

太さの異なる棒状高分子の混合系におけるスメクチック相の相分離

Segregation of smectic phases in the binary mixture of rod-like polymers with different diameters

応用化学生物学科 大越研人 (Kento OKOSHI)

The binary systems of mono-disperse hard-rod-like particles with different diameters have been predicted to segregate into smectic phases by the numerical experiments and computer simulations. This segregation is entropically driven based on the steric repulsion between particles. In this study, we present an experimental finding of the predicted segregation by synchrotron radiation small-angle (SR-SAXS) and wide-angle X-ray diffraction (SR-WAXD) in the thermotropic LC systems of the binary mixtures of the polysilanes with different alkyl side chain length (poly{*n*-tridecyl-(*S*)-2-methylbutylsilane}, poly{*n*-dodecyl-(*S*)-2-methylbutylsilane}, poly{*n*-undecyl-(*S*)-2-methylbutylsilane}, and poly{*n*-decyl-(*S*)-2-methylbutylsilane}), which can be regarded as rods with different diameters.

棒状の剛体粒子が濃厚相においてスメクチック相と呼ばれる層状の液晶相を形成することが、力学モデルを用いた理論的研究によって古くから予測されている。我々は、ポリシラン (Fig 1) と呼ばれる非常に剛直な高分子の分子量分布を狭く調製することにより、予測されたスメクチック相が発現することをこれまで報告してきた。また近年、太さの異なる棒状粒子を混合すると枯渇作用とよばれるエントロピー的な相互作用によって、混合した二成分の相分離が起こることが、同様な理論的研究により予測されている。(Fig 2)。

本研究では、アルキル側鎖の炭素数を異なる分子量分布が非常に狭いポリシラン (P13MBS, P11MBS, P10MBS (Fig 3)) を合成し、その混合系において発現する液晶相の構造を、シンクロトロン放射光を用いた小角 X 線散乱測定、広角 X 線回折測定、および原子間力顕微鏡観察を用いて調べた。¹

その結果、P11MBS と P10MBS の混合系では、スメクチック相の層間隔を表す小角 X 線散乱のレイヤーリフレクションが 1 つだけ観測され、混合比に対して計算される層間隔に加成性が成り立っていることから、2 つの成分の混合が起こるのに対して、もう少し太さの差が大きい P13MBS と P10MBS の混合系では、それぞれスメクチック相の層間隔が別々のピークとして観察され、それぞれのスメクチック相が相分離していることが確認された。同様な結果は混合サンプルの原子間力顕微鏡像でも観察されており、理論的予測が実験的に再現することが確かめられた。

参考文献：

1. 加藤樹・田中汰久治・篠原成輝・大越研人 “太さの異なる棒状高分子の混合系におけるスメクチック相の相分離” 第 64 回高分子学会年次大会予稿集 1F22 (2015).

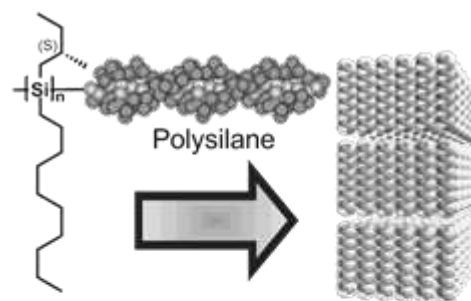


Fig 1. Smectic phase of polysilane.

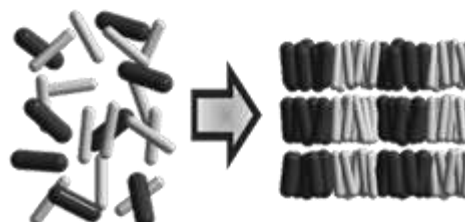


Fig 2. Predicted phase separation of smectic phases

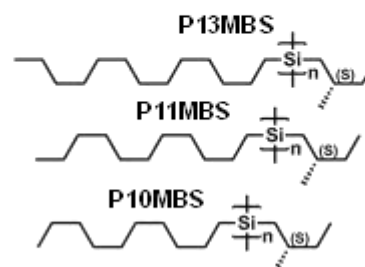


Fig 3. Chemical structure of polysilane