

Title	Dielectric Relaxation and Phase Behavior in Blends of Polystyrene and Liquid Crystalline Compounds
Author(s)	堀, 博伸
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45087
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	堀 博 伸
博士の専攻分野の名称	博士 (理 学)
学位記番号	第 18421 号
学位授与年月日	平成 16 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科高分子科学専攻
学位論文名	Dielectric Relaxation and Phase Behavior in Blends of Polystyrene and Liquid Crystalline Compounds (ポリスチレン/液晶化合物混合系の誘電緩和と相挙動)
論文審査委員	(主査) 教授 足立桂一郎 (副査) 教授 佐藤 尚弘 教授 宮田 幹二 助教授 四方 俊幸

論 文 内 容 の 要 旨

高分子と液晶性低分子化合物の混合系は、等方溶液状態における相分離に加え、液晶性化合物を多く含む相が、さらに液晶に相転移するため複雑な相挙動を示す。このような相分離構造の形成に伴う巨視的状态変化の動力学と各相の分子運動の関係は、系の複雑さの故にまだほとんど調べられていない。本研究では、高分子としてポリスチレン (PS)、液晶性化合物としてアルキルシアノビフェニル (nCB) を用い、相挙動および相分離構造形成前後の分子運動を誘電測定により研究した。また一般に高分子 A/高分子 B の混合系においては、隣接する A セグメント及び B セグメントが協同的に運動するが、ある種の混合系では、誘電緩和スペクトルがバイモーダルになることが知られており、それぞれの成分に固有な運動性が異なるための非協同的な運動を反映していると考えられている。このような非協同的運動性は高分子/低分子溶媒系において知られており、“動的不均一性”と呼ばれている。本研究で PS/nCB 系の動的不均一性についても研究した。

nCB のなかで、アルキル基がペンチル基である 5CB を主として用い実験を行なった。PS/5CB は、高温で相溶、低温で相分離する上限臨界温度 (UCST) 型の相図となり、等方混合状態、等方 2 相分離状態、5CB 液晶相と PS 相に分離した状態、および 5CB 相の結晶化した状態が観測された。これらの各状態のそれぞれの相に存在する 5CB 分子のダイナミクスを誘電緩和法で調べたところ、PS-rich 相においては相溶状態と同様の挙動がみられた。一方 5CB-rich 相がネマティック液晶状態になると、この相はほとんど純粋な 5CB 相となり、一部の相は結晶化せず過冷却状態のまま存在することがわかった。さらに 5CB 分子の二つの回転緩和モードが β および γ 緩和として観測できた。また相分離界面の形成の結果、Maxwell-Wagner 型の緩和が確認された。

つぎに、PS 含量が 50% 以上の混合系について、誘電損失曲線は温度の低下とともに、ブロードとなり二重ピークになることを発見した。そこで、実験式を仮定して温度分散曲線を二つのモード α_1 、 α_2 に分離した。このような動的不均一性が起こる理由の一つとして、それぞれの運動成分のサイズの影響をあげることができる。同一サイズの場合、協同的な運動をするのに対し、それぞれのサイズが異なる場合、動的不均一性を示すと考えることができる。本研究において、サイズの効果について、トルエン (Tol) よりサイズの大きい PS/nCB 系 ($n=0\sim 7$) を用いて研究を行い、PS/トルエン (Tol) 系との比較を行った。相溶状態においては、nCB 分子は、高温では PS セグメントと協同

的な分子運動を行っているのに対し、PSセグメント運動が凍結する低温領域においては、PSセグメントとは非協同的に運動しており、動的不均一性が n の増加とともに強くなることが確認された。

論文審査の結果の要旨

高分子と液晶性低分子化合物の混合系は複雑な相挙動を示す。堀博伸君は、ポリスチレン (PS) とペンチルシアノビフェニル (5CB) の混合系について、誘電測定法により相挙動と分子運動を研究した。PS/5CB は高温で相溶、低温で相分離する上限臨界温度 (USCT) 型の相図を示し、等方混合状態、等方2相分離状態、5CB 液晶相と PS 相に分離した状態、および 5CB 相の結晶化した状態などの複雑な相挙動を示す。これらの相変化は過冷却を伴い完全に熱力学的安定状態に相転移しない。そのような種々の安定構造および準安定構造の形成と各相における分子運動状態が解明された。また、PS 含量の多い均一領域では、協同運動性についての重要な実験的知見が得られた。一般に相溶性高分子混合系においては、隣接するセグメント同士が協同的に運動するため、単一の緩和スペクトルを示すが、例外的なある種の混合系では、非協同的な運動のために“動的不均一性”が観測される。PS/5CB 系では、高温では PS セグメントと協同的な分子運動を行っているのに対し、PS セグメント運動が凍結する低温領域においては、PS セグメントとは非協同的に運動しており、5CB 分子のサイズが動的不均一性の起こる臨界サイズに近いことを発見した。これらの業績により、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。