

氏 名	むら 村 上 美 和
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2409 号
学位授与の日付	平 成 16 年 5 月 24 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 the Structure Formation and Dynamics of Main-Chain Thermotropic Liquid Crystalline Polymers (主鎖型サーモトロピック液晶性高分子の構造形成とダイナミックスに関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 堀 井 文 敬 教 授 渡 辺 宏 教 授 金 谷 利 治

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ほぼ同一のメソゲン、スペーサーからなる3種の主鎖型サーモトロピック液晶性ポリエーテル、ポリウレタン、ポリエステル構造形成およびダイナミックスについて、熱解析法、広角X線法、固体高分解能 ^{13}C NMR法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、同一のメソゲンとスペーサーからなる液晶性ポリウレタン UDMB-10 およびポリエーテル EDMB-10 について相転移挙動、構造および分子運動を検討した。EDMB-10 では、DSC 測定の結果、液晶化温度 (T_{lc}) が冷却速度によらずほぼ一定であるが、結晶化温度 (T_c) は冷却速度の増大に伴い、著しく低下した。UDMB-10 では、 T_{lc} と T_c は重なり合い、いずれも著しく冷却速度に依存した。この結果から、EDMB-10 では結晶化には大幅な分子鎖の再配列を必要とし、 T_c の冷却速度依存性が現れると推定した。一方、UDMB-10 の液晶化には各構造ユニットの再配列を必要とし、水素結合による集合体の形成を伴うと推定した。また、等方相からネマチック相を経て結晶化させた試料について二次元 magic angle turning (2D MAT) 法により、各炭素の化学シフト異方性 (CSA) を測定し、解析した結果、両試料の結晶および非晶成分では、メソゲンユニットの分子運動は著しく拘束されているが、メチレン鎖は協同的なトランス-ゴーシュ (*t-g*) 交換や分子鎖軸まわりの揺動運動を行っていることが分った。これらの実験結果に基づいて、それぞれの試料のネマチック液晶相の構造モデルを提案した。

第3章では、EDMB-10 の液晶ガラスの生成およびそれからの冷結晶化について、詳細に検討した。まず、EDMB-10 を等方相から 0°C に急冷することにより液晶ガラスが生成することを明らかにし、得られた液晶ガラスをガラス転移温度以上に加熱すると結晶化し、等方相からネマチック相を経て徐冷することにより得られる結晶形 (form α) とは異なる結晶形 (form β) が生成することが分った。特に、液晶ガラスを 130°C で熱処理した後、 0°C に急冷することにより最も結晶性のよい form β 試料が得られることが分った。このことは、form β に関与する安定なネマチック相 (N_β) が液晶ガラスを 130°C 付近に急加熱することにより現れることを示唆する。また、液晶ガラスを $132\text{--}134^\circ\text{C}$ で熱処理し 0°C に急冷すると form α が生成することから、form α に関与する安定なネマチック相 (N_α) がこの温度領域で現れると推定した。これらの結果を基に、Gibbs 自由エネルギー—温度関係図を作成し、この図によりこの系の相転移現象がうまく説明できることを示した。

第4章では、液晶ガラスから結晶化させた form β 試料について、分子鎖コンホメーション、分子運動を研究し、既報の form α 試料の結果と比較した。まず、 ^{13}C スピン—格子緩和時間 $T_1\rho$ の測定を行い、この試料には結晶と非晶 (過冷却液晶) 成分が存在することを示し、各成分の ^{13}C NMR スペクトルを分離測定した。これらスペクトルを解析した結果、結晶および非晶成分ではメチレン鎖はそれぞれ $t'xxxxxt'$ および $t'xxxxxt'$ コンホメーションをとることが分った。ここで、

t はトランス, t' はトランスリッチ, x はトランス-ゴーシユの速い交換を表す。これらのコンホメーションは、既報の form α の結晶および非晶成分のそれらとは明らかに異なり、各試料が異なるネマチック相から結晶化した違いを反映していると推定した。また、2D MAT 法により各炭素の CSA スペクトルを測定し、これらの分子運動を検討した結果、メソゲンユニットの分子運動性は著しく拘束され、結晶および非晶両成分においてフェニレン環の結合軸回りのフリップ運動の振幅はたかだか 30° 以下に制限されていることなどが分った。一方、結晶および非晶成分のメチレン炭素の CSA は、上述のコンホメーション変化により著しい平均化を受けていることが明らかになった。

第5章では、同様のメソゲンおよびスペーサーからなる液晶性ポリエステル (BB-8) の結晶-非晶構造および分子鎖コンホメーションを固体 ^{13}C NMR 法により検討した。等方相からスメクチック A 相を経て結晶化させた試料には、結晶、中間、非晶 (過冷却スメクティック A) 成分が存在することが分った。各成分の ^{13}C NMR スペクトルを分離測定し、メチレン鎖のコンホメーション解析を行った結果、メチレン鎖は結晶および中間成分では $tttttttt$, 非晶成分では $xttttttx$ をとることが分った。また、2D MAT 法により各炭素の CSA スペクトルを測定・解析した結果、いずれの成分においてもメソゲンユニットの分子運動は著しく拘束されていることが明らかになった。これらの結果に基づいて、BB-8 のスメクティック A 相における構造モデルを提案した。

第6章では、液晶性ポリエーテル EDMB-10 の結晶多形, form α と Form β , の結晶構造を WMXD および計算機シミュレーションにより研究した。両試料について一軸配向試料を作製し、WAXD 測定を行うことができたが、form α については低結晶性のため単位胞を決定できなかった。Form β については、単位胞を決定することができ、 c 軸は繊維軸に対して約 5° 傾いていることが分った。しかし、この分子充填モデルに基づいて計算した WAXD プロファイルは、form β 粉末試料のそれと一致しないことが判明した。また、エネルギー最小化により得られた分子充填モデルでも同様に不一致は大きいことが判明し、今後のさらなる検討が必要なことを指摘した。

第7章では、本研究で得られた研究成果をまとめた。

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構造形成および分子鎖コンホメーション並びにダイナミックスについて、熱解析法、広角 X 線法、固体高分解能 NMR 法など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) 同一のメソゲンとスペーサーからなる液晶性ポリウレタンおよびポリエーテルを合成し、液晶化並びに結晶化過程を研究した。また、それぞれを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、結晶および非晶成分の構造を詳細に解析した。その結果、両者の相転移挙動、分子鎖コンホメーション、分子運動には著しい相違があることが判明し、これらの相違は、ポリエーテルでは通常のネマチック相が形成されるが、ポリウレタンではネマチック相において水素結合による集合体が形成されることに主として起因すると推定した。

(2) 液晶性ポリエーテルをメルトから 0°C に急冷することにより液晶ガラスが生成することを見出し、その冷結晶化過程を詳細に研究した。 T_g 以上では、メルトからの冷却過程で生成する結晶形 (form α) とは異なる結晶形 (form β) が生成すること、 130°C での熱処理後急冷することにより最も結晶性の高い form β 試料が得られることなどを明らかにし、 130°C 付近に、冷却過程で現れるネマチック (N_a) 相とは異なるネマチック (N_b) 相が存在することを指摘した。

(3) 上記の方法で結晶化させた form β 試料の結晶および非晶成分の分子鎖コンホメーション、分子運動を解析し、form α 試料の結果と比較した。その結果、両試料の各成分におけるメチレン連鎖のコンホメーションおよびメソゲンユニットの構造には著しい相違があることを明らかにし、それらの相違は2種のネマチック相 (N_a 相と N_b 相) の構造の違いに由来すると推定した。

(4) 類似のメソゲンとスペーサーからなる液晶性ポリエステルを合成し、上記ポリウレタンおよびポリエーテルの結果と比較することにより、この液晶性高分子の特徴を明らかにした。

以上本論文は、主鎖型サーモトロピック液晶性高分子の液晶化および結晶化過程並びに生成する構造を詳細に研究し、結晶および非晶 (過冷却液晶) 状態におけるスペーサー並びにメソゲンユニット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、實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16年4月23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。