

球状微粒子／液晶混合系の相転移挙動

液晶と大きな表面を持つ基質とを接触させると、表面エネルギー、液晶内の歪エネルギー、ディスクリネーション等による効果が起こり、液晶の相転移挙動がバルクの時と異なります。このような液晶の表面効果は、液晶表示素子への応用と関連して、液晶を基質中で薄膜、液滴等にした系で盛んに研究されています。しかし、液晶の表面による相転移挙動の変化の熱測定による研究例は今までにあまり報告されていません。

今回、私たちは液晶に基質として微粒子を懸濁させた基質／液晶系を作成し、これを示差走査型熱量計で測定することにより、基質微粒子による液晶の相転移挙動の変化について研究を行いました。用いた液晶は3-CCCN ($C_3H_7C_6H_{10}CN$) で、低温側から温度上昇するとスメクティック2相→スメクティック1相→ネマティック相→等方性液体相の相変化を示します。

また、懸濁させた微粒子は、東芝シリコン社製トスパール(TOSPAL 108)で、粒子表面がメチル基で覆われたシロキサン系高分子化合物で、粒子直径が $0.8\ \mu m$ の比較的ばらつきの少ない球状微粒子です。測定はPerkin-Elmer社製DSC 7型示差走査型熱量計で行い、測定後に試料をPerkin-Elmer社製TGA 7型熱重量分析計に掛け、試料の基質微粒子／液晶重量比を決定しました。

DSC測定結果から導いた、スメクティック2→スメクティック1、スメクティック1→ネマティック、ネマティック→等方性液体の各相転移温度、転移エンタルピーの基質微粒子重量比に対する変化は図1のとおりです。

これを見ると、いずれの相転移の転移温度も基質微粒子の割合が大きくなるにつれて低下していることがわかります。基質微粒子の表面は親油性で、液晶分子が基質表面によくアンカーリ

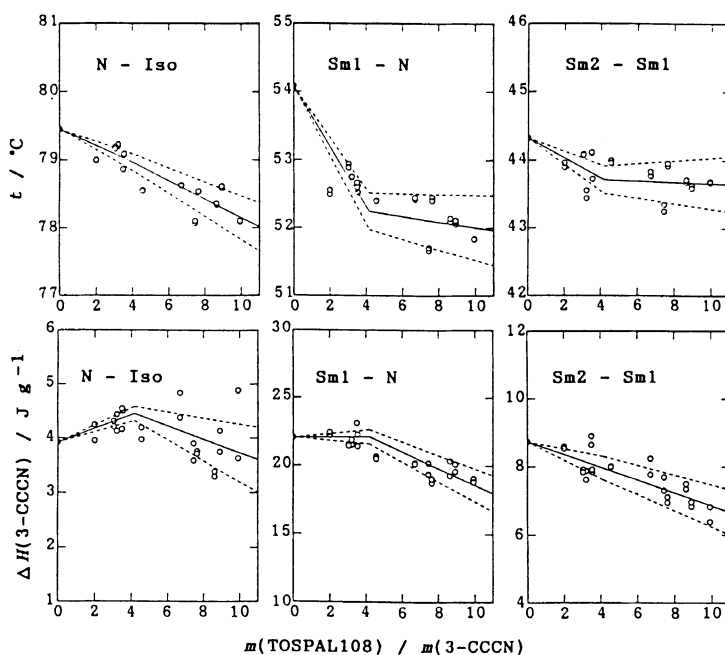


Fig. 1 The change of the transition temperatures and enthalpies of each transition versus the mass ratio of TOSPAL108 to 3-CCCN.

ングすると考えられますので、基質微粒子が液晶中に拡散したとき、微粒子の作る複雑な間隙に広がる液晶は歪エネルギーを蓄えたり、ディスクリネーションを作ったりすると考えられます。この影響によって各相転移温度が低下して行くと考えられます。また、相転移温度低下の幅は、スメクティック1ーネマティック相間相転移の方がネマティックー等方性液体相間相転移よりも大きくなっていることがわかります。これは、スメクティック1相の方がネマティック相よりも基質微粒子からの影響を大きく受けることの現れであると考えられます。

相転移エンタルピーの方を見てみると、基質微粒子/液晶重量比が4以下では各転移エンタルピーが増加、一定、低下とばらばらになっています。今のところこれについてのよい説明はありませんが、同じ基質に対する相転移毎の振舞いの違いが現れており、今後研究を続ける上で興味深い点です。

重量比4以上ではいずれの相転移エンタルピーも低下しています。基質微粒子/液晶重量比が大きくなると、微粒子の作る間隙の方が液晶の体積より大きくなってしまい、そのため微粒子の作るいくつかの間隙のうち、あるものは完全に液晶で満たされ、またあるものは基質表面を薄く覆う液晶のみしかない不均一な液晶の分布をとると考えられます(図2 B参照)。このとき、微粒子表面を薄く覆う液晶の DSC 相転移ピークが鈍く、DSC 曲線のベースラインに含まれてしまうと仮定すると、相転移ピークは微粒子間隙を完全に満たした液晶からの信号となると考えられます。これより、基質微粒子の割合が大きくなるにつれ間隙を満たす液晶が少なくなり、相転移エンタルピーは減少して行くと考えられます。

また、基質微粒子/液晶重量比4以上では、相転移温度は微粒子間隙を完全に満たす液晶の信号である DSC 相転移ピークから決定され、一定になると考えられます。スメクティック2ースメクティック1、スメクティック1ーネマティッ

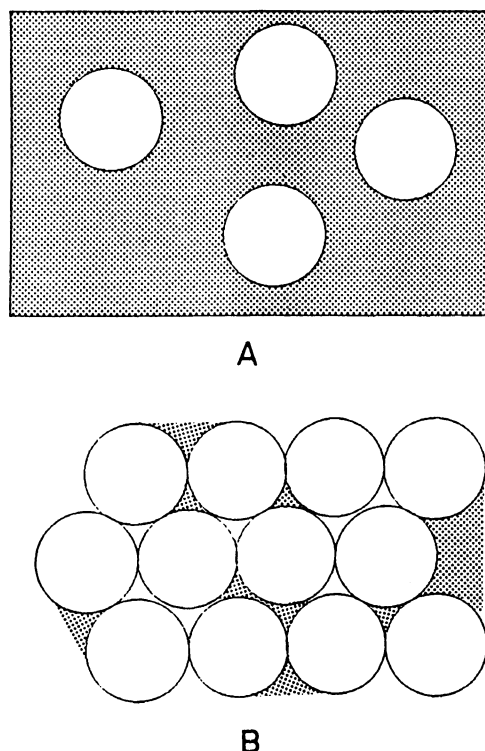


Fig. 2 Schematic drawing of the suspension of TOSPAL108 in 3-CCCN. The shaded area represents 3-CCCN, while the open circles stand for the particles. A: The state in which the amount of 3-CCCN is larger enough to fill the space between TOSPAL 108. B: The state in which the amount of 3-CCCN is too small to fill the space.

ク相間相転移温度が重量比4以上ではほぼ一定となっているのはこのためと考えられます。

なお現在、この基質微粒子/液晶混合系の精密な測定を目的とした断熱熱容量測定を準備中です。

参考文献

朝比奈秀一, 徂徠道夫, 第17回液晶討論会(札幌), 3F209 (1991).