〔総 合 論 文〕

主鎖型液晶性高分子のガラス状態
—スメクチック液晶ガラスと液体ガラス

戸木田 雅利

(受付 2005 年 3 月 31 日・審査終了 2005 年 5 月 23 日)

要 旨 ビフェニルジカルボン酸をメソゲンとする主鎖型液晶性高分子が形成するスメクチック液晶ガラスと液体ガラスの緩和挙動を比較した。動的粘弾性測定で α 緩和として現れるスメクチック液晶ガラスのガラス転移は、層方向の緩和強度が層法線方向の3倍にもなる顕著な異方性を示す。また、液晶のガラス転移温度は液体のガラスより約10 K低い。エンタルピー緩和時間の温度依存性から、液晶ガラスには一つのガラス温度 T_0^{LC} が、液体ガラスには二つの緩和モードに由来するガラス温度(T_{0L}^{iso} , T_{0H}^{iso})が存在することがわかった。 T_{0L}^{iso} は T_{0H}^{iso} より10 K低く、 T_0^{LC} と一致した。剛直楕円体球分子に拡張されたモード結合理論から、 T_{0L}^{iso} は分子の並進運動の凍結と、 T_{0H}^{iso} は分子配向ゆらぎの凍結と関係あると考えた。 T_{0L}^{iso} と T_0^{LC} の一致は、スメクチック液晶のガラス転移が層内のメソゲンの並進運動の凍結によることを示唆する。

1 はじめに

液晶は、分子の配向に長距離秩序がありながら、分子の重心位置には三次元の長距離秩序がない、液体と結晶の中間状態である。一番低い秩序と最も高い対称性を有するネマチック液晶では、棒状分子の長軸がおおよそ n -ダイレクターと呼ばれる一つの方向に向いているだけで、分子の重心位置は無秩序である。スメクチック液晶には、配向の秩序に加えて、分子重心位置に一次元の長距離秩序(層構造)がある。層内および層間で分子重心位置に相関のないスメクチックA(S_A)、スメクチックC(S_C)、スメクチックCA(S_{CA})液晶は、二次元液体とみなすことができる¹⁾。

サーモトロピック液晶性物質の一部に、液晶状態を冷却しても結晶化することなく、そのまま固化するものがある。この固体は、液晶が固化したガラス状態であり、「液晶ガラス」と呼ばれている^{2)~19)}。液晶ガラスを昇温すると、無定形ガラスと同じく、ある温度で比熱の段差や弾性率の急減を示すガラス転移が起こる。本報では、無定形ガラスと液晶ガラスの区別を明確にするために、液体のガラス状態である無定形ガラスを「液体ガラス」と表記する。液体ガラスには分子配列に長距離秩序がないのに対し、液晶ガラスには分子配列に液晶と同一の長距離秩序が存在する。「ネマチック液晶ガラス」は、分子配向の長距離秩序を、「スメクチック液晶ガラス」は分子配向の秩序に加え、層構造、つまり分子重心位置の

一次元の長距離秩序を有する。これら液晶ガラスは凝縮系物理のトピックスとなっているガラス性物質のダイナミクスに新しい知見をもたらすと期待される。本報では、サーモトロピック主鎖型液晶性高分子のスメクチック液晶および液体のガラス転移、液晶ガラス、液体ガラスの緩和に関する筆者の研究^{13),19)}を紹介する。

主鎖型液晶性高分子は、液晶構造を形成する芳香族メソゲンを柔軟なアルキル・スペーサーで連結した高分子で、サーモトロピック液晶性を示す。ビフェニルジカルボン酸をアルカンジオールで連結したポリエステルBB- n

は、 $n=3\sim9$ でスメクチック液晶を形成する(Table 1)^{13),14),19)~29)}。スメクチック層間隔は、アルキル鎖の炭素-炭素結合をすべてトランスとした場合のメソゲン間

戸木田雅利(TOKITA, Masatoshi) 東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻、助手(☎152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

1994年東京工業大学工学部高分子工学科卒業、1996年東京工業大学大学院理工学研究科高分子工学専攻修士課程修了、1997年9月同博士課程中退、同年10月東京農工大学大学院生物システム応用科学研究科助手、1999年12月東京工業大学博士(工学)取得、2000年7月東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻助手、現在に至る。

Table 1. Characterization of polyesters

Sample	η_{inh} (dL g ⁻¹)	Calorimetric data ^{a)}						
		Transition Temperatures (°C)					Transition Enthalpies ^{b)} (kcal mol ⁻¹)	
		Heating Process			Cooling Process		ΔH_m	ΔH_i
		T_g	T_m	T_i	T_m	T_i		
BB-5	0.91	43	173	212	86	196	0.60	1.27
BB-6	1.33	40	210	240	154	223	1.66	2.19
BB-7	0.77	35	165		97	139	2.52	3.10
BB-8	1.00	34	195		160	180	1.84	2.23
BB-9	0.65	37	154		111	115	3.11 ^{c)}	
BB-10	0.64	40	171		152		3.97	
BB-11	0.73	36	149		107		2.89	
BB-12	0.70	35	161		138		4.41	
N-5	0.60	39						
N-6	0.62	55	213		175		3.50	
N-7	0.95	36						
N-8	0.69	46	181		141		3.32	
N-9	0.75	37						
N-10	0.77	37	144		106		3.57	
N-11	0.95	35						
N-12	0.74	32	139		102		3.67	
BB-6-co-N-6								
75 : 25	1.27	36	184	216	100	198	0.88	1.87
50 : 50	0.63	38	178	187	140	173	0.73	1.76
40 : 60	0.66	42	185		157 ^{c)}		2.75 ^{c)}	
25 : 75	1.53	61	190		157		1.85	

a) Based on DSC data measured at a rate of 10°C min⁻¹.

b) Based on cooling DSC data. c) Significant overlapping of the two peaks due to the isotropic to smectic and smectic to crystal transition.

距離とはほぼ等しい。アルキル炭素数 n が偶数の場合は、メソゲン長軸が層に対して垂直な S_A 液晶を形成する。一方、 n が奇数の場合は、メソゲン長軸が傾き、かつ傾く方向が隣接した層で反対になった S_{CA} 液晶を形成する^{22),27)}。このように主鎖型高分子スメクチック液晶では、メソゲンを連結するアルキル・スペーサー炭素数の偶奇でスメクチック液晶構造が変化する。高分子鎖の形態は液晶構造に制約され、少なくとも局所的にはほぼ伸びきっている。

第2章では、液晶性 BB- n ポリエステルが液晶ガラスを形成することを示し、液晶ガラスの緩和挙動および緩和の異方性を動的粘弾性測定で検討した。

液晶ガラスの特徴は、その熱的性質や緩和挙動を液体ガラスと比較すると明らかになると考えられる。しかし、液晶性 BB- n ポリエステルでは、液体を急冷しても液晶化が完全かつ瞬時に完了してしまい、液体ガラスが形成されることはない。そこで、第3章では、液晶性 BB- n ポリエステル ($n=5\sim9$) の液晶ガラスと、液晶を

形成しない BB- n ($n=10\sim12$) および poly(alkylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) (N- n) ($n=5\sim12$)

の液体ガラスとで緩和挙動を比較した。

最近、液体状態から急冷すると液体ガラスを形成する主鎖型液晶性高分子を発見した¹⁸⁾。その液晶ガラスと液体ガラスについて第4章で、それぞれのガラスの緩和について第5章で述べる。

2 主鎖型高分子 BB-5 のスメクチック液晶ガラス¹³⁾

液晶性物質のガラスは、物質が液体-液晶相転移したのちに、結晶化しなかった部分がそのまま固化したものである。もし、その物質が完全に液体-液晶相転移しなければ、固体には液晶ガラス、液体ガラスの二つのガラス状態が存在しうる³⁾。液晶が完全に結晶化すれば、液晶物質の固体で緩和を示すのは、液体ガラスである。主鎖型液晶高分子では、液体-液晶相転移に伴い、高分子鎖は糸毬状の形態から、からみ合いを解き、伸びきった形態へと変化しなければならない。このような高分子鎖の形態変化は、結晶化に伴い高分子鎖に要請される形態変化と同じであり、完全に起こるとは考えにくい。主鎖型液晶性高分子は液晶ガラスを形成するのであろうか。

この点を明らかにするために、液体からの液晶形成、液晶からの結晶化の挙動を BB-5 ポリエステルで調べた。DSC サーモグラムで決定した BB-5 の相転移温度、エンタルピーを Table 1 に示す。BB-5 ポリエステルを、液体状態 (230°C) から液晶温度 185°C に急冷し、そのまま所定時間熱処理した後測定した液晶-液体転移エンタルピー ΔH_i と、スメクチック液晶から 140°C に急冷、所定時間熱処理後測定した結晶-液晶転移エンタルピー ΔH_m の熱処理時間依存性を Figure 1 に示す。熱処理で ΔH_m が 1 時間以内で急増するのとは対照的に、 ΔH_i は熱処理の有無にかかわらず熱処理時間が 5 時間を越えても一定のままである。この結果は、液体から液晶への相転移は高分子でも極めて短い時間で完全に進行することを示している。それは、 S_{CA} 液晶では、分子は動きやすく、 n -および c -ダイレクターの配向が多少変化していても重大な欠陥とはならないからである。一方、分子配列に配向の秩序と重心位置の一次元秩序(層構造)のあるスメクチック液晶状態からでも結晶化は完全に進行しない。それは、スメクチック液晶の構造秩序が分子重心位置に三次元の並進秩序がある結晶よりもかなり低いためであろう。完全に進行する液体からの液晶化、不完全にしか進行しない液晶からの結晶化を経てきた固体中のガラスは液晶ガラスである。一般の高分子固体が液体ガ

ラスと結晶から成るのに対し、液晶性 BB-*n* ポリエステル固体は液晶ガラスと結晶から成る。

BB-5 ポリエステルを液晶状態から急冷した固体の X 線回折パターン (Figure 3) は、液晶状態のものと同一である。急冷で液晶はまったく結晶化することなく、そのまま固体化する。そのスメクチック液晶ガラス試料の貯蔵引張弾性率 (E')、損失弾性率 (E'')、損失正接 ($\tan \delta$) の温度依存性を Figure 2 に示す。50, -60, -120°C に三

つの緩和 (α, β, γ) が認められる。これらの緩和は、poly (methylene terephthalate) の液体ガラスでも観測されて

Figure 1. Variation in isotropization enthalpy, ΔH_i (rectangles), and the crystal melting enthalpy, ΔH_m (circles), for BB-5 with the isothermal formation time. ΔH_i (or ΔH_m) was measured for the sample which was quenched from the isotropic (or S_{CA}) phase and held at 185°C (or at 140°C) during a certain period for isothermal formation of the S_{CA} (or crystal) phase.

(a) Fiber A

(b) Fiber B

Figure 3. X-Ray photographs for (a) fiber A drawn from the isotropic melt of BB-5 at a rate of around 1 m sec⁻¹ and (b) fiber B drawn from the smectic melt of BB-5 at a rate of 1 cm sec⁻¹. The fiber axis is in the vertical direction. The molecular arrangements deduced from the X-ray patterns are also illustrated.

Figure 2. Storage modulus, loss modulus and loss tangent as a function of temperature at 10 Hz for BB-5 specimen quenched from smectic melt.

いる。 E' の急減を伴う α 緩和はガラス転移であり、分子のミクロブラウン運動に対応する。 β 緩和はエステル結合部を含む芳香環の運動^{4),30),31)}、 γ 緩和はアルキル屈曲鎖の運動に対応する³⁰⁾。緩和温度の周波数依存性から見積もられた活性化エネルギーは、75 kcal/mol(α 緩和)、35 kcal/mol(β 緩和)、10 kcal/mol(γ 緩和)である。

配向液晶ガラス試料の動的粘弾性測定を行った。BB- n ポリエステルでは、繊維軸に対しスメクチック層が垂直あるいは平行(分子軸が平行あるいは垂直)に位置する2種類の液晶ガラス繊維試料を調製できる。Figure 3にBB-5 ポリエステルの配向繊維試料のX線回折パターンを示す。Fiber Aは液体状態の試料を約1 m sec⁻¹の速さで紡糸した繊維である。そのX線回折パターン(Figure 3a)には子午線上に鋭いスメクチック層反射があり、スメクチック層が繊維軸に対し垂直に、分子軸が繊維軸に対し平行にあることを示す。一方、スメクチック液晶状態の試料を約1 cm sec⁻¹の速さで紡糸したFiber BのX線回折パターン(Figure 3b)は、Fiber Aの回折パターンを90度回転させたものになっている。つまりFiber Bでは、スメクチック層が繊維軸に対し平行に(分子軸が繊維軸に対し垂直に)ある。Fiber Bの分子配向は特異なもので、高温のスメクチック液晶では主鎖中のメソゲンがスメクチック層方向に流動するために生じ、層内でのメソゲンの流動性が低下した低温のスメクチック液晶では、主鎖が折りたたまれてできたラメラ^{24)~26),28)}が流動するために生じる²⁹⁾。Fiber A, Fiber Bの引張粘弾性測定の結果をFigure 4に示す。繊維の断面積が小さく、正確な弾性率が算出できないため、 $\tan \delta$ のみを示した。局所緩和である β および γ 緩和の強度($\tan \delta$)は二つの試料で同程度であり、これらの緩和には異方性はない。一方、ガラス転移に対応する α 緩和では、Fiber Aの $\tan \delta$ のピーク値が、Fiber Bのその3倍にもなる顕著な異方性が見られる。異方性は $\tan \delta$ が発散する試料の流動開始温度にも現れている。Fiber Aの流動開始温度はスメクチック液晶-液体相転移点(T_i)に一致し、Fiber Bの流動開始温度は結晶-液晶相転移点(T_m)に一致する。これら異方性は、スメクチック液晶が、メソゲンの位置に並進秩序がある層法線方向では結晶的な性質を示す一方、メソゲンの位置が無秩序な層方向では液体的な性質を示すために生じる。

3 緩和温度の屈曲鎖炭素数依存性¹³⁾

BB- n ポリエステル($n=5\sim 12$)でもBB-5と同じく α 、 β 、 γ の三つの緩和が観測された。その緩和温度の屈曲鎖炭素数(n)依存性を検討した。また、BB- n のビフェニル環をナフタレン環としたポリエステルN- n ($n=5\sim 12$)が形成する液体ガラスの緩和温度を調べた。N- n ポリエステルは液晶を形成しない、つまり液体相から固化する

Figure 4. Temperature dependence of loss tangent measured at 10 Hz for the two different BB-5 fibers: (a) solid curve for fiber A and (b) dashed curve for fiber B (refer to Figure 3).

Figure 5. Variation in α -, β - and γ -relaxation temperatures for BB- n (circles) and N- n (rectangles) polyesters with n . The temperatures were determined from the peaks of the loss modulus, E'' , measured at 10 Hz.

(Table 1 参照)。N- n ポリエステルはBB- n と同様、ガラス転移に対応する α 緩和のほか、エステル結合部を含むナフタレン環の運動に対応する β 緩和、アルキル屈曲鎖の運動に対応する γ 緩和を示す。Figure 5にN- n の緩和温度(T_α , T_β , T_γ)の屈曲鎖炭素数依存性を矩形印で示した。 T_α は偶奇振動を示すものの、 n の増加、つまり分子鎖の柔軟性が高くなるに伴い低下する、poly(methylene terephthalate)をはじめ屈曲性高分子で一般に見られるような傾向を示す^{30),31)}。 T_β も n の増加に伴い低下するが、 T_γ は -130°C ではほぼ一定である。

BB- n ポリエステルの T_α , T_β , T_γ はFigure 5中、丸印で示した。ここで、 T_α は n の増加に対して特異な変化を示している。スメクチック液晶を形成するBB- n ($n=$

Figure 6. (a) Transition temperatures and phase behavior of BB-6-co-N-6 copolyesters. Transition temperatures were determined from the cooling DSC curves measured at a rate of $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. (b) Variation in α -, β - and γ -relaxation temperatures of BB-6-co-N-6 copolyesters with the molar content of N-6. Temperatures were determined from the peaks of the loss modulus, E'' , measured at 10 Hz.

5~9)は、液晶を発現しないBB- n ($n=10\sim12$)よりも分子鎖が剛直であるにもかかわらず低い T_{α} を示す一方、液晶を形成しないBB- n とN- n ($n=10\sim12$)で T_{α} はほぼ一致する。この結果は、液晶が液体よりもガラス転移点が高いことを示唆している。

液晶が液体よりも低いガラス転移点を示すことは、液晶性ポリエステルBB-6と液晶を形成しないポリエステルN-6のランダム共重合体BB-6-co-N-6

における T_{α} の組成依存性でも明確に認められた。BB-6-co-N-6共重合の相図をFigure 6aに示す。BB-6-co-N-6共重合体は、N-6ユニットのモル分率が60%未満のもののみが S_A 液晶を形成し、60%以上では液体から固化

する。また、BB- n およびN- n 単独重合体と同様、 α 、 β 、 γ の三つの緩和を示す。Figure 6bに、それらの緩和温度(T_{α} 、 T_{β} 、 T_{γ})をN-6ユニットのモル分率に対して示した。共重合体のガラス転移温度の組成依存性は一般にFox-Flory式に従い、体積分率に対してガラス転移点が増加する。しかし、BB-6-co-N-6共重合体の T_{α} は、N-6のモル分率が60%以下ではほぼ 50°C で一定であるのに対し、60%以上になると、不連続に 70°C へ上昇する(Figure 6b)。この T_{α} の組成依存性と相図(Figure 6a)を比べると、 S_A 液晶を形成する共重合体が低いガラス転移点を示すことがわかる。

以上の結果から、液晶のガラス転移点は液体のガラス転移点よりも低いと結論した。

β 緩和では、N- n の T_{β} がBB- n より約 80°C 高い(Figure 5)。これは、ナフタレン環の回転運動がビフェニル環よりも制限されているためであろう。 T_{β} はBB- n 、N- n とも n の増加に伴い低下し、また、液晶を発現するBB- n ($n=5\sim9$)では n の偶奇で振動している。BB-6-co-N-6の T_{β} は、N-6のモル分率の増加に伴い連続的に上昇している(Figure 6b)。これは、 β 緩和には液晶ガラスと液体ガラスで顕著な違いがないことを示唆している。 γ 緩和では、液晶性のBB- n ($n=5\sim9$)の T_{γ} は同じ屈曲鎖炭素数 n のN- n の T_{γ} よりも高く、かつ偶奇振動している(Figure 5)。BB-6-co-N-6でも、液晶性を発現する組成の T_{γ} は -110°C であるのに対し、液晶を発現しないものはそれよりも 30°C 低い -140°C である(Figure 6b)。液晶ガラスの高い T_{γ} はスメクチック液晶構造における屈曲鎖のほぼ伸びきったコンホメーションを反映している。

4 液晶ガラスと液体ガラスを形成する主鎖型液晶性高分子¹⁹⁾

低分子、高分子を問わず、多くの液晶分子では、液体からの液晶化が小さな過冷却で完全に進行する。最近、液体状態から急冷すると、液晶を形成せずそのまま固化する、つまり液体ガラスを形成する主鎖型液晶性高分子を見つけた。それは、BB-3ポリエステルのアルキル屈曲鎖に一つ分岐メチル基を導入したBB-3(1-Me)

である¹⁹⁾。BB-3(1-Me)を液体から徐冷すると、白く濁った固体となるが、急冷すると透明な固体となった。偏光顕微鏡で観察すると、前者は複屈折性を示すのに対し、後者には複屈折性が見られない。X線回折($\text{CuK}\alpha$ 線)では、前者は $2\theta=6.3^{\circ}$ に鋭いスメクチック層反射、 $2\theta=20^{\circ}$ 付近に液体的に充填しているメソゲン間の平均

Figure 7. DSC thermograms of the BB-3(1-Me) polyester measured for the samples cooled from the isotropic liquid state to ambient temperature at rates of (a) $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ and (b) $100^{\circ}\text{C min}^{-1}$. The cooling rate was $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

距離に対応する散漫な反射を示すのに対し、後者は、 $2\theta = 20^{\circ}$ 付近の散漫な反射を示すのみである。配向 X 線回折パターンから BB-3(1-Me) が形成する液晶は S_{CA} 液晶であることを確認した。これらガラスの形成条件を検討した結果、BB-3(1-Me) は、液体状態から $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 以下の速度で徐冷すると S_{CA} 液晶ガラスを、 $50^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 以上の速度で急冷すると液体ガラスを形成することがわかった。また、結晶化することはなかった。

BB-3(1-Me) の液晶ガラスと液体ガラスの DSC サーマグラムを Figure 7 に示す。液晶ガラスは、 81°C にガラス転移に伴う比熱の段差、 159°C に液晶-液体転移に伴う吸熱ピークを示す。液体ガラスは、 93°C にガラス転移に伴う比熱の段差を示した後、 110°C に過冷却液体の液晶化に伴う発熱ピーク、そして 159°C に液体への相転移に伴う吸熱ピークを示す。 110°C の発熱ピーク出現後、試料が白濁するとともに複屈折性とスメクチック層反射が出現する。このように、液晶は液体よりも 12°C 低いガラス転移点を示す。この結果は、前章の結論と一致している。また、液体ガラス、液晶ガラスの両方を形成する他の主鎖型高分子で報告されている結果^{(6),(7),(16),(17)} と類似している。

これら二つのガラス状態および S_{CA} 液晶、液体状態における BB-3(1-Me) ポリエステルの定圧熱容量 C_p を温度変調 DSC (TMDSC) 法^{(32),(33)} で測定した。Figure 8 に TMDSC サーマグラムを示す。二つのガラス状態で実部 C_p' に違いはなく、これらガラス状態で分子運動性は変わらないことを示している。ガラス転移領域では、実部 C_p' に段差が、虚部 C_p'' にピークが観測される。TMDSC サーマグラムでも、通常の DSC サーマグラム (Figure 7) と同様、液体ガラスのガラス転移点 ($T_g^{\text{iso}} = 92^{\circ}\text{C}$) は液晶ガラスのガラス転移点 ($T_g^{\text{LC}} = 81^{\circ}\text{C}$) よりも高い。

Figure 8. Temperature dependence of storage heat capacity C_p' (a) and loss heat capacity C_p'' (b) determined by temperature-modulated DSC for the BB-3(1-Me) polyester cooled from the isotropic liquid state to ambient temperature at rates of $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (solid curve) and of $100^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (dotted curve). The temperature modulation amplitude, the averaged heating rate and the periodic time were 0.5°C , $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ and 60 s , respectively.

TMDSC はガラス転移に重なるエンタルピー緩和による吸熱に影響されないため、ガラス転移に伴う ΔC_p を C_p' の増分から正確に決定できる。液体ガラスの $\Delta C_p = 78.5\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ 、液晶ガラスの $\Delta C_p = 50.1\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ であった。この ΔC_p の差は、等方液体とスメクチック液晶での分子運動の違いを反映している。液体ガラスでは、ガラス転移に伴う C_p' の段差に続いて、 C_p' が液晶の C_p' まで急減している。この C_p' の急減は、過冷却液体の液晶化による。一方、通常の DSC で観測されたような液晶化に伴う発熱ピーク (Figure 7b) は TMDSC には現れない。これは TMDSC が冷結晶化や液晶化といった動力学的過程での試料への熱の出入りに影響されないためである。

以上のように、TMDSC サーマグラムは二つのガラス状態に加えて、液晶、等方液体、すべての状態の C_p の温度依存性を与える。転移近傍を除いて C_p'' はほぼゼロであるので、 $C_p = C_p'$ である。 C_p の温度依存性は

$$C_p = a + bT \quad (1)$$

の一次式で表せ、これを温度で積分し、

$$H = aT + bT^2/2 + c \quad (2)$$

を得る。任意定数 c は、 0 K での液体のエンタルピーを 0 J mol^{-1} とし、相転移温度、液体-液晶の相転移エンタルピー、ガラス転移点におけるエンタルピーの連続性が

Figure 9. Enthalpy-temperature relationship of the BB-3 (1-Me) in the isotropic liquid state (a), the smectic LC state (b), the isotropic liquid glass state (c), and the smectic LC glass state (d). The enthalpy was calculated by integration of the heat capacity evaluated by TMDSC (see equation (2)). The transition temperatures, T_i , T_g^{iso} and T_g^{LC} , and the isotropization enthalpy, ΔH_i , are based on the conventional DSC thermograms in Figure 7.

ら決定できる。(2)式で各状態でのエンタルピーを計算し、Figure 9のエンタルピー・ダイアグラムを作成した。このエンタルピー・ダイアグラムの正確さは、過冷却液体の液晶化に伴って110°Cで観測された発熱エンタルピー(3.11 kJ mol⁻¹)とエンタルピー・ダイアグラム上、110°Cでの液体と液晶のエンタルピー差(3.25 kJ mol⁻¹)との一致で保証される。ここで液体と液晶のエンタルピー差に着目した。相転移エンタルピー ΔH_i は4.47 kJ mol⁻¹であるのに対し、分子のミクロブラウン運動が凍結するガラス転移点でのエンタルピーの差 ΔH_g は8.02 kJ mol⁻¹であり、 ΔH_i の2倍にもなる。エンタルピー差が比容差に比例するとすれば、この結果は、ガラス転移点での自由体積の差が相転移点の比容差よりも大きくなるほど、ガラス転移点での液晶の自由体積は液体のそれよりも非常に小さいことを示唆する⁶⁾。

5 液晶性分子液体の二つのガラス温度¹⁹⁾

液晶ガラスも液体ガラスも、ガラス転移点以下で熱処理すると、非平衡にある過剰なエンタルピーが減少するエンタルピー緩和を起す。その緩和量は熱処理したガラスを昇温してDSC測定するとガラス転移の直後に現れる吸熱ピークで見積もることができる(Figure 10)。吸熱量の熱処理時間依存性をCowie-Ferguson式³⁴⁾

$$\Delta H(t) = \Delta H_{\infty} (1 - e^{-(t/\tau)^{\beta}}) \quad (3)$$

Figure 10. DSC thermograms measured by heating the smectic LC glass (a) and the isotropic liquid glass (b) stored at 75.4°C and 87.4°C, respectively, for the period indicated in the figure. The heating rate was 10°C min⁻¹.

でフィッティングし(Figure 11)、緩和の動力学のパラメータ(平均緩和時間 τ , 緩和時間の分布 β)を決定した。ここで、 ΔH_{∞} は、 $\Delta H_{\infty} = \Delta C_p (T_g - T_a)$ (T_a は熱処理温度)の関係で得られる値とほぼ一致する。 τ は $T_g - T_a$ の増加に伴い大きくなる。 β の値は0.4~0.6で、熱処理温度やガラスの種類(液体ガラス、液晶ガラス)に依存しない(Table 2)。

緩和時間 τ の逆数(τ^{-1})を熱処理温度の逆数に対してプロットし、緩和時間の温度依存性を示すVogel-Fulcher-Tamman(VFT)式

$$t = A \exp \frac{Q}{T - T_0} \quad (4)$$

でフィッティングした(Figure 12)。ここで、 A , Q は、係数、活性化温度であり、 T_0 は分子運動が完全に凍結する温度(ガラス温度)である。VFT式から、 τ^{-1} と T_a^{-1} の間には、 T_a^{-1} の増加に伴い τ^{-1} がより急速に減少し、一つの T_0 を与える非アレニウス型の関係が期待される。液晶ガラスの τ^{-1} と T_a^{-1} には典型的な非アレニウス型の関係が認められ、 T_0^{LC} は343 Kである。一方、液体ガラスでは、 τ^{-1} の減少は二段階で起こる。 T^{-1} が $2.775 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 以上の領域では、それ未満の領域よりも τ^{-1} の減少が緩慢であり、それぞれが $T_{\text{OH}}^{\text{iso}} = 353 \text{ K}$,

Figure 11. Ageing time dependence of the enthalpy relaxation endotherm for the smectic LC glass (a) and the isotropic liquid glass (b) at the temperature indicated in the figure. The solid curve shows the validity of the Cowie-Ferguson equation.

Table 2. Parameters, ΔH_∞ , τ and β , determined by fitting of the ageing time dependence of the enthalpy relaxation endotherm by means of the Cowie-Ferguson relation (3)

	T_a (°C)	$\Delta H_{\infty \text{ obs}}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H_{\infty \text{ calc}}^a$ (kJ mol ⁻¹)	τ (s)	β
Isotropic liquid glass	90.4	0.278	0.204	180	0.609
	88.9	0.384	0.322	460	0.485
	87.4	0.459	0.440	910	0.476
	86.4	0.517	0.518	1330	0.516
	85.4	0.534	0.596	1740	0.523
	84.4	0.596	0.675	2630	0.512
Smectic LC glass	78.4	0.132	0.130	190	0.548
	77.4	0.183	0.180	310	0.483
	76.4	0.222	0.230	700	0.466
	75.4	0.287	0.281	1610	0.456
	74.4	0.386	0.331	5030	0.420

^{a)} The value is calculated using $\Delta H_\infty = \Delta C_p(T_g - T_a)$.

$T_{\text{OL}}^{\text{iso}} = 343 \text{ K}$ を与える。 $T_{\text{OL}}^{\text{iso}}$ は $T_{\text{OH}}^{\text{iso}}$ よりも10 K低く、 T_0^{LC} と一致する。

液体ガラスの熱処理では、エンタルピー緩和に伴う発熱量の増加だけでなく、過冷却液体の液晶化による発熱量の減少が見られる (Figure 10b)。これら吸熱および発熱量を熱処理時間に対して示す (Figure 13)、エンタルピー緩和完了後、液体ガラスが液晶化していくことが

Figure 12. Arrhenius plot of the enthalpy relaxation times in the isotropic liquid (circle) and the smectic LC (square). The solid curve shows the validity of the VFT description.

Figure 13. Ageing time dependences of the enthalpy of the exothermic peak at 110°C attributed to the liquid crystallization (open symbols). The data shown by circles, squares and triangles are collected at ageing temperatures of 84.4°C, 87.4°C and 90.4°C, respectively. Ageing time dependences of the enthalpy relaxation endotherm of the isotropic liquid glass (closed symbols), which are the same as those shown in Figure 11, are also given for a comparison.

わかる。液晶化の速度を過冷却液体の液晶化に伴う発熱ピークの減少から計算した転化率(X_t)が50%となった時間の逆数 $t_{1/2}^{-1}$ とし、熱処理温度の逆数に対してプロットした (Figure 14)。これも二つのVFT式でフィッティングでき、二つのガラス温度355 K, 344 Kの存在が示される。しかもこれらは、エンタルピー緩和速度から見積もられた二つのガラス温度 $T_{\text{OH}}^{\text{iso}}$, $T_{\text{OL}}^{\text{iso}}$ と一致する。以上から、液体ガラスに二つのガラス温度($T_{\text{OH}}^{\text{iso}}$, $T_{\text{OL}}^{\text{iso}}$)が存在し、 $T_{\text{OL}}^{\text{iso}}$ が液晶ガラスのガラス温度 T_0^{LC} と一致するのは偶然ではないことがわかる。

液晶分子の液体が二つのガラス温度を有することは最近の研究で議論されてきている。球状分子モデルについて展開されてきたモード結合理論が剛直楕円体球分子モデルに拡張されている³⁵⁾。それによれば、軸比が2.5以

Figure 14. Arrhenius plot of the liquid crystallization rate. The solid curve shows the validity of the VFT description.

上の楕円体球分子(メソゲンに相当する)の液体を降温していくと、まず分子長軸の配向ゆらぎが凍結し、次に並進運動が凍結する。低分子液晶分子の液体について光学的手法で得られたデータからも二つのガラス温度の存在が確認されている³⁶⁾。BB-3(1-Me)ポリエステルで見いだされた液体ガラスの二つのガラス温度もこれと類似したものと理解できる。つまり、液体ガラスでは T_{01}^{iso} で分子配向のゆらぎが完全凍結し、 T_{02}^{iso} で分子の並進運動が完全凍結する。一方、分子配列に配向の秩序が存在するスメクチック液晶のガラス転移は分子並進運動の凍結によるため、 T_0^{LC} は T_{02}^{iso} と一致する。

6 まとめと展望

主鎖型液晶性高分子のスメクチック液晶ガラスと液体ガラスの緩和挙動を比較、検討した。スメクチック液晶のガラス転移は、層方向の緩和強度が層法線方向の3倍にもなる顕著な異方性を示す。DSC、動的粘弾性で測定されるガラス転移温度は液晶のほうが液体よりも約10°C低い。

液体とスメクチック液晶のガラス転移をエンタルピー緩和法で100秒以上の時間スケールで観測すると、液体ガラスに異なるガラス温度を示す二つの緩和モードが認められた。楕円体球分子に拡張されたモード結合理論から、これらは、棒状メソゲンの配向ゆらぎとメソゲンの並進運動であると考えた。スメクチック液晶ガラスの緩和はガラス温度 T_0^{LC} を有する一つのモードである。 T_0^{LC} は液体ガラスでの棒状メソゲンの並進運動のガラス温度 T_{02}^{iso} と一致し、スメクチック液晶ガラスのガラス転移の緩和モードがスメクチック層方向の分子の並進運動であることを示唆する。

一方、DSC測定でガラス転移による比熱の段差が現れる温度での緩和時間は100秒である³⁷⁾。Figure 12で $\tau = 100$ s に対応するBB-3(1-Me)ポリエステルの液体ガ

ラス、スメクチック液晶ガラスの緩和温度は、それぞれDSC測定で決定したガラス転移点93°C(366 K)、81°C(354 K)と一致している。すなわちDSCで決定したガラス転移点で、液体ガラスは棒状メソゲンの配向ゆらぎと並進運動の二つが重なったモードで緩和し、スメクチック液晶ガラスはスメクチック層方向のメソゲンの並進運動で緩和する。分子配向の長距離秩序を有する液晶ガラスでは、メソゲンの配向ゆらぎによる緩和が制限されるのだろう。

低分子液晶および側鎖型高分子液晶のガラス転移では、VFT型の周波数温度依存性を示して凍結する複数の緩和モードが誘電緩和法で観測されている。低分子強誘電キラルスメクチックC液晶では、メソゲンの配向ゆらぎ、分子長軸周りの回転運動、c-ダイレクターの配向ゆらぎに由来する特徴的な三つの緩和モードが同一の T_0 で凍結する^{10),11)}。側鎖型高分子液晶は、主鎖の運動に由来する緩和の周波数が、降温とともにアレニウス型からVFT型へと温度依存性を変化させ、より低周波数のメソゲンの配向ゆらぎのモードとカップリングしてガラス転移する¹²⁾。アルキル・スパーサーによって主鎖と側鎖メソゲンの運動がデカップルされる側鎖型高分子液晶と対照的に、主鎖型高分子液晶のメソゲンは、ほぼ伸びきった主鎖中にあるために、高分子鎖と一体化して運動するほかない。メソゲンの長距離秩序がメソゲンの運動を制約するとともに、高分子鎖の運動に直接的に影響し、系のガラス転移挙動を決定すると考える。ネマチック液晶は、メソゲンの並進運動がダイレクター方向にも許されるので、液体ともスメクチック液晶とも違ったガラス転移挙動をとるだろう。

分子配列の長距離秩序が液体とは異なるガラス転移挙動をもたらすと考えると、もう一つの間相である柔軟結晶もガラス転移するのか、そのガラス転移挙動は液体とは違うのではないかと思う。柔軟結晶とは、分子重心位置の三次元の長距離秩序はあるが、配向の秩序のない状態である。液晶が細長い棒状分子で形成されるのに対し、柔軟結晶は球形の分子(たとえば、トリエチレンジアミン)で形成される。この柔軟結晶もガラス転移し³⁸⁾、そのガラス転移点は液体よりも6~9 K低いという³⁹⁾。中間相のガラス転移挙動と分子配列の長距離秩序との相関の解明からガラス転移の新たな側面が見えてくるだろう。モノドメイン配向液晶ガラス試料が得られる液晶性高分子が一つのキーマテリアルとなるに違いない。

謝辞 本報に紹介した研究を行うにあたり、貴重な助言をくださった渡辺順次教授(東京工業大学大学院理工学研究科)に心より感謝いたします。

文 献

- 1) P. G. de Gennes and J. Prost, "The Physics of Liquid Crystals", 2nd edition, Oxford University Press, New York (1993).
- 2) K. Tsuji, M. Sorai, and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 1452 (1971).
- 3) G. P. Johari and J. W. Goodby, *J. Chem. Phys.*, **77**, 5165 (1982).
- 4) V. Frosoni, S. De Petris, E. Chiellini, G. Galli, and R. W. Lenz, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **98**, 223 (1983).
- 5) B. Wunderlich and J. Grebowicz, *Adv. Polym. Sci.*, **60/61**, 1 (1984).
- 6) D. Chen and H.G. Zachmann, *Polymer*, **32**, 1612 (1991).
- 7) O. Ahumada, T. A. Ezquerro, A. Nogales, F. J. Baltà-Colleja, and H. G. Zachmann, *Macromolecules*, **29**, 5002 (1996).
- 8) W. Welder, D. Demus, H. Zschke, K. Mohr, W. Schafer, and W. Weissflog, *J. Mater. Chem.*, **1**, 347 (1991).
- 9) W. Welder, P. Hartmann, U. Bakowsky, S. Diele, and D. Demus, *J. Mater. Chem.*, **2**, 1195 (1992).
- 10) Y. Gonzalez, B. Palacios, M. A. Pérez Jubindo, M. Rosario de la Fuente, and J. Luis Serrano, *Phys. Rev. E.*, **52**, R5764 (1995).
- 11) B. Palacios, M. R. De La Fuente, M. A. Pérez Jubindo, and M. B. Ros, *Liq. Cryst.*, **23**, 349 (1997).
- 12) A. Schönhal, D. Wolff, and J. Springer, *Macromolecules*, **31**, 9019 (1998).
- 13) M. Tokita, K. Osada, and J. Watanabe, *Polym. J.*, **30**, 589 (1998).
- 14) K. Osada, M. Koike, H. Tagawa, M. Tokita, and J. Watanabe, *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 1051 (2004).
- 15) A. del Campo, T. A. Ezquerro, G. Wilbert, M. Paßmann, and R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 2089 (2002).
- 16) A. del Campo, A. Bello, E. Pérez, A. García-Bernabé, and R. Díaz Calleja, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 2508 (2002).
- 17) A. García-Bernabé, R. Díaz Calleja, M. J. Sanchis, A. del Campo, A. Bello, and E. Pérez, *Polymer*, **45**, 1533 (2004).
- 18) S. H. Chen, H. M. P. Chen, Y. Geng, S. D. Jacob, K. L. Marchell, and T. N. Blanton, *Adv. Mater.*, **15**, 1061 (2003).
- 19) M. Tokita, S. Funaoka, and J. Watanabe, *Macromolecules*, **26**, 9916 (2004).
- 20) J. Watanabe and M. Hayashi, *Macromolecules*, **21**, 278 (1988).
- 21) J. Watanabe and M. Hayashi, *Macromolecules*, **22**, 4083 (1989).
- 22) J. Watanabe and S. Kinoshita, *J. Phys. (France)*, **2**, 1237 (1992).
- 23) J. Watanabe, M. Hayashi, A. Morita and T. Niori, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **254**, 221 (1994).
- 24) M. Tokita, T. Takahashi, M. Hayashi, K. Inomata, and J. Watanabe, *Macromolecules*, **29**, 1345 (1996).
- 25) J. Watanabe, M. Hayashi, Y. Nakata, T. Niori, and M. Tokita, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 1053 (1997).
- 26) M. Tokita, K. Osada, and J. Watanabe, *Liq. Cryst.*, **23**, 453 (1997).
- 27) M. Tokita, K. Osada, and J. Watanabe, *Liq. Cryst.*, **24**, 477 (1998).
- 28) M. Tokita, K. Osada, and J. Watanabe, *Polym. J.*, **30**, 687 (1998).
- 29) M. Tokita, K. Tokunaga, S. Funaoka, K. Osada, and J. Watanabe, *Macromolecules*, **37**, 2527 (2004).
- 30) G. Farrow, J. McIntosh, and I. M. Ward, *Makromol. Chem.*, **38**, 147 (1960).
- 31) N. G. McCrum, B. E. Read, and G. Williams, "Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids", Wiley, New York (1967).
- 32) J. E. K. Schawe, *Thermochim. Acta*, **260**, 1 (1995).
- 33) M. Reading, *Trends Polym. Sci.*, **1**, 248 (1993).
- 34) A. Brunacci, J. M. G. Cowie, R. Ferguson, and I. J. McEwen, *Polymer*, **38**, 865 (1997).
- 35) M. Letz, R. Schilling, and A. Latz, *Phys. Rev. E.*, **62**, 5173 (2000).
- 36) H. Cang, J. Li, V. N. Novikov, and M. D. Fayer, *J. Chem. Phys.*, **119**, 10421 (2003).
- 37) G. Strobl, "The Physics of Polymers", Springer-Verlag, Berlin (1996).
- 38) K. Adachi, H. Suga, and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 1073 (1968).
- 39) S. S. N. Murthy, *Thermochim. Acta*, **359**, 143 (2000).

[Comprehensive Papers]

Characteristics of Smectic Liquid Crystal Glass and Isotropic Liquid Glass Formed by Thermotropic Main-Chain Liquid Crystal Polyesters
Masatoshi TOKITA^{*1}

^{*1}Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology (Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

Characteristics of smectic liquid crystal (LC) glass and isotropic liquid glass are examined for thermotropic main chain smectic LC polyesters that include mesogenic 4,4'-biphenyl dicarboxylic acid. The glass transition of the smectic LC glass detected as an α -relaxation by a dynamic mechanical method shows considerable mechanical anisotropy, such that the $\tan \delta$ peak measured in a direction parallel to the layer is larger than that in a perpendicular direction, as expected from the smectic layer structure. Trends in α -relaxation temperatures (T_α) show that the glass transition temperature of the LC glass is lower than that of the isotropic liquid glass. Temperature dependences of the enthalpy relaxation time of the two glasses obey the Vogel-Fulcher-Tamman relationship; they clearly show a single ideal glass temperature T_0^{LC} for the smectic LC, but two ideal glass temperatures T_{0L}^{iso} and T_{0H}^{iso} for the isotropic liquid. T_{0L}^{iso} is 10 K lower than T_{0H}^{iso} and corresponds to T_0^{LC} , suggesting that the glass transition of the smectic LC is dominated by the freezing of translational molecular motions in the smectic layer direction.

KEY WORDS Main-Chain Liquid Crystal Polymer / Smectic / Liquid Crystal / Glass Transition / Glassy State / Enthalpy Relaxation / Vogel-Fulcher-Tamman Relationship / Glass Temperature / Hard Ellipsoid Molecule Liquid /

(Received March 31, 2005; Accepted May 23, 2005)

[Kobunshi Ronbunshu, **62**(8), 352—361 (2005)]