

電場により配向した液晶/高分子混合系の相転移のダイナミクスに関する研究

西辻 祥太郎

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻

博士課程 2 回生

2007A1818 BL45XU

<目的及び背景>

二成分混合系の濃度揺らぎの臨界現象については、今まで数多くの研究がなされてきた。一相領域にある二成分混合系の散乱関数は Ornstein-Zernike(OZ)型関数で表され、浸透圧縮率に依存した散乱強度 $I_{oz}(0)$ および濃度揺らぎの相関長 ξ_{oz} が得られる。それらの温度依存性は一般に 3D Ising Model に従い、高分子溶液の臨界現象もそれに従うことがわかっている¹⁾。低分子液晶/高分子混合系も高分子溶液の一種である。この系では濃度揺らぎに加えて液晶の配向揺らぎが存在する。液晶は温度により等方相や液晶相をとるが、等方相においても電場を印可することにより液晶分子が配向する。これまでに BL45XU にて上限臨界共溶温度型の相図を有する低分子液晶/高分子混合系である Polystyrene(PS)/4-Cyano-4'-octylbiphenyl(8CB)混合系の一相領域の温度で液晶の配向による濃度揺らぎの異方性から生じる異方的な散乱像を得ており、低分子液晶/高分子混合系では一相状態にある高分子溶液の二成分系と異なり、液晶分子の配向揺らぎに伴う効果が新たな濃度揺らぎを誘起し、二種類の濃度揺らぎのモードが存在することがわかっている²⁾。液晶の異方性を外場などによりコントロールすることにより配向性の高いナノ構造を自己組織化により創製することが可能である。こうしたナノメートルスケールの構造を設計することは”ナノテクノロジー”の技術につながる問題として工学的にも重要である。本研究では低分子液晶/高分子混合系において液晶が等方相であり、かつ、混合系が一相である温度領域から曇点以下に温度ジャンプさせて相分離による自己組織化させる際に、電場を与えることによる影響について明らかにすることが目的である。

<実験>

試料として高分子 polystyrene(PS, 重量平均分子量 $M_w=6.88 \times 10^4$, 不均一指数 $M_w/M_n=1.03$) および液晶 4-cyano-4'-octylbiphenyl(8CB) を用いた。これらを 8CB/PS=90/10(wt/wt) の割合で混合し、約 10wt% toluene 溶液にして 80.0°C で溶媒を蒸発させることにより均一な溶液を作製した。またこの混合系の曇点は 63.5°C であることは光散乱により調べてある。これまでの研究で 64.5, 68.5, 73.5°C において電場 800V/mm を印加したとき異方的な散乱像を得ている。実験のレイアウトは Fig.1 に示した。温度ジャンプに使うヒーターブロックと試料を入れるセル

は電場をかけながら温度ジャンプができ、さらにハッチの外から操作できるように特別な装置を作成した。このセルにサンプルを充填し、系が一相かつ液晶が等方相である温度において 0V/mm および 800V/mm の電場を印可した後、曇点以下に温度ジャンプさせて相分離を誘起し、時分割小角 X 線散乱測定を行った。時分割小角 X 線散乱実験を行うために CCD カメラ+イメージインテンシファイアをディテクターに用いた。測定時間は 0V/mm は 1.51sec、800V/mm は 4.54sec である。

<結果>

無電場で 73.5°C(曇点より 10°C上)から 58.5°C(曇点より 5°C下)に温度ジャンプした結果の散乱強度の円環平均をとり、散乱ベクトル q に対してプロットしたグラフを Fig.2 に示した。0sec の散乱プロフィールを見ると報告されている研究結果²⁾と同じように小角領域に強度の upturn が見られた。また時間が経過するにつれ相分離構造の粗大化に伴い散乱強度が増大しているのがわかった。傾きを見ると -3 から -2 に変化している。はじめは液晶分子の配向ゆらぎに起因する濃度ゆらぎにより傾きが大きくなっているが相分離が進行するにつれ自己組織化した相分離構造内の熱ゆらぎの散乱が大きくなり -2 に変化していると考えられる。次に 800V/mm において 73.5°Cから 58.5°Cに温度ジャンプした結果を示した。

Fig.3 に 0sec での電場に対して平行方向(horizontal)と垂直方向(vertical)の散乱プロフィールを示した。報告されている研究結果²⁾と同じように小角領域において電場に垂直方向の散乱強度が増加し異方性が表れているのがわかった。次に Fig.4 に平行方向、Fig.5 に垂直方向の散乱プロフィールの時間変化を示した。小角領域において電場に垂直方向の散乱強度が増加しており異方性が表れているが、水平方向と垂直方向ともに散乱強度は時間が経過してもあまり変化しなかった。これは液晶分子の配向揺らぎに伴う濃度揺らぎの効果が相分離構造の形成を抑制するためだと考えられる。

これらのことより、液晶の配向のコントロールにより自己組織化の速度などを異方的にコントロールすることができることがわかった。

<References>

- 1) N. Kuwahara, D. V. Fenby, M. Tamsky, and B. Chu, J. Chem. Phys 55,1140(1971)
- 2) Takenaka M, Shimizu H, Nishitsuji S, and Hasegawa H, Macromolecules 39,6229(2006)

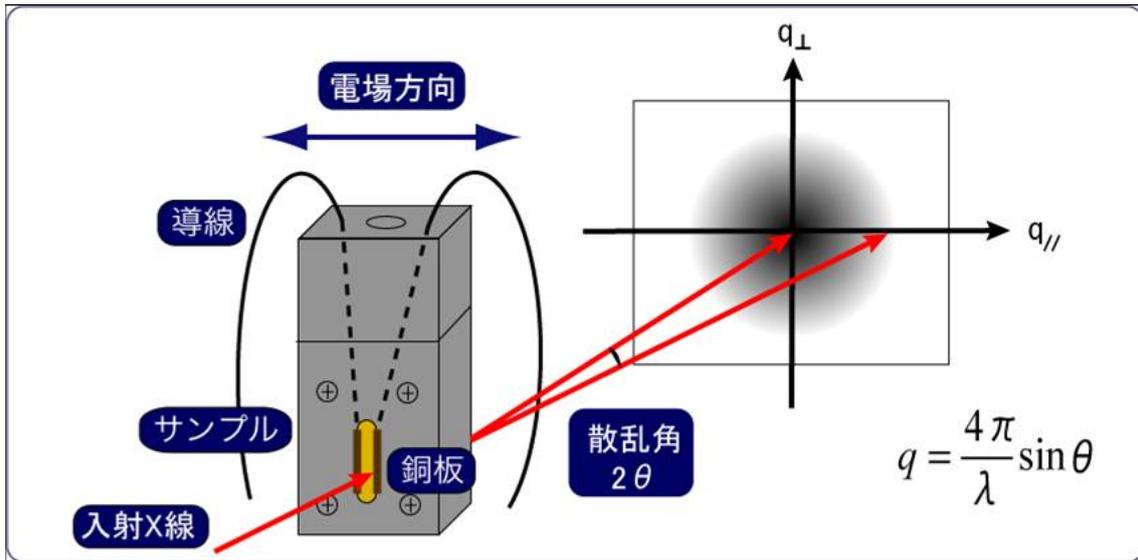


Fig.1 実験のレイアウト

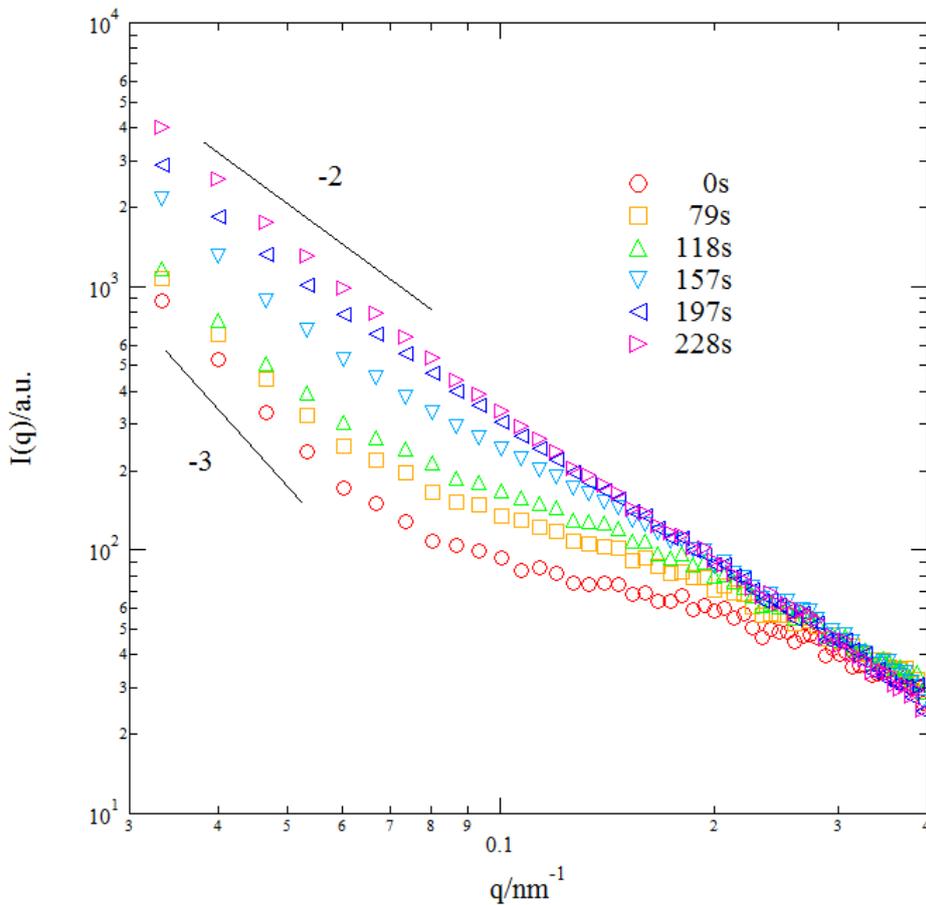


Fig.2 無電場での 73.5°C から 58.5°C に温度ジャンプした時の散乱プロフィール

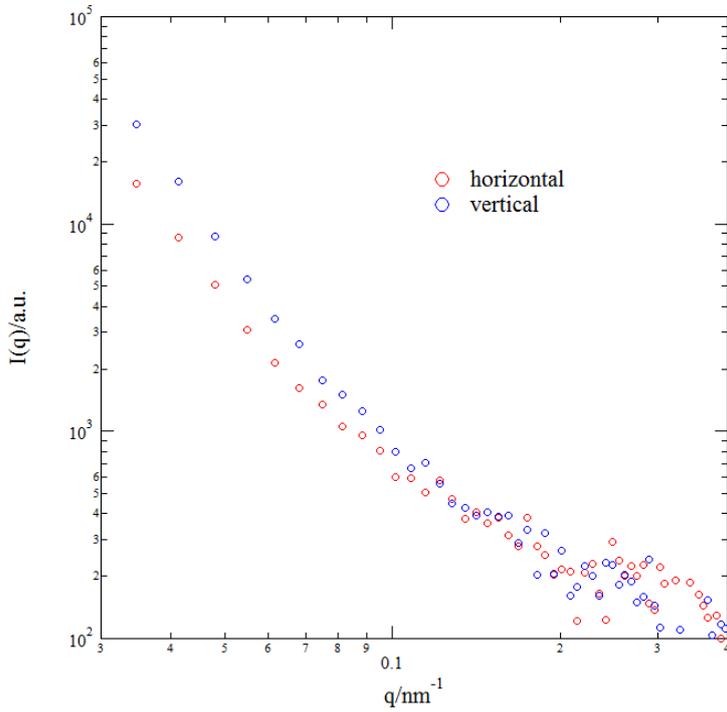


Fig.3 800V/mm での 73.5°C から 58.5°C に温度ジャンプした時の 0sec における散乱プロフィール

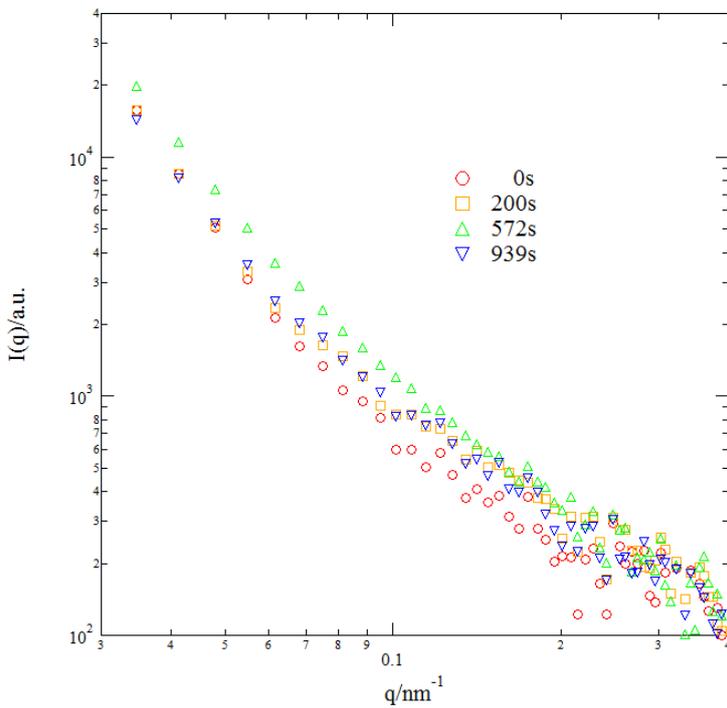


Fig.4 800V/mm での 73.5°C から 58.5°C に温度ジャンプした時の散乱プロフィールの時間変化

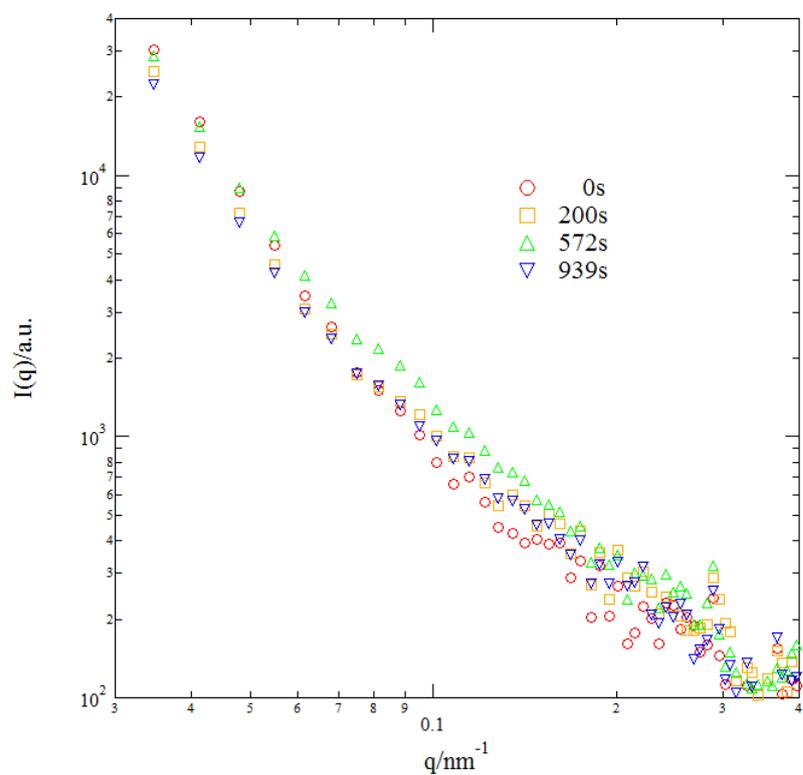


Fig.5 800V/mm での 73.5°Cから 58.5°Cに温度ジャンプした時の散乱プロフィールの時間変化