

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 31 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22340120

研究課題名(和文) 側鎖型高分子液晶の層ゆらぎダイナミクスの観測とせん断流動配向メカニズムの解明

研究課題名(英文) Observation of Layer Fluctuations and Dynamics in Side-Chain polymer Nematic Liquid Crystals

研究代表者

戸木田 雅利 (TOKITA, Masatoshi)

東京工業大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：30301170

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円、(間接経費) 4,380,000円

研究成果の概要(和文)：高分子液晶のダイナミクスの特徴を明らかにすることを目的に、2つのメソゲンをアルキル鎖で連結した二量体液晶分子のネマチック液晶BCBO- $m$  ( $m$ はアルキル鎖炭素数)の動的散乱測定を行った。動的散乱から、液晶ダイレクターの広がりや曲げのモードの周波数( $K/\lambda$ )を決定することに成功した。それらは $m$ の偶奇に依存する偶奇振動を示した。 $m$ が偶数のほうが奇数よりも大きな値を示した。フレデリクス転移挙動から弾性定数を調べたところ、同様な偶奇効果が弾性定数にもみられ、周波数の偶奇効果は弾性定数に支配されるものと結論した。

研究成果の概要(英文)：The dynamic behaviour of twin dimer nematic liquid crystals were investigated for  $\alpha,\omega$ -bis(4-cyanobiphenyl-4'-yloxy)alkanes (BCBO- $m$ ,  $m = 7-10$ : the number of spacer methylene units) by dynamic light scattering and the frequencies of the splay, twist and bend modes were determined successfully. The frequencies of BCBO- $m$  are dependent on  $m$ : they oscillate depending on the parity of  $m$  with exhibiting larger values for even-membered BCBO- $m$  and decrease with increasing  $m$ . Such an odd-even oscillation in the splay and bend mode frequencies are governed by that in the elastic constants.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学 生物物理・化学物理

キーワード：二量体液晶 動的散乱 ネマチック液晶

1. 研究開始当初の背景

スメクチック層構造は液晶，ブロック共重合体，界面活性剤などのソフトマテリアルで形成される基本構造である。ラメラ相をせん断流動したときの層配向には層法線が速度勾配方向，速度方向，それらに垂直なニュートラル方向を向く3種がある。このうち層法線が速度方向を向く transverse 配向はせん断によって層が傾いたり，層間隔が変化したりするため，最も起こりにくい。層法線が速度勾配方向を向く平行配向は，速度勾配方向に積層した層のすべりで達成されると直感的にも理解でき，かつ観測されてきた。層法線がニュートラル方向を向く垂直配向はジブロック共重合体ラメラ相で1992年にKoppiらによってはじめて見出された[Koppi et al., J. Phys. II France 1992, 2, 1941.]。同時にせん断速度増加に伴う平行垂直配向転移が明らかになり，以来，平行垂直配向転移について実験・理論の両面から研究が進められてきた。平行垂直配向転移は，理論的には，せん断流と熱ゆらぎによる層の動的な波うち(層ゆらぎ)とのカップリングに起因すると理解される。遅いせん断速度では，層ゆらぎが平均化され，平行配向している層は互いに滑りあえるけれども，速い速度では，層ゆらぎは平均化されず，波打った層が互いにぶつかり合ってしまう。結果，平行配向よりも垂直配向が安定となり，平行垂直配向転移が起こると考えられている[Goulian & Milner, Phys. Rev. Lett. 1995, 74, 1775.]。

申請者は側鎖型液晶性高分子 PMnME のせん断流動配向を調査してきた。側鎖型液晶性高分子に着目した理由は，リビングラジカル重合法で分子量分布が狭い(1.3以下)単独重合体はもちろん，明確なマイクロドメイン構造を形成する液晶性非晶性ブロック共重合体が容易に調製できるからである。これまでに液晶配向によって非晶シリンダーマイクロドメインの配向を制御できること[Tokita et al., Macromolecules 2007, 40, 7276.]や，マイクロドメイン界面が液晶配向を誘起すること[Tokita et al., Jpn. J. Appl. Phys. A 2006, 45, 9152.]を明らかにしてきた。そして，この配向メカニズムを解明すべく，液晶高分子の配向挙動とレオロジー挙動を調査してきた。次に述べる結果が本研究を着想するきっかけとなった。

側鎖型高分子 PM10ME のスメクチック液晶の層配向が，せん断の時間スケールの短縮に伴い，平行垂直平行と配向転移することを見出した。一定ひずみ速度の定常流，あるいはひずみ振幅80%の大振幅振動ずり(Large Amplitude Oscillatory Shear, LAOS)を印加した試料の配向状態をX線散乱像から評価した。その結果，ひずみ速度 $=10^{-3} \sim 100 \text{ s}^{-1}$ の範囲の定常流で， $\dot{\gamma}$ の増加に伴う平行垂直配向転移を，周波数 $=10-$

$1 \sim 102 \text{ s}^{-1}$ の範囲のLAOSで， $\dot{\gamma}$ の増加に伴う垂直平行転移を確認した。粘度の $\dot{\gamma}$ および依存性から，せん断流動の時間スケールが $\tau_s = 1/\dot{\gamma} = 1/\omega$ であることを示し，側鎖型高分子スメクチック液晶の層配向が $\tau_s$ の短縮に伴い，平行垂直平行と配向転移すると結論した。また，層の波うちがなく，外観が透明であるほど巨視的な完全平行配向モドメインが $\dot{\gamma} > 10 \text{ s}^{-1}$ のLAOSで得られることを見出した。

スメクチック液晶の粘度の $\dot{\gamma}$ または依存性はこの配向転移と関連する。一般に，高分子溶融体の粘度は $\dot{\gamma}$ あるいは $\omega$ の増加に伴って減少するshear thinningを示す。高分子液晶では，これに加えて粘度平坦域よりも低せん断速度側でshear thinningが起こる[Asada et al., J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp. 1985, 41, 229]。このRegion I shear thinningは液晶ダイレクターの熱ゆらぎとせん断とのカップリングで説明されているけれども，それを直接的に示す実験事実は得られていない。申請者は，PM10MEのスメクチック液晶が2段階のshear thinningを示すこと，さらに，これら2つのshear thinningがそれぞれ層の平行垂直垂直平行配向転移と関連することを見出している。以上から高分子液晶特有の低せん断速度側のshear thinningの要因は，上述の配向転移と同じく，層ゆらぎとせん断とのカップリングであると予測する。

$\dot{\gamma}$ では，層ゆらぎの時間スケールはどのくらいなのだろうか？どのくらいの時間スケールの層ゆらぎがせん断中に平均化されたり，せん断とカップリングしたりするのだろうか？層ゆらぎとせん断とのカップリングが配向転移や特異な粘性挙動の要因となると予測されるにもかかわらず，この疑問に答える実験データは得られていない。層ゆらぎの時間スケールの決定は動的散乱光子散乱法による手法が確立されており，低分子液晶で $10^4 \text{ Hz}$ の周波数の層ゆらぎが観測されている[Ribotta et al., Phys. Rev. Lett. 1974, 32, 6]。

2. 研究の目的

本研究の当初の目的は，(高分子)液晶の層ゆらぎのダイナミクスを観測し，層ゆらぎとせん断流とのカップリングの視点からせん断流動配向メカニズムとレオロジー特性の要因を解明することであった。しかし，スメクチック液晶での測定は困難を極めた。そこで，動的散乱では，高分子液晶のモデル化合物としての二量体液晶を検討し，メソゲンの連結効果が液晶の粘弾性挙動に及ぼす影響について明確にすることとした。

高分子液晶については，側鎖型ネマチック液晶についてせん断流動配向挙動を調査し，側鎖型高分子液晶に特有なスメクチックゆらぎの存在，そのゆらぎの緩和時間の分子量依存性を示唆する結果を得た(雑誌論文の11)。

しかし動的光散乱法ではそれに相当するようなデータは得られなかった。本報告書では二量体ネマチック液晶の揺らぎに関して得られた知見について述べる。

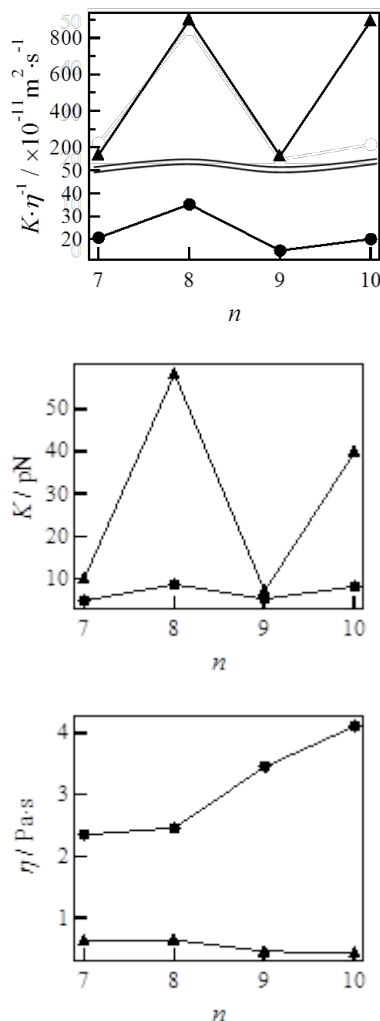
### 3. 研究の方法

ガラス基板に IPS 用ポリイミド膜を塗布してラビングしたセルに試料を注入し、DLS の測定セルを作成した。ネマチック相温度にて、ジオメトリを設定して動的光散乱測定を行い、光子相関関数から splay, twist, bend モードの揺らぎの速度をそれぞれ決定した。各モードの揺らぎの速度は弾性係数と粘性係数の比  $K/\eta$  によって定量化できる。 $K$  を電場下でのフレデリクス転移で決定し、 $K$  や  $\eta$  が揺らぎの速度に与える影響を調査した。温度は等方相温度で規格化したパラメータ  $t_{\text{norm}} (=T[K]/T_i[K])$  で統一した。

### 4. 研究成果

2 つのメソゲンをアルキルスペーサーで連結した二量体液晶は、メソゲンとアルキルスペーサーを交互に連結した主鎖型高分子液晶のモデル化合物として研究されている。高分子液晶の熱力学的諸量などがアルキル鎖炭素数の偶奇で振動する偶奇効果は、二量体液晶でも見られ、メソゲンの連結効果によるものである。本研究では、ネマチック液晶の配向揺らぎにおけるメソゲンの連結効果を、二量体液晶  $\alpha, \omega$ -bis(4-cyanobiphenyl-4'-yloxy) alkanes (BCBO- $n$ ) の動的光散乱(DLS)測定で調査し、偶奇効果の検討、および単量体ネマチック液晶との比較を行った。

BCBO- $n$  ( $n=7\sim 10$ ) の splay および bend モードの  $K/\eta$ ,  $K$ ,  $\eta$  を  $n$  に対してプロットした図を図 1 にそれぞれ示す。両モードの揺らぎの速度に対応する  $K/\eta$  は  $n$  に対して偶奇振動を示すことが明らかとなった。この現象は、弾性係数が大きく偶奇振動することに起因し、粘性係数はいずれの  $n$  でも各モード。また、単量体液晶と比較して、偶数で連結した二量体液晶は、bend モードの  $K/\eta$  が著しく大きくなり、奇数で連結した二量体液晶は bend モードの  $K/\eta$  の温度依存性が逆転することを見いだした。これらの性質は、弾性係数と粘性係数の比の温度変化率で説明できると結論づけた。



(図 1) 二量体ネマチック液晶のスプレイ変形 ( $\epsilon$ ) とベンド変形 ( $\eta$ ) の弾性率と粘性率の連結鎖炭素数依存性

- (上) 動的光散乱法で決定される  $K/\eta$
- (中) フレデリクス転移で決定される  $K$
- (下) 上記 2 つから計算される  $\eta$

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 19 件)

- (1) Tokita, M., Itoh, M., Marumo, K., Harada, Y., Kang, S., Sakajiri, K., & Watanabe, J. (2013). Macrocyclised phenyl cinnamate dimer utilisable as photoresponsive chiral dopant for nematic liquid crystals. *Liquid Crystals*, 40(7), 900–905. doi:10.1080/02678292.2013.790094 査読有
- (2) Sato, K., Koga, M., Kang, S., Sakajiri, K., Watanabe, J., & Tokita, M. (2013). Lamellar Morphology of an ABA Triblock Copolymer with a Main-Chain Nematic Polyester Central Block. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 214(10), 1089–1093. doi:10.1002/macp.201300073 査読有

- (3) Tokita, M., Shikinaka, K., Hoshino, T., Fujii, K., Mikami, J., Koshimizu, N. Shigehara, K. (2013). Thermotropic behavior of syndiotactic polymethylenes with alkyloxycarbonyl side chains. *Polymer*, 54(3), 995–998. doi:10.1016/j.polymer.2012.12.072 査読有
- (4) Sato, O., Kasai, T., Sato, M., Sakajiri, K., Tsujii, Y., Kang, S., Tokita, M. (2013). High-density poly(hexyl methacrylate) brushes offering a surface for near-zero azimuthal anchoring of liquid crystals at room temperature. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(48), 7992–7995. doi:10.1039/c3tc31700e 査読有
- (5) Sato, O., Kasai, T., Nomura, A., Tsujii, Y., Kang, S., Tokita, M., & Watanabe, J. (2013). Viscoelastic PS brush surface offering strong anchoring at low temperature and near-zero anchoring at high temperature for LC molecules. *Liquid Crystals*, 40(2), 221–227. doi:10.1080/02678292.2012.736546 査読有
- (6) Itoh, M., Hegi, H., Marumo, K., Sakajiri, K., Kang, S., Tokita, M., & Watanabe, J. (2013). Enlarged helical twisting power in chiral cyclic dimers based on conventional chiral alkyl diols. *Liquid Crystals*, 40(3), 339–344. doi:10.1080/02678292.2012.747706 査読有
- (7) Koga, M., Sato, K., Kang, S., Sakajiri, K., Watanabe, J., & Tokita, M. (2013). Influence of Smectic Liquid Crystallinity on Lamellar Microdomain Structure in a Main-Chain Liquid Crystal Block Copolymer Fiber. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 214(20), 2295–2300. doi:10.1002/macp.201300353 査読有
- (8) Okuda, S., Yoshihara, S., Kang, S., Tokita, M., & Watanabe, J. (2012). Formation of regularly spaced wetting ridges at 1  $\mu\text{m}$  intervals on the surface of a liquid-crystalline polymer. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 28(41), 14518–21. doi:10.1021/la303335x 査読有
- (9) Tokita, M., Okuda, S., Yoshihara, S., Takahashi, C., Kang, S., Sakajiri, K., & Watanabe, J. (2012). Identifying smectic I phase of main-chain PB-10 polyester consisting of 4,4'-biphenol and 1,10-dodecanoic acid by fibre X-ray diffraction. *Polymer*, 53(24), 5596–5599. doi:10.1016/j.polymer.2012.09.035 査読有
- (10) Koga, M., Ishige, R., Sato, K., Ishii, T., Kang, S., Sakajiri, K., Tokita, M. (2012). Well-Ordered Lamellar Microphase-Separated Morphology of an ABA Triblock Copolymer Containing a Main-Chain Liquid Crystalline Polyester as the Middle Segment 2: Influence of Amorphous Segment Molecular Weight. *Macromolecules*, 45(23), 9383–9390. doi:10.1021/ma3015307 査読有
- (11) Tokita, M., Ikoma, A., Ishii, T., Kang, S., Watanabe, J., & Matsuoka, T. (2012). Novel Behavior in Shear Flow Orientation of Side-Chain Polymethacrylate Nematic Liquid Crystals. *Macromolecules*, 45(11), 4857–4862. doi:10.1021/ma3006763 査読有
- (12) Zhang, C., Ishige, R., Yasumatsu, R., Kang, S., Tokita, M., & Watanabe, J. (2011). Regular undulation and polarization modulation on the film surface of a planarly aligned SmC\* polymer. *Soft Matter*, 7(1), 258–264. doi:10.1039/c0sm00668h 査読有
- (13) Tokita, M., Sato, O., Inagaki, Y., Nomura, A., Tsujii, Y., Kang, S., Watanabe, J. (2011). High-Density Poly(methyl methacrylate) Brushes as Anchoring Surfaces of Nematic Liquid Crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50(7), 071701. doi:10.1143/JJAP.50.071701 査読有
- (14) Ishige, R., Ishii, T., Tokita, M., Koga, M., Kang, S., & Watanabe, J. (2011). Well-Ordered Lamellar Microphase-Separated Morphology of an ABA Triblock Copolymer Containing a Main-Chain Liquid Crystalline Polyester as the Middle Segment. *Macromolecules*, 44(12), 4586–4588. doi:10.1021/ma200409f 査読有
- (15) Ishige, R., Tokita, M., Funaoka, S., Kang, S., & Watanabe, J. (2011). Two-Step Smectic CA Phase Formation from Isotropic Liquid upon Supercooling in Main-Chain Liquid-Crystalline BB-5(1-Me) Polyester. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212(1), 48–54. doi:10.1002/macp.201000398 査読有
- (16) Itoh, M., Tokita, M., Hegi, H., Hayakawa, T., Kang, S., & Watanabe, J. (2011). Enhancement of the cholesteric induction power by macrocyclization in liquid crystal dimers with a chiral spacer. *Journal of Materials Chemistry*, 21(6), 1697–1699. doi:10.1039/c0jm03161e 査読有
- (17) Tokita, M., Kato, K., Ishige, R., Okuda, S., Kawauchi, S., Okoshi, K., Watanabe, J. (2011). Unusual chain configuration of main-chain liquid crystal polyesters having Y-shaped mesogens in nematic phase. *Polymer*, 52(25), 5830–5835. doi:10.1016/j.polymer.2011.10.047 査読有
- (18) Nakashima, K., Tsuboi, K., Matsumoto, H., Ishige, R., Tokita, M., Watanabe, J., & Tanioka, A. (2010). Control over Internal Structure of Liquid Crystal Polymer Nanofibers by Electrospinning. *Macromolecular Rapid Communications*, 31(18), 1641–5.

doi:10.1002/marc.201000211 査読有

- (19) Yen, C.-C., Taguchi, Y., Tokita, M., & Watanabe, J. (2010). Spontaneous Formation of Polar Liquid Crystal in Lyotropic Solution of Helical Poly( $\gamma$ -Benzyl Glutamate). *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 516(1), 91-98.

doi:10.1080/15421400903400712 査読有

〔学会発表〕(計9件)

- (1) 東 啓介, 坂尻 浩一, 松本 英俊, 姜 聲敏, 渡辺 順次, 戸木田 雅利, ナノファイバーを利用した金属ナノワイヤーネットワークと透明電極膜の開発, 第22回ポリマー材料フォーラム講演予稿集, 2013年11月13日, タワーホール船堀
- (2) 原田好寛, 姜 聲敏, 坂尻浩一, 戸木田 雅利, 渡辺順次, 周期長に分布をもつコレステリック液晶フィルムの開発, 第62回高分子討論会, 2013年09月13日, 金沢大学
- (3) 中村祐貴, 姜 聲敏, 戸木田 雅利, 渡辺順次, ポリスチレン/低分子液晶混合系における均一ネマチック相からの相分離挙動, 第62回高分子討論会, 2013年09月11日, 金沢大学
- (4) 古賀舞都, 佐藤和徳, 姜 聲敏, 渡辺順次, 戸木田 雅利, 主鎖型スメクチック液晶性セグメントがブロック共重合体のラメラ構造に与える影響, 第62回高分子討論会, 2013年09月11日, 金沢大学
- (5) 戸木田 雅利, 高橋千春, 吉原秀輔, 渡辺順次, ビフェノールをメソゲンとした液晶性ポリエステルのスメクチック液晶構造と長周期ラメラ構造, 繊維学会秋季研究発表会, 2013年09月05日, 豊田工業大学
- (6) Masatoshi Tokita, Well-Ordered Lamellar Microphase-Separated Morphology of an ABA Triblock Copolymer Containing a Main-Chain Liquid Crystalline Polyester Having a Wide Molecular Weight Dispersity as the Middle Segment, 2012 Japan-Taiwan Bilateral Polymer Symposium (JTbps'12), Sept. 5-8, 2012, West Japan General Exhibition Center, Kitakyushu, Japan
- (7) 石毛亮平, 姜 聲敏, 戸木田 雅利, ほか3名, 主鎖型液晶性高分子 BB-5(1-Me)で観測される特異な二つの液晶化モード, 高分子討論会, 2010/9/16, 北海道大学
- (8) 稲垣佑典, 姜 聲敏, 戸木田 雅利ほか5名, ポリメチルメタクリレート高密度ポリマーブラシによるネマチック液晶アンカリング, 日本液晶学会討論会, 2010/9/5, 九州大学
- (9) 生駒 文, 姜 聲敏, 戸木田 雅利, ほか2名, 側鎖型液晶性高分子のスメクチック-ネマチック相転移に伴う配向状態変化, 繊維学会年次大会, 2010/6/17, タワーホー

ル船堀

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

戸木田 雅利 (Tokita, Masatoshi)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号: 30301170

(2)研究分担者

松岡 辰郎 (MATSUOKA, Tatsuro)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 60252269

姜 聲敏 (KANG, Sungmin)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号: 00523664