クローイングポリマー

液晶と高分子の狭間で考えること

戸木田雅利

主鎖型液晶性高分子は、液晶構造を形成するメソゲンが柔軟なアルキル鎖で連結された半屈曲性高分子だ。液晶構造解析で有力な X 線回折法では、スメクチック液晶中でメソゲンが層構造を形成していることがわかる。それを手がかりに液晶中の高分子鎖の姿を描くと、主鎖中の連続した二つのメソゲンはほぼ伸びきったアルキル鎖で連結されている。これを繰返せば液晶相で分子鎖は全体にわたって伸びきっていることになる。しかし、分子鎖は本当に伸びきっているのだろうか？

この疑問は、主鎖型高分子スメクチック液晶の流動配向挙動から生じた。高分子液晶を液体状態にしてピンセットでつまみ上げれば、液晶が高度に配向した繊維試料が得られる。ところが重合度が上がらず、液体をつまみ上げても産毛のような繊維しかひけない試料があった。そこで温度を下げてポリマーを液晶状態にすればいいだろうとピンセットでつまみ上げてみた。液体を紡糸した繊維では、分子鎖が繊維軸方向に、それに垂直にスメクチック層が配向する。ところが、液晶を紡糸した繊維では、スメクチック層が繊維軸方向に配向している。この配向は、スメクチック層が滑りあって流動方向に並んだと考えれば説明がつくけれども、主鎖型高分子では 1 本の分子鎖が多数の層を貫いているからそんなことは起きえない。液晶相で高分子鎖は伸びきっておらず、ポリエチレン結晶のように折りたたまれてラメラ構造が形成され、そのラメラが滑っているのではないかと考えた。

ラメラ構造の長周期が小角 X 線散乱 (SAXS) で現れるだろうと、液晶状態から急冷した液晶ガラス試料を測定した。しかし、条件をいくら変えて測定しても液晶やそのガラスでは長周期は現れない。そんな時、液晶を徐冷して結晶化させると長周期が現れたという論文を偶然見つけた。それをただ真似ただけでは芸がない。液晶状態のポリマーを基板上で流動配向させた後に結晶化させた試料で測定した。すると流動方向に対し垂直方向に鋭いスポットがあった。ラメラ構造は結晶で観測されるが、液晶状態の流動で配向するのだから液晶状態にも存在すると結論した論文を出した¹⁾。

ところがその後、ラメラは幻かも？ というデータも得てしまった。心中穏やかでなくなり、早速、回転型レオメータを用いて流動配向挙動の問題に立ち戻った。すると

①生年 ②大学(院)の研究室名
と研究テーマ ③現在の専門分野

①1971 年②東京工業大学大学院理工学研究科高分子工学専攻/渡辺研究室/スメクチック液晶を形成する主鎖型高分子のモルホロジーに関する研究③液晶性高分子、高分子の構造と物性

スメクチック層法線が速度勾配方向に向いた配向が現れた。その配向液晶ガラスの SAXS パターンには層法線方向にスメクチック層間隔の 5 倍の長周期が現れた。この結果こそ、スメクチック液晶に折りたたみ鎖ラメラが存在することを示すものだった。

液晶相での高分子鎖の形態の問題に、私はスメクチック液晶で取り組んだが、世界はネマチック液晶で議論していた。その始まりは「ネマチック液晶状態で高分子鎖は hairpin 状に fold している」という de Gennes の論文である²⁾。そして hairpin folding の存在は主鎖型高分子ネマチック液晶の中性子散乱で確認されていた³⁾。

その中性子散乱実験ではとらえられていなかったが、論文には「hairpin folding の存在確率はボルツマン因子に比例する」、つまり昇温すると分子鎖の fold の数が増える」とある。この変化をマクロな量で観測しようと考えた。このとき、「ゴム弾性は液体状態の 1 本の高分子鎖の振舞いで理解できる」という教科書の一節が頭をよぎった。これだ。主鎖型ネマチック液晶高分子を架橋してゴムにすれば、fold 数の変化はゴムの伸縮でとえられる。架橋剤を加えて液晶ポリエステルを溶融縮重合し、無配向の液晶エラストマーを得た。観測にはモノドメイン試料が必要だ。高分子液晶は、液晶状態で延伸すれば、モノドメイン試料が調製できる。このモノドメイン・ネマチックエラストマーは、ネマチック温度領域で昇降温すると、液晶配向度は一定のまま、配向方向に 50% も可逆に伸縮した⁴⁾。エラストマーの伸縮から見てきた液晶状態の高分子鎖の姿は、主鎖中のメソゲンの配向秩序と高分子鎖の形態の多様性の両方を見事に満足していた。

文 献

- 1) M. Tokita, *et al.*: *Macromolecules*, **29**, 1345 (1996)
- 2) P. G. de Gennes: in "Polymer Liquid Crystals," A. Ciferri, W. R. Krigbaum, R. B. Mayer, Eds., Academic Press, New York, 1982, p. 124
- 3) M. H. Li, *et al.*: *J. Phys (France)*, **4**, 1843 (1994)
- 4) M. Tokita, *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 1729 (2006)

Interesting Problems in Polymer Science Produced Both
by Liquid Crystallinity and by Polymeric Properties

(TOKITA, Masatoshi 東京工業大学大学院理工学研究科・助手, 博士(工学))