

氏名	いしだひろゆき 石田宏之
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2133号
学位授与の日付	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科分子工学専攻
学位論文題目	Studies on Structure and Dynamics of Thermotropic Liquid Crystalline Polymers (主鎖型サーモトロピック液晶性高分子の構造とダイナミクスに関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授堀井文敬 教授尾崎邦宏 教授福田猛

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、主鎖型サーモトロピック液晶性高分子をメルトから液晶相を経て結晶化させた試料について、その固体構造、コンホメーションおよび分子運動について、固体高分解能¹³C NMR法および分子動力学シミュレーションにより研究した結果をまとめたもので、6章からなっている。

第1章では、本研究の背景として主鎖型サーモトロピック液晶性高分子についてのこれまでの知見をまとめるとともに、本論文の構成を述べている。

第2章では、メソゲンとして3,3'-dimethyl-4,4'-biphenyldiyl diisocyanateとスペーサーとして1,10-decanediolを重合することにより液晶性ポリウレタンUDMB-10を合成し、メルトから液晶相を経て徐冷することにより結晶化させた試料について、固体¹³C NMR法により結晶-非晶構造、コンホメーションおよび分子運動性について検討を行っている。その結果、この試料には¹³Cスピン-格子緩和時間(T_{1C})の異なる結晶、中間、および非晶(過冷却液晶)成分が存在すること、 T_{1C} の違いを利用して分離・測定した各成分の共鳴線の¹³C化学シフトの解析から、結晶および中間成分のスペーサーは全てtransコンホメーションをとるが、非晶成分のそれはtransの結合(t)とtrans-gauche間で高速遷移が起こっている結合(x)が交互に入るコンホメーション($ttxtxttt$)をとることを明らかにしている。また、¹³C化学シフトの異方性の測定とその解析により、いずれの成分においてもメソゲンの分子運動性はかなり拘束されていることを指摘している。

第3章では、スペーサーのメチレン炭素数 m (偶数)が異なる液晶性ポリウレタンを合成し、固体¹³C NMR解析によりこれらの液晶性ポリウレタンのスペーサー長とそのコンホメーションとの関係について検討している。いずれの試料においてもやはり結晶、中間、非晶成分が存在すること、結晶および中間成分のスペーサーは全てtransのコンホメーションをとるが、非晶成分のそれは第2章に示した $m=10$ の結果も含めて、一般的に $ttx(tx)ett(l=m/2-3, 8 \leq m \leq 12)$ で表わされるコンホメーションをとることを明らかにしている。

第4章では、メソゲンとして4,4'-dihydroxy- α -methylstilbeneとスペーサーとして1,9-dibromononaneから合成した液晶性ポリエーテルHMS-9について、固体¹³C NMR法により結晶-非晶構造およびコンホメーションに関する検討を行っている。HMS-9をメルトより液晶相を経て結晶化させた試料について、¹³Cスピン-格子緩和時間(T_{1C})の解析を行った結果、この試料でも T_{1C} の異なる三つの成分が存在すること、結晶成分のメチレン炭素の T_{1C} は液晶性ポリウレタンのそれに比べてかなり短く、この成分の分子運動性が著しく高いことを明らかにしている。また、各共鳴線の化学シフトの解析により、結晶成分のスペーサーはその高い分子運動性と対応して $xtxtxtxx$ で表される特異なコンホメーションをとること、一方、 T_{1C} の最も短い非晶成分のスペーサーでは全ての結合でtrans-gauche間の高速遷移が起こっていることを明らかにしている。

第5章では、液晶性ポリウレタンUDMB-10と同一のメソゲンおよびスペーサーを有するポリエーテルEDMB-10を新規に合成し、水素結合の有無がコンホメーションや分子運動性に及ぼす影響について固体¹³C NMR法により検討している。

まず、DSC 測定および偏光顕微鏡観察により、冷却および昇温過程のいずれにおいてもネマチック相が出現することを確認し、メルトから液晶相を経て結晶化させることにより試料を作製している。この試料でも T_{1C} の異なる結晶、中間、非晶（過冷却液晶）成分が存在すること、結晶成分のメチレン炭素の T_{1C} は前章で示した HMS-9 の場合と同様著しく短く、分子運動性が極めて高いこと、このことと対応して結晶成分のスペーサーは t と x が交互に入るコンホメーション $txxtxtxt$ をとること、これに対して、非晶成分のスペーサーのコンホメーションは $xxxxxxxx$ で表されることを明らかにしている。

第 6 章では、液晶性ポリエーテル EDMB-10 について結晶中で第 5 章で明らかにしたコンホメーション $txxtxtxt$ をシミュレーション上でも再現できるかについて検討している。分子動力学シミュレーションは、三次元周期境界条件の分子動力学セル内に、メソゲン 4 個とスペーサー 5 個からなる液晶性ポリエーテル EDMB-10 のモデル分子を 4 本あるいは 16 本並べた結晶モデルを使用して行い、16 本モデルの中心付近の 4 本鎖に注目し、4 本鎖モデルとの比較を行っている。またこの際、末端の影響を軽減するため、いずれのモデルにおいても各分子鎖の中央のメチレン鎖にのみ注目している。この結果、4 本鎖モデルの場合、450K で g^+tg^- すなわち kink がスペーサー内に一つ入るようになり、gauche の入る位置は一つおきの 4 つの C-C 結合に限られること、このことは第 5 章に示した実験結果と定性的に一致するが、各結合の trans/gauche 比は一致しないことを明らかにしている。これに対して、16 本鎖モデルでは、400K で同じように一つおきの 4 つの C-C 結合に g^+ と g^- が等確率で平均 1 個ずつ入ること、この結果、16 本鎖モデルではスペーサーコンホメーションは実験的に得られる結果と定性的にも定量的にも一致することを明らかにしている。

最後に総括として、本研究で得られた研究成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、主鎖型サーモトロピック液晶性高分子の固体構造、結晶及び非晶各領域におけるコンホメーションおよびダイナミクスについて、固体高分解能 ^{13}C NMR 法および分子動力学シミュレーションにより研究した結果をまとめたもので、得られた主な研究成果は以下のように要約される。

- (1) ビフェニルユニットをメソゲンとし、炭素数10の CH_2 連鎖をスペーサーとする液晶性ポリウレタンを合成し、メルトから液晶相を経て徐冷することにより結晶化させた。この試料には、結晶、中間および非晶（過冷却液晶）成分が存在すること、結晶および中間成分のスペーサーは平面ジグザグコンホメーションをとるが、非晶成分のそれはトランスの結合 (t) とトランスとゴーシュの間で高速遷移をする結合 (x) とが交互に存在する特異なコンホメーション ($txxtxtxt$) をもつことを固体 ^{13}C NMR 解析により明らかにした。
- (2) スペーサー長 m (偶数) の異なる液晶性ポリウレタンを合成し、上記と同様な解析を行った結果、いずれの試料にも同様な 3 成分が存在すること、非晶成分のスペーサーのコンホメーションは一般的に $ttx(tx)_{\ell}tt$, ($\ell = m/2 - 3$, $8 \leq m \leq 12$) で表されることなどを明らかにした。
- (3) 上記ポリウレタンと同一のメソゲンおよびスペーサーを有する液晶性ポリエーテルを合成し、上記結果と比較した。その結果、この試料でも同様な 3 成分が存在するが、結晶および中間成分のスペーサーの運動性は高く、 $txxtxtxt$ で表されるコンホメーションをとること、非晶成分ではそのすべての結合でトランス—ゴーシュ遷移が起こることを明らかにした。
- (4) 液晶性ポリエーテルの結晶領域におけるスペーサーの特異なコンホメーションが分子動力学シミュレーションにより再現することを試みた。周期境界条件下の分子動力学セル内に 16 本の分子鎖を充填したモデルでは、400—450K で実験結果と一致するコンホメーションが発生すること、このモデルにより各構造ユニットの協同運動の内容を考察できることを明らかにした。

以上本論文は、主鎖型サーモトロピック液晶性高分子の結晶および非晶（過冷却液晶）状態におけるスペーサーの特異なコンホメーション、分子運動の特徴を明らかにしたもので、学術上、実際上寄与するところが少なくない。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14年1月24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。