

液晶の熱的性質

国 久 和 子*

Thermotropic Liquid Crystals

Kazuko S. Kunihisa

Thermotropic liquid crystalline phases and the polymorphs are reviewed. 1, Reentrant behaviors mainly related to nematic phase and the thermodynamical conditions. 2, Blue cholesteric phase and the polymorphs. 3, Two stage phenomenon at a cholesteric-smectic transtion. 4, Polymorphs of smectic phase including two new phases. 5, Discotic mesophase and the polymorphs. 6, Intermediate solid polymorphs and impurities. 7, Liquid crystalline mixtures (Binary system of aliphatic esters of cholesterol).

まえがき

表示材料として華やかにデビューしたかみえる液晶の歴史は意外に古い。最近の液晶研究はサーモトロピック液晶よりもリोटロピック液晶に学術的関心が移ったかの感がある。リोटロピック液晶には石ケン-水系が会合コロイドの範疇から引越して来てその代表例となり、石ケン膜が脂質膜に置き代り、更にリポ蛋白質を抱えこんだ複雑な生体膜にまで外挿討論されるようになって久しい。また、高分子液晶膜等と生体膜の比較討論も行われ始め、液晶として取扱われる範囲は膨大になってしまった。

著者は考案した顕微熱分析装置*¹の適用例として数種のコレステリルエステルの相転移について観察を行ってきた関係上^{1)~6)}、上記したような液晶の主流になりつつあるリोटロピック液晶に関心はあるが守備範囲ではない。従って表題の液晶はサーモトロピック液晶に限定することとする。

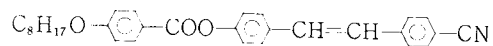
加熱冷却によって示される液晶相、即ちサーモトロピック液晶は周知のように次の三種に分類されてきた。

| 相 | 略称 | 光学性 |
|----------|------------------|------|
| ネマティック相 | Nm | 一軸性正 |
| コレステリック相 | Ch | 〃 負 |
| スメクティック相 | Sm* ² | 〃 正 |

ChをカイラルなNmとすれば、一次元液晶Nmと二次元液晶Smに分類され、概念的にもすっきりするが、NmとChでは光学的正負が逆であり、またCh相として通常みられる光学組織はSmAに非常に近い。更に後述のようにNm、Ch、日々特長ある報告がされているので、ここではやはり三種に分類することにす。以下、最近の興味ある研究について項目別に記述する。

1. 再入ネマティック相

従来Nm相は常にSmより高温側に観測されていたが、Cladis⁷⁾はCBHA*³-CBNA*⁴二成分系の研究から、Smより低温側に再びNmが出現することを見出した。この再出現するNmはreentrant Nm即ち再入ネマティック相とよばれている。その後二成分系に限らず、純粋な物質でも高圧下で再入Nmが見出され⁸⁾、最近では二成分、高圧の条件に限らず、純物質、常圧においてもreentrant Nmが観察されている^{9,10)}。即ち、Hardoin⁹⁾は(octylxy-4'-benzoyloxy)-4-cyanostilbene,



を偏光顕微鏡とDSCにより、以下の転移点をえた。

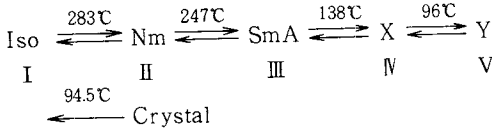
*² 現在のSmA相

*³ N-p-cyanobenzylidene-p-heptylaniline

*⁴ N-p-cyanobenzylidene-p-nonylaniline

* 化学技術研究所：茨城県筑波郡谷田部 〒305
National Chemical Laboratory for Industry 1-1,
Higashi, Yatabe, Ibaraki 305 Japan
現在、工業技術院併任：東京都千代田区霞ヶ関
〒100

*¹ 偏光顕微鏡-熱分析同時測定装置



これにPAAを接触させたところ、II相とIV相はPAAと完全に混ざり合ったので、II、IVは同一であることが明らかになった。また、Vは組織上からSmと推測している。Smであるならば、再入現象はNmに限らないことになる。Fig. 1に上記物質とPAAの二成分系相図を示す。

Cladis等⁸⁾はNm-SmAの転移点が圧力-温度平面上で楕円をえがくことを見出したが、Clark¹¹⁾は熱力学的な考察からNm-SmA転移点がP-T面上で楕円となることを説明している(Fig. 2)。即ち、相境界では、Gibbs自由エネルギー-量 ΔG ：

$$\Delta G = G_{Nm} - G_{Sm} = 0$$

またClansius-Clapeyronの式を適用して、

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\Delta G=0} = \left(\frac{S_{Nm} - S_{Sm}}{V_{Nm} - V_{Sm}}\right)_{\Delta G=0} = \left(\frac{\Delta S}{\Delta V}\right)_{\Delta G=0}$$

さらに大気圧 $P=1$ では $\Delta S > 0$ であることを仮定して $P=1$ では $\Delta V > 0$ 、圧力増加に伴い $(\partial P/\partial T)_{\Delta G=0}^{-1} \rightarrow 0$ 、また圧力増加に伴い ΔV は減少し、 $\Delta V=0$ (Fig. 2で $P=1.6$ kbar, $T=83^\circ\text{C}$)を通り、 $\Delta V < 0$ になる。同様に $(\partial P/\partial T)_{\Delta G=0}$ が零に近づくに伴い、 ΔS が符号を変える点($\Delta S=0$, $P=P_m=1.84$ kbar, $T=77^\circ\text{C}$)がある。

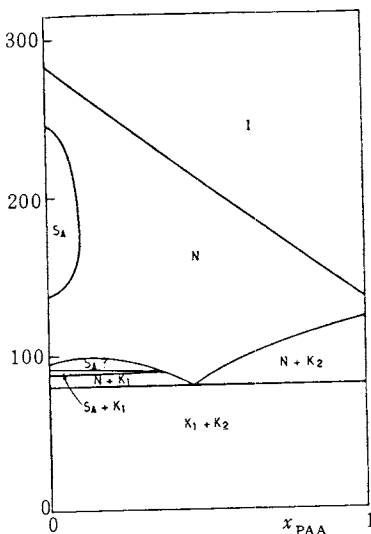


Fig. 1 Isobaric (x, T) phase diagram between pazoxianisol and (octyloxy-4'-benzoyloxy)-4-cyanostilbene. Contact method. All transitions are enantiotropic.⁹⁾

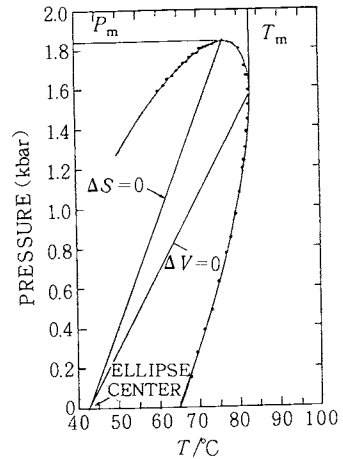


Fig. 2 Measured nematic-smectic A phase boundary of COOB. Solid curve is the best fit of an ellipse to the data.¹¹⁾

Clarkの結論によれば、相の再出現する必要条件は、圧縮率 β 、熱容量 C_p 、膨張率 α とすると $|\beta_{Nm}| > |\beta_{Sm}|$, $C_{pNm} > C_{pSm}$, $\alpha_{Nm} > \alpha_{Sm}$ である。これらの条件は特に異常ではないから、ある圧力 P_m でreentrantになる可能性は充分あり、 $|\Delta\beta|$ が大なるほど、 $\Delta V(P, T)$ が小さい程、 $\Delta S(P, T)$ が大なるほど、 P_m が小さくなり、常圧でもおこり得ることになる。

2. コレステリック相中の青色相

1888年植物学者のReinitzerがコレステロールの安息香酸エステルが融点を越えて白濁していることに注目して、物理学者Lehmannに詳細な研究を委託したことにより、Fliessende Kristalle*⁶⁾なる名称が与えられたといわれる¹²⁾。つまりコレステリック相は液晶の元祖的存在であり、コレステリルエステルを等方液体から冷却してゆくと、まず最初に青色になり次第にいよいよfocal conicなコレステリック相が球晶状に析出してくることは多くの研究者が認めてきた(Fig. 3, No. 1, 2)。液晶の名付け親であるLehmannは青色相とfocal conic相は別の相であるとしたが、加熱によりfocal conic相が等方液体になる温度と、冷却により等方液体から青色相が生ずる温度が一致するため¹³⁾、青色相もfocal conicも共にコレステリック相であると結論されている。しかし、著者らは加熱時にも等方液体になる直前青色相を観察できることを経験している。加熱時に現れる青色

*⁶⁾ Liquid CrystalよりはCrystalline Liquidと名付けられていたら誤解が少ないのではなからうか。熱分析で液晶転移が融解ピーク後に現れることにおどろく方がおられるのである。

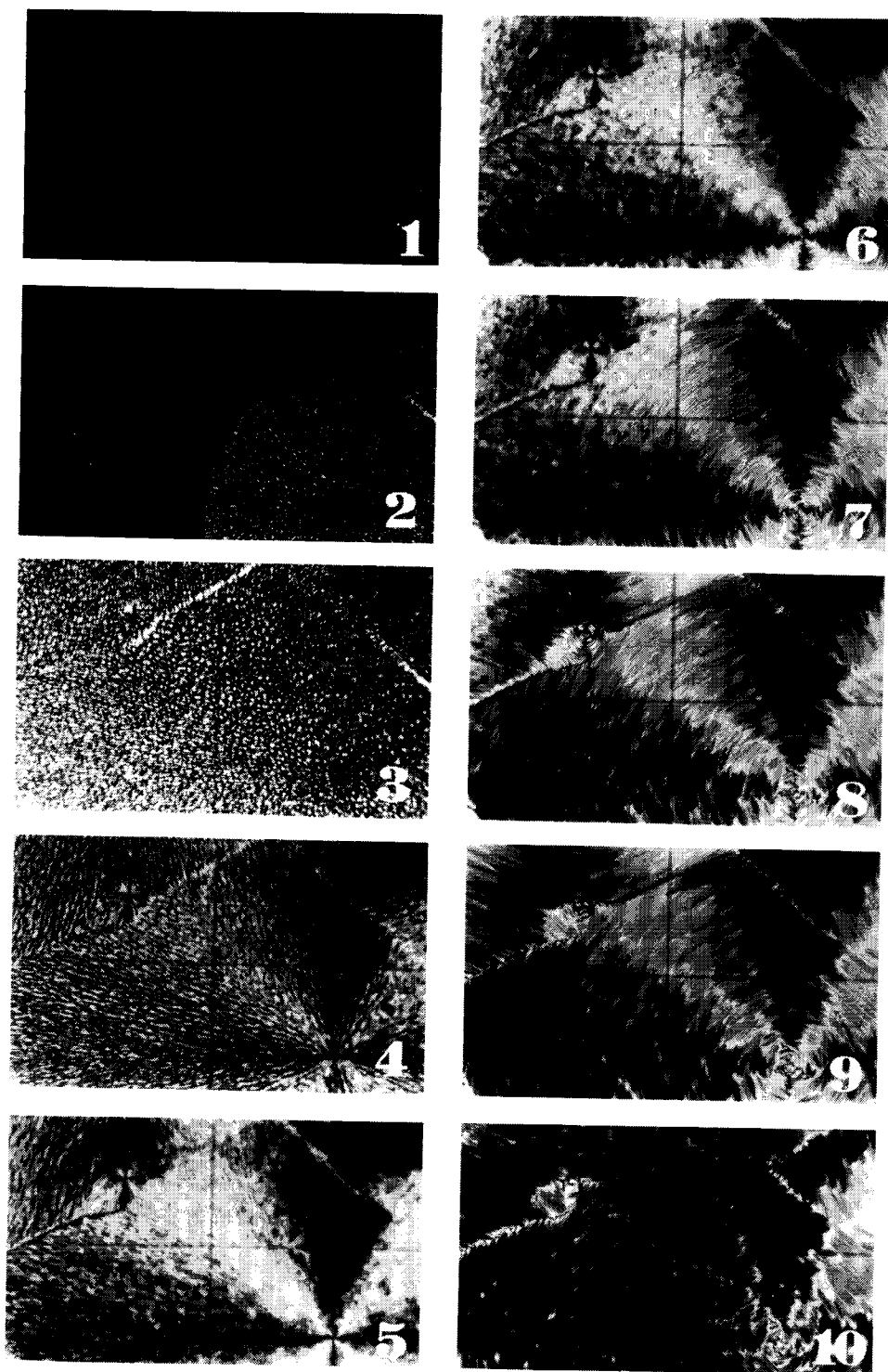


Fig. 3 The microscopic views from the occurrence of the spherulite of cholesteric texture to the appearance of the solid phase in cholesteryl nonanoate on cooling. 1: 84.3°C, 2: 82.3°C, 3: 79.5°C, 4: 73.8°C, 5: 73.5°C, 6: 73.2°C, 7: 72.7°C, 8: 72.6°C, 9: 72.2°C, 10: 43°C.

相は瞬間的で明るい青色であり、冷却時の暗くて長時間安定な青色と対照的である。

最近、このコレステリック相の青色状態がBlue Phase 即ち青色相と名付けられ、あらためて注目されている。Demus等¹⁴⁾は、Cholesteryl myristateの密度測定を行い、Ch-Blue間は膨張係数の変化のみ観測されることから、二次転移であるとしている。KeyesおよびYang¹⁵⁾は青色相は正常なCh*⁶と全く別なタイプとし、cholesteryl 2-(2-ethoxy-ethoxy)ethyl carbonateは正常なChを示し、cholesteryl oleyl carbonateは冷却時blueを経てChに変わる、即ち青色相を示すのは特定の物質によるとしている。一般にblueと通常のChとの関係を究めようとする論文が多い。Würz等¹⁷⁾は、Bl-Ch界面の伝播速度を過冷却の関数として測定し、且つStein等¹⁶⁾が二次核形成理論で説明したのに対して、界面近くにある分子の配向緩和で決定されるとしている。即ち、Stein等が二次核としたCh球晶内をChとして、Ch内ではオーダーパラメータ $n=0$ 、その他の部分いわゆるBlでは $n \neq 0$ として、その界面領域で n の分布を仮定している(Fig.4)。de Gennesによって液晶の連続体論が確立されているらしいオーダーパラメータのゆらぎによって説明しようとする傾向が強い。Keyes等¹⁵⁾はCh-Iso転移における光散乱と粘度の測定結果に対し、 n のゆらぎの単一な減衰速度では説明できないと結論している。

BergmannおよびStegmeyer¹⁸⁾は熱量測定と顕微鏡観察からCholesteryl nonanoate (CN)とCholesteryl myristate (CM)の青色相に熱力学的に安定な二種の多形が存在すると報じている。Perkin-Elmer DSC-2型を用いて分解能をあげるためにアルミニウムセルの代

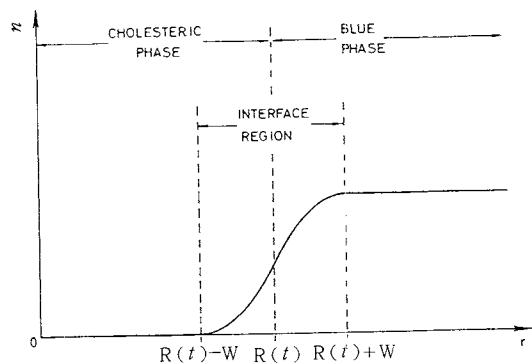


Fig. 4 Schematic illustration of the order parameter distribution and the interface profile.¹⁷⁾

*6 Normal Cholesteric, focal conicを指していると考ええる。

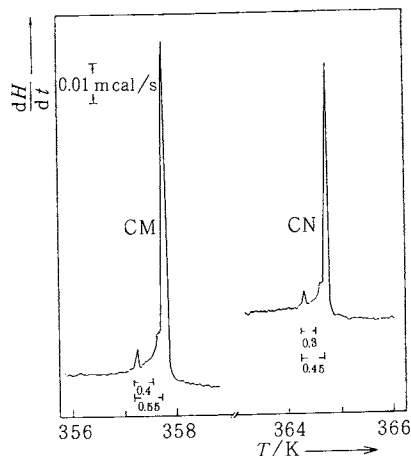


Fig. 5 DSC Traces of cholesteryl myristate (2.756 mg) and cholesteryl nonanoate (2.919 mg) heating from cholesteric to isotropic state. 0.625°C/min.¹⁸⁾

りに金製のセルを使用している。Fig.5で明らかなように、Ch-Bl転移がBl-Iso転移の0.5 Kほど低温側に分離されている。Ch-Bl転移熱はCNの場合17 J mol⁻¹、CMの場合34 J mol⁻¹とされており、Bl-Iso転移熱はCN, 0.53 kJ mol⁻¹、CM, 1.1 kJ mol⁻¹で、著者ら^{3,6)}がCh-Iso転移熱として得た値と一致する。小さいながらCh-Bl転移熱が確実に得られたとなれば、Ch-Bl転移は二次であると断定できなくなる。しかしBergmannらがここで取上げているのはCh-Bl間ではなく、Bl-Iso転移の肩として出ている転移であり、青色相にI, IIの多形が存在しているとした。Bergmannら¹⁹⁾は多形の傍証として円偏光の選択反射(SR)と旋光分散(ORD)を測定した(Fig.6)。即ちCNを等方液体から冷却する

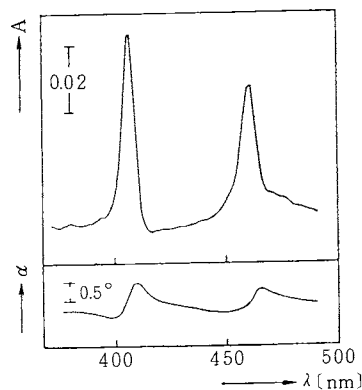


Fig. 6 Selective light reflection $A(\lambda)$ and optical rotatory dispersion $\alpha(\lambda)$ of cholesteryl nonanoate at the transition temperature I-II in the blue phase (91.35°C).¹⁹⁾

と 364.66 K で $\lambda_{II} = 404 \text{ nm}$ の鋭い SR バンドが現れ、364.51 K まで下降するとバンドは 407 nm にシフトし、この点で第二のバンド $\lambda_I = 461 \text{ nm}$ が観測され、更に冷却すると λ_{II} は消失して、 λ_I のみ残り、364.21 K には 494 nm までシフトした。ORD も 364.66 K と 364.51 K の間で 405 nm 付近に異常分散を示し、364.51 K 以下では不連続的に 465 nm 付近にシフトしたという。以上の結果から CN の青色相の多形 I, II 間の転移点は 364.51 K であるとしている。

Pollmann 並びに Scherer²⁰⁾ は高圧下での CN 青色相の円二色性をしらべて、以上の多形を証拠づけている。

3. Sm-Ch 転移の複次現象

Fig. 7 は反射型顕微熱分析装置⁶⁾ によるノナン酸コレステリル (CN) の Sm-Ch 転移状況であり、ピークが二つに分かれている。CN の BI-Iso 転移ピークのショルダーから青色相の多形が論じられるならば、Sm-Ch 転

移の二つのピークの方が鮮明に多形を示唆するといえよう。CN の Ch-Sm 転移は透過型顕微熱分析装置においても単一なピークとしては考えられない平坦部をもつピークとして示された³⁾。CN の Ch-Sm 転移は通常単変性で冷却の場合のみ示されるが、Sm 相から昇温すると Sm-Ch 転移を示し、Sm 相からえられる Ch 相は美しい選択反射を示す plane texture となる。Fig. 7 の写真 3, 8 は暗黒、4, 7 は赤色、5, 6 は緑色であるが、更に高温側は青、紫が観察され再び暗黒のホメオトロピック状態となる。写真では Friedel の表現によるところの oily streaks によって区画されたドメインとして示されているが、この油筋は等方液体に近くなると短く分割されて球晶状になる。一旦等方液体になった CN を冷却すると plane texture はえられず focal conic となる。Fig. 3 の写真 4 から 9 までは Ch focal conic の球晶が Sm focal conic のバラ花状に変化する状態である。写真 4 で半径方向への強い整列がみられ、5 で細い領域が殆ど消滅し

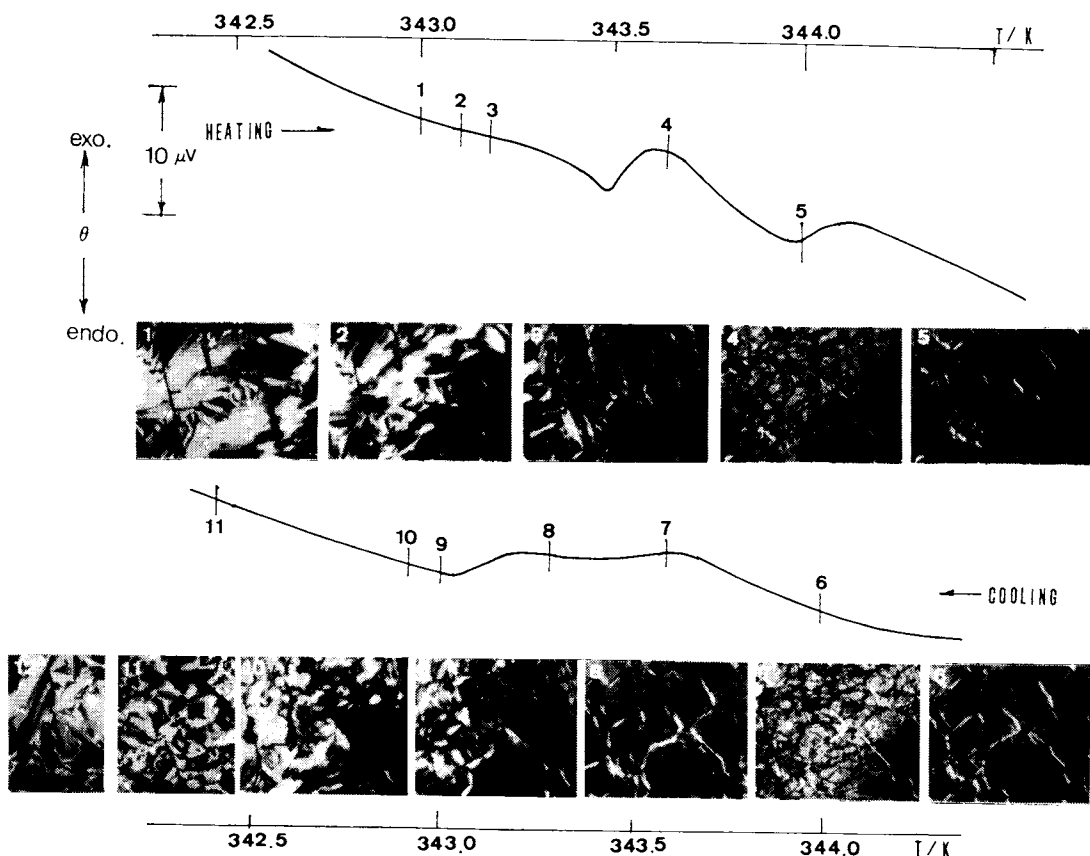


Fig. 7 Thermoanalytical microscopy at the smectic-cholesteric transition of cholesteryl nonanoate. Sample weight, 2.87 mg, scan rate, 0.3 K/min. Photos: 1 & 12, smectic; 3 & 8, cholesteric dark homeotropic, 4 & 7, cholesteric red homeotropic, 5 & 6, cholesteric green homeotropic.⁶⁾

6で球面方向へ新たな整列が行われるのがみられる。plane textureからSm相へ移行する場合は選択反射の後一旦暗黒になると(No.8)共に, oily streaksに垂直方向に整列がみられる。plane textureからSm focal conic (Fig.7, No.12)になる場合とCh球晶からSm focal conicになる場合, いずれの場合もピークは二つに分かれるので, ChからSmへ移行する間に何らかの準安定状態が存在すると考えられる。準安定状態として考えられる光学組織としてFig.7の場合はSm focal conicと選択反射の起こる前の暗黒状態(No.3, No.8), Fig.3の場合は半径方向の整列と球面状の整列が起こる間の状態(No.5)が示唆される。

一般にChの選択反射は振れのピッチ変化によるとされているから, 前出の青色相I, IIの区別に選択反射が不連続的に変化したことをもって多形の証拠づけとするには弱いと思われる。

4. スメクティック相の多形

Friedelが200頁²¹⁾におよぶ大著で, 石ケンに性質が似ているとしてSmectic*7と命名したのは現在のSmAである。現在ではAからHまでの多形が報告され²²⁾, 更に最近Barrall II等によってSmJ, SmKが提案されている。

SmA相は一軸性で光軸が観察する平面に対して常に垂直であるところから, 通常Fig.8のような分子配列模型が与えられている。その主な特長は周知のように(1)層状構造(層の厚さは構成分子長に近い)をなし, (2)各層は二次元液体をなしている。(3)光軸と層は垂直である。C相は, 二軸性²⁴⁾で分子軸が二次元液体層に対して傾斜している, 即ち光軸が層に対して垂直でない。C相に光学活性分子を加えると螺旋構造, カイラルスメクティックになる²⁵⁾。興味深いことは, 光学活性炭素8ケをもつ脂肪酸コレステリルがカイラルネマティックとしてCh相を示すのに対して, Sm相では全くカイラリティーを示さず, SmAを示すことである。SmAはFig.8のようなモデルで説明されているが, 分子の光学活性が二次元液体中でどのように相殺されているのか不明である。

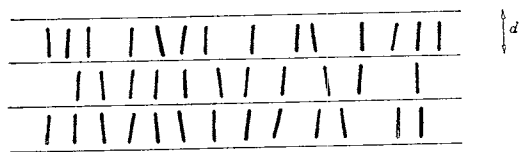


Fig. 8 The arrangement of molecules in a smectic A.²³⁾

*7 ギリシャ語のμνηγματ = soap

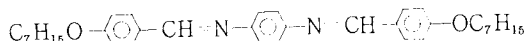
SmBは, SmAおよびCの各層が二次元液体であるのに対して二次元固体に近い挙動を示すといわれる。各層は全く平面的で, 顕微鏡下ではモザイク構造が観察され, X線的には平面内にある規則性がみられる。

SmDは立方晶系である²⁶⁾。二次元液体としてのSm相が立方晶系を示す可能性として, 各層が積みで同心円筒を形成したり同心の球面体を形成したりしてできるブロックが立方晶状に充填されると考えられる。この種の配列は, リオトロピック液晶における等方ミセルに相当する。

SmE, F, G, Hは, BもしくはCに似ている。即ちSmEは各層内に位置的な規則性をもつ点でSmBに似ている²⁶⁾。SmFはSmCに似た組織を示し, またSmGはSmBと似たモザイク構造を示すが, Bとは混ざり合わないという点で区別されている²⁷⁾。逆にSmHはX線的に区別された²⁸⁾が, SmBとよく混ざり合う。またSmHとSmGは研究者によって混用されている²⁹⁾。

Barrall等によって新しいタイプが報告された物質は, bis-(4'-n-alkoxy-benzylidene)-1,4-phenylenediamines中の特にR-C₇H₁₅,

HEPTOBPD



である。Fig.9にそのDSCスキャンを示す。

観測された転移点に従って, 高温側から多形をS₁~S₆。

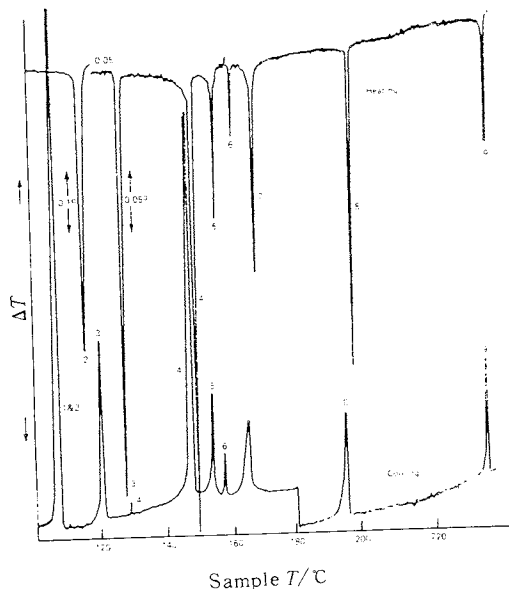


Fig. 9 DSC scans (heating and cooling) for HEPTOBPD.²⁹⁾

Table 1 Transition temperatures and the heats of bis-(4'-n-heptyloxybenzylidene)-1,4-phenylenediamine.²⁹⁾

| Peak number* | Transition temperature (°C) | | | Transition | Transition heat Cal/g |
|--------------|-----------------------------|-------|-------|---------------|-----------------------|
| | T_b | T_m | T_e | | |
| † | 111.2 | 115.1 | 116.0 | C_1-C_3 | 6.68 |
| 2 | 116.0 | 116.3 | 117.5 | C_2-C_3 | |
| 3 | 126.3 | 127.2 | 129.7 | $C_3-S_K-S_G$ | |
| 4' | 129 | 130 | 131 | S_K-S_G | ~0.12 ^{††} |
| 4 | 143.0 | 147.3 | 150.1 | S_G-S_H | |
| 5 | 151.3 | 153.7 | 156.8 | S_H-S_J | 5.22 |
| 6 | 160.2 | 160.7 | 162.0 | S_J-S_F | 0.993 |
| 7 | 163.7 | 167.4 | 170.7 | S_F-S_C | 0.234 |
| 8 | 187.8 | 192.1 | 193.8 | S_C-N | 1.50 |
| 9 | 228.9 | 234.9 | 236.4 | N-I | 1.68 |
| | | | | | 1.00 |

* With reference to Figure 9

† Not shown in Figure 9, heating cycle

†† Observed only cooling cycles (see Figure 9)

T_b = temperature at the beginning of the peak

T_m = temperature at the peak maximum

T_e = temperature at the end of the peak

Note: The transition temperature, obtained by DSC agree very closely with those obtained by optical microscopy up to about 150°. Thereafter the DSC temperatures lie progressively higher, the difference being about 6° for the N-I change.

とし、TBPA^{*8}との混合試験を行ったところ、 $S_1 = SmC$, $S_2 = SmF$, $S_4 = SmH$ および $S_6 = SmG$ なることが明らかになった。また顕微鏡観察では S_A , S_B , S_D および S_E は観察されなかったので S_3 および S_5 は新相に違いないという。DSCによる転移点、転移熱を Table 1 に示す。

5. ディスコティック中間相

液晶は通常細長い形状の分子によって示され、格子の

秩序はないが、配向の秩序はもっていると考えられている。これの対比として球状分子が示す柔粘性結晶(plastic crystal)があり、格子の秩序はあるが配向の秩序はないとされている。前者は融解潜熱後に現れる状態であるから結晶のような液体であり、後者は前融解現象であるから液体のような結晶である。固液の間相としてこれらの他に最近従来によって円板状分子の示すディスコティック中間相が紹介された^{30,31)}。

円板状分子としては Fig. 10 に示すような無極性分子であり、この点でも従来液晶が極性の大きな分子に多く示されてきたことと対照的である。三次元分子としての柔粘性結晶と一次元分子としての液晶の間にあるディスコティック中間相は液体のような結晶であろうか、それとも結晶のような液体であろうか。Table 2 はトリフェニレン誘導体(Fig. 10 (b))に関する熱力学的数値であるが、低い温

度における転移の方が転移エンタルピー及び転移エントロピー共に高温におけるよりも大きい値を示しているから、この中間相は明らかにサーモトロピックな「液晶」である。しかし、 $C_6(OCO-n-C_mH_{2m+1})_6$ (Fig. 10 (a)) の $m=5\sim 7$ についての熱容量と赤外線吸収の測定³⁴⁾によれば、室温以下でエントロピー変化の大きな結晶転移があり、アルキル鎖の熱運動が結晶中でも激しいことが明らかになった。その意味でこのベンゼン誘導体の場合柔粘性結晶の性格をあわせもつといえるかも知れない。

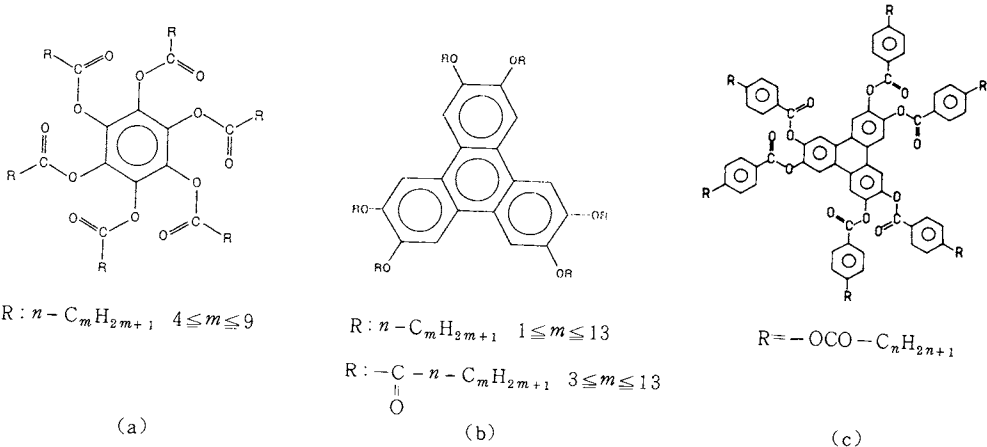


Fig. 10 Disk-like molecules exhibiting thermotropic mesophases.

*8 Terephthalylidene-bis-4-n-pentylaniline

Table 2 Transition values of triphenylene derivatives [Fig.10, (b)].³¹⁾

| R | Transition | T (°C) | ΔH (kJ mol ⁻¹) | ΔS (JK ⁻¹ mol ⁻¹) |
|---------------------------------------|----------------------|--------|----------------------------|--|
| n-C ₄ H ₉ | C → Meso | 88.6 | 23.1 | 63.6 |
| | Meso → IL | 145.6 | 18.8 | 42.1 |
| n-C ₆ H ₁₃ | C → Meso | 68 | 36.3 | 107 |
| | Meso → IL | 97 | 3.6 | 9.7 |
| n-C ₈ H ₁₇ | C → Meso | 66.8 | 83.3 | 245 |
| | Meso → IL | 85.6 | 4.4 | 12.1 |
| n-C ₁₀ H ₂₁ | C → Meso | 58 | 71.1 | 215 |
| | Meso → IL | 69 | 1.9 | 5.6 |
| -CO-n-C ₆ H ₁₃ | C → Meso | 103 | 14.5 | 38.0 |
| | Meso → IL | 120 | 3.2 | 8.0 |
| -CO-n-C ₇ H ₁₅ | C → Meso | 66 | 19.7 | 58.2 |
| | Meso → IL | 126 | 2.9 | 7.2 |
| -CO-n-C ₈ H ₁₇ | C → Meso | 62 | 25.6 | 76.1 |
| | Meso → IL | 125 | 2.6 | 6.5 |
| -CO-n-C ₉ H ₁₉ | C → Meso | 75 | 47.3 | 136.0 |
| | Meso → IL | 125.5 | 2.9 | 7.3 |
| -CO-n-C ₁₀ H ₂₁ | C → Meso (II) | 67 | 50.2 | 147.7 |
| | Meso (II) → Meso (I) | 108 | 0.1 | 0.3 |
| | Meso (I) → IL | 121.5 | 1.3 | 3.2 |
| -C)-n-C ₁₁ H ₂₃ | C → Meso (II) | 79 | 52.3 | 148.5 |
| | Meso (II) → Meso (I) | 109 | 0.1 | 0.3 |
| | Meso (I) → IL | 120 | 1.0 | 2.6 |
| -CO-n-C ₁₂ H ₂₅ | C → Meso (II) | 80 | 71.1 | 201.3 |
| | Meso (II) → Meso (I) | 92 | -- | -- |
| | Meso (I) → IL | 103 | 0.8 | 2.1 |

この中間相はTable 2でも明らかなように多形があるが、最も一般的な相は顕微鏡でNm相に似た糸状のディスクレーションが観察される一軸性の相で、光学的異方性は負である^{32,33)}。X線回折の結果では六方晶状に配列した柱状構造をなすため、hexagonal ordered columnar phase D_{ho}と記すと、Nm相に似ているところからN_Dと記す人がいる。多形として tilted columnar phase D_t, rectangular disordered phase D_{rd}などが同族列二成分系の相図から報告されている。温度の順序として結晶→D_t→N_D→等方液体また結晶→D_{rd}→N_D→等方液体であるが³⁶⁾、D_t↔D_{rd}の転移については今のところ報告されていない。

ディスコティック中間相は上記のような純粋な同族列で見出される以前には、コールタール、石油ピッチ等の多環芳香族化合物が複雑に含まれているものから見出されたためCarbonaceous mesophaseともいわれている。

6. 液晶と純度

液晶の寿命や再現性などに不純物が大きな役割を果たすといわれている。また不純物の含有量によって液晶性物質の固相に不安定相が生じるともいわれている。即ち、HsuおよびJohnson³⁶⁾は99.98 mol%のPAAは不安定

相を示さないとし、99.7%のPAAを用いたChowおよびMartire³⁷⁾と99.0 mol%のPAAを用いたSmith³⁸⁾は容易に不安定相をえている。

著者ら⁴⁾は99.7 mol%の酢酸コレステリル(CA)について顕微熱分析とX線粉末回折を行い、Fig. 11に示される固相多形とCh相の関係をえた*9。上記純度のCAは融点(114.0±0.5°C)以上で1~2時間保持することによりCh相を示すようになり、Ch相を終った固相はSIIもしくはSIVになり、SIIは35°CでSIIIと可逆的に転移する。Ch相を終らず直ちに結晶化したSIは、Fig. 12, a)に示されるような繊維状であり、85°C以上ではSIのみ安定である。SI, IIIおよびSIVは長時間経過後溶液から析出してえられる結晶A型に転移することが明らかになった。

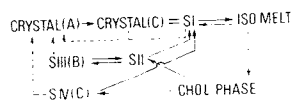


Fig. 11 Correlations between the polymorphs and the mesophase, dashed lines; reversion to crystal structure 'A' which is crystallized from the solution.⁴⁾

*9 ここでSI~IVはスメクティック相の多形ではなく結晶多形である。

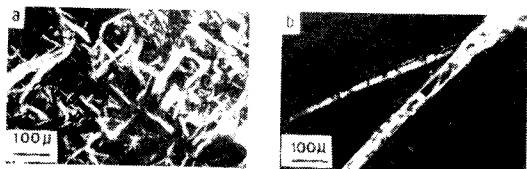


Fig. 12 Solid SI (Crystal structure 'C').⁴⁾

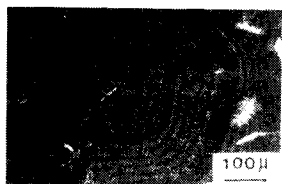


Fig. 13 The annual ring-like figure on a decay of SIV.⁴⁾

Fig. 12, bはA型結晶内でX線的にはC型のSIが繊維状に形成される状態を示したものである。写真a, bの比較により, SIは構造的にCh相もしくはNm相に非常に近い状態で, 紡糸された固相と考えられる。Fig. 13はCh相を急冷してえられるSIVで偏光顕微鏡下, 通常の球晶状成長と異なりクロスジャイヤがなく, 一々の同心円図形が青, 赤, 緑等美しい一色をなしており, Ch相のplane textureのまま結晶化したようにみえる。この図形は放置により繊維状のSIに転移する。

7. 混合液晶

液晶性物質の混合系についての相律的研究は1910年代から報告がある³⁹⁾。初期の議論の中心は混合系における液晶相が完全に一様な媒体として溶解し合うか否であった。液晶性物質の混合系は熱力学の予想通り液晶転移点を降下する。非液晶性物質同志の混合による液晶生成として, コレステロールを一成分とし, 他の成分をリンゴ酸, マレイン酸, マロン酸等の酸にした場合やセチルアルコール, グリセリン等のアルコールにした場合がある。

最近では, サーモトロピック液晶の場合も二成分系として温度, 圧力を変数とするばかりでなく, 組成を変数として取扱うことが普通になってきた。

飽和脂肪酸コレステリルの混合系についてもGriffenおよびPorter⁴⁰⁾が検討し, またコレステリルエステルとコレスタニルエステルの混合系ではNorthおよびSmall⁴¹⁾により脂肪酸基が同じ場合は固溶体を, 異なる場合は共融混合物を作ることが明らかにされた。

酢酸コレステリル(CA)–カプリル酸コレステリル(CO)二成分系⁵⁾では, 単変性液晶同志から双変性液晶となることを見出された。この系は極端な組成部分(x_{CA} もしくは x_{CO} が=1というような)を除いては共融系を示す

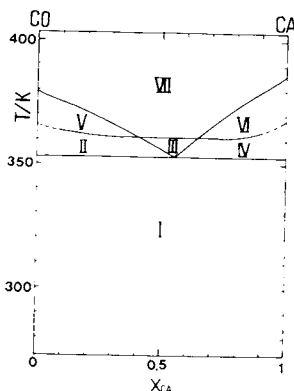


Fig. 14 Phase diagram of cholesteryl acetate-cholesteryl octanoate binary system on heating. I, CA crystals and CO crystals; II, Cholesteric phase and CO crystals; III, Cholesteric phase; IV, Cholesteric phase and CA crystals; V, Isotropic melt and CO crystals; VI, Isotropic melt and CA crystals; VII, Isotropic melt.⁵⁾

が, 一旦溶融後結晶化した固相は固溶体に近い挙動を示した。

Fig. 14はCA–CO系の顕微熱分析第一回目的の加熱走査による相図であり, Schröder-van Laar式,

$$-\ln x_i = \frac{\Delta_i H_i^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^\circ} \right) \quad (1)$$

x_i ; 溶液中の成分*i*のモル分率

$\Delta_i H_i^\circ$; 温度*T*における純成分*i*の融解潜熱

T_i° ; 純成分*i*の融点

R; 気体定数

から得られる共融点 $x_{CA} = 0.54$, $T_e = 353.2$ Kと実験値は

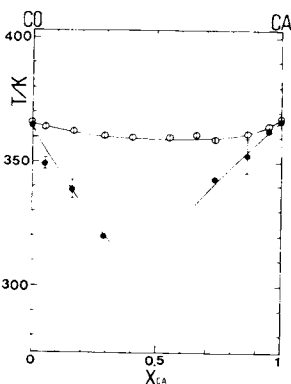


Fig. 15 The transition temperatures of CA-CO system on cooling.⁵⁾

○, Ch-Iso transition point;

●, Freezing point.

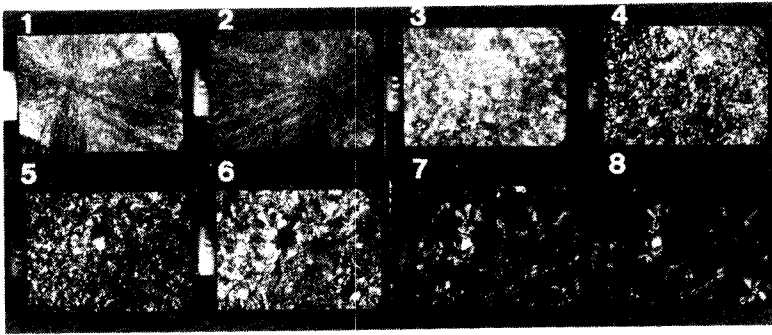


Fig. 16 Reheating of spherulitic solid ($x_{CA} = 0.730$), 0.3 K/min.⁵⁾
 1, 295.1 K; 2, 310.6 K; 3, 353.0 K, 4, 357.3 K;
 5, 358.3 K; 6, 361.4 K; 7, 364.4 K; 8, 365.2 K.

よく一致する。しかし、 x_i が1に近づくような領域では、(1)式からはこの系の場合、 $\Delta_i H_i^\circ / RT_i^\circ > 2$ となり、従って $\partial^2 T / \partial x_i^2 < 0$ となる筈であるが、実験曲線は $\partial^2 T / \partial x_i^2 > 0$ となる。組織の極限で融解温度曲線が正の曲率を示す場合は溶媒分子がテトラメチルシランのような球形分子の場合とか、シクロヘキサノールのように会合している場合に示されるといわれている⁴⁵⁾が、CA-CO系の場合液晶相による特殊な配列が影響しているのかも知れない。

CA-CO系の冷却過程はFig. 15で示されているが、組成の中央では過冷却となり、常温でもCh相で残存する。一旦溶融結晶化した固相はFig. 16の写真1に示されるように球晶状である。Fig. 16は $x_{CA} = 0.730$ の場合で、再加熱による変化を示す。球晶状態は温度上昇と共に次第になくなり(写真2)明瞭な融解ピークを示さないままスラッジ状(写真3)となる。353.0 Kは結晶-Ch転移点に相当し、写真6はCh-Iso転移点に相当する。7および8は等方液体となった共融体と余剰のCA結晶である。実に興味深いことは、余剰のCA成分は結晶化した固相中にもCh相中にもCA結晶として独立に析出しておらず、Ch相中から新しく結晶成長し始め等方液体になったとき明らかに独自の結晶相として残存し始めることである。

球晶状固体は組成により組織が異なるが明瞭な融解ピークが現れないこと、X線粉末回折の回折線のシフト等から共融混合物が互いに高次の周期構造を作りあげていることが考えられる。

あとがき

サーモトロピック液晶は前記したように、温度を変数とするだけでなく、最近では二成分系として組成を変数とし、また圧力をも変数とした報告が非常に多くなってきた。再入ネマティックばかりでなく、 $P-V-T$ 状態式から分子の屈曲性を論ずるもの⁴⁹⁾、ディスコティック中間

相の圧力による消長⁴⁴⁾等があり、その他圧力による体積変化の測定も行われているが紙面の都合上割愛した。

サーモトロピック液晶はリोटロピック液晶のように複雑でないため物理学の対象となり易く、その理論的取扱いはまた生体系にまで還元されるので今後もやはり重要であろう。最近、文字通りスメクティック相しかないと言っていたイケン-水系にネマティック相が安定に存在することが確認された⁴⁶⁾。サーモトロピックとリोटロピックの境界がまた一つ取外された感じである。イケン-水系のニート相をD相、ミドル相をE相と称する研究者があると、Sm相のD、Eと紛らわしいだけでなく、ディスコティック液晶のDとも混同し易い。これらサーモトロピック液晶の多形とリोटロピック液晶の多形間の比較討論や統一された名称法についての議論が必要に迫られて出てきそうである。

文 献

- 1) K. S. Kuniyama and T. Shinoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 3506 (1973).
- 2) K. S. Kuniyama and S. Hagiwara, *ibid.* **49**, 1204 (1976).
- 3) K. S. Kuniyama and S. Hagiwara, *ibid.* **49**, 2658 (1976).
- 4) K. S. Kuniyama and M. Gotoh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **42**, 97 (1977).
- 5) K. S. Kuniyama, S. Tanaka and A. Katoh, *ibid.* **51**, 29 (1979).
- 6) K. S. Kuniyama, *Thermochimica Acta* **31**, 1 (1979).
- 7) P. E. Cladis, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 48 (1975).
- 8) P. E. Cladis, R. K. Bogardus, W. B. Daniels and G. N. Taylor, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 720 (1977).
- 9) F. Hardouin, G. Sigaud, M. F. Achard and H. Gasparoux, *Phys. Lett.* **71A**, 347 (1979).
- 10) N. H. Tinh and H. Gasparoux, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **49**, (Letters), 287 (1979).
- 11) N. A. Clark, *J. Phys.* **40**, C3-345 (1979).
- 12) 立花太郎, 小林謙二, 舛林成和, 鈴木英雄, 本多健一, 鋤納光則著, 液晶, 共立化学ライブラリー1, 共立出版(1972).
- 13) G. W. Gray, *J. Chem. Soc.* 3733 (1956).
- 14) D. Demus, H. G. Hahn and Kuschel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **44**, 61 (1978).
- 15) P. H. Keyes and C. C. Yang, *J. Phys.* **40**, C3-

- 376 (1979).
- 16) S. A. Jabarin and R. S. Stein, *J. Phys. Chem.* **77**, 409 (1979).
 - 17) U. Wurz, G. Klar and S. K. Chan, *J. Phys.* **40**, C3-404 (1979).
 - 18) K. Bergmann and H. Stegemeyer, *Z. Naturforsch.* **34A**, 251 (1979).
 - 19) K. Bergmann, P. Pollmann, G. Scherer and H. Stegemeyer, *ibid.* **34A**, 253 (1979).
 - 20) P. Pollmann and G. Scherer, *ibid.* **34A**, 255 (1979).
 - 21) G. Friedel, *Ann. Phys. (Paris)* **18**, 273 (1922).
 - 22) H. Sackmann and D. Demus, *Mol. Cryst.* **2**, 81 (1966).
 - 23) P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1974.
 - 24) T. R. Taylor, J. Ferguson and S. L. Arora, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 359 (1970), *ibid.* **25**, 722 (1970).
 - 25) W. Herfrich and C. S. Oh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **14**, 289 (1971).
 - 26) S. Diele, P. Brand and H. Sackman, *ibid.* **17**, 163 (1972).
 - 27) D. Demus, S. Diele, M. Klapperstruck, V. Link and H. Zschke, *ibid.* **15**, 161 (1972).
 - 28) A. de Vries and D. L. Fishel, *ibid.* **16**, 311 (1972).
 - 29) E. M. Barrall II, J. W. Goodby and G. W. Gray, *ibid.* **49**, 319 (1979).
 - 30) 祖来道夫, 化学と工業**32**, 791, 792 (1979).
 - 31) 祖来道夫, 化学**35**, 526 (1980).
 - 32) A. Zann, P. LeBarny, J. C. Dubois and J. Billard, Abs. 8th Int. Liq. Cryst. Conf. (1980) p. 272.
 - 33) J. E. Zimmer, *ibid.* 273.
 - 34) M. Sorai, K. Tsuji, H. Suga and S. Seki, *ibid.* 276.
 - 35) N. H. Tinh, H. Gasparoux and C. Destrade, *ibid.* 278.
 - 36) E. Hsu and J. F. Johnson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **20**, 177 (1973).
 - 37) L. E. Chow and D. E. Martire, *J. Phys. Chem.* **73**, 1127 (1969).
 - 38) G. W. Smith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **30**, 101 (1975).
 - 39) G. W. Gray, *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*, Academic Press, London (1962).
 - 40) C. W. Griffen and R. S. Porter, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **21**, 77 (1973).
 - 41) B. E. North and D. M. Small, *J. Phys. Chem.* **81**, 723 (1977).
 - 42) I. Prigogine and R. Defay (Trans. by D. H. Everett), *Chemical Thermodynamics*, Logmans Green and Co., 1954.
 - 43) P. H. Keyes and W. B. Daniels, *J. Phys.* **40**, C3-380 (1979).
 - 44) C. Destrade, M. C. Mondon and J. Melthete, *ibid.* **40**, C3-17 (1979).
 - 45) N. Borden, P. H. Jackson and K. McMullen, *Chem. Phys. Lett.* **65**, 476 (1979).