

《様式B》

研究テーマ 「配向度および屈折率の大きな変化を示す新しいフォトクロミック液晶材料の開発」

研究責任者 所属機関名 豊橋技術科学大学

官職又は役職 助教

氏 名 荒川 優樹

arakawa@tut.jp

共同研究者 所属機関名

官職又は役職

氏 名

(平成 30 年度募集) 第 31 回 助成研究 完了報告書

上記様式記載後

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要

光照射を駆動とする、分子の異性化による再配向を利用した新しいフォトクロミック液晶材料の開発は、従来のラビング配向に代わる光配向技術や、3D ホログラム、焦点可変レンズなどの光学材料への応用が期待される。それら光学材料の特性を向上するためのボトムアップ的方法の一つとして、「分子の配向度および屈折率に大きな変化を起こすフォトクロミック液晶分子の開発」が挙げられる。我々はこれまでに、分極率の大きな硫黄を有するチオエーテル結合を導入した棒状液晶分子が、炭素や酸素類縁体と比較して、液晶相における分子の配向度および屈折率特性が大幅に向上することを明らかにした[1]。本研究はそれら知見を基に、紫外・可視光の照射による可逆的な *trans-cis* 異性化が可能なアゾベンゼン構造の両末端にチオエーテル結合（硫黄）およびエーテル結合（酸素）を様々な組み合わせで導入した新しい側鎖型高分子材料の開発を行った。メタクリレートモノマーを合成し、原子移動ラジカル重合（ATRP）法によりポリマーを合成した（図1）。チオエーテル結合を導入したアゾベンゼンモノマーは液晶性を示しにくい一方で、高分子化することで広い温度範囲で液晶相を形成することがわかった。また、液晶相構造の評価により、チオエーテル系ポリマーの液晶相ではアゾベンゼン構造がアンチパラレルにパッキングしたバイレイヤー構造を形成し、モノレイヤー構造を有するエーテル系ポリマーとは異なることがわかった。これより、チオエーテル結合の導入によるフォトクロミック液晶高分子材料の密度および配向特性の向上が期待される。

1. 実施内容および成果の説明

実験

図1に示す、主鎖とのリンカー結合 X および側鎖の末端結合 Y にそれぞれ、硫黄（S）と酸素（O）を様々な組み合わせで導入した4つのメタクリレートモノマーMOO、MOS、MSO、MSSを合成し、ATRP法によりそれぞれ対応するポリマーPOO、POS、PSO、PSSの合成を行った。モノマーおよびポリマーの分子の構造は¹H, ¹³C NMR測定、

ポリマーの数平均分子量(M_n)および分散度 (M_w/M_n) をゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) で評価した。相転移挙動は偏光顕微鏡 (POM) 観察と示差走査熱量測定 (DSC) で行った。また、ポリマーの液晶相構造の評価は、非配向試料を用いた X 線回折 (XRD) 測定により行った。

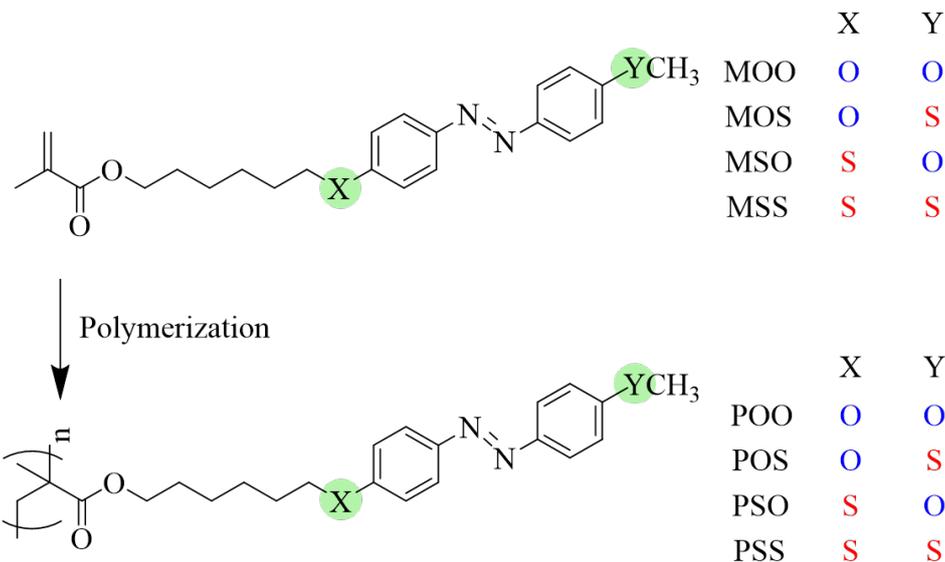


Figure 1. Chemical structures of the synthesized azobenzene-based monomers and polymers.

結果および考察

GPC によって得られたポリマーの分子特性を **表 1** に示す。各ポリマーの M_n は 7.6×10^3 – 9.3×10^3 、 M_w/M_n は 1.1–1.2 程度となった。POM 観察および DSC より、それぞれモノマーは昇温過程では液晶性を示さず、降温過程において MOS のみが約 10°C の温度範囲で流動性の高いネマチック (N) を示すことがわかった。一方で、全てのポリマーが昇温・降温の両過程で液晶相を形成することがわかった。降温過程におけるポリマーの相図を **図 2** に示し、得られた分子構造と相転移挙動の相関を **図 3** にまとめた。エーテル系の POO は N 相と層構造を有するスメクチック A (SmA) 相を、側鎖末端 Y にチオエーテル結合を有する POS、PSS は SmA 相のみを、一方で、主鎖とのリンカー X のみに S を有する PSO は N 相のみを示すことがわかった。主鎖とのリンカー X にチオエーテル結合を有する PSO および PSS は結晶性を示し、エーテル結合を有する POO や POS (共にガラス化) と比較して等方相転移温度が低下する傾向が見られた。一方で、主鎖とのリンカー X に同じ結合を有するポリマー間で比較すると、側鎖末端 Y にチオエーテル結合を有する POS および PSS は、POO および PSO よりもそれぞれ等方相転移温度が向上することがわかった。これら相転移挙動を分子構造の特徴から以下のように考察した。主鎖とのリンカー X がチオエーテル結合の場合、C–S–C 結合角が約 100° とエーテル結合 C–O–C の約 117° よりも小さくなるためにアルキル鎖の回転半径が増大し、高温領域では立体

Table 1. Characterization data for the synthesized polymers.

Sample	M_n	M_w/M_n
POO	8.2×10^3	1.14
POS	9.3×10^3	1.17
PSO	8.3×10^3	1.13
PSS	7.6×10^3	1.18

考察した。主鎖とのリンカー X がチオエーテル結合の場合、C–S–C 結合角が約 100° とエーテル結合 C–O–C の約 117° よりも小さくなるためにアルキル鎖の回転半径が増大し、高温領域では立体

障害の効果が大きく等方相転移温度が低下した一方で、低温領域では、チオエーテル結合により側鎖スペーサー間の引力相互作用効果で結晶化が促進されたと考えられる。チオエーテル結合を側鎖末端結合 Y に有する場合、メチル基のため立体障害が小さいこととチオエーテル結合による分子間引力相互作用により、同じ主鎖とのリンカー結合のポリマー間で比較すると等方相転移温度が上昇したと考えられる。

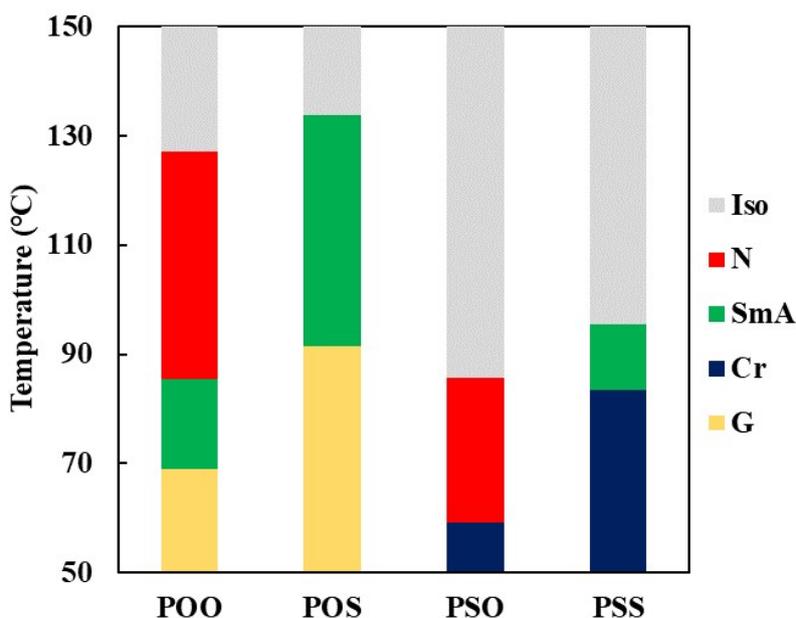


Figure 2. Phase diagram of the synthesized azobenzene-based polymers upon cooling. Iso; isotropic phase, N; nematic phase, SmA; smectic A, Cr; crystal phase, G; glassy state.

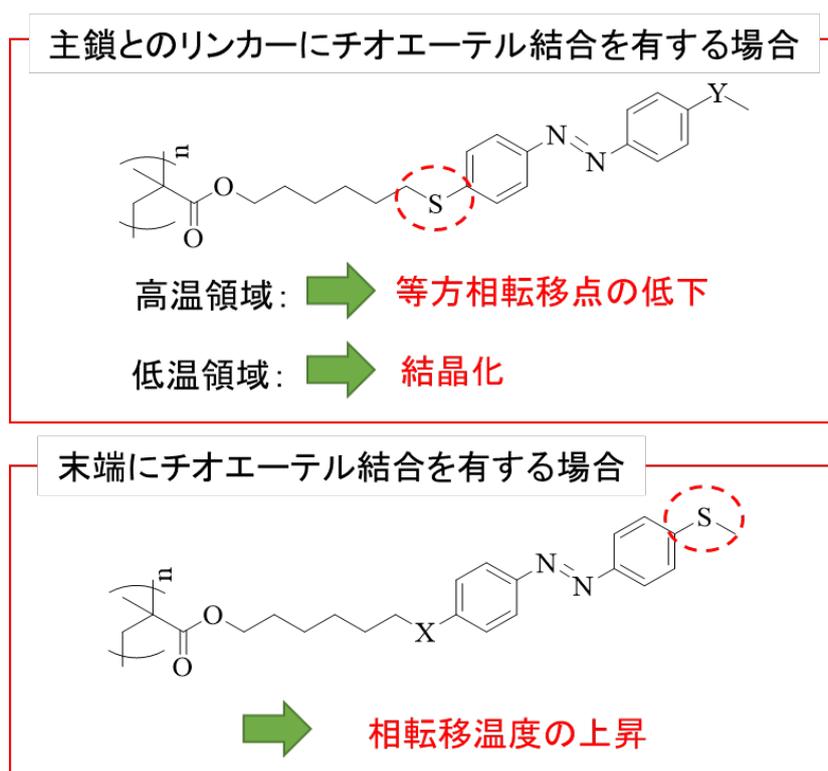


Figure 3. Summary of the structure-property relationship.

最後に、PSS の SmA 相の層構造の評価を XRD 測定により行った。 $2\theta = 3.0^\circ$ に SmA 相のレイヤー構造に由来するピークと、 $2\theta = 19.4^\circ$ に隣接分子間距離に由来するブロードなピークが得られた。小角領域のピークより求めた d -spacing は 29.4 \AA となり、側鎖構造の長さ (約 20.0 \AA) よりも大きくなった。側鎖分子構造の長さを考慮すると、図 4 に示す側鎖がアンチパラレルにパッキングしたバイレイヤー構造を形成していることが示唆された。エーテル類縁体 POO の SmA 相はモノレイヤー構造を示すことが報告されている[2]。これより、チオエーテル結合を導入することで、電子密度の高いメソゲン構造がパッキングした層構造の形成が可能となるため、液晶材料の密度および配向性の向上が期待できる。

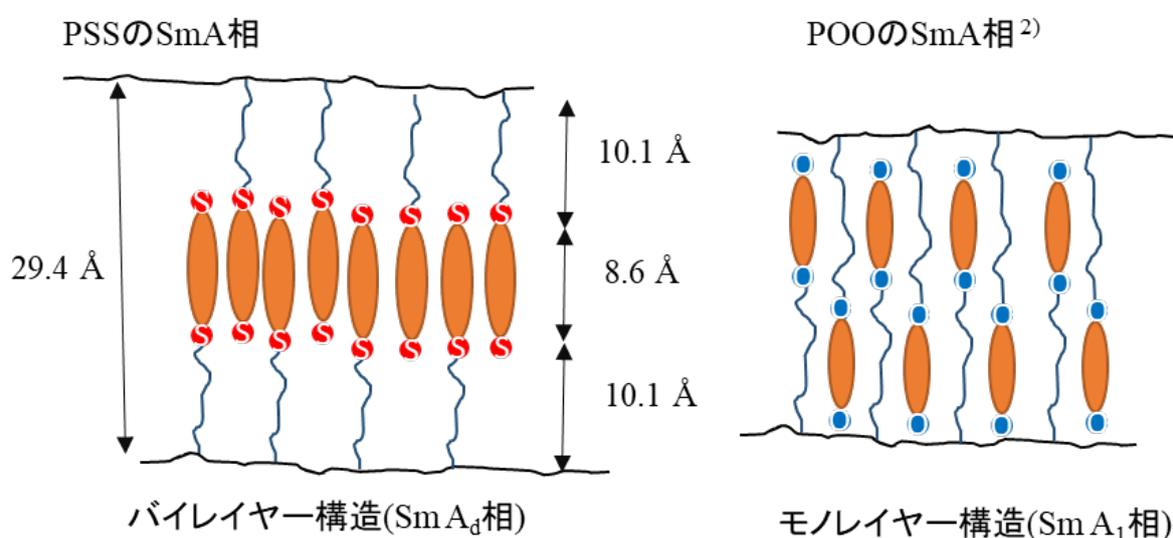


Figure 4. Mesophase structures of thioether-based PSS and ether-based POO.

結論

チオエーテル結合を導入した新規アゾベンゼン系ポリメタクリレートを合成し、チオエーテル結合がポリマーの相転移挙動および液晶相構造に及ぼす影響を評価した。全てのポリマーが液晶相を形成し、チオエーテル結合およびエーテル結合の組み合わせと相転移挙動の相関が明らかとなった。また、XRD 測定によりチオエーテル系ポリマーとエーテル系類縁体は SmA 相中のマイクロな層構造が異なることがわかった。今後は、光相転移挙動の評価を行う予定である。

参考文献

- [1] Y. Arakawa, S. Kang, H. Tsuji, J. Watanabe and G. Konishi, *RSC Advances*, 2016, 6, 92845.
 [2] X. Q. Zhu, J. H. Liu, Y. X. Liu and E. Q. Chen, *Polymer*, 2008, 49, 3103.