特集 ソフトマターの新しい潮流

高分子と液晶系の相分離

Phase Separations in Mixtures of a Polymer and a Liquid Crystal

Abstract: We introduce our recent theoretical results on phase separations in mixtures of a polymer and a liquid crystal. We here focus on flexible polymer and liquid crystal mixtures and rigid-rod like polymer and liquid crystal mixtures. Phase diagrams of the temperature-concentration plane for these systems are discussed.
Keywords: Phase Separation / Liquid Crystal / Polymer / Liquid Crystal Composite / Polymer Dispersed Liquid Crystal

1. はじめに

高分子溶液や高分子ブレンド系の相分離は，工学的応用分野や基礎研究の観点からも注目されてきた。今日ではさまざまな相分離現象を利用した材料設計が行われている。一方，液晶分子はディスプレイを代表とする光学材料へ応用することで，素材として我々の生活にはなくてはならないものの一つになった。高分子にも液晶にも学会が存在するのは，この分野がいかに重要であるかを物語るものである。

では，このような優れた二つの材料を混ぜると何が起こるか？　何か新しいことが期待できるであろうか？　ここでは，高分子と液晶分子の混合系（液晶複合系）で起こる相分離に関しての，筆者の最近の理論的研究を紹介する。

2. 柔らかい高分子と液晶の混合系

高分子と液晶分子の混合系は，PDLC（Polymer Dispersed Liquid Crystal）などと呼ばれ，大画面のディスプレイやフレキシブルディスプレイの材料として用いられている。高分子のもつ粘弾性と液晶分子のもつ光学異方性を見事に使った応用例であり，相分離を利用した材料設計の一例である。PDLC系の相図は1970年代後半に初めて観測され，その後，高分子と液晶分子のさまざまな組み合わせで，相分離現象が報告された。

代表的な相図の一例を図1に示す。縦軸が温度，横軸が高分子の濃度である。実線が共存曲線，点線がネマチック相ー等方相転移曲線，破線の低温側が相分離の不安定（スピノダル）領域である。共存曲線の内側に温度を下げると相分離が起こり，ほとんど純粋な液晶分子からなるネマチック相と，高分子と液晶分子が混合した等方相の2相に相分離する[1)]。液晶分子のネマチック相ー等方相転移温度（T_{NI}）以下では，液晶分子が作るネマチック相のドメインが高分子マトリックス中にあらわれ相分離が進行する。

相分離の時間発展の様子は，理論的には濃度と配向秩序パラメーターの時間発展を考慮した，時間依存ランダウ・ギンツブルグ方程式を数値的に解くことで調

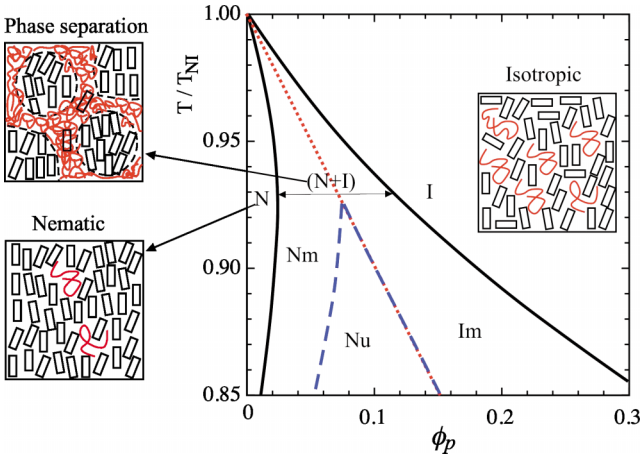

図1　高分子と液晶分子の混合系の相分離

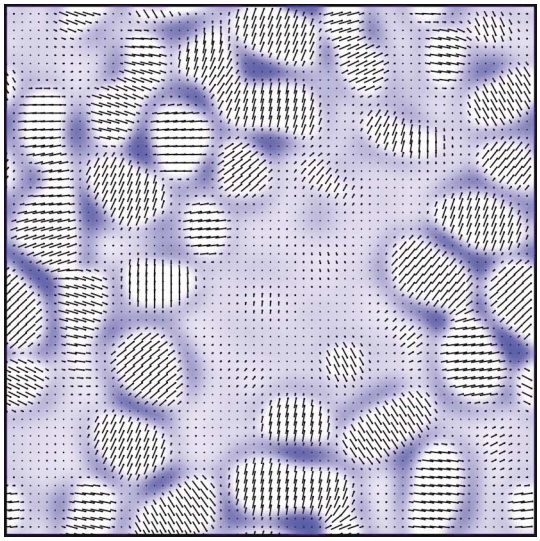

図2　スピノダル分解初期の相分離パターン

松山明彦　Akihiko MATSUYAMA

九州工業大学情報工学部生物化学システム工学科
[820-8502] 飯塚市川津680-4
准教授，工学博士.
専門はソフトマター物理，統計物理.

©2010 The Society of Polymer Science, Japan

べることができる[2),3)]。図2は相分離のスピノダル領域に温度クエンチした直後の，スピノダル分解初期における相分離パターンを示す。ここでは，流体効果は無視している。青の領域は高分子リッチ相，白の領域は液晶リッチ相に対応する。ネマチック相のドメインの周りに，高分子リッチ相（等方相）の繊維状ネットワーク構造が作られている。相分離の初期段階で，配向揺らぎが系全体で起こり，その後，配向揺らぎによって濃度揺らぎが引き起こされ相分離が進行する[2)]。配向誘起型相分離の典型的な相分離パターンの一例である。これらの相分離パターンはコロイド粒子と液晶分子の混合系などでも観測されている。

3. 硬い棒状高分子と液晶の混合系

棒状高分子と液晶分子の混合系も興味深い相挙動を示す。長くて硬い棒状高分子として，カーボンナノチューブ（CNT）や，タバコモザイクウイルス（TMV），液晶高分子などの，持続長が十分長い棒状高分子を考える。現在のところ，このような長い棒状分子と液晶分子の混合系に関して，実験的に相分離挙動が報告された例は少ないが，ここでは平均場理論の予測を簡単に紹介する。応用分野では，CNTをきれいに並べるということが重要である。そのための一つの方法として，液晶分子の配向を使ってCNTを並べるということも考えられている[4)]。

棒状分子の表面を高分子や界面活性剤分子で化学修飾することで，棒状分子と液晶分子が平行に配向する場合と，垂直に配向する場合が考えられる。図3は平行配向の場合の相図の計算結果の一例を示す。横軸は長い棒状分子の体積分率を示す。実線が共存曲線，高温側の点線（赤色）がネマチック相ー等方相転移曲線（一次相転移），低温側の破線がスピノダル曲線を示す。異なる分子間の引力によって，上限臨界相溶温度（UCST）と下限臨界相溶温度（LCST）をもった相図があらわれる。高温側では棒状分子間の排除体積相互作用によって，等方相とネマチック相の2相分離（I＋N）が起こる。低温側では，棒状分子と液晶分子間の引力によって，濃度の異なる二つのネマチック相の相分離（N＋N’）が起こる。図4は垂直配向の場合の相図を示す。青の破線はネマチック相ー等方相転移曲線（二次相転移）を示す。ここでは，棒状分子の配向秩序パラメーターは，液晶分子の弱い摂動を受けて濃度とともにゼロから連続的に増加する。低濃度側の2相分離（N_1＋I）と，この二次相転移曲線の交点（黒丸）は3重臨界点（TCP）である。高濃度側ではネマチック相の2相分離（N_1＋N_2）があらわれる。このように，平行と垂直の場合で相図が大きく異なることが理論的に予測される。今後の実験的検証が待たれるところである。

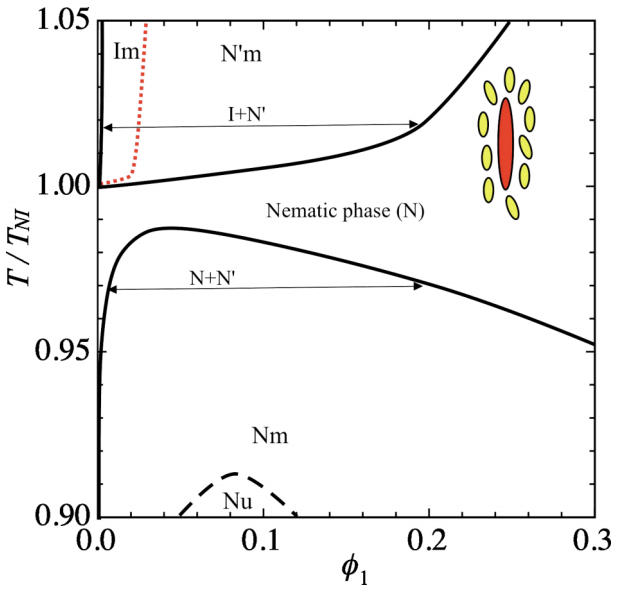

図3　棒状高分子と液晶分子の混合系の相挙動（平行配向の場合）

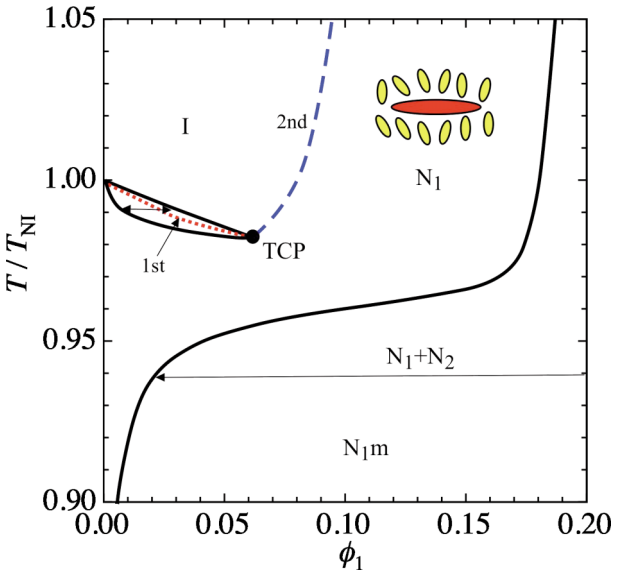

図4　棒状高分子と液晶分子の混合系の相挙動（垂直配向の場合）

4. おわりに

高分子と液晶分子の混合系で起こる相分離現象について最近の研究の一部を紹介した。液晶分子の配向や，液晶相の相分離を使った材料設計は，今後ますますさまざまな分野で注目されると思われる。また，その基礎物性の理解も重要になる。高分子だけでなく，液晶分子と界面活性剤分子の混合系，液晶分子とコロイド粒子，液晶分子と高分子ゲルの混合系などの液晶複合系には，まだまだ新しい相分離が潜んでいるようだ。

文　献

1）松山明彦, 液晶, **5**, 225（2001）
2）A. Matsuyama, R. M. L. Evans, and M. E. Cates, *Phys. Rev. E*, **61**, 2977（2000）
3）A. Matsuyama, *J. Chem. Phys.*, **128**, 224907（2008）
4）S. Zhang and S. Kumar, *Small*, **4**, 1270（2008）

©2010 The Society of Polymer Science, Japan