料が得られた。図5は、130°C、 $\dot{\gamma} = 6.38 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ でせん断流動したSm-CA液晶の広角X線回折パターンである。X線ビームを Vv 方向に入射したパターン(図5a)ではごく弱いスメクチック層反射が確認できるが、広角側のハローはリング状に広がっている。X線ビームを v 方向に入射したパターン(図5b)と $v \times Vv$ 方向に入射したパターンでは Vv 方向に明確なスメクチック層反射が観測される。したがって、スメクチック層法線は Vv 方向にあり、図6bに描い

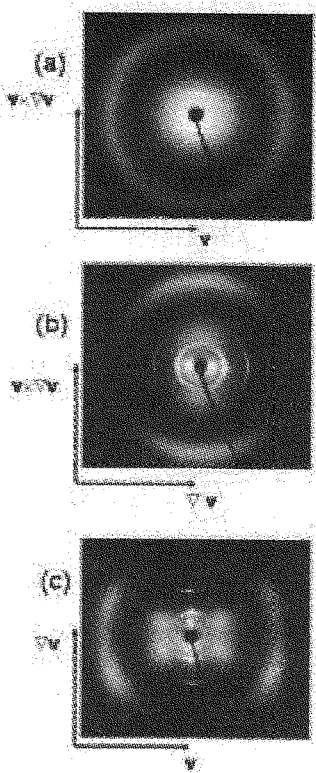


図5 130°C, $\dot{\gamma} = 6.38 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ でせん断流動した Sm-CA 液晶の広角X線回折パターン。(a)は ∇v 方向、(b)は v 方向、(c)は $v \times \nabla v$ 方向にX線ビームを入射した。

た平行配向となる。スメクチック層が ∇v 方向に層法線に向けているにもかかわらず、X線ビームを ∇v 方向に入射したパターン(図5a)にスメクチック層反射が現れる、また、 v 方向に入射したパターンでスメクチック層反射がアーク状に広がっていることから、スメクチック層構造は $v \times \nabla v$ 方向に波打っていると考えた。

主鎖型高分子Sm-CA液晶のせん断流動配向は、温度とせん断速度で変化する。レオメータのトルク範囲でせん断流動させ配向状態を調べた(図7)。主鎖型高分子スメクチック液晶は、液晶-液体転移点に近い高温で速くせん断流動すると垂直配向し、転移点から十分低い温度でゆっくりせん断流動すると平行配向する。この傾向はジブロック共重合体スメクチック(ラメラ)相のせん断流動配向挙動の結果¹⁶⁾と共通している。

4 平行配向と折りたたみ鎖ラメラ構造

はじめに述べたように、平行配向ではスメクチック層法線が速度勾配方向にあるから、隣接したスメクチック層のすべりを必然的に伴う。層が独立した分子で形成されているジブロック共重合体のラメラ相や低分子スメクチック液晶では隣接した層のずれが可能である。一方、ほぼ伸びきった高分子鎖が多数の層を貫いている主鎖型高分子スメクチック液晶では、液晶構造を保ったまま個々のスメクチック層を

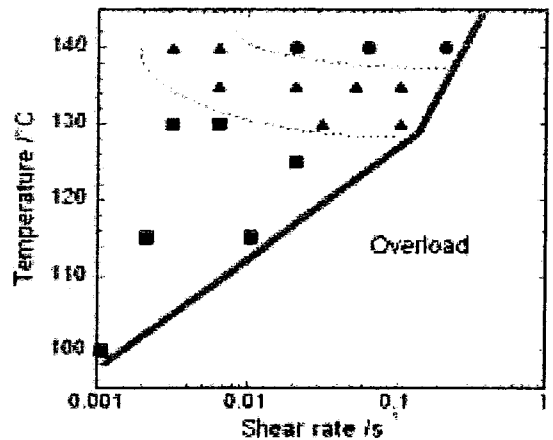


図7 BB-5(3-Me)スメクチック CA 液晶のずれ流動配向のダイアグラム。●: 垂直配向、■: 平行配向、▲: 垂直配向と平行配向の中間状態

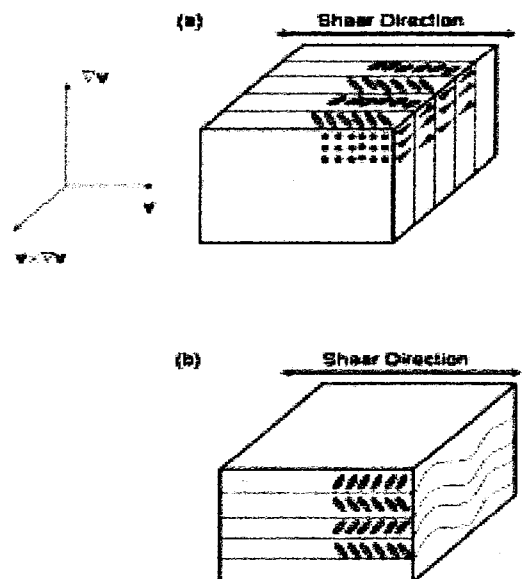


図6 (a)図4および(b)図5のX線回折パターンから描いたスメクチック層の配向状態。(a)垂直配向、(b)平行配向。

ずらすことはできない。やはり、折りたたみ鎖ラメラ構造を考えざるを得ない。

ジブロック共重合体のラメラ相の平行配向は、理論的には2成分の粘度が異なる場合に期待される⁹⁾。折りたたみ鎖ラメラ構造にも粘度の異なる2つの部分があると考えられる。主鎖型高分子液晶のメソゲンの配向はそれらを連結しているアルキル・スパーサーの伸びきった形態と直接関係するから、高分子鎖の折りたたみは液晶構造の欠陥になる。欠陥の集中したラメラ界面と欠陥の少ないラメラ内部では粘度が異なるだろう。見方を変えても、やはり折りたたみ鎖ラメラ構造を想定すれば説明がつく。

そこで、折りたたみ鎖ラメラ構造の存在を液晶ガラス状態で確かめるために、平行配向試料に $v \times \nabla v$ 方向からシンクロトロン放射光X線を照射し、小角散乱(SR-SAXS)測定を行った(高エネルギー加速器研究機構、放射光研究施設BL10C)(図8)。 ∇v 方向、すなわち分子軸方向の $q = 0.8 \text{ nm}^{-1}$ (面間隔80 Å)に散乱極大がある。この長周期構造の存在は力学的性質からも示唆される。BruinsmaとRabinによれば、平行配向したラメラの厚さ(d)は

$$(\eta\dot{\gamma})_c \cong \frac{(k_B T)^{5/2}}{K^{3/2} d^3} \quad (1)$$

で表される^{20,27)}。ここで、 $(\eta\dot{\gamma})_c$ はラメラ構造が破壊されるときの臨界応力、 K はラメラの凝集エネルギーである。 $(\eta\dot{\gamma})_c$ を、平行配向試料をせん断流動させて垂直配向に変化させたときに表れた最大応力

(3.0kPa)、 $K = k_B T_i$ (T_i は液晶-液体転移温度)とすると、 $d = 120 \text{ Å}$ となる。この値は明らかに、スメクチック層厚(16.4 Å)ではなく、小角X線散乱の面間隔の80 Åに対応している。したがって、せん断流動で平行配向するのはこの長周期構造である。長周期は、繰り返し単位長の5-8倍程度で、分子鎖長よりも十分に小さい。以上から、主鎖型高分子BB-5(3-Me)のスメクチック液晶には厚さ80 Åの折りたたみ鎖ラメラ(図3)が存在し、それが平行配向した結果、層がずり平面と平行になると理解した。

5 おわりに

では、主鎖型高分子スメクチック液晶はどうして高温で垂直配向、低温で平行配向するのか。スメクチック液晶での折りたたみ鎖ラメラ構造の存在とジブロック共重合体のせん断流動配向挙動の理論的な解釈^{7,9)}から、次のように答えておこう。垂直配向は、スメクチック層内でのメソゲンの流動で生じる。とすれば、図1bと図1cの配向が考えられるけれども、せん断変形でスメクチック層構造が変形を受けないようにスメクチック層法線は $v \times \nabla v$ 方向を向き、垂直配向(図1b)になる。温度が下がると、層内のメソゲンの流動粘性が急増し、スメクチック層内のメソゲンの流動が困難となるとともに、液晶の秩序の高い部分と欠陥部分で流動粘性の差が大きくなる。メソゲンの配向がアルキル・スパーサの伸びきり形態と直接関係する主鎖型高分子スメクチック液晶では、液晶の構造欠陥が高分子鎖の折りたたみで生じる。したがって折りたたみ鎖ラメラ界面に欠陥が集中する。層内でのメソゲンの流動粘性が高くなると、欠陥の少ないラメラ内部と欠陥が集中したラメラ界面で粘度の差が顕著になる。この粘度の差が折りたたみ鎖ラメラの平行配向を生み出す。その結果、スメクチック層がずり面に平行になり、平行配向したように見える。

文献

- 1) Koppi, K. A.; Tirrell, M.; Bates, F. S.; Almdal, K.; Colby, R. H. *J. Phys. II (France)* **1992**, *2*, 1941.
- 2) Zhang, Y.; Wiesner, U. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 4784.
- 3) Leist, H.; Maring, D.; Thurn-Albrecht, T.; Wiesner, U. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8225.
- 4) Kannan, R. M.; Kornfield, J. A. *Macromolecules* **1994**, *27*, 1177.
- 5) Gupta, V. K.; Krishnamoorti, R.; Kornfield, J. A.; Smith, S. D. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4464.

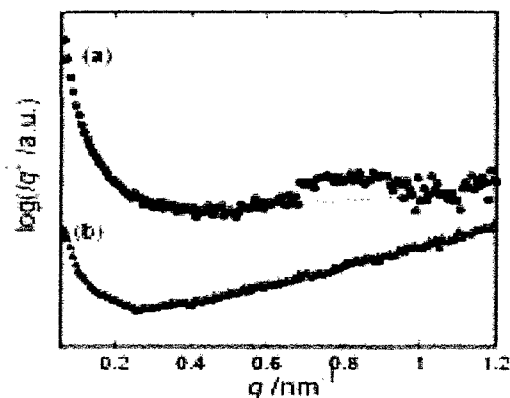


図8 130°C、 $\dot{\gamma} = 6.38 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で流れ流動した Sm-CA 液晶の放射光小角X線散乱プロファイル。X線ビームを $v \times \nabla v$ 方向に入射し、1次元検知器を(a) ∇v 方向、(b) v 方向に置いた。

- 6) Hamley, I. W. *J. Phys. Condens. Matter* **2001**, *13*, R643.
- 7) Cates, M. R.; Milner, S. T. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 1856.
- 8) Bruinsma, R.; Rabin, Y. *Phys. Rev.* **1992**, *45*, 994.
- 9) Frederickson, G. H. *J. Rheol.* **1994**, *38*, 1045.
- 10) Watanabe, J.; Hayashi, M. *Macromolecules* **1988**, *21*, 278.
- 11) Watanabe, J.; Hayashi, M. *Macromolecules* **1989**, *22*, 4083.
- 12) Watanabe, J.; Kinoshita, S. *J. Phys. II (France)* **1992**, *2*, 1237.
- 13) Watanabe, J.; Hayashi, M.; Nakata, Y.; Niori, T.; Tokita, M. *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 1053.
- 14) 林 学、渡辺順次、応用物理 **1994**, *29*, 565.
- 15) 渡辺順次、液晶 **1998**, *2*, 28.
- 16) Tokita, M.; Osada, K.; Watanabe, J. *Liq. Cryst.* **1998**, *24*, 477.
- 17) Tokita, M.; Osada, K.; Watanabe, J. *Polym. J.* **1998**, *30*, 589.
- 18) Tokita, M.; Osada, K.; Kawachi, S.; Watanabe, J. *Polym. J.* **1998**, *30*, 687.
- 19) Tokita, M.; Takahashi, T.; Hayashi, M.; Inomata, K.; Watanabe, J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1345.
- 20) Tokita, M.; Osada, K.; Watanabe, J. *Liq. Cryst.* **1997**, *22*, 453.
- 21) 戸木田雅利、長田健介、土屋 仁、渡辺順次、高分子論文集 **1999**, *56*, 184.
- 22) 戸木田雅利、長田健介、富田清蔵、渡辺順次、繊維学会誌 **1999**, *55*, 502.
- 23) Church, S. P.; Patel, V. L.; Khan, N.; Bashir, Z. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, *289*, 25.
- 24) Leland, M.; Wu, Z.; Chhajer, C.; Ho, R.-M.; S. Z. D. Cheng; Keller, A.; Kricheldorf, H. R. *Macromolecules* **1997**, *30*, 5249.
- 25) Bello, P.; Bello, A.; Lorenzo, V. *Polymer* **2001**, *42*, 4449.
- 26) Martinz-Gomez, A.; Perena, J. M.; Lorenzo, V.; Bello, A.; Perez, E. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5798.
- 27) de Gennes, P. G. in *Polymer Liquid Crystals*, Ciferri, A.; Krigbaum, W. R.; Mayer, R. B. eds. Academic Press, New ork, 1982; p124.
- 28) Williams, D. R. M.; Warner, M., *J. Phys. Fr.* **1990**, *51*, 317.
- 29) Li, M. H.; Brulet, A.; Cotton, J. P.; Davidson, P.; Strazielle, C.; Keller, P. *J. Phys. II (France)* **1994**, *4*, 1843.