

# 側鎖型液晶性高分子の相挙動における 側鎖長と側鎖密度の効果

(滋賀県大工) ○竹下宏樹、井戸浩明、金澤暉、徳満勝久

## 【はじめに】

側鎖型液晶性高分子の相転移挙動に影響を与えるパラメータとしては、スペーサー長やメソゲン種、分子量等が主たるものであるが、非晶性成分との共重合体の場合はそれらに加えて液晶性成分モル分率 ( $f_{LC}$ ) すなわち側鎖のグラフト密度が重要となる可能性がある。すなわち主鎖上における液晶成分の側鎖グラフト密度が主鎖のコンホメーションやメソゲン基間距離に影響し、それが相挙動に影響を及ぼす可能性である。本研究では、 $f_{LC}$  および主鎖-メソゲン基を連結するスペーサー長の異なる側鎖型液晶性-非晶性ランダム共重合体を合成し、 $f_{LC}$  とスペーサー長が液晶相転移に与える影響について検討した。

## 【実験】

シアノビフェニル基をメソゲン基とするアクリル酸エステル型の液晶性モノマーとアクリル酸 *tert*-ブチルから、共重合組成およびスペーサー長の異なる側鎖型液晶性-非晶性ランダム共重合体 (LCP9, LCP11, 数字はスペーサーのメチレン基数を示す) を原子移動ラジカル重合法により合成した (Fig. 1)。

得られたポリマーの  $f_{LC}$  は NMR により、分子量は SEC により決定した。相転移挙動は DSC および偏光顕微鏡 (POM)、小角・広角 X 線散乱法 (SAXS、WAXS) により評価した (Photon Factory, BL6A)。また、誘電緩和測定 (DRS) により、側鎖の分子運動性評価も行った。

## 【結果と考察】

DSC により測定した液晶-等方転移温度 ( $T_{iso}$ ) および液晶転移エンタルピー ( $\Delta H$ ) は、 $f_{LC} > 0.75$  では変化が小さく、 $\Delta H$  は非晶性成分導入によりむしろ増加する傾向も見られた。SAXS で得られたピーク位置から算出した Sm 層間隔 ( $d$ ) およびピークの半値幅 ( $FWHM$ ) の  $f_{LC}$  依存性を Fig. 2 に示す。 $T_{iso}$  および  $\Delta H$  の低下が見られなかった  $f_{LC} > 0.75$  の範囲においては、 $d$  および  $FWHM$  の値もほぼ一定であり、非晶性成分導入が液晶相秩序を低下させないことを示した。これらの結果は、Sm 層面内における最近接メソゲン基間の横方向距離と主鎖上の側鎖グラフト間距離 (非晶性成分に依存) の整合性により理解できると考える。すなわち、ビニルポリマーにおいては、主鎖上の側鎖グラフト間距離はおよそ 0.25 nm であるのに対して、Sm 層面内におけるメソゲン基間距離はそれよりも大きい。したがって、非晶性成分の導入は、 $f_{LC} > 0.75$  においては主鎖上の側鎖グラフト間距離の拡大により、主鎖やスペーサーにかかるストレスを緩和する方向に働くと考えられる。

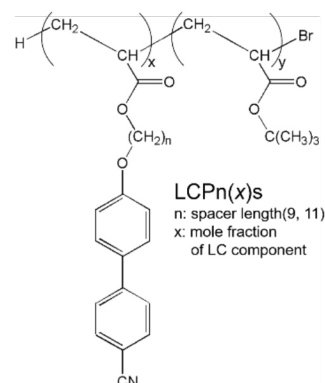


Fig. 1 Chemical structure of LCP9(x)s and LCP11(x)s.

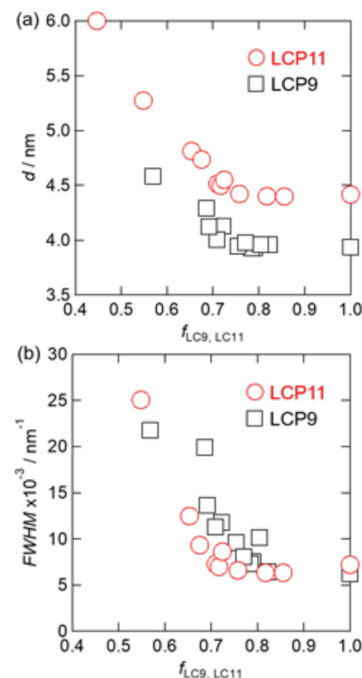


Fig. 2 LC mole fraction dependence of (a) LC-isotropic transition temperature ( $T_{iso}$ ) and (b) enthalpy ( $\Delta H$ ).

The effects of side chain length and side chain density on the phase behavior of side-chain liquid crystalline polymers., Hiroki TAKESHITA, Hiroaki IDO, Akira KANAZAWA, Katsuhisa TOKUMITU: The University of Shiga Prefecture, 2500 Hassaka, Hikone, Shiga 522-8533, Japan, Tel: 0749-28-8356, E-mail: takeshita.hi@mat.usp.ac.jp