

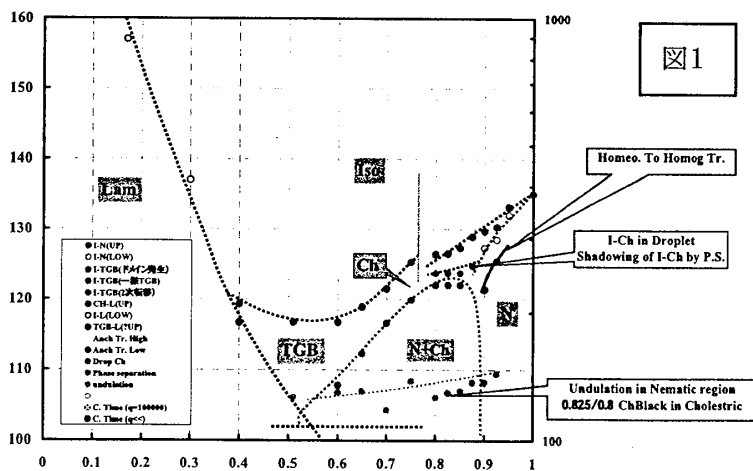
液晶分子を直接親水基に結合した液晶界面活性剤を用いた BLT 液晶

Structure and Dynamics of Bilayer Lyotropic and Thermotropic(BLT) sandwich Liquid Crystals

山本 潤、新居 輝樹 科技団 横山プロ、横山 浩 科技団 横山プロ、産総研)

1. BLT 液晶とは サーマトロピック液晶分子は一般にベンゼン環及び側鎖の炭化水素から構成され強い疎水性を示す。この性質を利用して油の代わりに、サーマトロピック液晶を用いてサーマトロピック液晶・界面活性剤・水の 3 成分系による、液晶マイクロエマルジョンができる。液晶マイクロエマルジョンでは、界面活性剤・水の作るリオトロピック液晶構造とサーマトロピック液晶自体の 2 つの液晶構造が、同時に空間を満たす必要が生じる。このため、互いの存在が空間的にホモジニアスな各々の液晶秩序の欠陥となり、周囲に液晶場の歪を生成する。ここでの液晶秩序の欠陥とは、もう一方の液晶秩序そのものであり 2 つの秩序の存在が互いに競合することで長距離相互作用が生まれる。この相互作用により長周期の変調を持つナノ構造液晶を作り出せる可能性があるのである。特に、我々はリオトロピックスメクティック相 (ラメラ相) の 2 分子膜に挟まれたサーマトロピック液晶のシステムを総称して BLT 液晶 (Bilayer Lyotropic and Thermotropic sandwich Liquid Crystal) と名づけた。実際我々は、水-液晶界面を直接活性化させる水-液晶界面活性剤分子 (CNBP8-Glucitol (CN-G)) を合成し、PAA 及び TEG との 3 成分系が、新たな液晶相を含む特徴的な相図を示すことを発見した。

2. BLT 液晶の相図と内部構造 図 1,2 にそれぞれ CN-G 及び CNBP8-MeGlucitol (CNME-G) に 10% の TEG を混合したリオトロピック液晶に対して PAA を加えた場合の相図を図 1,2 にそれぞれ示した。図 1 の CN-G の相図には、偏光顕微鏡観察からラメラ相との転移点でフィラメント構造を示す、TGB 相類似の相が存在することがわかった。X 線回折の実験からこの相は明確な層構造を有することが示され、さらに光散乱実験と水平、垂直電場に対する応答特性から、ネマチック相を形成していることが証明される。従って、この TGB 類似相では、我々が意図したように、基本的なリオトロピック液晶構造の層間に、サーマトロピック液晶秩序が埋め込まれ、一様なナノ構造化液晶構造を作っているといえる。一方、連続体弾性論の基本的な帰結から、層状構造中に空間的に一様な長波長のツイストを同時に存在させることが不可能であることは、TGB 相が存在する基本的な起源である。しかしながら、リオトロピック液晶の場合、新たな流体力学変数として濃度が存在する。従ってサーマトロピック液晶同様にグレインバウンダリを空間的に整列させた構造が正しい内部構造であるかどうかは、必ずしも自明ではない。



3. 超分子カイラリティとCh-Ch(N)相分離 図 1 に示した CN-G/TEG/PAA の液晶マイクロエマルジョンの相図には PAA リッチな領域に Ch-Ch (N) 相分離が現れる。X 線測定で

はPAA濃度85%まで、強度は小さくなるが、常に小角に1次、2次のピークが観測され、層状構造を持つ微小な集合体が、低リオトロピック液晶濃度でも存在することを示唆している。従って、低濃度では予想通り、TEGを囲んで、逆ミセルないし円盤状の集合体を作り、それがネマティック液晶中に分散されたナノ構造液晶を作っていることがわかる。低温でピッチの異なる2つのCh相の相分離は、この逆ミセル状集合体が低温で溶解性が落ちることによるものである。

相分離曲線がPAA側に大きく偏っていることは、液晶界面活性剤が単独でなく、大きな分子集合体を形成して、見かけ上分子量の大きな溶質として振舞うことを明確に示しており、逆ミセルを分散したナノ構造液晶の描像と良く整合する。

一方、この混合系でのCh相の起源であるカイラリティは、液晶界面活性剤CN-Gの極性基である糖に由来する。ところが、糖は親水基としてTEGと接しているため、この系では逆ミセルの表面だけにカイラリティが存在することになる。このため、高PAA濃度で球状ミセルとなっている場合と低PAA濃度で棒状ないしは円盤状ミセル、さらには2分子膜となった場合では、カイラリティの発現の仕方が大きく異なる。一般にカイラルドーパントが分子単独で作用するのに対して、我々がモデルした系では、ミセルの形状に依存する超分子カイラリティが、系の巨視的なツイスト構造を決定しているといえる点で、新しい発見といえる。

4. 配向転移とWetting-dewetting 転移 BLT液晶を2枚のガラス基板で挟んで観察する場合、逆ミセルの表面に対する親和性により配向転移が起こる。すなわち、基板を親水性にすればミセルが強く吸着し垂直配向(図3a)に、疎水性にすると水平配向となる(図3b,c)。中間の性質の表面では、濃度に依存して温度低下と共に、垂直ー水平ー垂直転移を起こす。配向転移の転移曲線は、I-N相転移、Ch-Ch相分離両曲線を、高PAA濃度側に投影した形で現れることから、配向転移が表面への逆ミセルの吸着に誘導されたものと結論できる。また特に適当な温度・濃度では、相分離した高リオトロピック液晶領域は、表面近傍に完全にぬれて、液体状態のぬれ層が形成され、垂直配向のネマティック相又はコレステリック相がサンドイッチされた構造を自発的に形成する。温度を上昇させることにより、このぬれ層はdewetting転移を起こして、水平配向部分が現れてくる様子を偏光顕微鏡下で観察できる。

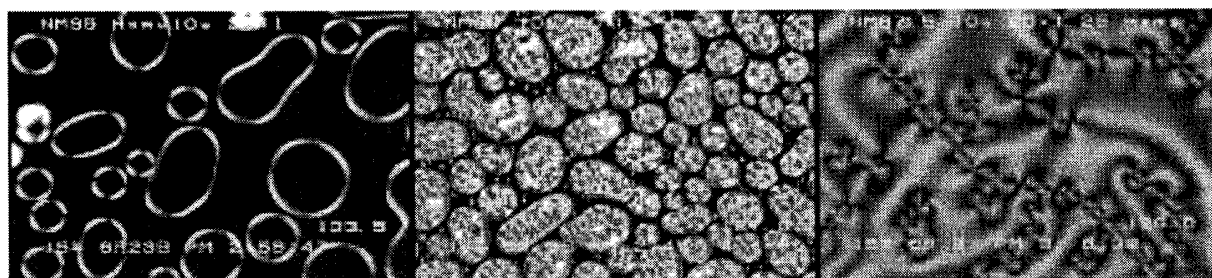
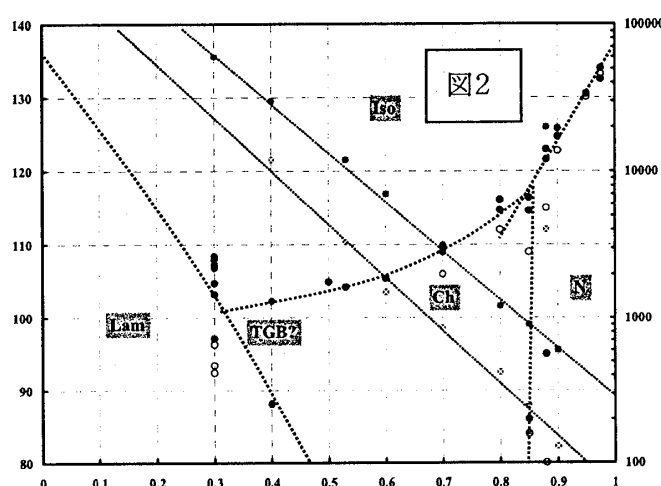


図 3.a

図 3.b

図 3.c