

液晶と高分子の混合系におけるスメクチック-ネマチック相分離

三重大工 松山明彦¹

1. はじめに

ポリスチレンなどのいわゆる柔らかい高分子と低分子液晶の2成分混合系において、温度や濃度に依存して様々な相分離が起こることが観測されている [1]。このいわゆる高分子分散液晶 (PDLC: Polymer Dispersed Liquid Crystals) の特徴は、動的側面では高分子の持つ粘弾性と液晶のもつ構造が競合することであり、静的には、通常の2成分液体や高分子溶液でみられるような相分離と液晶相転移が競合することであろう。このような高分子分散液晶系は、新規画像材料や新素材などの工学的応用面において近年注目を集めてきていて、その基礎物性を理解することは重要である。

高分子分散液晶系では、高分子濃度はもちろんのこと、液晶分子の配向秩序や1次元的な並進秩序が相分離構造や相分離ダイナミクスに密接に関係してくる。たとえば、ポリスチレン鎖とあるネマチック液晶の2成分混合系では、純粋液晶のネマチック-等方相転移温度の低温側でネマチック相と等方相の2相分離を引き起こしたり、その高温側で通常の2成分液体で見られるような上限臨界相溶点を持った、2つの等方相への相分離がおこなうことが実験的にも理論的にも報告されている [1]。

一般に液晶は高温側では分子の重心も配向もランダムな等方性液体である。温度の減少に伴い、分子の対称軸の方向が自発的にある方向にそろったネマチック相に相転移する。このネマチック-等方相転移 (NI 転移) はほぼ一次相転移であることが理論的にも実験的にも示されている。さらに温度を下げると、分子の重心の位置に関して一次元の並進周期性をもったスメクチック A 相が現れる。このスメクチック-ネマチック相転移 (SN 転移) は一次相転移である場合が多いが、ネマチック相の温度範囲が広い系では二次相転移になる [2,3]。本研究では、このようなスメクチック相やネマチック相を示す低分子液晶に柔らかい高分子を混合させた時の温度-濃度平面上での相分離と液晶相転移の競合について理論的に調べていく。新しい相分離の可能性や3重臨界点の出現について報告する。

2. 理論

セグメント数 n の柔らかい高分子と軸比 n_r の棒状の液晶分子の2成分混合系を考えよう。液晶分子は温度変化にともない等方相、ネマチック相、スメクチック A 相を示すものとする。高分子分散液晶系の自由エネルギーは次の2つの寄与で与えられる：

$$F = F_{mix} + F_{ani}. \quad (1)$$

第1項 (F_{mix}) は等方相における2成分の混合自由エネルギーを示し、Flory-Huggins 理論で与えられる。第2項は液晶分子の秩序化に伴う自由エネルギー変化を示す。純粋液晶のスメクチック A 相の McMillan 理論 [3] を混合系に拡張すると、この自由エネルギーは

$$\begin{aligned} \beta F_{ani}/N_t = & \frac{1-\phi}{n_r} \int_0^1 \int_0^1 f(r, \cos \theta) \ln f(r, \cos \theta) dr d(\cos \theta) \\ & - \frac{1}{2} \chi_a (1-\phi)^2 (S^2 + \gamma \eta^2 + \gamma \delta \sigma^2), \end{aligned} \quad (2)$$

で与えられる。ここで、 ϕ は高分子の体積分率、 S は液晶分子の配向秩序パラメーター $S = \langle (3/2)(\cos^2 \theta - 1/3) \rangle$ 、 σ は分子の重心に関する1次元の並進秩序パラメーター $\sigma = \langle \cos(2\pi r) \rangle$ 、 η は配向と並進秩序パラメー

¹e-mail: matuyama@chem.mie-u.ac.jp.

ターの結合 $\eta = \langle (3/2)(\cos^2 \theta - 1/3) \cos(2\pi r) \rangle$ をしめす。 S, η, σ の値は、自由エネルギーを最小にするように決定される。また γ はスメクチック凝縮のパラメーターで、0と2の間の値を持ち γ が大きいほどネマチック相の温度範囲は狭くなりスメクチック相が高温側へ移行する。純粋液晶のスメクチック相やネマチック相の挙動は McMillan らによって様々な γ と δ の値に対して報告されている [3]。ここでは、簡単化のために $\delta = 0$ の場合について計算する。得られた相図の定性的な結果は δ の値に依存しない。

3. 高分子分散液晶の相図

図1は温度-濃度平面上の相図をしめす。スメクチックパラメーター(γ)の値が変えてある。実線はバイノダル曲線、1点破線はスピノダル曲線、点線は2次のSN転移曲線、破線は1次のSN転移、NI転移曲線を示す。図1(a)はSN転移が2次相転移の場合、(b)はSN転移が1次相転移の液晶系に対応している。水平線は2相あるいは、3相分離領域をしめす。等方相の1相領域はI、ネマチック相の1相領域はN、スメクチック相の1相領域はSで示してある。相図の内側には、相分離と液晶相転移の競合の結果、スメクチック相やネマチック相などの構造をもった、不安定領域(u)や準安定領域(m)が現れる。スメクチックA相(S)とネマチック相(N)と等方相(I)の3相平衡点(3重点)が純粋液晶のSN転移温度の低温側で現れる。この3重点の高温側では、ネマチック相と等方相の2相分離領域(N+I)やスメクチックA相とネマチック相の2相分離領域(S+N)が現れる。3重点の低温側ではスメクチックA相と等方相の2相分離(S+I)が起こる。図1(a)では、(S+N)の2相分離領域の上限が2次のSN転移曲線と交わっている。この点は3重臨界点(TCP)に対応する。このようにスメクチック相やネマチック相を示す低分子液晶に柔らかい高分子を混合させることによって、様々な相分離挙動を引き起こすことがわかる。これらの相図は液晶相転移と相分離という2つの異なる現象の干渉の結果現れる。

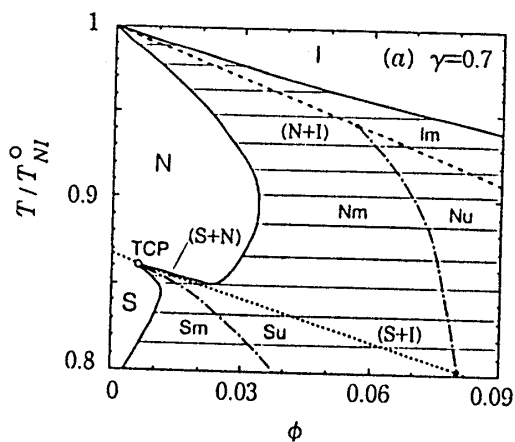


図1(a): SN転移が2次相転移の場合の相図。

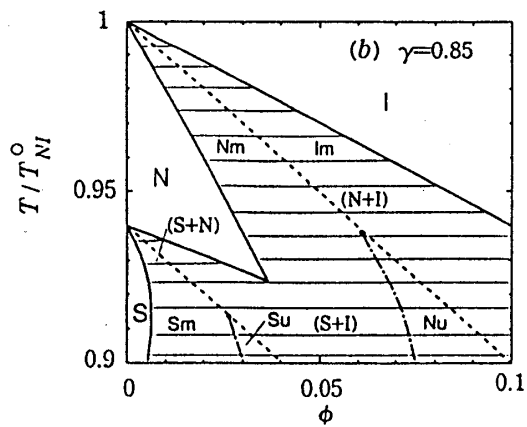


図1(b): SN転移が1次相転移の場合の相図。

References:

- [1] B. Kronberg, I. Bassignana, and D. Patterson, J. Phys. Chem. 82, 1714 (1978); A. Dubaut, C. Casagrande, M. Veyssie, and B. Deloché, Phys. Rev. Lett. 45, 1645 (1980). A. Matsuyama and T. Kato, J. Chem. Phys. 105, 1654 (1996).
- [2] M. A. Anisimov, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 162, 1 (1988).
- [3] W. L. McMillan, Phys. Rev. A 4, 1238 (1971); W. L. McMillan, Phys. Rev. A 6, 936 (1972); K. Kobayashi, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 13, 137 (1971).