

棒状らせん高分子混合系におけるエントロピーを駆動力とした液晶構造形成に関する研究

Study on Entropy-driven LC Formation in Mixture of Helical Rigid-Rod-like Polymers

加藤樹 (Itsuki KATO)

The entropy-driven liquid crystalline (LC) phase formation of monodisperse hard-rod particle systems is well understood both theoretically and experimentally. Since the initial approach of the theoretical works in 1950s, it has been shown that the most common LC sequence of the nematic—smectic—columnar phases takes place in the systems of hard-rod particles based on the numerical experiments and computer simulations. These theoretical predictions agreed well with the thermotropic LC behavior of rigid-rod helical polysilanes; although there still remain further theoretical productions unverified. In this study, we experimentally explore the mixtures of rigid-rod components to provide the verifications for these theoretical productions.

凝縮系物理学の分野では、単純な棒状粒子がその濃厚相において、体積密度を上げていくとネマチック相からスメクチック相さらにはカラムナー相といった高次液晶相へ、段階的な相転移(Fig 1)を示す事が古くから計算モデルを用いた理論的研究により予測されている。これらの理論的予測の多くは、剛体斥力(エントロピー)のみが考慮に入れられており、構造に特異的な分子間相互作用が支配的な現実の系では適当な実験系が存在しなかったため、その実験的検証はほとんど行われてこなかった。そこで、本研究室では、非常に剛直かつ無極性の棒状らせん高分子であるポリシラン(Fig 2)を合成し、その分子量分布を非常に狭く調製する事によって理論的に予測された液晶相系列が発現することを発見し報告してきた。私は同様な棒状粒子の力学モデルを用いたさらなる理論的予測の実験的検証をテーマに研究を行っており、これまでに以下の成果を挙げた。

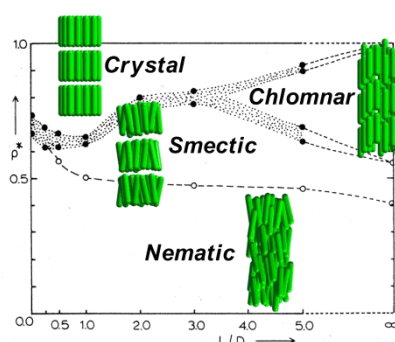


Fig 1. Predicted phase diagram of rod-like particles.

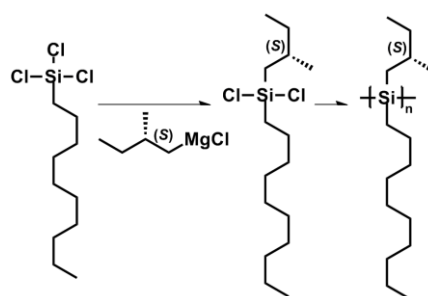


Fig 2. Synthesis of poly[n-Decyl-(S)-2-methylbutylsilane].

1) 太さの異なる棒状粒子の混合系において、枯渇作用とよばれるエントロピー的な駆動力により混合した二成分の相分離が起こることが予測されており、アルキル側鎖炭素数が異なるポリシランの二成分混合系にてスメクチック相分離が起こることを明らかにした(Fig 3)。

2) 5倍以上長さの異なる棒状粒子の混合系においてスメクチック相の相分離が起こることが予測されており、分子量が5倍以上異なるポリシランの二成分混合系にて同様なスメクチック相分離が起こることを明らかにした(Fig 4)。

これらはほぼ同じ分子の混合系であり、構造形成／相分離は系のエンタルピーに殆ど寄与せず、エントロピーを駆動力としてしていると考えられる。そこで、結晶では古くから知られているが高分子では報告例のない、エントロピーを駆動力とする相分離である、光学異性体高分子の相分離について現在検討を行っている。

3) S体の光学活性側鎖を持つ左巻きらせんポリシラン(Fig 2)をポリイミド配向膜上に展開すると、層法線がラビング軸に対して時計回りに33度傾いたスメクチック相を形成し、右巻／左巻らせんの等量混合物である側鎖に光学活性側鎖をもたないアキラル体のポリシランを配向膜上に展開すると、時計方向に33度傾いたドメインと反時計方向に33度傾いたドメインが相分離することを見出している¹。そこでR体の光学活性側鎖を持つ右巻きらせんポリシランを合成し、互いにエナンチオマーであるS体ポリシランとR体ポリシランの混合系においてこれら2種類のドメインが相分離するのかを検証する(Fig 5)。R体ポリシランの光学活性側鎖合成原料は市販されていないため、合成ルートの探索を行い、現在合成を行っている(Fig 6)²。

今後は、合成したR体ポリシランを用いた光学異性体高分子混合系の液晶構造形成を小角X線散乱、原子間力顕微鏡を用いて明らかにする予定である。

[1] K. Okoshi *et al.*, *Langmuir* **28**, 4811 (2012)

[2] S. Takashi *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75**, 111 (2002)

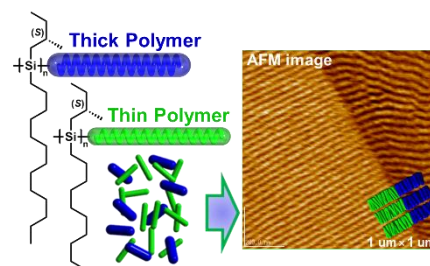


Fig 3. Segregation in binary mixtures of polymers with different diameters.

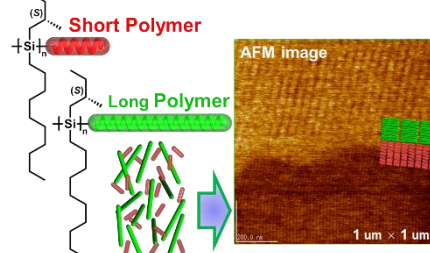


Fig 4. Segregation in binary mixtures of polymers with different molecular lengths.

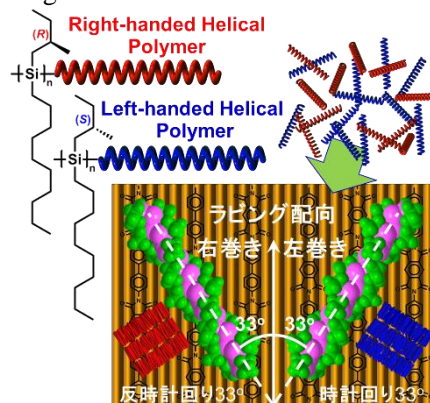


Fig 5. Segregation in racemic mixtures of helical polymers.

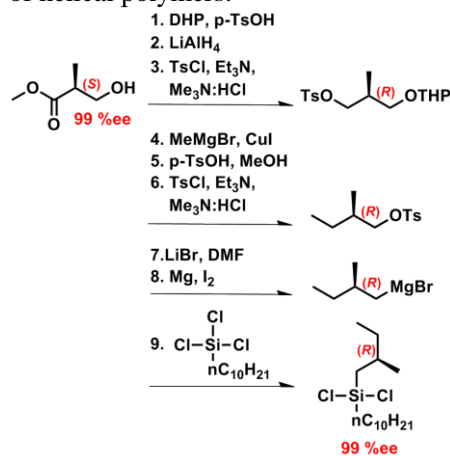


Fig 6. Synthesis of n-Decyl-(R)-2-methyl-butyl-dichlorosilane.