

Title	Structure and Phase Transitional Behavior of Liquid-Crystalline Polymers and Their Model Compounds
Author(s)	侯, 建安
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37230
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について ご参照 ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	こう 侯	けん 建	あん 安
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	9650	号
学位授与の日付	平成3年3月26日		
学位授与の要件	理学研究科 高分子学専攻 学位規則第5条第1項該当		
学位論文題目	Structure and Phase Transitional Behavior of Liquid-Crystalline Polymers and Their Model Compounds (液晶性高分子および関連モデル化合物の構造と相転移挙動)		
論文審査委員	(主査) 教授 小林 雅通		
	(副査) 教授 寺本 明夫 教授 勝部 幸輝		

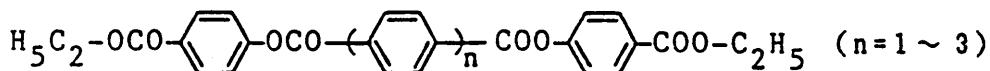
論文内容の要旨

最近、高強度、高弾性率繊維を紡糸する有力な手法として液晶紡糸法が確立され、また優れた電気的性質を示す新規材料として、強誘電性高分子液晶が注目を集めている。高分子液晶の示す特有な性質を構造の立場から解明することは材料設計の基礎として重要な課題である。しかし現状ではこれらの物質の構造に関する基礎データが少なく、さらに、化学的にも物理的にも極めて複雑な系であるために、液晶高分子そのものについて構造解析を進めても、分子レベルの詳細な構造情報を得るのは極めて困難である。

このような難点を克服するために、本研究では、液晶性高分子の基本構造に類似な構造を持ついくつかのモデル化合物を選び、まず単結晶試料を作成して精密なX線構造解析を行った。次いで、構造上の特徴を整理すると共に、結晶多形、相転移挙動についても詳細に調べた。特に、局所的な分子構造あるいは凝集状態を敏感に繁栄する赤外、ラマンスペクトルが構造の違いによってどのように変化するかをX線回折の結果と対比して検討した。このようにして集積した基礎データに基づいて、モデル化合物の結晶→液晶、液晶→等方液体相転移に伴う構造変化を調べた。さら、液晶性分子の基本構造を主鎖および側鎖に持つ高分子について研究を進め、高分子液晶の構造上の特徴について考察した。

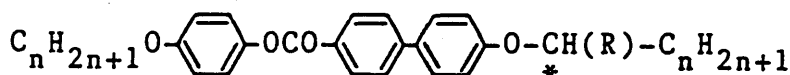
本研究で得られた主な結果を以下に示す。

1) アリレート系高分子液晶のモデル化合物



のX線構造解析の結果、n 2には2種の結晶変態 (α および β)が存在し、両者の分子構造は大きく異なり、特にビフェニル基の内部回転角は β で共平面であるのに対して α では 48° と大きくねじれている。ビフェニル基がねじれ構造をとると 420cm^{-1} にラマンバンドが出現するが、このバンドはメソゲンとしてビフェニル骨格を持つ液晶性分子全般についてねじれ構造の存在を確認する目安として用いることができる。n 1, n 2 - β およびn 3は互いに isomorphous な構造で、熱膨張などの性質は良く似ているが、液晶相に転移すると異なった挙動 (液晶相の種類、層間隔の変化など)を示す。n 2 - α は加熱により、 $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow$ 液晶相と相転移し、この間、分子形態はねじれた構造 (α)から共平面 (β)そして再びねじれ構造 (液晶相)へと変化する。同様な変化がアリレート系液晶性高分子にも見られた。

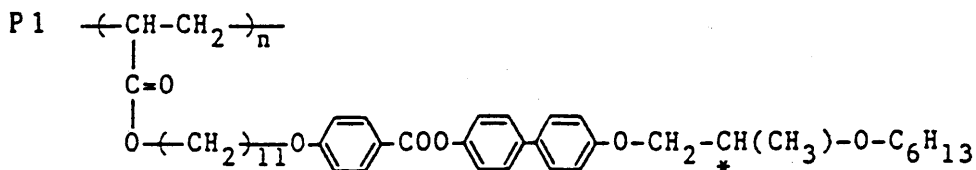
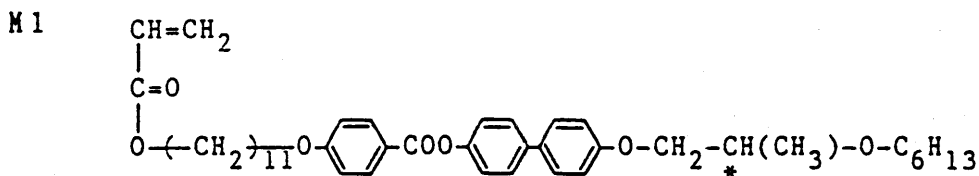
2) 強誘電性液晶として、異なった長さの末端アルキル鎖およびキラル部側鎖を有する物質について研究を行った。



ここで、n = 6, R = CH₃ を 6, 6 - FLC (Me), n = 10, R = CH₃ と C₂H₅ をそれぞれ 10, 10 - FLC (Me), 10, 10 - FLC (Et) と略す。

6, 6 - FLC (Me) の場合、キラルスメクチック C (Sc*) \rightarrow コレステリック (Ch) 強誘電相転移において層状構造の変化の他に分子の内部構造が著しく変化し、液晶相では分子が決して剛体的に振舞わないことが明かとなった。また、10, 10 - FLC (Et) が液晶相を形成せず直接等方液体相へ転移することから、キラル側鎖部分の役割が非常に大きいことがわかった。

3) 低分子と高分子強誘電液晶を比較するために、次の物質を取り扱った。



低分子 (M 1) の内部構造の特徴が、本質的には、高分子系 (P 1) の側鎖部分にも観測された。分子鎖凝集状態では、低分子が segregate した層状構造を形成するのに対して、高分子の側鎖が分子の一部分を互いに浸透させるような interpenetrative タイプの層構造を作る。また、後者はより秩序的な層状構造であることが、X線高次反射を観測したことにより、明かとなった。

論文審査の結果の要旨

最近、高強度・高弾性率繊維を作る手法として液晶紡糸法が確立され、また、優れた電気特性を示す強誘電性高分子液晶が注目されている。高分子液晶に特有な物性・機能を構造化学の立場で説明することは材料設計の基礎として重要であるが、一般にこれらの物質は極めて複雑な系であるために通常の解析手法で分子レベルの構造情報を得るのは極めて困難である。

候建安君はこの難点を克服するために液晶高分子に類似の基本構造をもついくつかの液晶性モデル化合物を得て、それらの単結晶について精密なX線構造解析を行い、構造上の特徴を整理すると共に結晶多形および相転移挙動について詳細に考察した。とくに構造と振動スペクトルの関係を調べ、同様の基本構造を主鎖および側鎖にもつ高分子液晶の構造解析に利用した。このようにして以下に示す重要な結果を得た。

- (1) 全芳香族系高分子液晶のモデル化合物の固相転移および結晶→液晶相転移にはメソゲンであるビフェニル基あるいはターフェニル基に大きなコンフォメーション変化を伴う。この分子構造変化は振動スペクトルに反映されるが、とくに 420cm^{-1} ラマンバンドはメソゲンのねじれ構造の指標として他の芳香族系分子にも用いることができる。高分子液晶についても格子定数を決め、相転移における構造変化を明らかにした。
- (2) 不斉炭素をもつ一連の芳香族強誘電性液晶化合物は昇温過程で極めて複雑な固相転移を経て強誘電液晶相 (Sc^*) へ転移し、ついで常誘電液晶相 (Ch) へ移る。この場合、層状構造と共に分子内部構造も変化することを示した。
- (3) 強誘電液晶分子の基本構造を側鎖にもつ高分子はモデル化合物とは異なったより規則正しい層状構造を形成することを明らかにした。

以上のように候君の研究は高分子液晶について初めて本格的な分子レベルの構造解析を行って多くの新しい事実を見出したもので、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。