

# 液晶高分子の圧力下の相転移現象

前田洋治

(平成4年9月3日)

## Phase Transition of Liquid Crystalline Polymers Under Pressures

Yoji Maeda

(Received September 3, 1992)

Phase transition behavior of thermotropic liquid crystalline polymers under hydrostatic pressure has been studied by using a high-pressure DTA and a wide angle X-ray scattering equipment for high temperature and hydrostatic pressure. Phase diagrams of some main-chain thermotropic polyesters have been reported. Some experimental results of pressure-induced crystal polymorph and pressure-induced liquid crystalline phase of main-chain thermotropic polyesters are described.

### 1. はじめに

高分子液晶には天然高分子の蚕の紡糸液および合成高分子の「ケブラー」強力繊維(PPTA, デュボン社の商品名)で代表されるような、溶液状態で液晶性が発現するリोटロピック高分子液晶と、加熱すると結晶と等方液体の中間状態として液晶性が発現するサーモトロピック高分子液晶が存在する。サーモトロピック液晶高分子はその化学構造から、繰り返し単位中に剛直なメソゲン基とメチレン基を含む二塩基酸のようなスペーサが、主鎖上で交互に結合した主鎖型液晶高分子と側鎖に結合した側鎖型液晶高分子に分類される。その他、ディスコチック型液晶高分子も存在するが、ここでは触れないことにする。

液晶状態はその分子配列、高次構造によってスメクチック

ク(S)、ネマチック(N)、コレステリック(Cn)の三種類の液晶相に分類される。液晶全般については適当な成書や参考文献<sup>1)4)</sup>を参照していただくこととして、ここでは2~3の主鎖型および側鎖型サーモトロピック液晶高分子の相転移の圧力効果に関して、最近の報告の中で興味ある結果を紹介したい。

サーモトロピック液晶高分子の相転移温度に及ぼす重要な要因として分子量の効果と奇偶効果がある。液晶高分子の結晶-液晶相、液晶相-等方性液体間の転移温度はその重合度(分子量)、特にオリゴマー領域の分子量に依存して顕著に変化する<sup>5)</sup>。しかしこの分子量依存性も多くの場合、重合度が数十以上、分子量にして1万以上になるとほぼ飽和して一定となる。

また主鎖型および側鎖型のサーモトロピック高分子の液晶-等方性液体間の転移温度および転移エントロピーがスペーサ中のメチレン基数によって規則的に変動する現象、すなわち奇偶効果がしばしば見られる<sup>6)</sup>。その例をFig.1に示す。これはネマチック(N)相をとる主鎖型ポリエステル、ポリ $\alpha$ ,  $\omega$ -[4,4'-(2,2'-ジメチルアゾキシフェニル)]アルカンジオエートの例である。奇偶効果は液晶状態においてその繰り返し単位のスペーサ内のメチレン基が全てall transのコンホメーションをとることから、隣接するメソ

工業技術院繊維高分子材料研究所：〒305 茨城県つくば市東1-1

Research Institute for Polymers and Textiles, AIST 1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

1993年1月1日付けで

工業技術院物質工学工業技術研究所に改名

National Institute of Materials and Chemical Research

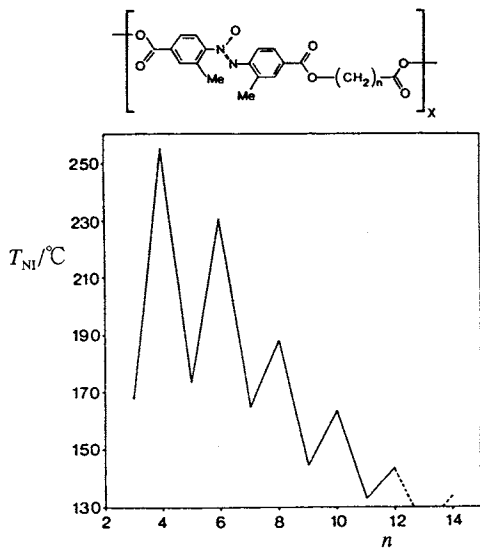


Fig.1 Nematic-isotropic transition temperature  $T_{NI}$  as a function of the number of methylene groups  $n$  in the flexible spacer of poly  $\alpha$ ,  $\omega$ -[4,4'-(2,2'-dimethyl azoxyphenyl)]alkanedioates(6).

ゲン同士が同じ方向に向くかまたは違った方向に向くかというコンホメーションの差異が転移の熱力学的諸量に反映したものと説明される。

このようなサーモトロピック液晶高分子の相転移に及ぼす圧力効果は単に液晶の構造や性質ばかりでなく中間相から結晶への固化過程にも影響し、常圧で安定な結晶と違った結晶型が生成する可能性もありきわめて興味あるテーマである。またサーモトロピック液晶高分子の中には高性能エンジニアリングポリマーとして登場している材料もあり、工学的にもかなり関心を集めている。これらの材料は一般の熱可塑性樹脂と同様に種々の加工過程で加熱冷却、圧力、せん断等を受けることから、圧力下における構造や熱的性質に関する知見はきわめて重要である。液晶高分子の圧力効果は主として高圧DTA、高圧ディラトメータ等を用いて研究されている。一般に、一次の相転移に及ぼす圧力効果は、Clausius-Clapeyronの式で表される。

$$(dP/dT)_v = \Delta H/T\Delta V \quad (1)$$

式(1)は結晶(K)–液晶間および液晶相–等方性液体(L)間の一次の転移で成立する。Rehageら<sup>7)</sup>は実際にこのClapeyronの式を液晶高分子系に適用し、検証した。

また二次の相転移については以下に示すEhrenfestの式が成立しなければならない。

$$(dP/dT)_v = \Delta\alpha/\Delta\kappa \quad (2)$$

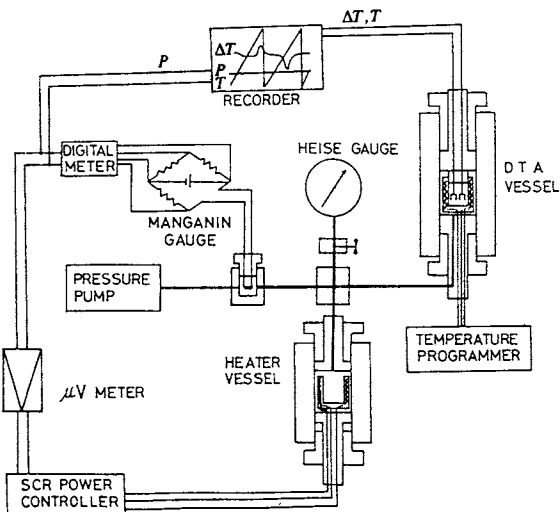


Fig.2 Block diagram of a high-pressure DTA apparatus.

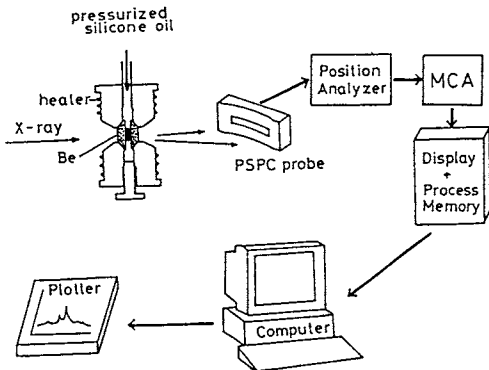


Fig.3 Block diagram of a high-pressure WAXS detecting system.

$$(dP/dT)_v = \Delta C_p/T\Delta\alpha \quad (3)$$

ここで、 $\Delta\alpha$ 、 $\Delta\kappa$ 、 $\Delta C_p$ はそれぞれ転移点前後における熱膨張係数 $\alpha$ 、圧縮率 $\kappa$ 、熱容量 $C_p$ の差である。ガラス転移では(2)、(3)式は成立しない事が証明されたが、液晶高分子の二次の相転移に関してこれらの関係が検証されたという報告はまだない。

## 2. 高圧DTA、高圧WAXS装置

測定に使用した高圧DTA装置、高圧WAXS装置のブロック図をFig.2、Fig.3に示す。高圧DTA装置<sup>8)</sup>は低粘度(10 centiStokes)のジメチルシリコンオイルを圧力媒体とする手動式の高圧ポンプ(max.1GPa)を用い、高圧ポンプか

ら吐出されたオイルは高圧DTA容器および圧力補償用オイルリザーバへ供給される。これにより常用600MPaまでの静水圧が発生でき、 $-40^{\circ}\text{C}\sim+400^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で熱分析が可能である。圧力はマンガニブリッジのマンガニン線の抵抗変化により $\pm 0.1\text{ MPa}$ の精度で検出される。DTA容器内の温度変化による圧力変動を補償し、DTA測定の間一定の圧力に保つために、ヒーター内蔵の圧力補償用オイルリザーバを用いて圧媒の熱膨張および熱収縮を利用して、 $\pm 0.5\text{ MPa}$ 以内で圧力をコントロールした。 $T, \Delta T, P$ のデータはコンピュータに記録される。

一方、高圧WAXS装置<sup>9)</sup>は、回転対陰極型X線装置(理学, RU-200)のゴニオメータ上に装置した、Fig.3のような広角用高圧試料容器(Max.600MPa,  $300^{\circ}\text{C}$ )のベリリウム(Be)製スピンドルの孔内に試料を置き、そのBeスピンドルを上下の高圧ブロックでサンドイッチ状にはさみこみ圧力シールする。高圧ポンプからきたシリコンオイルは、このBeスピンドルの孔内へ導入されて試料に静水圧を加え、上下の高圧ブロックのヒーターにより加熱される。この場合常用500MPaまでの静水圧、室温 $\sim 300^{\circ}\text{C}$ までの温度範囲で広角X線回折(WAXS)パターンが測定される。PSPCプローブにより $28^{\circ}$ の $2\theta$ 角度範囲の回折パターンが数十秒から数分間の積算でえられる。1回の測定が短時間ですむので等圧または等温過程で連続的に測定でき、融解、結晶化、相転移における構造変化が迅速にモニターできるシステムになっている。

### 3. 各種ポリマーの圧力下の熱的挙動

繰り返し単位内にメソゲンとして2,2'-ジメチルアゾキシベンゼン、スペーサとしてメチレン鎖を含む二塩基酸基が規則的に結合した、ポリ $\alpha, \omega$ -[(4,4'-(2,2'-ジメチルアゾキシフェニル)]アルカンジオエートおよび4,4'-ジヒドロキシビフェニルをメソゲン、前者と同じ二塩基酸をスペーサとするポリエステル(PB-nと略記, nはメチレン炭素数)の二種類の主鎖型サーモトロピックポリエステルについて紹介する。化学構造式を以下に示す。

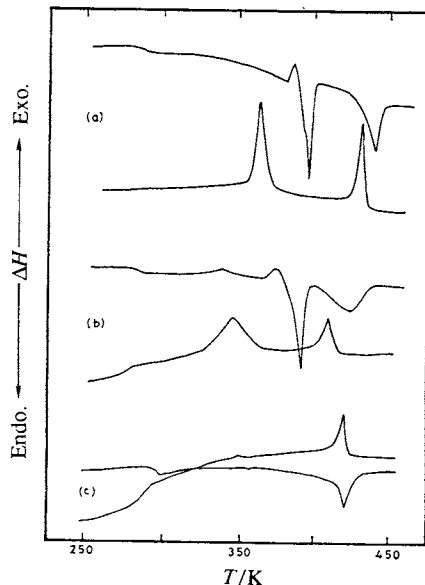
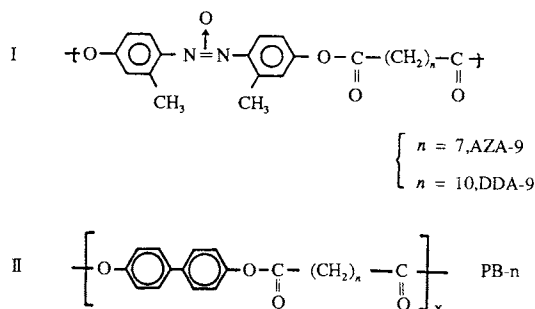


Fig.4 DSC curves of DDA-9 and AZA-9 polyesters: (a)DDA-9 ( $M_n=20,000$ ); (b)DDA-9 ( $M_n=4,000$ ); (c)AZA-9( $M_n=36,000$ ).

Iはネマチック液晶をとり、IIはメチレン基数によって生成する中間相が変化し、奇数の場合はネマチック(N)液晶、偶数の場合はスメクチック(S)液晶をとるポリエステルである。この両系は前節で述べた奇偶効果が顕著に見られる系である。ここではIのスペーサ中のメチレン基数が7ケと10ケのポリエステル(それぞれAZA-9, DDA-9と略記)について、またIIではスペーサ中のメチレン基数が7, 8, 12ケのポリエステル(それぞれPB-7, PB-8, PB-12と略記)の高圧DTA挙動および相転移について述べる。

DDA-9, AZA-9のDSC曲線をFig.4に示す。高分子量( $M_n=20,000$ )と低分子量( $M_n=4,000$ )のDDA-9は加熱冷却の過程でK-N-I間の相転移を可逆的に起こすのに対して、AZA-9ではN-I転移は可逆的であるが、このネマチック相は容易に過冷却されガラス化する。しかし凍結固化したAZA-9のネマチックガラス相( $T_g\sim 20^{\circ}\text{C}$ )は、室温またはそれ以上の温度で長時間の熱処理を受けるとゆっくりと結晶化し、結局DDA-9結晶と同じレベルまで結晶化度が向上する。これから、AZA-9はDDA-9に比べて結晶化速度が著しく小さいことがわかる。このような熱特性をもつDDA-9のポリエステルの高圧DTA挙動<sup>9)</sup>をFig.5に示す。ピーク温度を転移点としてDDA-9, AZA-9の相図を求めると、Fig.6, Fig.7がえられる。これらの転移曲線を圧力Pの二次式として表すと以下の関係がえられる<sup>10)</sup>。

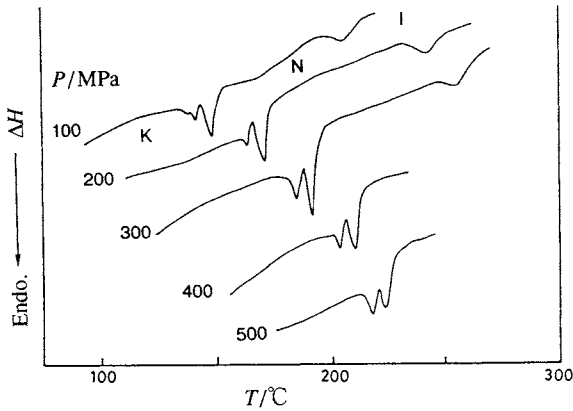


Fig.5 High-pressure DTA curves of the DDA-9 ( $\bar{M}_n=20,000$ ) polyester.

Table 1 Thermodynamic data of the K-N and N-I transitions of the DDA-9 and AZA-9 polyesters.

Sample	K-N transition			N-I transition		
	$T$ (dT/dP) <sub>P=0</sub> K	$\Delta S$ J/Kmol	$\Delta V$ cm <sup>3</sup> /mol	$T$ (dT/dP) <sub>P=0</sub> K	$\Delta S$ J/Kmol	$\Delta V$ cm <sup>3</sup> /mol
High Mw DDA-9	393	0.288	26.5	437	0.397	16.5
Low Mw DDD-9	389	0.246	24.2	420	0.304	14.0
AZA-9				418	0.344	4.3
Annealed AZA-9	367	0.280	21.2	419	0.343	4.0

DDA-9(High MW)

K-N transition

$$T_{K-N} = 121.2 + 0.288P - 0.000162P^2$$

N-I transition

$$T_{N-I} = 163.5 + 0.397P - 0.000344P^2$$

AZA-9

Glass transition

$$T_g = 20.6 + 0.331P - 0.000222P^2$$

K-N transition

$$T_{K-N} = 95.0 + 0.280P - 0.000146P^2$$

N-I transition

$$T_{N-I} = 145.8 + 0.353P - 0.000238P^2$$

これらの(dT/dP)<sub>P=0</sub>の値を Clausius-Clapeyron の式に代入すると Table 1がえられる。AZA-9冷却試料は非晶性であり、結晶性のDDA-9と対照的なK-N転移の熱力学的諸量

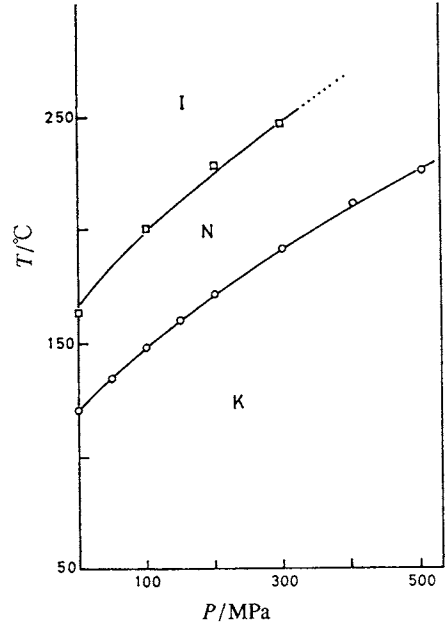


Fig.6 Phase diagram of the DDA-9 ( $\bar{M}_n=20,000$ )polyester.

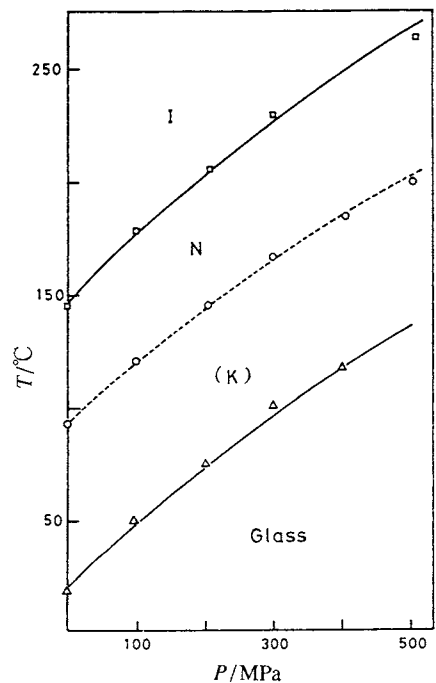


Fig.7 Phase diagram of the AZA-9 polyester.

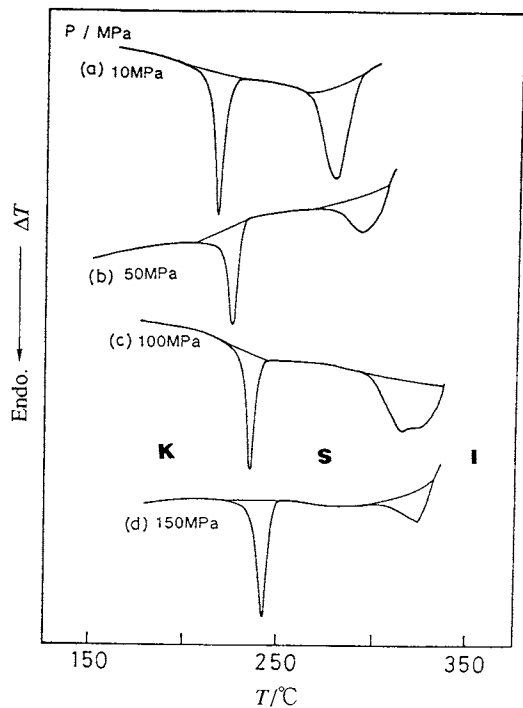


Fig.8 High-pressure DTA curves of the PB-8 ( $\eta=0.75$ ) polyester.

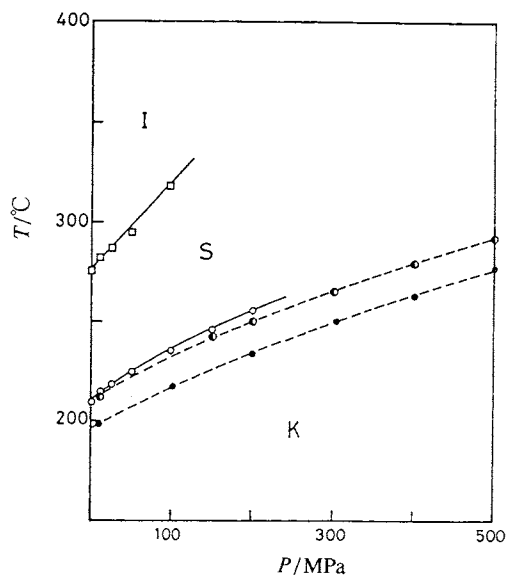


Fig.9 Phase diagram of the PB-8 polyester.

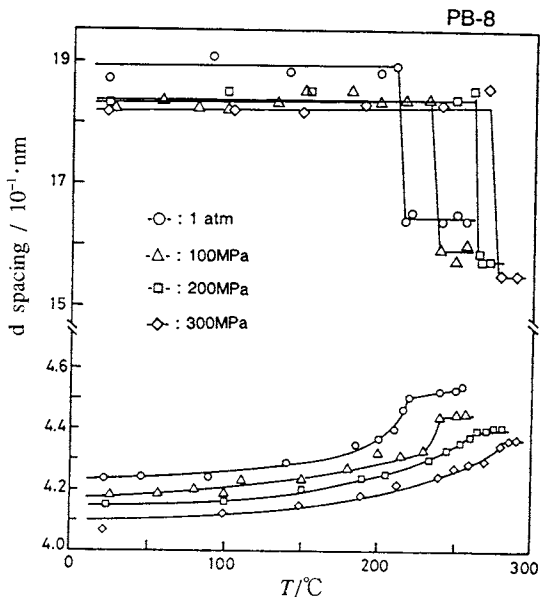


Fig.10 Temperature dependence of the  $d$  spacing of the low- and wide-angle reflections in the WAXS pattern of the PB-8 at indicated pressures.

であるが、AZA-9 熱処理試料では DDA-9 の  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  の値とほとんど差はない。一方、N-I 転移においては  $\Delta S$  の値に約 4 倍の差が生じており、奇偶効果をはっきりと現れ、液晶状態におけるコンホメーションの差異が反映していることを示している。AZA-9 は通常のコネマチック液晶、DDA-9 はスメクチック相に近いシボタクチックコネマチック相である事が示された<sup>11)</sup>。

PB-7, PB-8, PB-12 の DSC 曲線から、PB-7 は加熱冷却の過程で K - N および N - I 転移の 2 ピークが、また PB-8, PB-12 の場合は K-S および S-I 転移の 2 ピークが可逆的に観測される<sup>12)</sup>。特に PB-8 のスメクチック H ( $S_H$ ) 相はきわめて温度範囲の広い安定相である。PB-8 の高圧 DTA 挙動を Fig.8 に示す。150MPa までの圧力範囲で DSC 曲線とはほぼ同じ熱的挙動をとることがわかる。この PB-8 の相図<sup>13)</sup> を Fig.9 に示す。液晶相の温度領域が圧力とともに増大する傾向がみられるが、これは低分子液晶および液晶高分子一般に見られる現象である。PB-8 結晶を構造面から検討すると、その WAXS パターンは  $2\theta=4.7^\circ$  と  $20.9^\circ$  に 2 本の強い反射が観測される簡単な回折パターンを示す。この WAXS パターン上の二つの反射の  $d$  spacing の温度依存性を各圧力下で測定すると Fig.10 が得られる<sup>14), 15)</sup>。これから常圧から 300MPa までの圧力下、K-S 転移において分子鎖方向の  $d$  spacing が約 18-19Å から 16-17Å へ減少する一方、ラテラル方向には 4.4~4.5Å に膨張し、同じ構造変化

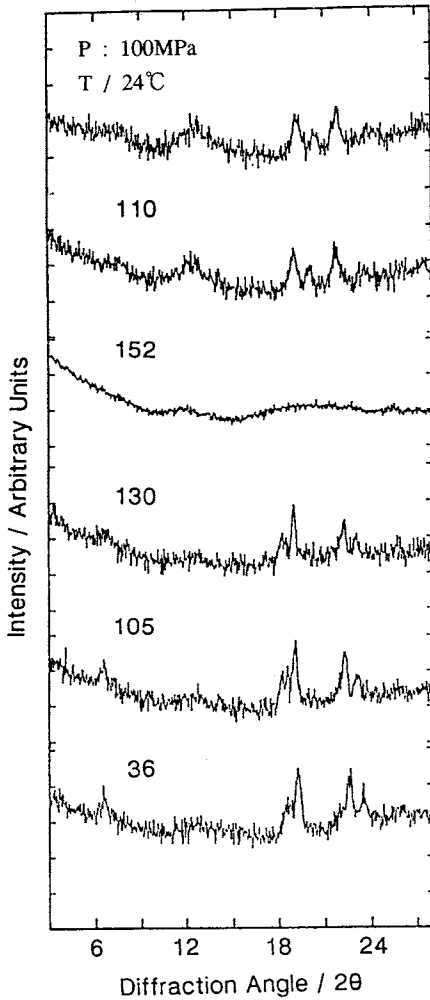


Fig.11 WAXS patterns of the DDA-9 polyester on heating and the subsequent cooling at 100 MPa.

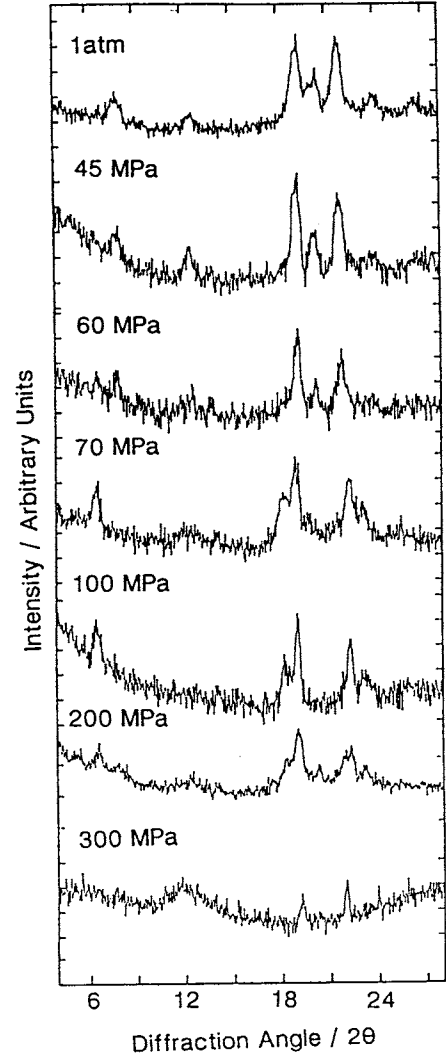


Fig.12 WAXS patterns at 24°C and 1 atm of the DDA-9 crystals formed by slow cooling from the nematic phase at temperatures just above the  $T_{K-N}$  point at indicated pressures.

をとることが実験的に確かめられた。

#### 4. 圧力誘起型の結晶多形

試料に静水圧を負荷して適当な温度条件にもたせると、常圧の結晶とは違った結晶が生じる、多形現象が見られる場合がある。この場合、ある圧力、温度条件でのみ安定に存在し、したがって常圧で不安定な高压相と、高压下で生成した結晶が常圧下でも擬安定に存在する二通りのケースが考えられる。前者の例は小数であるが、ポリテトラフロロエチレンの高压相はよく知られた例である。それに対して後者はしばしば見られる現象であり、ここで紹介する液晶高分子の二例も後者の多形現象で、常圧下で他の分析手段を使って解析された。

##### 4.1 ポリエステル DDA-9

ジメチルアゾキシベンゼンをメソゲン、アルカンの二塩基酸をスペーサとする主鎖型ポリエステル DDA-9 の高压 DTA 挙動は Fig.5 のように、1 気圧の場合と同じ K-N-I の相転移が測定され、また高压下の WAXS 測定でも等方性液体状態からの冷却過程で常圧型結晶 (I 型) が同様に生成する事実を確認した。しかし 100 MPa の静水圧下、K-N 転移点よりもわずかに 3~5 度高い 150°C のネマチック相からゆっくり徐冷すると、1 気圧で見られる I 型結晶と違った

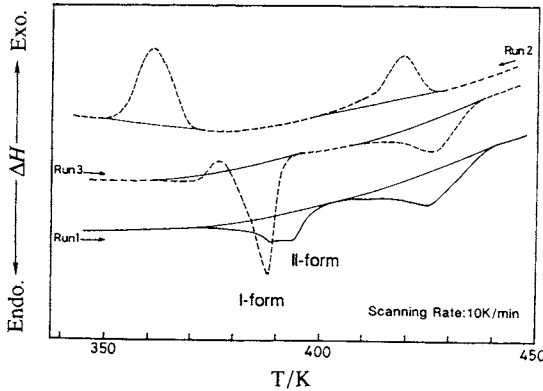


Fig.13 DSC curves of the pressure-crystallized sample having the form II structures(run 1), and the subsequent cooling(run 2) and reheating(form I, run 3) curves.

結晶(II型)が生成する現象が見い出された<sup>16)</sup>。その昇降温過程のWAXSパターンをFig.11に示す。この圧力誘起型の結晶多形現象について、生成条件及びその熱的性質について検討した。

種々の圧力下で、K-N転移点の3~5℃だけ高温のネマチック相から徐冷して得た結晶の、1気圧、室温における広角X線回折パターンをFig.12に示す。これから常圧~50 MPaではI型、50~70MPaではI型とII型が混在、70MPa以上ではII型が優勢に生成することが見い出された。一度生成したII型は室温で安定に存在する。当初、圧力はII型結晶の生成に固有のパラメータであると考えられたが、最近このII型の生成は圧力のほかに熱履歴にも媒体も大きく影響される事がわかった。試料をK-N転移点直上の温度域で1時間アニーリングした後徐冷すると、わずか1MPaという低い圧力下でもII型結晶がI型結晶と混在して生成することがわかった。これらの実験事実から、70MPa以上の高圧下でI型結晶のK-N転移点より数度高温のネマチック相からゆっくり徐冷するとII型結晶が優勢に生成し、圧力はII型結晶の生成にとって主要な動力学的パラメータであることがわかった。I型とII型の結晶の熱安定性を比較検討するために、I型とII型結晶の混在試料のDSC融解挙動を解析した。そのDSC曲線をFig.13に示す。K-N転移で二重ピークが観測され、II型結晶の融解ピークは低温側のI型結晶の融解ピークよりも約4度高温側に観測される。これは高圧WAXSの実験結果と一致する。したがって、DDA-9のII型結晶の生成は(1)シリコンオイル中、K-N転移点より数度高いネマチック相からの徐冷またはアニーリング、(2)静水圧の負荷が寄与すると結論される<sup>17)</sup>。

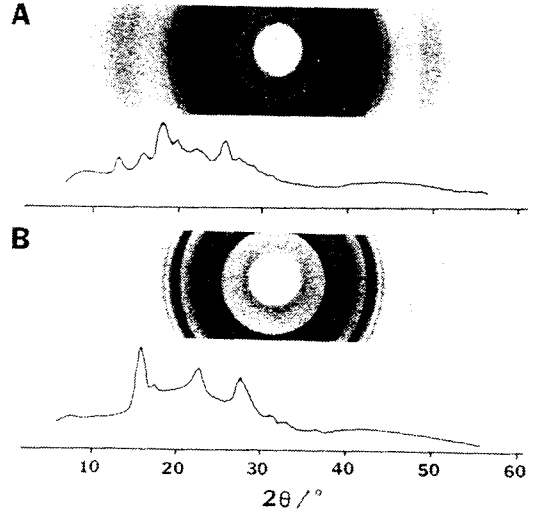
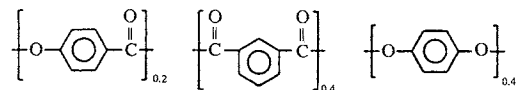


Fig.14 X-ray powder diagrams and WAXS patterns of the low-pressure crystal K1(A) and the high-pressure crystal K2(B) of the "HIQ-20" polyester(18). (Samulski教授のご厚意により転載)

#### 4.2 コポリエステルHIQ-20

ヒドロキシ安息香酸 (HBA) 20 mol%, イソフタル酸 (IA)40mol%, ハイドロキノン (HQ)40mol%からなる共重合ポリエステル, HIQ-20(Hoechst-Celanese社製)



の圧力下の熱的挙動を高圧DTA曲線で測定し、30~200 MPaの圧力下で熔融状態から冷却した結晶(K2)は、1気圧で通常生成する結晶(K1)と異なった粉末写真とWAXSパターンを示すことが見い出された<sup>18)</sup>。その結果をFig.14に示す。これからK1とは違った結晶の、K2が圧力下で生成することが示された。その試料のDSC曲線は三重ピークを示し、最初の二重ピークはK-N転移およびN-I転移を示すが、さらに高温側の新たな吸熱ピークが、K2に対応した中間相(M2)の等方性液体への転移であるとされた。この相図をFig.15に示す。高圧、高温下で第二の結晶および中間相が生成すると同時に、高圧下で生成したK2結晶は常圧でも安定に存在し、K2を介してM2が常圧でも現れるという面白い挙動を示す<sup>19)</sup>。この結晶変態K2は1atmから30MPaの間でもK1と混在して生成することが報告されている。現在のところこの中間相および結晶の同定はされておらず今後の解析が期待される。

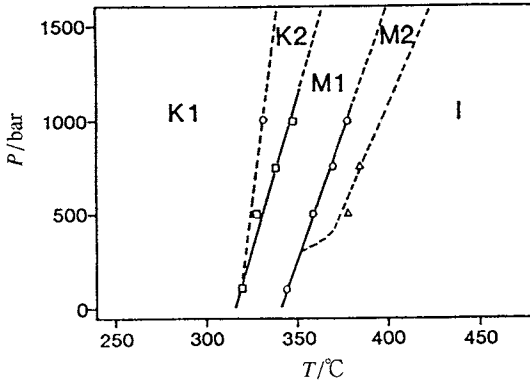


Fig.15 Proposed phase diagram for HIQ-20: K1, the low-pressure crystal form; K2, the high-pressure crystal form; M1 the mesophase; M2 the pressure-induced mesophase; I the isotropic phase (19). (Samulski教授のご厚意により転載)

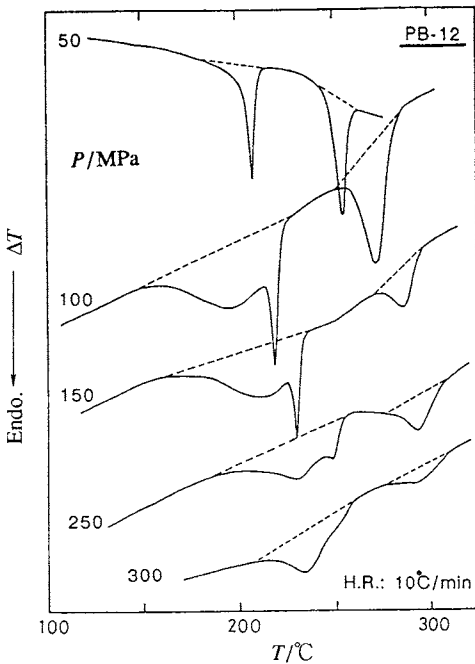


Fig.16 High-pressure DTA curves of the PB-12 polyester at indicated pressures.

5. 圧力誘起型の液晶転移

圧力を加えることによって(常圧では生じない)ネマチック相やスメチック相の中間相が発現するp-エトキシ安息香酸<sup>20)</sup>や、また反対に4,4'-ビス(ヘプチルオキシ)アゾキシベ

ンゼンのように常圧で発現するスメチック相がある圧力以上で消滅する<sup>21)</sup>圧力下の液晶相転移の現象はよく知られている。高分子ではまだそのような例を知らないが、最近筆者らは高温で静水圧を負荷すると、常圧の液晶相から別の液晶相へ不可逆的に転移する現象を見出した<sup>22,23)</sup>。前節で述べた主鎖型サーモトロピックポリエステルPB-12は1気圧でスメチックH(S<sub>H</sub>)相をとり、K-198°C→S<sub>H</sub>-231°C→Iの転移を示す。300MPaまでの圧力下の高圧DTA曲線をFig.16に示す。圧力の上昇とともにK-S<sub>H</sub>転移の鋭い吸熱ピークが次第に減少して300 MPaではほぼ消滅する一方、100MPa以上の高圧力でK-S<sub>H</sub>転移より低温にブロードな吸熱ピークが現れ、圧力の上昇とともにメインピークとなる。この挙動は固相から液晶相への転移現象が圧力とともに変化する事を示している。1気圧と150 MPaにおける結晶、S<sub>H</sub>相および高圧S相の典型的なWAXS回折パターンをFig.17に示す。ここでK-S転移における小角反射の変化に注目すると、1気圧~90MPaでは広角側へシフトし、結晶のd spacing(1気圧で~23.0Å)がS<sub>H</sub>相で約2Å減少するが、90MPa以上の高圧下では反対に小角側へシフトし、そのd spacingが約26.7Åへと増大する。このようにスメチック相の構造が低圧領域と高圧領域で異なる事実が見い出された。その結果をFig.18に示す。1気圧のスメチック相はS<sub>H</sub>相であり、layer層に対して分子がtiltした相であることが示されている<sup>12)</sup>。一方、高圧下で生成するスメチック相のd spacingはほぼPB-12分子の伸びきり鎖長に相当することから、S<sub>H</sub>層のtiltが解消し、すなわち分子がlayer層に対して垂直に並んだ構造をとり、しかもラテラル方向の秩序はK-S転移の前後で保たれることから、スメチックE(S<sub>E</sub>)相であると推定した。ここで、K-S転移曲線上に沿って(S相の試料温度を保ちながら)50 MPaから150MPaまでの昇降圧過程でWAXS測定を行い、このS<sub>H</sub>相-S<sub>E</sub>相間の相変化について検討したところ、S<sub>H</sub>相はS<sub>E</sub>相へ不可逆的に相転移することを見出した。その相図をFig.19に示す。このような液晶相転移の起こる理由や、その転移機構はまだ明らかでない。また高圧DTAのデータとX線回折の実験データは直接結びつけて考え難く、現在検討を続けている段階である。

謝 辞

本研究を行うにあたり、DDA-9およびAZA-9ポリエステルの試料を快く提供していただいた米国Lowell大学のA. Blumstein教授、またPB-nシリーズのポリエステルを快く提供していただいた、東京大学教養学部助教授島海弥和先生、同じく試料の提供ならびに有益な御助言をいただいた東京工業大学工学部助教授渡辺順次先生に深く感謝いた



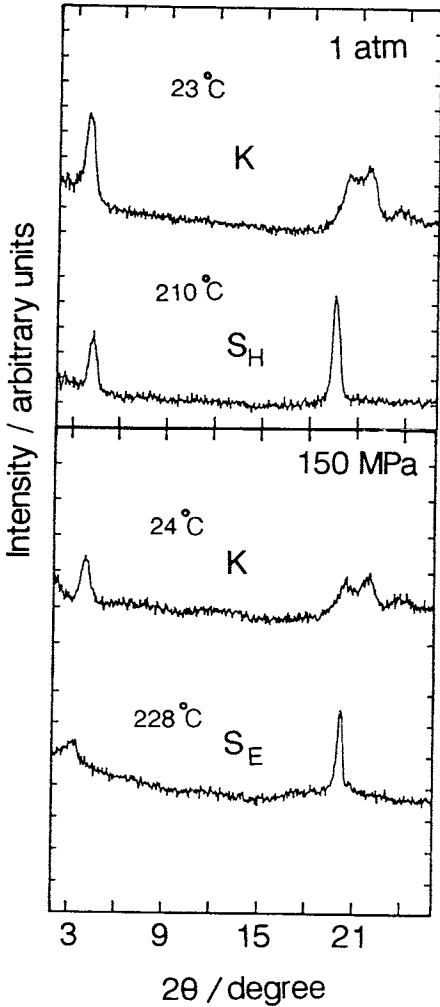


Fig.17 WAXS patterns of the crystal and smectic phases of the PB-12 polyester at 1atm and 150 MPa.

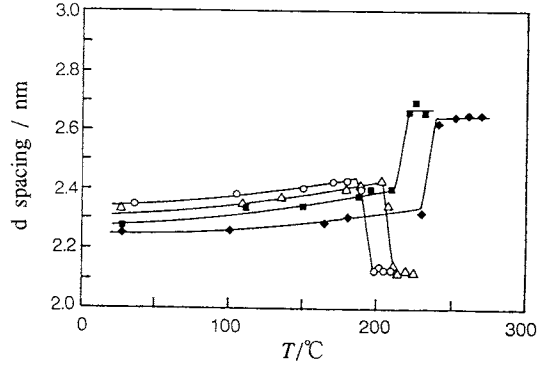


Fig.18 Temperature dependence of the d spacing of the low-angle reflection in the WAXS pattern of the PB-12 polyester: (○) 1atm, (△) 75 MPa, (■) 100 MPa, and (◆)150 MPa.

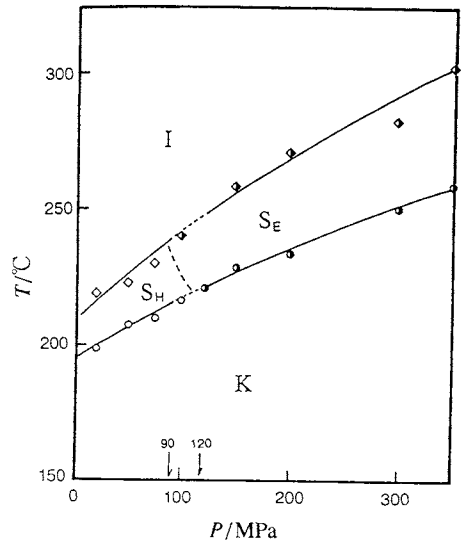


Fig.19 Phase diagram of the PB-12 polyester, showing the relation between crystal(K), smectic H( $S_H$ ), smectic E( $S_E$ ), and isotropic liquid(I) phases.

します。

文 献

- 1) S. Chandrasekhar, "Liquid Crystals", Cambridge University Press, 1977.
- 2) G. R. Luckhurst and G. W. Gray, "The Molecular Physics of Liquid Crystals", Academic Press, 1979.
- 3) L. L. Chapoy, "Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers", Elsevier Applied Science Publisher, 1985.
- 4) C. B. McArdle, "Side Chain Liquid Crystal Polymers", Blackie and Sons Ltd, 1989.
- 5) H. Stevens, G. Rehage and H. Finkelmann, *Macromolecules* **17**, 851(1984).
- 6) A. Blumstein and O. Thomas, *Macromolecules* **15**, 1264(1982).
- 7) J. Frenzel and G. Rehage, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1**, 129(1980).
- 8) 前田洋治, 金網久明, 繊維高分子材料研究所研究報告, **149**, 119(1985).

- 9) Y. Maeda, *Thermochimica Acta* **163**, 211(1988).
- 10) Y. Maeda, *Rep. Prog. Polym. Phys. Japan* **31**, 211(1990)
- 11) A. Blumstein, S. Vilasagar, S. Ponrathnam, S. B. Clough, R. B. Blumstein, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **20**, 877(1982)
- 12) W. R. Krigbaum, J. Watanabe and T. Ishikawa, *Macromolecules* **16**, 1271(1983).
- 13) 前田洋治, 鳥海弥和, 高分子学会予稿集 **38**, 1033(1989).
- 14) 前田洋治, 鳥海弥和, 高分子学会予稿集 **40**, (No.4), 1183(1991).
- 15) Y. Maeda and H. Toriumi, 2nd Pacific Polymer Conference, Preprints, 203(1991).
- 16) Y. Maeda and A. Blumstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **195**, 169(1991).
- 17) Y. Maeda, N. Tanigaki and A. Blumstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* to be published.
- 18) B. S. Hsiao, M. T. Shaw and E. T. Samulski *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **28**, 189(1990),
- 19) B. S. Hsiao, M. T. Shaw and E. T. Samulski *Macromolecules* **21**, 543(1988).
- 20) R. Shashidhar and S. Chandrasekhar, *J. de Physique* **36**, C1-49(1975).
- 21) S. Marcelja *J. Chem. Phys.* **60**, 3599(1974).
- 22) Y. Maeda and J. Watanabe, *Macromolecules*, to be published.
- 23) 前田洋治, 渡辺順次, 高分子学会予稿集 **41**(No.4), 1284(1992).

### 要 旨

サーモトロピック液晶高分子の圧力下における相転移および構造変化を高圧DTAと高圧下の広角X線回折により測定した結果を紹介した。液晶高分子は高分子結晶の有する異方性と液晶の性質をあわせもつことから、適当な圧力、温度条件の下で結晶多形や高圧液晶相の発現など興味ある現象が起きることを2~3の主鎖型液晶高分子について具体的に示した。今回の試料のように結晶構造が明らかでない液晶高分子では、液晶転移や液晶状態からの固化過程での結晶多形の機構、そしてそれらが起きる理由を理解するまでに至っていないのが現状である。将来、この分野の研究が活発になり、液晶高分子の相転移や結晶多形が解明されるよう期待したい。