

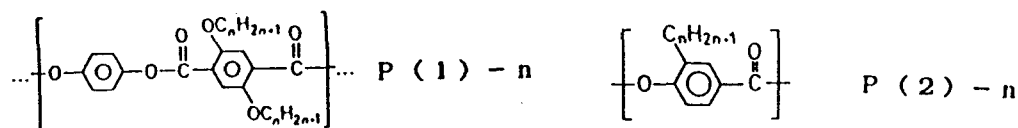
高分子の高次構造制御を行う上で、液晶場を利用することは一つの有用な手法である。ネマチック相やスメクチック相は高度に配向した繊維材料を、また、コレステリック相は面内に等方的な物性を持つ配向フィルムを提供する。もちろん高分子が芳香族高分子である場合、分子自身の剛直性とも相乗して高性能な繊維、フィルムの作成が可能となる。

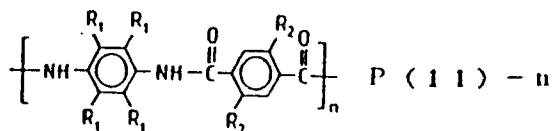
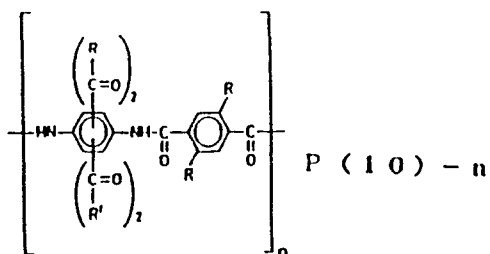
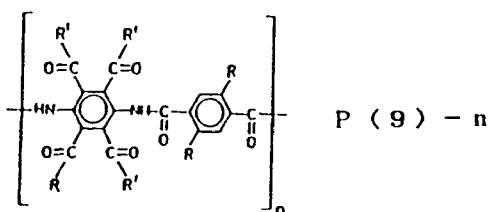
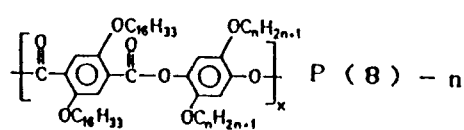
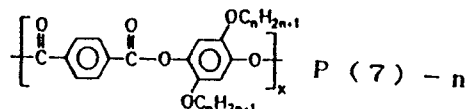
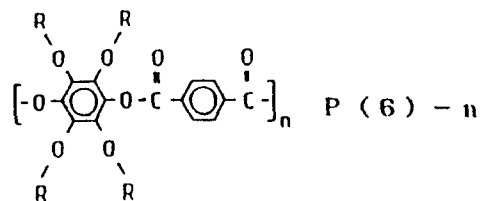
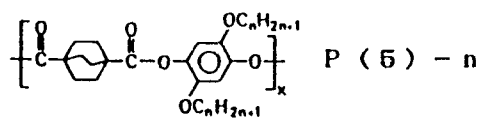
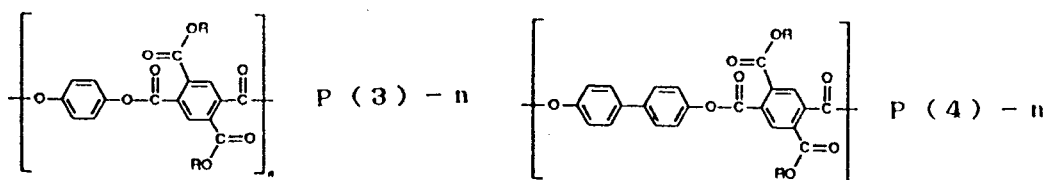
芳香族高分子に液晶場を付与するには、二通りの手法がある。一つはリオトロピック液晶場であり、第二成分である溶媒に溶解させ、液晶状態を得るものである。ケブラーに代表される全芳香族ポリアミドの高強度・高弾性繊維はこの液晶場を利用して生み出されたものである。これらの系では、高濃度まで均一溶液を維持し得る溶媒の探索が重要なポイントになる。他の一つはサーモトロピック系であり、温度変化により液晶を得る方法である。全芳香族高分子では、その繰り返し構造が規則的な場合融点が高く、分解点以下の温度で液晶状態を得ることは難しい。そのため、一般には共重合化により結晶の融点を下げ、サーモトロピック液晶相を発現させ手法が取られている。具体的には、ザイダー、ベクトラ、X-7Gとかの商標で呼ばれる芳香族ポリエステルがそれにあたる。液晶場を利用して射出成形した成形加工品の優れた特性は認めるにしても、液晶相や固体相の構造、また相関する物性の詳細を理解することは、分子構造の複雑さ故、困難であるのが現状である。

本講演で紹介する全芳香族高分子は、主鎖骨格の化学構造の規則性を維持し、長鎖アルキル鎖の導入によりサーモトロピック液晶化を図ったものである。一次構造が明確であるため、相転移挙動、相構造を明らかにすることができ、また芳香族高分子の鎖状形態、凝集構造についての詳細な知見を得ることができる。まだ研究は不十分であるが、今まで集積されてきた結果について紹介させて頂く。

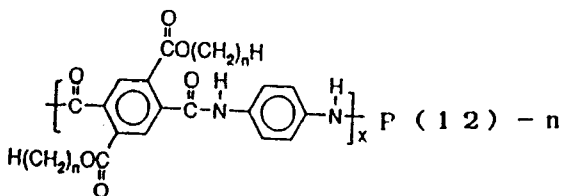
1. 高分子種

剛直主鎖に長鎖アルキル鎖を導入してサーモトロピック液晶を得る試みは、筆者らにより初めてポリペブチドを用いて行われた[1]。芳香族高分子における系統的な研究は、Ballauffらによる報告[2]が最初で、以後、主にドイツと日本のグループにより、多種のポリマーが合成されてきている[3-17]。一連のポリマーを以下に示す。





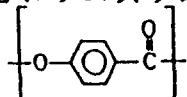
ここで便宜上、高分子種を P(m) - n と略す。n は側鎖のアルキル炭素数を示す。



2. 芳香族高分子の統計鎖状形態

芳香族高分子がどの程度剛直であるかについてまずふれてみることに重要であろう。一般に芳香族高分子は溶解性が低いか特異な溶媒にしか溶けないため、希薄溶液における高分子鎖の広がりあるいは持続長に関する情報があまり多くない。

Ermanら[18]は、初期に下記ポリエステルにおいて



エステル結合まわりの異性状態近似による計算から、700 Å のオーダーの持続長を持つかなり剛直な高分子であるとした。ただ、彼らの指摘にもあるように、この値は最大値とみなされる。実際、JungとSchurmann[18]は、エステル結合まわりの torsional fluctuation を考慮した分子動力学計算から、60 Å というのはるかに短い持続長になると報告している。

Ballauffら[14]は、上記 P(2) - 3 と P(2) - 16 ポリエステルが通常の

溶媒に可溶であること（このこともこれらポリマーの際だった特徴の一つである）に着目して、粘度測定を行い、kuhn 長が 90 Å, 190 Å となることを報告してきている。また同様な値は、Krigbaumら[20]によっても報告されてきている。側鎖長の増大とともに持続長が増大する傾向はあるにしても、それらの値は以外と小さく Jungらの計算によって見積られた値と定性的に一致する。

3. サーマトロピック相転移挙動の特徴

持続長の大小にかかわらず液晶形成能を持っていることには変わりはない。リオトロピック、サーマトロピック液晶とも形成可能であるが、液晶研究は、溶媒不要のサーマトロピック系に集中している。

周期的な化学構造のため、図1のDSCサーモグラムに示すように、結晶-液晶、液晶-等方相といった相転移は鮮明に観測される。図2はP(3)-nの液晶相転移挙動のn依存性を示す[15]。ここに見られるように一般的な特徴として、アルキル側鎖の炭素数nの増大とともに等方相への相転移温度が著しく低下する。側鎖を持たない芳香族ポリエステルは融点が600°C以上であることを考えれば、はるかに低い温度領域で相転移が観測されることがわかる。この傾向は他の高分子種にも一般的に見られ、結果として、n=6-18で実現可能な温度域に液晶を認めることができる。

4. 液晶相の構造

芳香族主鎖とアルキル側鎖という二元構造を持つため、通常の液晶相とは異なる構造を有する液晶相が見られる。その典型的な液晶として層状液晶がある。P(3)-14に見られる液晶配向試料のX-線回折パターンとその層構造を図3に示す[13]。この層状液晶において、主鎖と側鎖は一種のミクロ相分離状態にあり、芳香族主鎖は伸びきり鎖として単分子層を形成し、層間に融解した

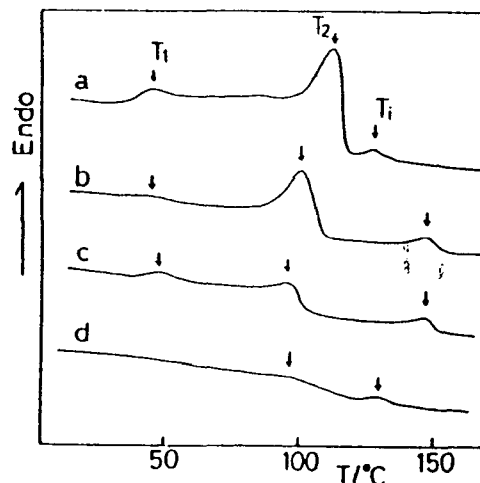


図1. (a)P(3)-18, (b)P(3)-16, (c)P(3)-14, (d)P(3)-12 のDSCサーモグラム。

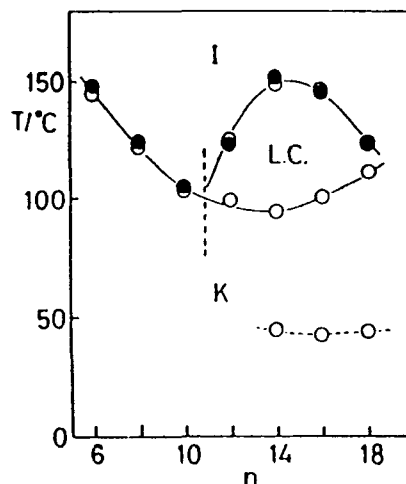


図2. P(3)-nの相転移温度のn依存性。

アルキル側鎖を含むような構造となっている。液晶としての流動性は、主にこの融解したアルキル側鎖によるものである。

興味深い点は、層内での芳香族主鎖の充填様式が異なる数種の層状液晶が認められることである。例えば、

$P(3)-n$ の層状液晶では、芳香族主鎖は分子軸に垂直方位にのみ位置の秩序を持って凝集しているのに対して、

$P(4)-n$ の液晶では、対照的に、分子軸方位のみ位置の秩序が見られる[13]。

また Ballauff らは、 $P(1)-n$ ポリマーで、単に配向の秩序しかないネマチック的な配列からなる層状液晶であると報告している[2,5,7]。これら層状液晶相における分子鎖充填の多様な出現様式は、ちょうど円盤状分子からなるディスクチック・カラムナー相のカラム内での充填様式に類似する[22]。

その他、主鎖は単分子層に凝集しているものの、層の積み重なりに秩序のないネマチック相、又層が蜂の巣状に閉じたカラムナー相なども観測されている[23]が、その詳細については、当日報告する。

5. 結晶構造の特徴

層状液晶を反映して結晶も一般に層状構造を持つ。 $P(4)-16$ の層状結晶でその特徴を紹介しよう。図4は結晶の配向X線パターンと単位格子を示したものであり、主鎖、側鎖を含め

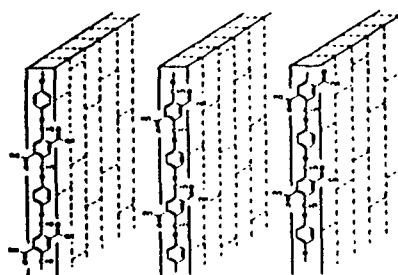


図3. $P(3)-14$ の層状液晶のx線回折パターンと層構造

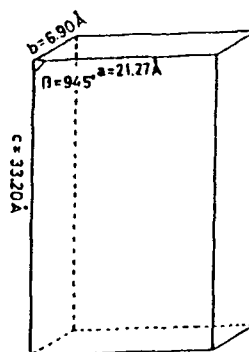
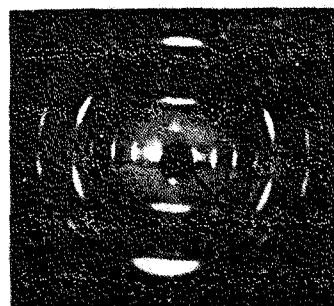


図4. $P(4)-16$ の層状結晶のx線回折パターンと単位格子。

た複合結晶からなる。その構造の特徴として、層内に含まれる主鎖は伸びきり鎖（繰り返し長 16.6 Å）であると同時に、完全な共平面構造（鎖間距離 3.45 Å）を持っていることがあげられる[24]。この共平面構造は、 ^{13}C -NMRの化学シフト値またラマンスペクトルを通して明らかにされてきている[24]。孤立鎖に対するコンフォメーション計算によれば、エステル部、ビフェニル部ともに捻れた鎖状形態が最も安定であること[18,21]を考えれば、この鎖状形態が異常なものであることがわかる。一方、側鎖は、主鎖軸に垂直面内で、層に対して約 45° 傾いた方位に伸び出て、隣接層からの側鎖と相互に侵入しあうように結晶している。このように、層状結晶は、主鎖と側鎖の結晶の微妙なバランスのもとに形成されており、上述した主鎖の異常な充填は側鎖結晶によるファスナー効果[25]により生み出されてきたものとして理解できる。

このようなファスナー効果は、もちろん、主鎖に対するアルキル鎖の数密度、アルキル鎖の長さに依存するものであり、この視点にたって今解析が進められているところである。

6. 機能特性

問題は、このようなサーモトロピック液晶性高分子を使って何がなし得るかである。この点について、2点ほど紹介してみよう。

まず、主鎖、側鎖のミクロ相分離による分子ファスナー効果に着目して見ることは興味深い。この効果のため、すなわちアルキル鎖を層間に効果的に収容すべく芳香族主鎖が二次元空間で異常な充填を強いられる効果のため、通常の結晶では達成できないような π 電子相互作用が生み出される可能性がある。実際上述したP(4)-16の結晶では、ピロメリット酸ユニットに由来する電子供与体とビフェニルユニットに由来する電子受容体の間に、図5に示すように、強い基底状態CT錯体の形成が認められてきている[17,24]。

もちろん、芳香族主鎖の精密な分子設計が必要であるが、液晶場での配向制御に加え、結晶におけるこのファスナー効果を通して、二次元電気伝導性を持つ導電性高分子をつくり出していくことも可能であろう。

一方、構造材料として見た場合はどうであろうか。この点に関しては、液晶配向処理が可能であるとしても、長鎖アルキル鎖の導入は単位体積あるいは単位面積あたりの芳香族主鎖の数密度を下げるため、すぐれた力学物性は期待できそうもない。ただ一つ興味深い

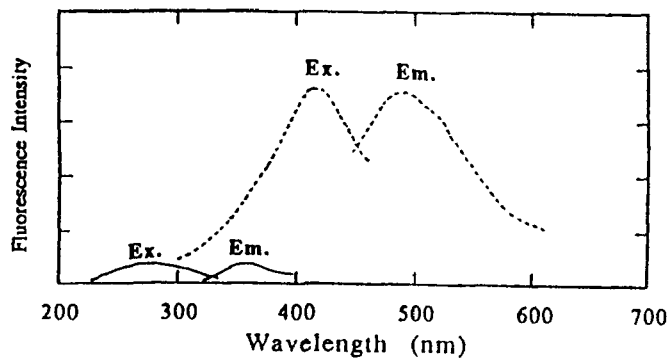


図5. P(4)-16で観測される蛍光スペクトル。

系として、ポリイミドの前駆体であるポリアミドに長鎖アルキル鎖を導入した系 (P(12)-n) がある[26,27]。柿本ら[27]によれば、このようなポリアミドから、高配向繊維が得られること、またそれを熱処理することで、高配向、高結晶性のポリイミド繊維となることを報告している。前駆体ポリアミドのサーモトロピック液晶転移に関する詳細については不明であるが、ポリイミドの配向繊維、配向フィルムを得る興味深いアプローチであるといえる。

文献

1. J. Watanabe et al., *Macromolecules*, 17, 1004(1984).
2. M. Ballauff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 147, 163(1987).
3. J. Majnusz et al., *Eur. Polym. J.*, 19, 1043(1983).
4. W.R. Krigbaum et al., *Macromolecules*, 18, 965(1985).
5. M. Ballauff, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 7, 407(1986).
6. O. H. Schonherr et al., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 7, 791(1986).
7. M. Ballauff, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28, 253(1989).
8. R. Stern et al., *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, 23, 373(1989).
9. J.M. Rodriguez-Parada et al., *Macromolecules*, 22, 2507(1989).
10. M. Ebert et al., *Liq. Cryst.*, 7, 63(1990).
11. A. Adam et al., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 11, 249(1990).
12. C.B. Frech, *New Polymeric Mater.*, 2, 267(1990).
13. B. R. Harkness et al., *Macromolecules*, 24, 6759(1991).
14. R. Stern et al., *Polymer*, 32, 2096(1991).
15. J. Watanabe et al., *Polym. J.*, 24, 1119(1992); *Macromolecules*, in press(1993).
16. J. Clauss et al., *Macromolecules*, 25, 5208(1992).
17. M. Sone et al., *Polym. J.*, 25, 997(1993).
18. B. Erman et al., *Macromolecules*, 13, 484(1980).
19. B. Jung et al., *Macromolecules*, 22, 477(1989).
20. W.R. Krigbaum et al., *Macromolecules*, 21, 743(1988).
21. P. Coulter et al., *Macromolecules*, 22, 1129(1989).
22. C. Destrade et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 106, 121(1984).
23. 関根 信博、学士論文(東工大 1993)。
24. 曾根 正人、修士論文(東工大 1993)。
25. 井口 洋夫、*固体物理*, 23, 480(1988)。
26. M. Kakimoto et al., unpublished data.
27. 織壁 宏、修士論文(東工大 1992)。