

## 液晶の種類と同定

Patterns and identification of liquid crystal

鳥居一美・駒城素子

Hitomi TORII and Motoko KOMAKI

(お茶の水女子大学大学院 人間文化研究科 ライフサイエンス専攻)

### 1. はじめに

ポリカルボン酸塩(PHA)と脂肪酸は液晶様の複合体を形成することが、本研究室におけるこれまでの研究で明らかになってい<sup>1), 2)</sup>る。この液晶様複合体の形成については、Lawrence の提唱する界面活性剤-水-油脂の3成分液晶形成による洗浄機構との関連が示唆されている。本稿では今一度基礎に戻り、液晶とはどのようなものであるかを中心に記述する。

### 2. 液晶とその種類<sup>3), 4), 5), 6)</sup>

ある種の有機化合物を熱すると、一定の温度で融解し白濁した粘稠な液体になるが、さらに熱すると一定の温度で透明な液体になる。白濁した液体は光学的に異方性があり、通常の光学的に等方性の液体と区別して、液晶という。

液晶は光学的な観察により、スメクチック、ネマチック、コレステリックの3つのタイプに分けられる。スメクチック液晶は濁った粘稠な状態で石鹼の濃厚水溶液に似ていることよりギリシャ語の *smectos* (石鹼状) から命名された。ネマチック液晶は濁ってはいるが流動性のある状態で偏光顕微鏡の直交ニコル下で特徴的な糸状模様を示すことより、ギリシャ語の *nematos* (糸状) に基づきこの名がついた。コレステリック液晶は濁った流動性の状態に加えて特徴的な光学的性質を表し、この中間相の大部分がコレステロールなどの誘導体であることによりつけられた名である。

さらに液晶には、ある濃度以上で液晶性を示すリオトロピック(溶液型)液晶と、ある温度範囲で液晶性を示すサーモトロピック(溶融型)液晶という2つの分類がある。

界面活性剤のような両親媒性物質が水と

ともに作るリオトロピック液晶は、溶媒に対する親和性が相反する2つの部分(親水基・疎水基)の局在によってでき、スメクチック液晶に分類される。SDS-水-オクタノールの3成分系で、親水層と疎水層が交互に繰り返されるラメラ相の形成が確認されており<sup>7)</sup>、これもまたリオトロピック液晶のスメクチック液晶であると言える。

### 3. 液晶の同定法<sup>4)</sup>

#### 3-1. 簡便法による同定

ガラス毛細管中に試料を入れ、ゆっくり加熱をし、この試料が液晶相を示す物質であれば、不透明な液体となる。ネマチック液晶は粘性が小さいので器壁に付着せずに流れ落ちるが、スメクチック液晶は粘性が大きいために器壁に付着する。また、コレステリック液晶の場合はしばしば呈色する。

#### 3-2. 偏光顕微鏡による観察

偏光顕微鏡による液晶相の観察は試料を2枚のガラス板の間に薄くはさみ、加熱装置に入れて、測度プログラマーを用いて加熱する。一般には液晶相の観察は等方性まで試料を加熱して降温過程で行う。典型的な棒状分子からなる低分子液晶の液晶相・光学組織および光学的性質をTable1に示した。またポリマーであるが、PHA-オレイン酸で観察される顕微鏡写真<sup>1)</sup>をFig.1に示す。これはTable1からスメクチック液晶(S<sub>E</sub>)と推測される。

#### 3-3. 熱分析法

液晶の転移温度や転移熱量の測定には、示差熱分析(DTA)と示差走査熱量測定(DSC)とがあるが、本研究室ではDSCを使用している<sup>1), 2), 8)</sup>。

低分子液晶では温度の上昇とともに異方性結晶が位置融解( $T_m$ )を起して異方性液体(液晶)状態になり、さらに温度を上げる

と配向融解( $T_i$ )を起して等方性液体となる。一方、液晶高分子ではガラス転移温度( $T_g$ )と等方性液体への転移温度( $T_i$ )との間あるいは、融点( $T_m$ )と  $T_i$ との間で液晶性が観察される。後者の場合は数種類の液晶相が観察される場合が多い。

### 3-4. X線回折法

Table1に示したような液晶相の同定・分類にはX線回折が最も有用な実験法である。測定は毛細管に粉末状あるいは配向した試料を封入して行う。測定部分の概略を Fig.2に、回折図の例を Fig.3に示した。未配向の粉末状試料は多結晶で左から单一X線をあてるとフィルム上には多数の斑点が集まつた回折リングが生じる。(Fig.3左下:ネマチック液晶)

一方、スメクチック液晶の配向試料では、赤道上・子午線上いずれの回折パターンもシャープである(Fig.3左上および右。右はTable1に対応)。子午線上に観察されるシャープな回折パターンは縦方向(分子の長さ)の間隔に対応し、赤道上に観察される回折パターンは棒状分子の横方向の間隔に対応している。

### 4. 液晶の利用<sup>5)</sup>

液晶の利用については①ディスプレイ、②検知器、③分析化学、合成化学への応用の3つが挙げられる。①においては液晶の電気光学的性質が、②においては液晶の熱的性質やガス吸着によるコレステリック液晶の色の変化が利用されている。また、③においては、電場あるいは磁場による液晶分子の整列が分光学的研究や重合反応における異方性溶媒として利用されている。

### 5. おわりに

液晶が発見された1880年代から1世紀以上もの長い期間を経て多くの研究がされてきた。性質や同定法が明らかになる一方で、新しい液晶の研究がさかんになっていく。今後、さらなる発展が期待される。

### 【引用文献】

- 1) 金淑景, お茶の水女子大学修士論文, (2001)
- 2) 飯田桃子, お茶の水女子大学修士論文, (2002)
- 3) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭, 化学辞典, 東京化学会編, (1994)
- 4) 日本化学会編, 液晶の化学, 学会出版センター, (1994)
- 5) 立花太郎, 小林謙二, 脇林成和, 鈴木英雄, 本多健一, 鋤柄光則, 液晶, 共立出版, (1972)
- 6) 岩柳茂夫, 液晶, 共立出版, (1986)
- 7) M.Yatagai,M.Komaki,T.Nakajima,T.Hashimoto, J.Am.Oil Chem.Soc.,67(3),154(1990)
- 8) M.Yatagai,M.Komaki,T.Hashimoto,Textile Res.J.,62(2),102(1992)

Table1 Structure and texture of liquid crystalline phase<sup>4)</sup>

| 液晶の種類                        | 構造   | 光学組織  |
|------------------------------|--|---|
| ネマチック                        | 分子長軸が一方向に配列                                | シュレーリング・接縫等<br>マーブル・ホモジニアス<br>等方性(ホメオトロピック) |
| コレステリック                      | 各層はネマチック相の配列・各層の分子軸は隣接層の分子軸に対しても一方向にねじれている | 扇状・ブレーナー・接縫等<br>グランジュアンホモジニアス<br>等方性        |
| スメクチックA<br>(S <sub>A</sub> ) | 層状構造・分子軸は層に対して直交・層内ではランダム配向                | 扇状・ほしこ状小球状・<br>ホモジニアス<br>接縫等方性(ホメオトロピック)    |
| スメクチックI<br>(S <sub>I</sub> ) | 層状構造・分子軸は層に対して傾いている・層内では六方晶配列              | モザイク・シュレーリング                                |
| スメクチックE<br>(S <sub>E</sub> ) | 層状構造・分子軸は層に対して直交・層内では斜方晶配列                 | モザイク・纏付き扇状<br>接縫等方性(ホメオトロピック)               |
| スメクチックF<br>(S <sub>F</sub> ) | 層状構造・分子軸は層に対して傾いている・層内では六方晶配列              | シュレーリング・くずれた扇状                              |
| スメクチックG<br>(S <sub>G</sub> ) | 層状構造・分子軸は層に対して傾いている・層内では斜方晶配列              | モザイク・星形状                                    |
| スメクチックH<br>(S <sub>H</sub> ) | 層状構造・分子軸は層に対して傾いている・層内では六方晶配列              | 扇状モザイク<br>(ジグザグ線入り)                         |

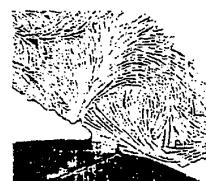


Fig.1 Microscopic observation of complex formed around oleic acid after 24 hours.<sup>1)</sup>

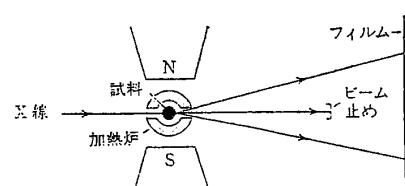


Fig.2 Apparatus of X-ray diffraction<sup>4)</sup>

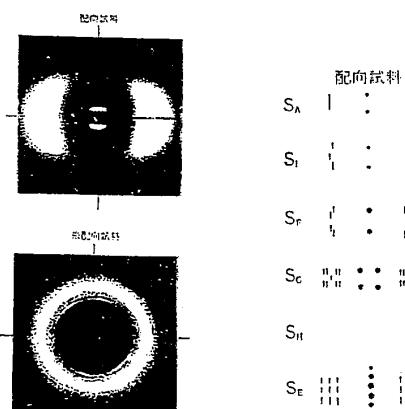
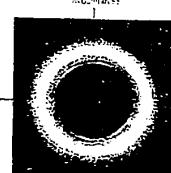


Fig.3 Example of X-ray diffraction patterns<sup>4)</sup>

回折斑点



回折輪

