

氏 名	し わく とし お 塩 鮑 俊 雄
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	論 工 博 第 3858 号
学位授与の日付	平 成 17 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Ordered Structures Formed by Thermotropic Nematic Liquid Crystalline Polymers (サーモトロピックネマチック液晶性ポリマーが形成する秩序構造)
論文調査委員	(主 査) 教 授 橋 本 竹 治 教 授 伊 藤 紳 三 郎 教 授 金 谷 利 治

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、剛直鎖と柔軟鎖からなる種々の主鎖型サーモトロピック液晶性ポリエステル（以下、液晶性ポリマーと呼ぶ）を研究対象とし、これらが単体で形成する秩序構造およびその形成過程と、液晶性ポリマーに内在する組成の不均一性との関係を説明することを目的とした実験的研究の成果をまとめたものである。本論文は、以下の緒論1章と本論6章の計7章より構成されている。

第1章は緒論であり、研究の背景、実験の対象とした高分子系の特徴、得られた成果の学問的意義について述べ、さらに第2章以下の概要を記している。

第2章では、ネマチック液晶(N)相に存在する構造欠陥の空間分布を偏光顕微鏡により簡便に同定する手法を新たに考案するとともに、その応用法について検討している。この手法によりウェッジ型ディスクリネーションを有する液晶ドメイン構造中の構造欠陥の消滅過程を、その場・実時間で解析することが可能となった。まず、液晶性ポリマーの $\alpha$ -クロロフェノール溶液からガラス基板上で溶媒を急速に蒸発させることで、光学的に等方かつ均一な薄膜を作成し、次にこれを初期条件として熱処理を施した際に生成する液晶ドメイン構造を観察した。等温熱処理における秩序化過程の場合、初期過程において構造欠陥間の平均距離が時間の0.35乗則に依存することを発見した。この新規なスケーリング則は、その後の理論的研究にインパクトを与えている。

第3章では、N相における秩序構造を第2章で考案した手法に加え、電子顕微鏡、X線・光散乱法を用いて検討し、サーモトロピック液晶性ポリマーの高次構造に関する新たなモデルを提出している。熱処理により薄膜中に形成される液晶構造は、光学的スケールでは低分子液晶系と同一の秩序を有している。しかし光学的に均質な液晶構造中に、剛直セグメントと柔軟なスペーサーの濃度の空間分布に基づく数十nmサイズのラメラ状2相構造が形成され、その相界面が液晶の配向に対し直交方向に形成されることを見出した。液晶性ポリマーのN相中には高分子の組成分布に起因するミクロな秩序構造が存在し、低分子液晶系におけるN相やスメクチック相と異なる複雑な高次構造が形成されていることを明らかにした。

第4章では、等温熱処理過程におけるN相中のウェッジ型ディスクリネーションの消滅機構を詳細に調べている。構造欠陥の拡散・合体による消滅過程をその場・実時間で観察することにより、ディスクリネーション強度 $s$ が $+1/2$ と $-1/2$ および $+1$ と $-1/2$ の組合せのみが消滅することを見出し、液晶ドメイン構造が成長する機構を明らかにした。またそれらの消滅速度は、典型的な低分子液晶系に比べ3桁程度小さいことを見出すとともに、液晶性ポリマーの高粘度がその原因であることを究明した。

第5章では、捩れ型ディスクリネーションによりN相中に生成する糸状欠陥が、等温熱処理中に消滅する過程について調べ、液晶組織の緩和現象を究明した。本実験においては、ラビング方向が上下で相反するセル中に封入した液晶性ポリマーを等方相領域からN相領域に急冷することにより、複雑な形状を持つ多数の糸状欠陥を生成した。次いでこれを等温熱処理すると、糸状欠陥はその形状を円周状に単純化させつつ縮小し消滅することを見出した。秩序化の初期過程においては、糸状欠陥の空間密度が時間の $-1$ 乗則に依存し低下すること、このスケーリング則は低分子液晶系で観察されているものと

同等であるが消滅速度の絶対値はウェッジ型の場合と同様3桁程度小さいこと、消滅速度の相違がほぼ両系の粘度の相違により説明できること等を明らかにした。

第6章では、等温熱処理及び非等温熱処理を施した際に薄膜中に形成される秩序構造に関し、液晶性ポリマーの組成の不均一性が与える影響を調べた。熱処理温度の上昇とともに薄膜中には、単独N相、オーダーが異なる液晶からなるN/N<sub>2</sub>相共存構造、N/等方相からなる2相共存構造、等方相(I)の各種構造が観察された。これらN/N相、N/I相の2相共存構造は、液晶性ポリマー単体に内在する組成の不均一性に基づく相分離により形成されることを明らかにした。さらに、高温域での熱処理によりI単独相が形成される前段階で一時的に生成するN/I<sub>2</sub>相共存構造を急冷した薄膜中に、既存のN相を種としてそのドメイン界面からI相中に新規なN相がエピタキシャルに生長する樹枝状の構造形成を見出した。この原因が相分離過程で生じるドメイン界面近傍での剛直セグメントの濃度の空間分布、および粘性率が異なる非相溶な流体が薄膜中で相互侵入する場合のヴィスカスフィンガリング現象で説明されることを明らかにした。

第7章では、第6章で観察されたN/I相からなる2相共存構造の相分離の動力学について検討した。まず、液晶性ポリマーの組成不均一性に起因する相分離構造の成長機構がスピノーダル分解に従うことを明らかにした。この成果により、既に確立している高分子混合系のスピノーダル分解に関する知見が液晶性ポリマーの構造形成にも適用できることを示した。次に、スピノーダル分解における相分離構造の時間発展を特徴づける本構造の特性寸法が、巾乗則の時間依存性を持ち、薄膜を用いた本実験では時間と共にこの巾乗則が1/3乗則から1/2乗則に移行することを見出した。この成長機構の変化は、本構造の特性寸法が薄膜の膜厚に達することで、相分離構造が3次元の相互連続構造から2次元の相分離構造に変化することに起因することを解明した。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、剛直鎖と柔軟鎖からなる種々の主鎖型サーモトロピック液晶性ポリエステル（以下、液晶性ポリマーと呼ぶ）を研究対象とし、これらが単体で形成する秩序構造、およびその形成過程に関する実験的研究の成果をまとめたものである。得られた主な研究成果は次のとおりである。

1. 液晶性ポリマーの均一溶液から、急速溶媒蒸発法により光学的に等方かつ均一な薄膜を作成した。これを初期条件として、等温熱処理及び非等温熱処理を施した際に、光学的等方相から形成される秩序構造を、偏光顕微鏡および光散乱法などにより観察した。熱処理温度の上昇とともに薄膜中には、ネマチック液晶相(N)、オーダーが異なる液晶からなるN/N<sub>2</sub>相共存構造、N/等方相からなる2相共存構造、等方相(I)の各種構造が観察された。N/N相、N/I相の2相共存構造は、液晶性ポリマーに内在する組成の不均一性に基づく相分離に起因することを見出した。また、適当な非等温熱処理過程で、N/I<sub>2</sub>相共存構造の既存の相分離界面から新規なN相がエピタキシャルに生長するユニークな構造形成過程を見出すとともに、その原因を解明した。

2. N相中の構造欠陥の空間分布を偏光顕微鏡により簡便に同定する手法を考案し、熱処理中における構造欠陥の消滅過程をその場・実時間で解析する方法を新たに開発した。ウェッジ型ディスクリネーションを有する液晶ドメイン構造を解析した場合、秩序化の初期過程において構造欠陥間の平均距離が時間の0.35乗則に依存することを発見した。この新規なスケールリング則は、その後の理論研究にインパクトを与えている。

3. 高分子液晶系の構造欠陥の消滅速度は、典型的な低分子液晶系に比べ3桁程度小さいことを見出すとともに、その原因を究明した。構造欠陥の拡散・合体による消滅過程についてもその場観察を行い、ディスクリネーション強度 $s$ が+1/2と-1/2および+1と-1/2の組合せのみが消滅することを発見し、液晶ドメイン構造が成長する機構を明らかにした。

以上、本論文は、液晶性ポリマー一般に不可避である化学的な組成不均一性がその秩序構造形成に与える効果を明らかにし、学術的に寄与するのみならず、多彩な構造制御を可能とする工学技術の発展に重要な貢献をすると期待される。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成17年2月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。