

ポリブタジエン/5CB複合体の内部構造と液晶の配向挙動

¹金沢大学理工学域物質化学類

²金沢大学新学術創成研究機構

³金沢大学大学院自然科学研究科

○安念雅史¹, 雨森翔悟², 井田朋智³, 水野元博^{2,3}

Internal structure and orientation behavior of liquid crystal in polybutadiene/5CB

○Masashi Annen¹, Shogo Amemori², Tomonori Ida³, Motohiro Mizuno^{2,3}

1 School of Chemistry, College of Science and Engineering, Kanazawa University, Japan

2 Institute for Frontier Science Initiative, Kanazawa University, Japan

3 Graduate School of Nature Science and Technology, Kanazawa University, Japan

【Abstract】 A state where low-molecular-weight liquid crystal(LC) is separated from polymer matrix is called Polymer dispersion type liquid crystal (PDLC). The facts that a flexible PDLC film shows same functionality as a LC has gained attentions from different fields. For further development, detailed analysis of internal structure of polymer matrix and the alignment of low-molecular-weight LC is needed. In this study, the internal structure and orientation of low-molecular-weight LC in polybutadiene/4-cyano-4'-pentybiphenyl(5CB) PDLC film is analyzed using solid state NMR.

【序】 高分子内に液晶が分離した状態で取り込まれた複合材料を高分子分散型液晶(PDLC)という。PDLCは液晶機能を柔軟なフィルム内で発揮させることができ、特異な分子配向性や外部刺激応答性による新しい機能が期待できるハイブリッド型材料である。このような材料の開発、利用には高分子の内部構造や液晶の配向状態などの詳細な解析が必要となる。本研究では4-シアノ-4'-ペンチルビフェニル(5CB)のような低分子液晶をポリブタジエン(PBD)に取り込ませることで室温付近で液晶機能が得られるPDLC膜を作製した。作製した膜の相転移挙動を示差走査熱量計(DSC)を用いて調べ、複合体の内部構造及び低分子液晶の運動性・配向性を固体NMRを用いて解析した。

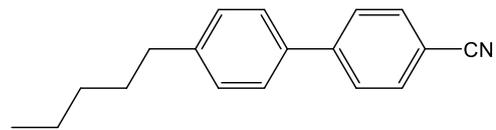


Fig.1 Structure of 4-cyano-4'-pentybiphenyl (5CB)

【実験】 4-シアノ-4'-ペンチルビフェニルとポリブタジエンをクロロホルム溶媒を用いて混合し、シャーレに移した後室温でクロロホルムを蒸発させることで複合体膜(PBD/5CB)を作成した。試料はPBD/5CB、PBD/5CBを100℃で2日間加熱したものの(PBD/5CB_{heat})、紫外線を長時間照射したものの(PBD/5CB_{UV})を用いた。試料の加熱、紫外線照射の前に表面をエタノールで洗浄することで5CBが表面に残らないようにした。固体NMRの測定はJEOL ECA-300分光器を用い、¹³Cの共鳴周波数74.175

MHz で行った。 ^{13}C NMR スペクトルは、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ CP/MAS 法と $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ DD/MAS 法を用いて測定した。CP の接触時間は 2 ms、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ DD/MAS 法における繰返し時間は 30 s とした。

【結果・考察】

PBD/5CB に UV を表裏 15 時間ずつ照射した PBD/5CB_{UV15h}、24 時間ずつ照射した PBD/5CB_{UV24h}、における DSC の昇温時の測定結果を Fig.2 に示す。PBD/5CB および PBD/5CB_{UV15h} 試料には 290 K と 296 K に吸熱ピークが観測された。バルクの 5CB の固相-液晶相転移温度は 296 K である。290 K のピークは PBD 内でマイクロ相分離した 5CB の相転移に対応し、マイクロ相分離のドメインサイズが小さいため、転移温度がバルクよりも低温にシフトしたと考えられる。また、紫外線を照射することで 296 K のピークが小さくなった。同様の結果は PBD/5CB_{heat} にも見られ、試料の紫外線照射や加熱によって PBD 内に架橋構造が形成され、バルクに近い 5CB が減少することが分かる。また、PBD/5CB_{UV24h} ではバルクのピークは見られず、PBD/5CB_{UV15h} よりも低温側に吸熱ピークが観測された。この結果から架橋構造の増加によって転移温度がより低温側へシフトし、バルクのピークが減少すると考えられる。

Fig. 3 に PBD/5CB と PBD/5CB_{UV15h} の 296 K での ^{13}C CP/MAS と DD/MAS スペクトルを示す。30 ppm と 130 ppm のピークは PBD のピークである。PBD/5CB では ^{13}C CP/MAS と DD/MAS のどちらのスペクトルにも 5CB が観測された。DD/MAS スペクトルでは分子運動の速い領域、CP/MAS スペクトルでは分子運動の遅い領域が協調される。DD/MAS スペクトルでは主にマイクロ相分離した 5CB のピークが現れ、CP/MAS スペクトルにはバルクに近い 5CB のピークが現れていると考えられる。それに対して PBD/5CB_{UV15h} では DD/MAS スペクトルのみにピークがみられ、5CB の運動性が極めて高くなっていることが分かる。

これらの結果は、PBD 内でマイクロ相分離した 5CB のドメインサイズが小さいため、5CB 分子が容易に動くことができることを示しており、固相-液晶相転移温度の低温シフトと対応している。

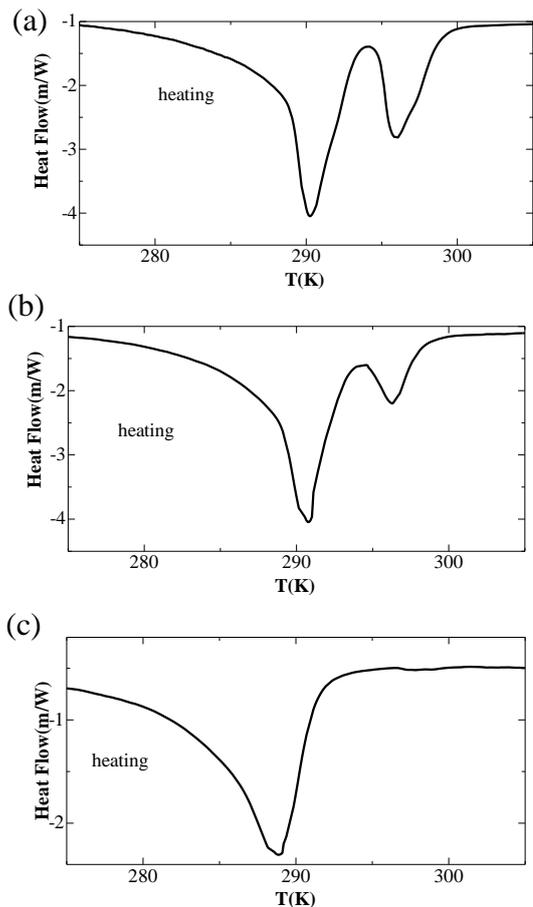


Fig.2 DSC curves for (a)PBD/5CB, (b)PBD/5CB_{UV15h}, (C)PBD/5CB_{UV24h}

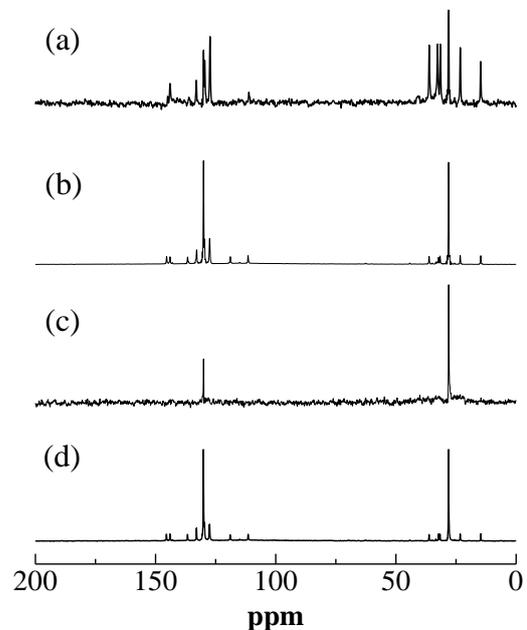


Fig.3 ^{13}C NMR spectra of PBD/5CB PBD/5CB_{UV} at 296 K. (a)CP/MAS PBD/5CB, (b)DD/MAS PBD/5CB, (c)CP/MAS PBD/5CB_{UV15h}, (d)DD/MAS PBD/5CB_{UV15h}