

# スメクチック液晶側鎖とかご型シロキサン側鎖を持つランダム共重合体の長距離秩序ラメラ構造の発現と配向制御

## Alignment Control of Long-Range Ordered Lamellar Structure Formed by Random Copolymers with Liquid Crystalline Azobenzene and POSS Side-Chain Units

名大VBL<sup>1</sup>, 名大院工<sup>2</sup> °永野 修作<sup>1</sup>, 永井 美帆<sup>2</sup>, 原 光生<sup>2</sup>, 関 隆広<sup>2</sup>

Nagoya Univ. VBL<sup>1</sup>, Nagoya Univ.<sup>2</sup>, °Shusaku Nagano<sup>1</sup>, Miho Nagai<sup>2</sup>, Mitsuo Hara<sup>2</sup>, Takahiro Seki<sup>2</sup>

E-mail: snagano@chembio.nagoya-u.ac.jp

ブロック共重合体のマイクロ相分離構造など非相溶な多成分が形成する相分離構造は、液晶分野では溶媒と溶質の相分離による構造形成であるリオトロピック液晶系と見なすことができる。一方、サーモトロピック液晶は、分子の排除体積効果に基づいて液晶構造を形成する。本研究では、メソゲン側鎖とそれに非相溶な側鎖成分をもつランダム共重合体を設計し、側鎖間の強い偏析作用により、サーモトロピック性のスメクチック相にリオトロピック液晶系の相分離構造を導入したヘテロスメルチックラメラ構造の形成を試みた。スメクチック相を示すアゾベンゼン (Az) メソゲンと、有機物と相溶せず強い自己集合性を持つかご型シロキサン (POSS) を側鎖にもつランダム共重合体 (P(Az-co-POSS)) (Figure 1) を合成し、形成される高規則性ラメラ構造および薄膜の配向を斜入射 X 線散乱 (GI-SAXS) 測定により評価した結果を報告する。

リビングラジカル重合により P(Az-co-POSS) を合成した。示差走査熱量測定および偏光顕微鏡観察を行い、液晶性を同定した。P(Az-co-POSS) 粉末とこのランダム共重合体を構成するアゾベンゼンのホモポリマー粉末、POSS のホモポリマー粉末をそれぞれキャピラリーに封入したサンプル (バルク) を用い、X 線散乱測定により液晶相の構造解析を行った。

示差走査熱量測定から、P(Az-co-POSS) は、55°C にガラス転移温度を、98°C に吸熱ピークを示し、中間相を示すことがわかった。偏光顕微鏡観察では、98°C より高温では複屈折は観察されず暗視野となった。それ以下の温度では、複屈折性が確認され、光学組織が観察された。この中間相を X 線散乱測定により構造解析を行った。Figure 2c に、70°C の散乱プロファイルを示す。また、比較のための PAz ホモポリマーの液晶相 (Figure 2a)、PPOSS ホモポリマーのガラス状態 (Figure 2b) の散乱プロファイルも併せて示す。P(Az-co-POSS) は、面間隔 5.7 nm に相当する鋭い 1 次散乱ピークを示し、小角領域から等間隔に 6 次以上の高次ピークが認められた。等間隔のピークはラメラ構造に帰属でき、高次ピークは長距離秩序性の高い構造となっていることが示唆される。一方、P(Az-co-POSS) を構成する PAz ホモポリマーは、面間隔が 3.2 nm であるスメクチック A (SmA) 相を示し (Figure 2a)、POSS のホモポリマーは、半値幅の広いブロードな散乱を示した (Figure 2b)。これらと比較すると、P(Az-co-POSS) は、全く異なる散乱プロファイルを示していることがわかる。以上の結果から、複屈折性と X 線散乱から、ランダム共重合化により、P(Az-co-POSS) は、構成するモノマーのホモポリマーよりも高規則なラメラ構造をもつスメクチック液晶であることが明らかとなった。

当日は、PDMS-*b*-PAz 添加膜による P(Az-co-POSS) のスメクチック構造のプレーナー配向制御および PPLC 光液晶配向膜によるヘテロスメルチックラメラ構造の面内配向制御に関する結果もあわせて報告する。

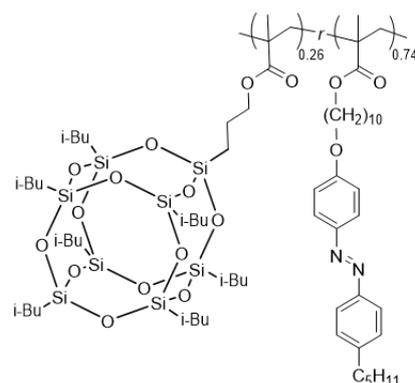


Figure 1. Chemical structure of random copolymer with azobenzene and POSS side chains (P(Az-co-POSS)).

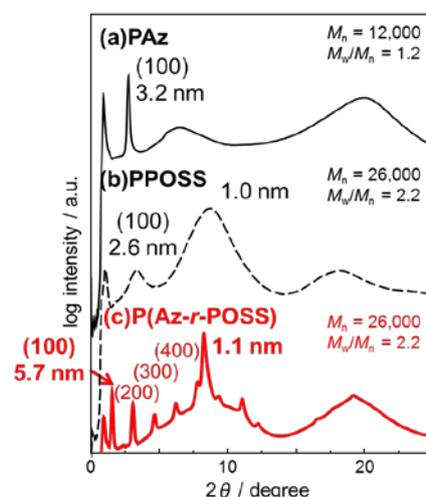


Figure 2. XRS profiles of (a) PAz homopolymer (80°C), (b) PPOSS homopolymer (30°C) and (c) P(Az-co-POSS) (70°C) in a bulk state.