

ヒドロキシプロピルセルロース (HPC) 水溶液 における粘弾性相分離挙動

渡邊 美香, 西田 玲子, 高橋 雅江
日本女子大学 理学研究科 数理・物性構造科学専攻

(2007年12月26日受理)

要 旨 偏光顕微鏡観察により HPC 水溶液の相図を作製し、等方相、コレステリック液晶相、相分離領域の3つの相領域を同定した。さらに異方相が出現する濃度を理論的に算出し、理論値と実験値がほぼ一致していることを確かめた。また、HPC 溶液の相分離領域は等方相と構造を持ったコレステリック液晶相の混合系である。従って、動的に非対称な系であるために粘弾性相分離が起こると予想できる。得られた相図を基に、様々な濃度、heating rate における相分離パターンを観察した結果、濃度、heating rate に依存した相分離パターンが観察され、粘弾性相分離特有のネットワークやセルができ、HPC 水溶液において粘弾性相分離が起こることを確認した。また、HPC 水溶液のコレステリック液晶はガラスに対して濡れ性を持つことが分かり、濡れ性が相分離パターンに大きな影響を与えることを確認した。

キーワード：コレステリック液晶、粘弾性相分離、濡れ性

1. はじめに

液晶は今やディスプレイをはじめとした様々なものに使われ、我々の日常生活において欠かせないものとなっている。「液晶」という呼び名は「液体」と「結晶」からそれぞれ一字ずつ取っており、液体の流動性と結晶の異方性を併せもつことに由来する。液晶は、分子の配向の仕方によって何種類かに分けることができる。その中にコレステリック液晶があり、コレステリック液晶は螺旋ピッチを持っているために色付いて見える場合がある。それは、液晶を形成している分子が螺旋状に配向しており、螺旋ピッチの半分の長さと同じ波長の光を反射するという特徴を持つからである。そのため、螺旋ピッチの半分の長さが可視光と同程度になるときに、色付いて見えるのである。色付いて見えるために、コレステリック液晶が液晶発見の契機となった。このようなコレステリック液晶を示す物質として、繊維の主成分として知られるセルロースから作られるヒドロキシプロピルセルロース (HPC) がある。HPC 水溶液は濃度や温度によって3つの相領域 (等方相、コレステリック液晶相、相分離領域)

を採ることが知られている¹⁾。しかし、その詳細な相図はこれまでに報告されていない。よって、相図を作ることで、より詳細な相挙動を検討できることが期待される。そこで、本研究ではまず、HPC 水溶液の相図を作製することを目的とした。さらに、HPC 分子は剛直な直鎖状の高分子であるので、棒状分子に分類される。従って、棒状分子の軸比を得られれば、Flory の理論を用いて棒状分子を溶質とする系に異方相が出現し始める濃度を算出することができる²⁾。そこで、広角 X 線散乱実験から HPC 分子の軸比を求め、Flory の理論を用いて異方相が出現する濃度を理論的に算出し、実験値との比較検討を試みた。

また、HPC 水溶液の相分離領域は、等方相とコレステリック液晶相の混合相である。HPC 水溶液のコレステリック液晶は非常に粘度が高く、構造を持っているために動きにくい状態にある。一方、等方相はコレステリック液晶よりも粘度が低く、構造を持っていないので、動きやすい状態にある。すなわち、この相分離領域は、動的に非対称な2成分の混合系である。このような2種類の分子の動的な性質が著しく異なる場合に、粘弾性相分離が見られることが報告されている³⁾。すなわち、粘弾性相分離とは、動きやすい成分の動きに、動きにくい成

分がついていけないために起こる相分離である。また、スメクチック液晶相という構造を持った相を形成する系での相分離において粘弾性相分離が観察され、heating rate に依存した相分離が見られたことが報告されている⁴⁾。従って、高濃度の HPC 水溶液において、コレステリック液晶という秩序を持つ均一相から相分離させると、粘弾性相分離を観察できることが期待される。そこで、本研究で作製した相図に基づき、粘弾性相分離が観察されるかを検討し、さらに heating rate に依存した相分離パターンについて検討した。

本研究で対象としている粘弾性が効いた物質の相分離パターンの検討は、自然界、特に動植物の組織内において多く観察されている、例えば、蜂の巣、植物の維管束、海綿骨やコルクなどのネットワーク状構造における様々なパターン選択におけるメカニズムの手がかりとなることも期待される。

2. 理 論

2.1. 相分離のレバールール⁵⁾

一般的に相分離は 2 成分混合系において、温度や圧力の変化によって起こり、HPC 水溶液は温度によって相分離を起こす。以下では温度によって起こる相分離について述べる。

図 1 に濃度と温度をとった 2 成分混合系の相図を示す。図中の曲線は相分離ラインで、相分離ラインの上側で相分離を起こし、下側では均一相である。ここで、体積 Ω 、濃度 ϕ の均一相を温度 T_1 まで加熱し相分離させる場合を考える。このとき、温度 T_1 のラインと相分離ラインの交点の濃度を持つ 2 つの相 (濃度 ϕ_P の P 相と濃度 ϕ_Q の Q 相) に相分離する。それぞれの相の体積 Ω_P 、 Ω_Q は溶質の保存と体積の保存の条件から決まる。

$$\Omega_P \phi_P + \Omega_Q \phi_Q = \Omega \phi \quad (\text{溶質の保存}) \quad (1)$$

$$\Omega_P + \Omega_Q = \Omega \quad (\text{体積の保存}) \quad (2)$$

これらの式から、それぞれの相の体積を求めると、式 (3) のようになる。

$$\Omega_P = \frac{\phi_Q - \phi}{\phi_Q - \phi_P} \Omega \quad \Omega_Q = \frac{\phi - \phi_P}{\phi_Q - \phi_P} \Omega \quad (3)$$

この結果から、相分離したときのそれぞれの相の体積分率を知ることができる。式 (3) を図 1 の相図で表すと、濃度の低い P 相の体積が薄い矢印の割合、濃度の高い Q 相の体積が濃い矢印の割合になる。テコの原理と同じになるために、相分離のレバールールと呼ばれる。

2.2. 従来の相分離と粘弾性相分離³⁾

従来の常識では説明できない相分離が高分子系において観察され、その相分離は粘弾性相分離と呼ばれる。粘弾性相分離は 2 種類の分子の動的な性質が著しく異なる場合に起こる、粘性と弾性が効いた相分離である。ここでは、従来の相分離と粘弾性相分離のパターン形成の違いについて述べていく。

従来の相分離の例として、水と油の混合系が挙げられる。水の中に少量の油を入れてよく混ぜる。するとすぐに、多数相の水の中に少数相の油が小さなドロップレットを形成し、時間と共に小さなドロップレット同士がくっつき大きくなり、最終的には 2 相に相分離する。このように、従来の相分離はドロップレットが形成され、パターンの粗大化は自己相似的に進むという特徴がある。

一方、粘弾性相分離のうち、動きにくい成分が少数相、動きやすい成分が多数相の場合に起こる典型的なパターン形成の場合について述べる。相分離直後にまず過渡的なゲルが形成され、動的に動きやすい多数相がドロップレットとして出てくる。ドロップレットは時間と共に大きくなり、動きにくい少数相がマトリックスとなるネットワークを形成する。しかし時間が経つにつれ多数相が徐々に増えていき、ネットワークを形成している少数相は界面張力のため切られて丸くなり、最終的にはドロップレットになる。このように、従来の相分離と比較すると粘弾性相分離では異なったパターン形成をする。粘弾性相分離では、パターンの粗大化に自己相似性はなく、またドロップレットを構成している相が逆転するという特徴がある。このような粘弾性相分離は高分子系、コロイド分散系、エマルション系、タンパク質溶液などで見られると考えられている。

2.3. Flory の理論²⁾

HPC 水溶液は濃度によって液晶転移を示すリフトロピック液晶である。高分子が棒状分子で近似されるとき、その高分子の溶液に液晶相が自発的に形成されることが Flory によって初めて理論的に示された。その典型的な相図を図 2 に示す。この転移は単にエントロピーだけに支配され、Flory の理論によって、棒状分子を溶質とする溶液系に異方相が出現し始める臨界濃度 (体積分率)

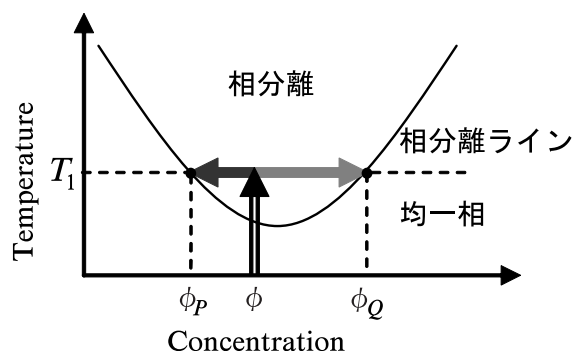


図 1 相分離のレバールール

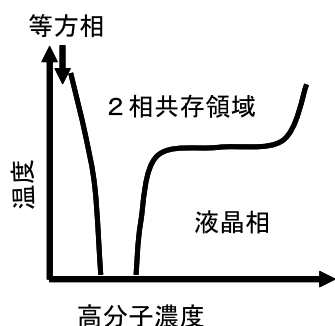


図2 Floryの理論

ϕ_2^* を求めることができ、式(4)が導き出されている。

$$\phi_2^* \cong \left(\frac{8}{x}\right) \left(1 - \frac{2}{x}\right) \quad (4)$$

ここで x は棒状分子の軸比である。Floryは簡便近似として、式(5)に示すように、半剛直性分子鎖を長さ l_k 、直径 d の剛直棒を単位とする自由連結鎖(Kuhn鎖)に置き換えることができるとした。

$$x = \frac{l_k}{d} \quad (5)$$

このとき、

$$l_k = 2q \quad (6)$$

であり、持続長 q はKuhnセグメント長の半分に相当するとされている。

3. 実験

3.1. 試料

本研究で使用したHPCは日本曹達(株)製で重合度(n)は81.5~136、モル置換度は2.0~4.2、分子量は30,000~50,000である。HPCの分子構造式を図3に示す。

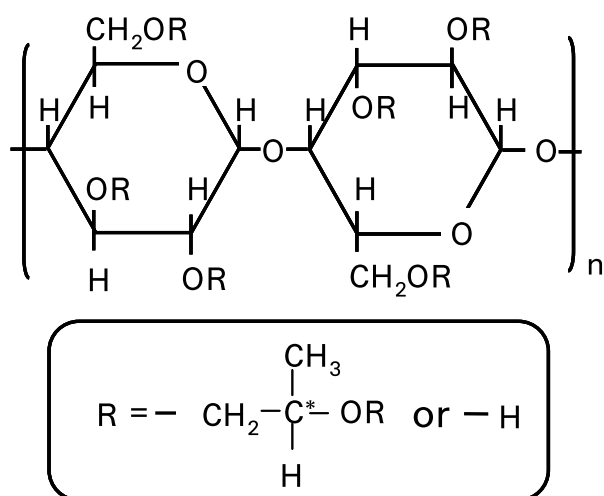


図3 HPCの分子構造式

3.2. 実験方法

3.2.1. 偏光顕微鏡観察

観察用の試料は $30\mu\text{m}$ のガラスビーズをスパーサーとし、(18mm×18mm)と(直径15mm)のカバーガラスの間に0.5wt%~70wt%の試料を挟んだものを使用した。このとき、試料の蒸発を防ぐために、カバーガラスの周りをシリコンオイルで封入した。ジャパンハイテック(株)製のホットステージ(LK-600PM)と冷却装置(1002L)を用いて、30wt%までの等方相の試料は 40°C から、31wt%以上の試料は 3°C からそれぞれ heating rate: 0.1K/min で温度を上げていき、(株)Nikon製の偏光顕微鏡(OPTIPHOT2-POL)に鋭敏色検板を挿入し、コレステリック液晶のパターンが変化する温度および、等方相にコレステリック液晶が出現する温度を相分離点とし観察した。さらに、40wt%~50wt%の試料は 3°C まで冷却し、 3°C から heating rate: $0.05\sim 99\text{K/min}$ で 30°C まで昇温させ、そのときの相分離パターンも同様に観察した。

また、VitroCom社製のガラスキャピラリー(厚さ: $20\mu\text{m}$ 、幅: $200\mu\text{m}$)に48~60wt%の試料を毛細管現象で入れ、 3°C から heating rate: 100K/min で目的の温度まで温度ジャンプさせ、そのときの相分離パターンも同様に観察した。

3.2.2. 広角X線散乱(WAXS)測定

HPC粉末タブレットを、加圧装置を用いて 400kgf/cm^2 で1分間保ち作成した。この粉末タブレットを(株)リガク製のRINT1500を用いて反射法で測定を行った。X線のターゲット: Cu, 加速電圧: 40kV , 管電流: 200mA , スキャン範囲: $2\theta = 2\sim 40^\circ$, スキャンスピード: $2^\circ/\text{min}$, 積算回数5回とした。

4. 実験結果と考察

4.1. HPC水溶液の相図の作製

0.5wt%~70wt%のHPC水溶液の heating rate: 0.1K/min における相分離開始点を偏光顕微鏡観察から求め、図4に示したHPC水溶液の相図を作製した。作製した

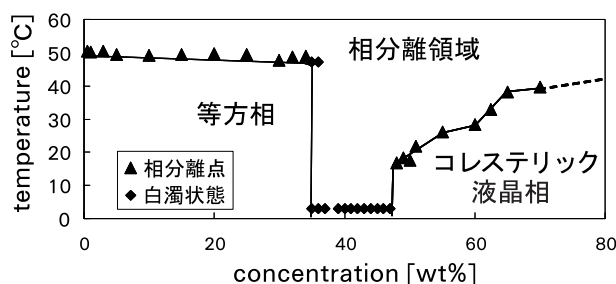


図4 HPC水溶液の相図

相図から、HPC 水溶液は室温付近において、34wt%までが等方相、35wt%～47wt%が相分離領域、48wt%以上がコレステリック液晶相というように、各濃度、温度における等方相、コレステリック液晶相、相分離領域をそれぞれ同定することができた。

4.2. 相図の検証

偏光顕微鏡観察により得られた相図は、図2に示した相図に似ていることから、等方相と相分離領域の境界濃度を Flory の理論を用いて検討した。

Flory の理論を用いて HPC 水溶液に異方相が出現する濃度を理論的に算出するためには、HPC 分子の軸比が必要である。ところが、HPC の結晶系は六方晶系⁶⁾、擬似的な正方晶系⁷⁾であると報告されており、その結晶系は未だ決定されていない。タブレット状にした HPC を反射法で面間隔を求め、分子の直径を求めるときに、結晶系が違くと結果が異なるので、非常に重要であるが、今回は HPC 粉末が六方晶系であると考えて検討した。タブレットにしたとき、HPC は直鎖状の高分子であるために、圧力をかけた方向に対して垂直な方向に c 軸 (分子鎖方向) が並べられていると考えられるが、分子を一方向に配向させていないので、c 軸の向きはタブレット面内においてランダムになっていると考えられる。よって、タブレットの面に対して反射法で行った WAXS か

らは c 軸の情報は得られず、a 軸 (= b 軸) の情報のみ が得られると考えられる。

WAXS の結果を図5に示す。HPC タブレットの第1ピーク ($2\theta = 9.0^\circ$) から面間隔 d を求めると 9.83 \AA であった。今回は六方晶系であると考えているので、図6に示すように、分子の center-to-center の距離 a を求めるとそれが HPC 分子の直径となり、 11.3 \AA と求められる。c 軸が基板に対して立つようなラメラ状の微結晶を作り、微小部 X 線回折装置 (MDG) 測定によって高分子の持続長を求めることができるが、今回微結晶作成を試みた試料では、微結晶が薄すぎたために c 軸の情報を得ることができなかった。よって、セルロース誘導体の持続長は約 100 \AA であるとされている⁸⁾ ので、今回はこの値を用いて、HPC 分子の軸比を求め、それを式 (4) に代入し、異方相が出現する濃度 (体積分率) を算出すると 0.40 となった。我々が作製した相図に異方相が出現する濃度は 0.35 であったので、ほぼ一致する結果が得られた。ただし、今回用いた持続長は HPC 分子のものではなく、セルロース誘導体の持続長を用いたために多少誤差があるが、HPC 分子の持続長を求めることができれば、さらに我々の結果に近付くことが期待できる。

4.3. heating rate に依存した相分離パターンの検討

HPC 水溶液の相分離領域はコレステリック液晶相 (Ch) と等方相 (I) の混合相であるので、動的に非対称な2成分の混合系である。このような混合系では、粘弾性相分離が見られることが予想される。HPC 水溶液は 35wt% (すなわち相分離領域) より高濃度の試料では 50°C より下の温度において、図4に示した相図から、相分離後の等方相とコレステリック液晶相の体積分率が明確に知ることができるという特徴がある。そこで、40～50wt%の試料を heating rate: $0.05 \sim 99 \text{ K/min}$ で 30°C まで昇温したときの相分離パターンを観察したところ、相分離パターンは図7のように分類できた。

その結果、40～42wt%では heating rate に依存せずコレステリック液晶のドロップレットが観察された。44～46wt%では heating rate が速いとネットワーク、遅いとセルが観察され、48wt%以上のコレステリック液晶相からの相分離では heating rate に依存せず円形のセルが観察された。これらから、HPC 水溶液において、相分離パターンは heating rate と濃度に依存して得られることが分かり、粘弾性相分離の特徴的なパターンであるネットワークやセルが観察された。また、到達温度を変化させると、コレステリック液晶相からの相分離でもネットワークや六角形のセルができることを確認している (例えば 4.5 参照) ので、図7に示した結果は到達温度が 30°C の場合での heating rate の依存性であることを留意する必

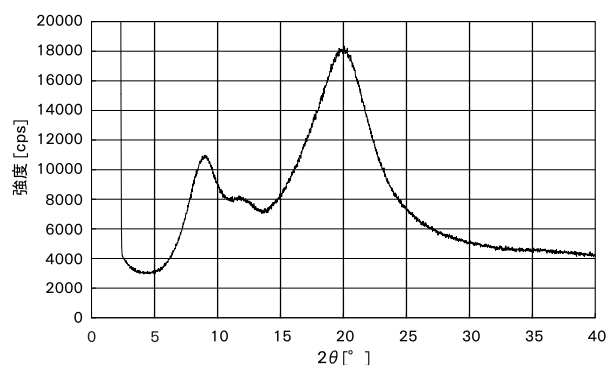


図5 HPC 粉末の WAXS 測定

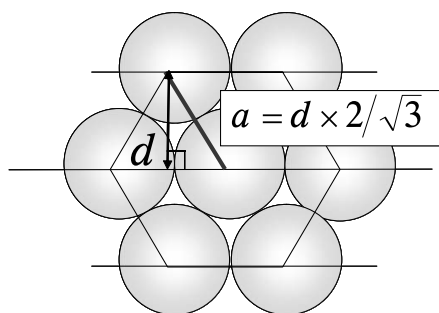


図6 六方晶における直径の算出方法

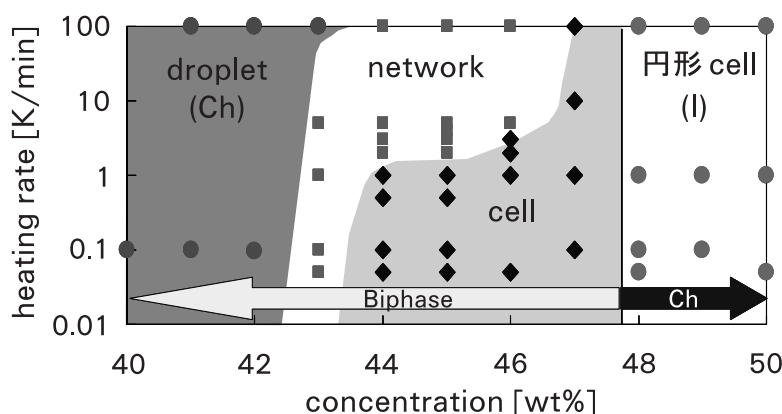


図7 到達温度 30°Cにおける heating rate 依存性

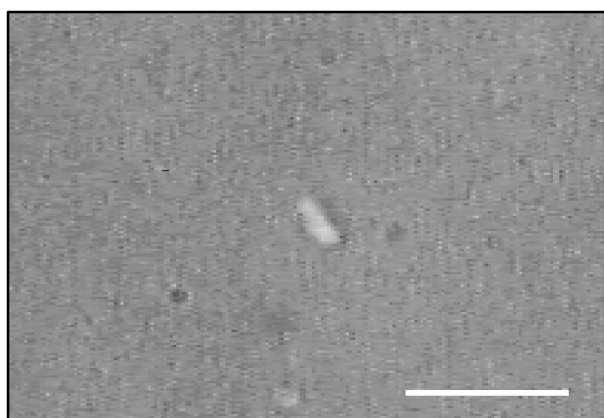


図8 Chのドロップレット 図中のバーは50μmを示す

要がある。

さらに、この検討により問題も見出された。図8に示したものは41wt%の試料を0.1K/minで昇温させたときの相分離パターンであり、相分離理論に従えば、図4の相図から、コレステリック液晶相と等方相の体積比は1:3になるはずである。しかし、実際には明らかにコレステリック液晶が少ないことが分かる。このことから、コレステリック液晶がガラスに対して濡れていることが予想される。ここまでの検討はカバーガラスの間に試料を挟んで行っていたために、試料とガラス面が接する面積が大きく、濡れの影響が早く行き渡り、平衡状態に達してしまうと考えられる。そこで、次に試料量とガラスが接する面積をコントロールしやすくするために試料セルをキャピラリーに変えて、ガラス面に接するコレステリック液晶の面積を小さくし、コレステリック液晶のガラスに対する濡れ性に注目して検討した。

4.4. 相分離パターンと濡れ性の関係

コレステリック液晶1相領域にある試料をキャピラリー(幅: 200 μm, 厚さ: 20 μm)に入れ、3°Cから温度ジャンプ (heating rate: 100K/min) により相分離させ、そ

のときのパターン形成とコレステリック液晶のガラスに対する濡れ性を検討した。以下に代表的な相分離パターンを示す。HPCは両親媒性分子であるために、界面活性を持つ。従って、低濃度の等方相に比べ、高濃度のコレステリック液晶相の方が、表面張力が低下し、ガラス基板との濡れ性を高められると予想できる。そこで、濡れ性の影響が高いと思われるコレステリック液晶に注目して相分離パターンを観察した。

4.4.1. コレステリック液晶のドロップレットが形成される場合

試料: 48wt%, 到達温度: 30°Cのときに見られた相分離パターンを図9に示す。相分離がレバールールに従えば、コレステリック液晶相と等方相の体積比は1.0:1.1となり、等方相がわずかに多数な相となっている。

0分の時点(図9a)では初期温度の3°Cの状態であり、均一なコレステリック液晶である。このときに見える縦の模様は、コレステリック液晶の配向欠陥である。

加熱を始めた直後から、本来、多数相である等方相のドロップレットが現れ(図9b)、コレステリック液晶相は等方相の動きについていけず、ネットワークを作る(図9c)。その後、等方相の体積分率が徐々に多くなり、コレステリック液晶は等方相に対する界面張力を減らすために、ネットワークが太くなる。さらに、ネットワークは徐々に切れていき(図9d)、最終的にコレステリック液晶相のドロップレットを形成する(図9e)。

この相分離パターンをまとめると、初めにドロップレットとして現れたのは、多数相である等方相であるが、最終的にドロップレットを構成しているものはコレステリック液晶相であり、ドロップレットを構成している相が逆転していることがわかる。これは2.2で述べた粘弾性相分離の典型的なパターン形成である。これより、HPC水溶液においても粘弾性相分離が見られることが確認された。

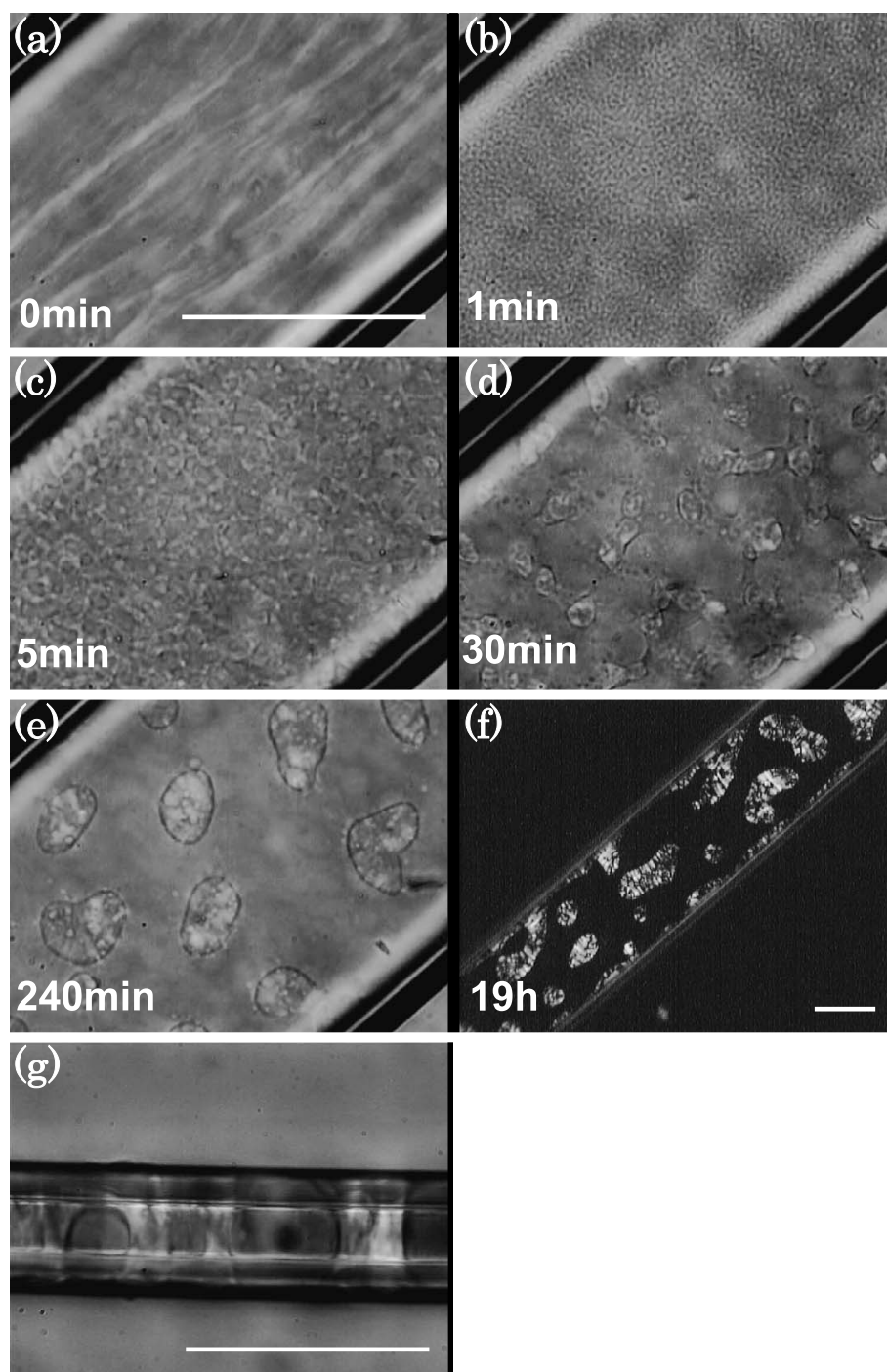


図9 Ch のドロップレット 図中のバーは $100\mu\text{m}$ を示す

ただし、図9eに示したパターンにおいて見ると、相分離した2相の体積比がレバールールに従わずに、明らかにコレステリック液晶の体積が少ないことが分かる。この理由は、図9fに示したパターンにおいて、コレステリック液晶がキャピラリーの壁に引き寄せられている様子が観察できたことからコレステリック液晶はガラスに対して濡れ性を持っていることが分かり、そのために

コレステリック液晶がガラスに対して濡れてしまい、本来分かれるべき体積比に相分離していないことが考えられる。また、図9eと図9fのドロップレットを比べると、時間と共にドロップレットが大きくなっていることから、キャピラリーの表面に存在しているコレステリック液晶の濡れ層をドロップレットが吸収していることが考えられる。さらに、キャピラリーの側面を観察す

ると、上面と下面をつないでいるコレステリック液晶のブリッジが見える (図 9 g)。このとき、ドロップレットはキャピラリーの上面と底面を繋いでいることが確かめられた。よって、濡れ層がガラス表面に広がり、ドロップレットによって上面と下面が繋がっている構造を採っていることが考えられる。

4.4.2. コレステリック液晶のネットワーク

試料: 50wt%, 到達温度: 40°C のときに見られた相分離パターンを図 10 に示す。相分離がレバールールに従えば、コレステリック液晶と等方相の体積比は 1.0:1.2 となり、等方相がわずかに多数な相となっている。

4.4.1 のパターンと同じように加熱直後から、コレステリック液晶相の中に多数相である等方相のドロップレットができ (図 10 b), 時間と共にドロップレットが大きくなっていき (図 10 c), 動きにくいコレステリック液晶が動きやすい等方相の動きについていけず、最終的に

は少数相のコレステリック液晶が網目状に繋がったネットワークを作る (図 10 d)。従って、この相分離パターンも粘弾性相分離であると考えられるが、ここで示したパターンは、4.4.1 で述べたコレステリック液晶のドロップレットが形成されるパターンとコレステリック液晶と等方相の体積比の割合が大きく異ならないにも関わらず、異なったパターンとなっている。この原因は、相分離後のコレステリック液晶の濃度に関係していると考えられる。すなわち、図 4 の相図と 2.1 で示した相分離のレバールールから考えると、到達温度を変えると温度が高い方が、相分離したときに濃度の高いコレステリック液晶ができる。HPC 水溶液のコレステリック液晶は濃度が高くなるにつれて、図 9 のときに比べて粘度が高くなるという特徴がある。そのために、図 10 のようにネットワークが切れることなく保たれたと考えられる。しかしながら、図 10 d の写真を見ると、相分離がレバールールに従えば、コレステリック液晶が多数相になるはずであるが、

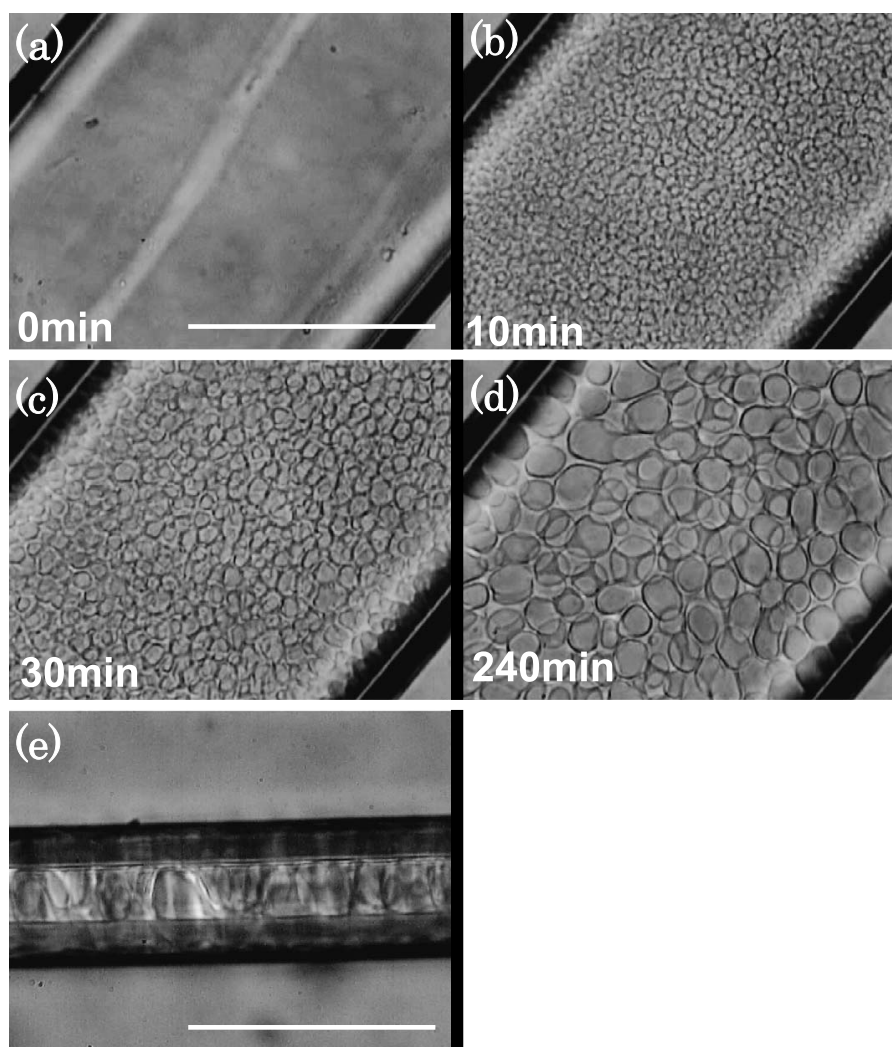


図 10 ネットワーク 図中のバーは 100 μm を示す

等方相の方が明らかに多く、予想される体積分率には相分離していないことが分かる。よって、このパターンも濡れ性の影響を受けていることが予想される。そこで次に、このパターンを側面から観察してみた (図 10 e)。ネットワークはキャピラリーの中で、コレステリック液晶がキャピラリーの上面と下面をつなぐブリッジができ、ネットワークの場合には図 9 g のドロップレットとは異なり、ブリッジが管壁に対して斜めにできていたり、縦にできていたり、いろいろな方向を向いてできることが特徴として挙げられる。また、予想したように、4.4.1 のパターンと同じようにネットワークもガラス表面にある濡れ層がブリッジによって繋がっていることが確かめられた。

4.4.3. 円形のセルができる場合

試料 : 48wt%, 到達温度 : 25°C のときの相分離パターンを図 11 に示す。レバールールに従えば、コレステリック

ク液晶と等方相の体積比は 1.0 : 0.4 となり、コレステリック液晶が多数な相となっている。

相分離を始めるとすぐに少数相である等方相のドロップレットが現れ (図 11 b), その時間発展は自己相似的に大きくなる (図 11 c, d)。この場合、最初から少数相がドロップレットとして現われ、また、形も自己相似的に大きくなっていることから、一見従来の相分離を示しているように見える。しかし、最終的にできた相分離パターンは等方相と等方相の間の界面で、コレステリック液晶の分子鎖が一方向に配向している (図 11 では界面が白く見える) という特徴を持つために等方相のドロップレットではなく、円形のセルであるとした。

このパターンは観察条件において、相分離がレバールールに従えば、コレステリック液晶相が等方相に比べて 2.5 倍多いと予想されるが、図 11 d を見ると、等方相の方が多く見える。これは相分離をしている間もコレステリック液晶がガラスに対してさらに濡れていっているこ

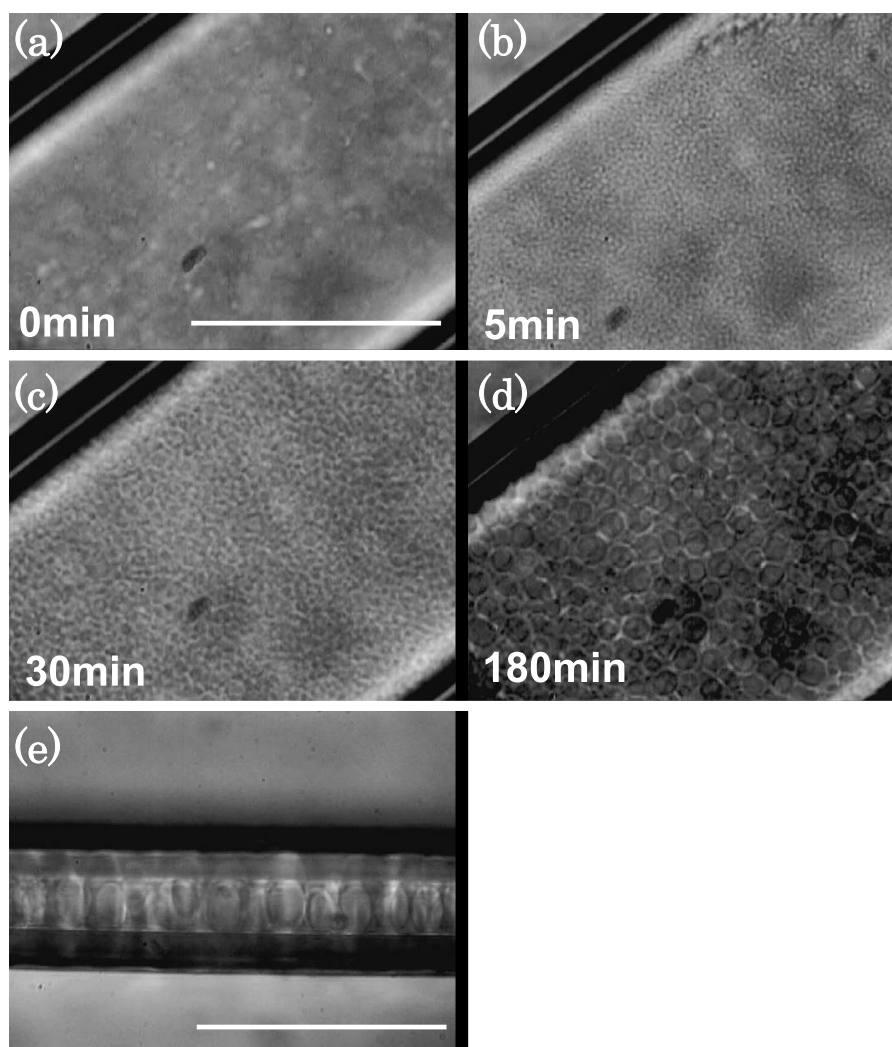


図 11 円形のセル 図中のバーは 100 μm を示す

とが原因であると考えられる。また、キャピラリーの側面を観察すると、キャピラリーの管壁に沿ってコレステリック液晶相のブリッジが見られる (図 11 e)。セルの場合もドロップレットやネットワークと同じように上面と下面のコレステリック液晶の濡れ層をつなぐブリッジができていたことが確かめられた。このパターンもキャピラリー表面のコレステリック液晶の濡れ層がブリッジによって繋がっていることが確かめられた。

4.4.4. コレステリック液晶相から温度ジャンプしたときの相分離パターンのまとめ

4.4.1～4.4.3のように温度ジャンプにより、到達温度と濃度を変えて観察した結果、相分離パターンはセル、等方相のドロップレット、コレステリック液晶のドロップレット、ネットワーク、共連続構造に分けられ、HPC 水溶液の相図にプロットすると図 12 のようになった。それぞれの相分離パターンの特徴に関する説明を以下に記す。

◆セルと等方相のドロップレット (図中 ● : cell, ◆ : droplet (I)) の違い

48wt%～52wt%の相分離ラインに近辺では、円形のセル (図 11 参照) ができ、それより高濃度では等方相のドロップレット (図 13 参照) ができる。図 13 に示しているような等方相のドロップレットは相分離パターンが自己相似的に粗大化し、セルと非常に似ている。しかし、図 13 中にコレステリック液晶の配向欠陥と思われる筋が見える。等方相のドロップレットはセルとは違ってドロップレットの周りのコレステリック液晶が配向しておらず、コレステリック液晶の配向欠陥を崩すほどドロップレットが大きくならないので、セルとは区別し、通常の相分離であると考えた。

◆粘弾性相分離の典型的なパターンであるコレステリック液晶のドロップレットとネットワーク (図中 □ : droplet (Ch), △ : network)

48wt%の 30～40℃で相分離開始直後と時間発展を観

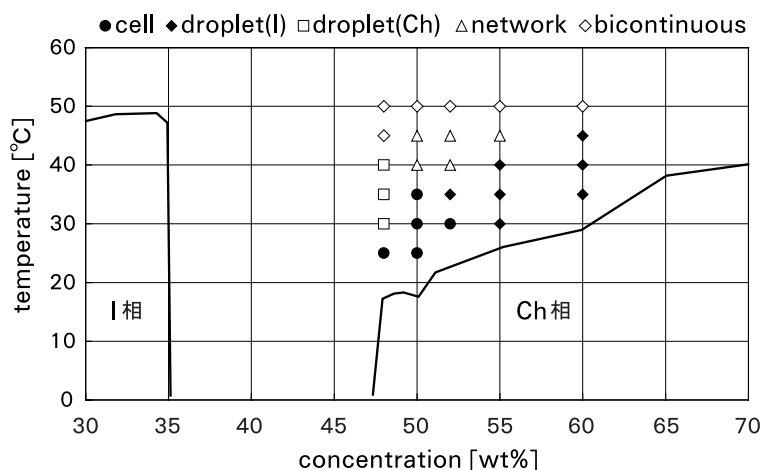


図 12 Ch 相から温度ジャンプによる相分離パターン

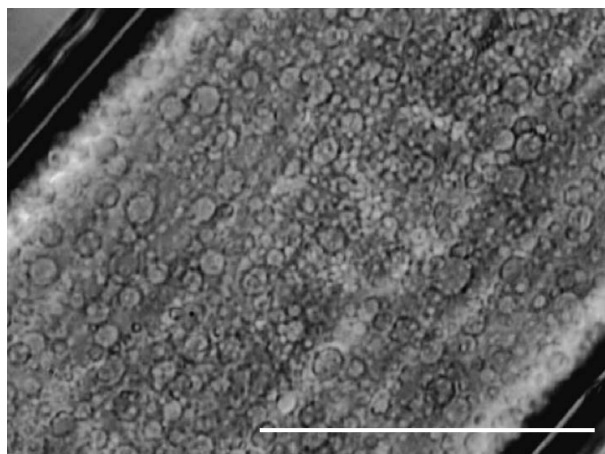


図 13 等方相のドロップレット 図中のバーは 100 μm を示す

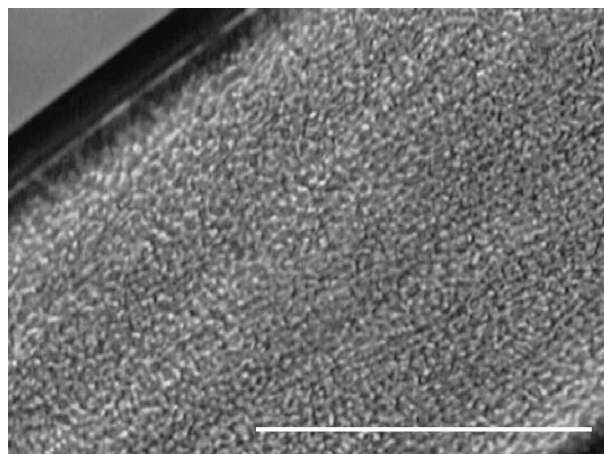


図 14 共連続構造 図中のバーは 100 μm を示す

察した場合は、ドロップレットを構成している相の逆転が起こり、粘弾性相分離の典型的なパターン形成過程が観察された (図 9 参照)。また、50~55wt% の 40~45°C 付近ではコレステリック液晶のネットワークが観察され、このネットワークも粘弾性相分離の典型的なパターンである (図 10 参照)。これらのパターンが観察されたことから HPC 水溶液においても粘弾性相分離が起こっていることが確かめられた。

◆ 共連続構造 (図中 ◇ : bicontinuous)

どの濃度の試料においても、50°C 付近では、図 14 に示したような、コレステリック液晶が脳のしわのように繋がった共連続構造が観察された。

また、これらのパターンの観察により、一般的な相分離を示す等方相のドロップレット、共連続構造を除くパターンにおいて、濡れ性の影響は無視することはできず、相分離パターンに大きな影響を与えていることが確かめられた。

4. 5. コレステリック液晶相から heating rate: 0.1K/min で昇温した場合

4. 3 から heating rate に依存した相分離パターンが観察できることが分かり、また 4. 4 から到達温度に依存した相分離パターンが観察できることがわかった。そこで次に、コレステリック液晶相から、heating rate を温度ジャンプ (heating rate: 100K/min) から 0.1K/min に変え、到達温度を変化させた場合の相分離パターンを観察した。ここでは代表的な相分離パターンを 1 つ示す。

48wt% の試料を、3.0°C から heating rate: 0.1K/min で 35°C まで昇温させ、その時の相分離パターンを観察した。レバールールに従えば、コレステリック液晶と等方相の体積分率は 1.0: 1.2 となり、等方相がわずかに多数な相となっている。図 12 から 48wt% の試料を heating rate: 100K/min で 35°C まで上げて相分離させたとき、図 9 に示したようなコレステリック液晶のドロップレットができていたが、heating rate: 0.1K/min で相分離させると次に述べるような異なった相分離パターンが得られた。

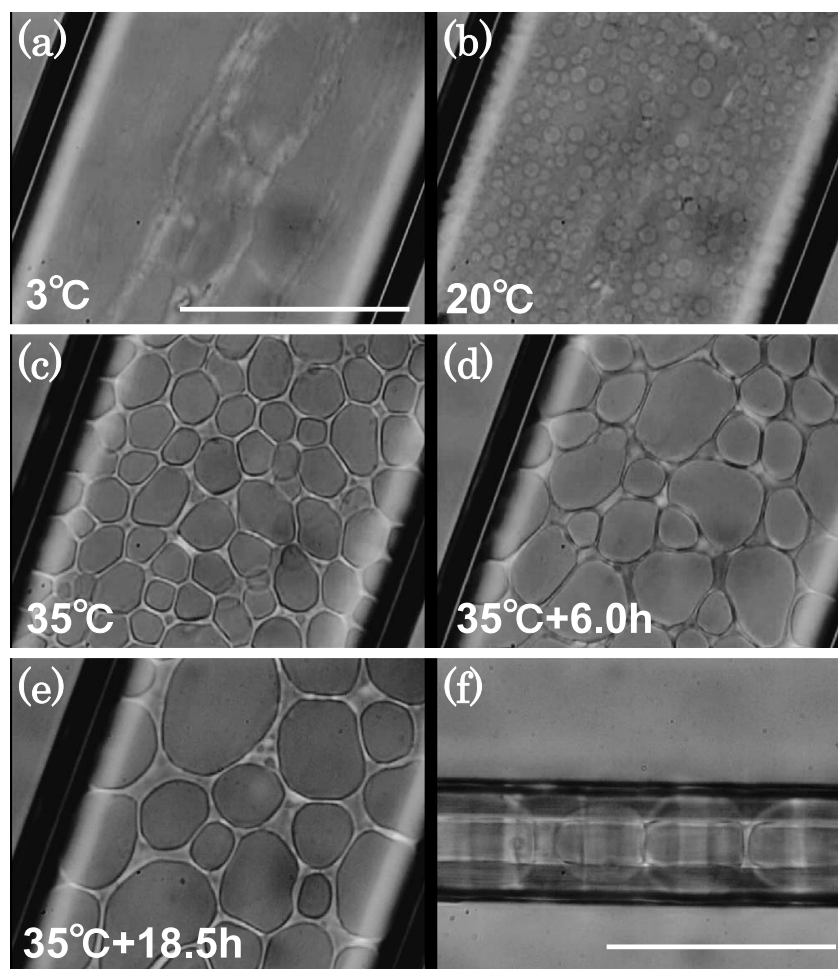


図 15 多角形のセル 図中のバーは 100 μm を示す

この試料は 15°C 付近で相分離し、温度が上がるにつれ、相分離パターンがはっきり見えてくる。これまでに示してきた相分離パターンと同じように、コレステリック液晶の中に等方相のドロップレットが現われ (図 15 b), 温度が上がるにつれドロップレットが大きくなり、ドロップレット同士の占める面積が大きくなり、押し合い、お互いに表面積を小さくするために、コレステリック液晶が多角形状に繋がったセルができる (図 15 c)。この多角形状のセルも粘弾性相分離のパターンである。スメクチック液晶を相分離させた場合において、heating rate (0.1~10K/min) の比較的遅い場合にこのようなセルが観察されているが、セルはスメクチック液晶のピン止め効果によって時間発展はしないと報告されている⁴⁾。しかしながら、コレステリック液晶を相分離させることによってできたセルは到達温度に達しても時間が経つにつれどんどん大きくなることが分かる (図 15 c, d, e)。よって、セルが粗大化していることから、コレステリック液晶にはピン止め効果がないことが考えられる。さらに、この系においては温度ジャンプした場合においても、円形のセルができることを確認している。よって、HPC 水溶液のコレステリック液晶を相分離させてできるセルの場合、パターンの時間発展、heating rate 依存性に関して、スメクチック液晶の系とは異なる部分も見出された。また、このパターンを側面から観察すると、これまでに示した他のパターンと同様に、キャピラリー表面にあるコレステリック液晶の濡れ層をブリッジが繋いでいることが確かめられた。

5. ま と め

5.1. HPC 水溶液の相図

偏光顕微鏡観察により、水溶液が相分離を開始する温度を調べ、HPC 水溶液の相図を完成させた。分子が棒状分子に近似できるとき、等方相の中に異方相が出現する濃度は Flory の理論によって算出することができ、HPC 水溶液の等方相の中に異方相が出現する濃度は 0.40 と算出できた。実験的に求めた異方相が出現する濃

度は 0.35 であったので、ほぼ一致する結果が得られた。ただし、分子の軸比を求めるために使用した持続長は HPC のものではなく、一般的に用いられているセルロス誘導体の持続長を用いたので、多少誤差が生じているが、HPC の持続長を用いて計算を行えば、より我々のデータに近づくことが期待できる。

5.2. HPC 水溶液の相分離パターン

HPC 水溶液の相分離領域は動きやすい等方相と動きにくいコレステリック液晶の混合相である。そのために、粘弾性相分離が観察されることが期待された。そこで、相分離領域において、相分離パターンを観察した結果、粘弾性相分離の特徴的なパターンである、ネットワークやセルができることが分かり、粘弾性相分離の発現が確認できた。さらに、レバールールから予想される相分離時の体積分率には相分離しておらず、コレステリック液晶がガラスに対して濡れ性を持つことが分かった。粘弾性相分離の特徴的なパターンは濡れ性の影響を大きく受けていることが確認できた。

謝辞：本研究を進めるにあたり、東京大学生産技術研究所の田中肇教授に有益な議論をしていただきました。心より感謝を申し上げます。

参 考 文 献

- 1) S. Fortin and Gerard Charlet: *Macromolecules* **22**, 2286 (1989)
- 2) P.J. Flory: *Roc. R. Soc. London. Ser. A*, **234**, 73 (1956)
- 3) H. Tanaka: *Chemical Engineering Science* **61**, 2108 (2006)
- 4) Y. Iwashita and H. Tanaka: *Nature Materials* **5**, 147 (2005)
- 5) 土井正男, 小貫 明: 高分子物理・相転移ダイナミクス 岩波書店 東京 (2000)
- 6) G.D. Wignall, B.K. Annis and R. Triolo: *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **29**, 349 (1991)
- 7) Robert J. Samuels: *Journal of Polymer Science: Part A-2*, **7**, 1197 (1969)
- 8) 西尾嘉之, 千葉竜太郎: 液晶 **3** (2003)

Behavior of Visco-Elastic Phase Separation in Aqueous Hydroxypropyl Cellulose Solution

Yoshika Watanabe, Reiko Nishida and Masae Takahashi

The Graduate School of Science, Division of Mathematics and
Material Structure Science, Japan Women's University

(Received December 26, 2007)

Abstract: We drew up a phase diagram of aqueous HPC solution by using polarized microscope and identified 3 phases: isotropic phase, cholesteric liquid crystal phase and phase separated regions. Furthermore, in our phase diagram, we verified that experimentally obtained minimum concentration of anisotropic phase is consisted with theoretically obtained value. Phase separated region of aqueous HPC solution is a mixed system of isotropic phase and cholesteric liquid crystal phase. Therefore, due to their dynamical asymmetry, it is anticipated that visco-elastic phase separation is occurred. Thus, according to our phase diagram, we observed phase separation patterns under various concentrations and heating rates, and we obtained that phase separation patterns are depended on concentrations and heating rates. We found characteristic pattern of visco-elastic phase separation in aqueous HPC solution: network and cell pattern. Furthermore, we noticed that cholesteric liquid crystal phase of aqueous HPC solution shows wettability for glasses and that the wettability leads to serious influence on phase separation patterns.

Key words: cholesteric liquid crystal, visco-elastic phase separation, wettability