



# 岐阜大学機関リポジトリ

Gifu University Institutional Repository

## キュービック液晶相の分子凝集構造の解明とその制御

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2008-03-12 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 沓水, 祥一 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12099/726">http://hdl.handle.net/20.500.12099/726</a>

# はしがき

殆どの液晶相の分子凝集構造と性質が解明された今日において、キュービック (Cub) 相は、液晶科学における残されたフロンティアの一つである。Cub 相の特徴は、光学的等方性、3次元的な長距離秩序の存在、そして高い粘度である。本研究では、サーモトロピックキュービック相を発現する代表的な化合物 4'-*n*-alkoxy-3'-nitrophenyl-4-carboxylic acids (ANBC-*n*, 略号における *n* はアルコキシ鎖炭素数) と 1,2-bis(4'-*n*-alkoxybenzoyl)hydrazines (BABH-*n*) について、その Cub 相における分子凝集構造、SmC 相から Cub 相への転移挙動を詳細に調べ、その転移機構を解明することを目的とした。「ほとんど棒状と見える分子が、なぜ、どのようにして、キュービック対称性を有する凝集構造を形成するのか？」という問いに明解に答えることが出来れば、分子凝集構造や転移を制御することも可能になる。

本研究の遂行により得られた主な知見は以下の通りである。

(1) 1成分系の ANBC-*n* における Cub 相の凝集構造のアルコキシ鎖長 *n* 依存性を明らかにし、Cub 相温度域には空間群 Ia3d と Im3m に属する2種類の Cub 相構造が存在することを見出した(原著論文1)。

(2) ANBC-14 と *n*-アルカンとの2成分系を調製し、ANBC-*n* のアルコキシ鎖部分を実効的に修飾してみた。その結果、(1)の純物質のアルコキシ鎖長 *n* に対する相図は、Cub 相の相タイプも含めて、系の実効的なアルキル炭素数 *n*\* の変化として再現できることがわかった。これにより、相図が主に系内の相反する2成分、aliphatic vs. aromatic の存在によって支配されているという齋藤、徂徠らの指摘(1998)を完全に実証した。また、2種類の Cub 相の格子定数の *n* あるいは *n*\* 依存性から、未解明だった Im3m 型の Cub 相の分子凝集構造に対するモデル構造を提案した(原著論文2)。

(3) ANBC-*n* の静水圧力下の相転移挙動を検討した。ANBC-16 と ANBC-20 においては、昇圧とともに Cub 相が不安定化され、それぞれ、SmC-Cub-SmA 三重点と SmC-Cub-Iso 三重点を生じることが示された。一般に、Cub 相の形成は、熱揺らぎの増大による層状構造の不安定化の結果とされている。昇圧により揺らぎが抑制されたと考えれば、Cub 相の不安定化は理解できる出来る。しかしながら、ANBC-22 においては、400 MPa の静水圧下においても依然 Cub 相は存在していた(原著論文3, 4)。ANBC-22 は昇温過程において Im3m 型と Ia3d 型の2つの Cub 相を示すが、2つの Cub 相の圧力挙動は異なっている可能性もあり、研究を継続中である。

(4) SmC-Cub相転移で、貯蔵弾性率  $G'$  は、SmC相の  $10^2 - 10^3$  Pa から Cub 相

の $10^6$  Paへと劇的な変化を示す。この転移の物理的制御を目的として、ANBC-22に関して、転移の際の粘弾挙動のギャップ依存性ならびにSmC相およびCub相における交流電場応答挙動を検討した。その結果、SmC-Cub相転移温度の約 $10^\circ\text{C}$ 下のSmC相において、**交流電場印加により、SmC-Cub相転移が誘起された**。誘起機構を詳細に調べたところ、無電場下のSmC-Cub相転移温度は、“潜在的には”従来知られている温度よりも $10^\circ\text{C}$ ほど低温側に存在すること、しかしながらこの転移は速度論的規制が極めて強く、電場はこの速度論的規制をゆるめる働きにより転移を誘起していると結論された（原著論文5, 9, さらに論文準備中）。

(5) 上記 ANBC- $n$  同様 SmC 相と Cub 相を発現する液晶化合物、BABH- $n$  の相転移挙動のアルコキシ鎖長  $n$  依存性の検討を開始した。相転移挙動はアルコキシ鎖長  $n$  に依存しており、 $n=8,9,10$  では Cub 相の高温側に SmC 相を発現するが、 $n$  が 7 および 11 以上の同族体 ( $n=11,12,14$ ) では Cub 相のみを発現した。 $n=7,9-12$  の Cub 相はいずれも Ia3d 型であり、格子定数は ANBC- $n$  とは反対に、温度に対して正の増加を示した。ANBC- $n$  と BABH- $n$  の両系の Cub 相の形成挙動を比較することにより、その相転移挙動は、**アルコキシ鎖部分と水素結合系の 2 つの部分の温度変化の拮抗効果**により決まる分子の平均形状の変化により定性的には説明できることがわかった（論文準備中）。

(6) BABH- $n$  の静水圧力下の相転移挙動を検討し、圧力の増加により  $n=10$  では SmC 相が安定化し、 $n=11,12$  では常圧では現れない SmC 相が誘起され安定化することが見出された。SmC 相と Cub 相の相境界の温度と圧力に対する依存性から、**高温側の SmC 相の方が Cub 相よりモル体積が小さい**ことが示唆された（原著論文7, 8, 10）。

(7)  $n=10$  の BABH- $n$  とアミド化合物との 2 成分系の相転移挙動を検討した。第 2 成分の濃度の増加は、層状の SmC 相を安定化する傾向にあったが、SmC 相と Cub 相の両方を発現する 2 成分系では、交流電場印加により Cub 相が安定化した。BABH-10 では、Cub 相領域の高温側に SmC 相が存在するため、電場の役割は、単なる発熱効果ではなく、発現が抑制されている Cub 相に対して、その速度論的規制をゆるめる働きをしていると結論できる（論文準備中）。

(8) 3'位に CN 基をもち、ANBC- $n$  と極めて類似の化学構造をもつ ACBC-16 の Cub 相が Ia3d 型であることを明らかにした。ACBC- $n$  系の相転移挙動は本質的に ANBC- $n$  系と同じであると結論された(原著論文11)。

以上のように、ANBC- $n$  同族体と BABH- $n$  同族体の Cub 相における分子凝集構造、SmC 相から Cub 相への転移挙動の理解に関しては、格段の進歩を示した。分子凝集構造や転移を制御する点に関しては、未だ道半ばであることは認

めざるを得ない。しかしながら、今後、BABH-*n* 同族体の Cub 相における分子凝集構造と SmC 相から Cub 相への転移挙動に関して、さらに詳細な知見が得られれば、また ANBC-*n* 同族体と BABH-*n* 同族体の Cub 相の形成挙動を比較することにより、分子論的理解がさらに深まれば、制御に関してもある程度の指針が得られるものと期待している。

最後に、本研究を遂行する上では、大学院生・学生の森田紘史、佐橋徹浩、山田誠、西浦尚子、伊藤剛也、内藤茂晴、細山皓平、森博幸、清水将平諸君に多大の努力をいただいた。また、京都工芸繊維大学繊維学部高分子学科の繊維製品設計研究室の大学院生・学生の高野雅之、宮田義広、田々美亮平、藤岡寛、また高分子物理学研究室の田村智志、宗像俊輔、辻佳宏、船井栄志諸君の努力もいただいた。

圧力下の相転移挙動については、産業技術総合研究所の前田洋治博士と京都工芸繊維大学繊維学部の櫻井伸一先生に、キュービック液晶形成化合物 ACBC-16 と BABH-*n* 同族体の研究では大阪大学大学院理学研究科の徂徠道夫先生（現在、大阪大学名誉教授）と齋藤一弥先生（現在、筑波大学教授）に、密度の温度変化測定では岐阜医療技術短期大学教授の只野憲二先生に大変お世話になった。また、東京大学大学院工学系研究科教授の加藤隆史先生、九州大学大学院工学研究院の菊池裕嗣先生、岐阜大学工学部応用化学科教授の守屋慶一先生、京都工芸繊維大学繊維学部教授の秋山隆一先生、住友化学工業（株）樹脂開発センターの山口登造博士に有益な議論をいただいた。深く感謝する。