

《様式B》

研究テーマ 「硫黄資源を利用した新しい液晶性高分子材料の開発」

研究責任者 所属機関名 豊橋技術科学大学 大学院工学研究科 環境・生命工学系
官職又は役職 助教
氏 名 荒川 優樹 メールアドレス yarakawa@ens.tut.ac.jp

(平成 27 年度募集) 第 28 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

原子屈折および分極率の大きな硫黄を有するアルキルチオ (SR) 基をメソゲン
の末端に導入した液晶分子は、高複屈折性材料や有機半導体など、様々な光・
電子材料への応用が期待されている。さらには、フィルム化や加工性の付与な
どの実用的観点から、それら分子構造を有する「液晶性高分子材料」の開発が
望まれている。

我々は最近予備的検討により、アルキルチオ基を両パラ位に導入したビスフ
ェニルベンゾエート系分子 (図 1) が、流動性の高いネマチック (N) 相を発現
し、かつ液晶状態においてアルコキシ基 (OR) 誘導体よりも高い複屈折 (Δn) を
有することを見出した。また、それらの液晶相構造解析により、アルコキシ誘
導体よりも隣接分子間距離の接近、および配向度の向上が確認されたことから、
アルキルチオ基は前述した原子屈折や分極率だけでなく、分子間に働く硫黄原
子の引力相互作用が Δn の向上に寄与することが明らかとなった。

本研究では、アルキルチオ基を有するビスフェニルベンゾエートを側鎖に導
入した新しい液晶性高分子 (P-Sm : m = 1-8, Scheme 1) を合成し、その相転移挙
動と液晶相構造の評価を行った。得られたポリマーはいずれの末端炭素数の誘
導体も液晶相を有しており、炭素数が小さいと N 相に、大きい誘導体ではスメ
クチック (Sm) 相を示すことがわかった。また、広角 X 線回折 (WAXD) 測定
より、同じ炭素数のアルコキシ誘導体と比較して、隣接分子間の距離の接近や

配向度の向上が確認され、液晶性高分子においても硫黄原子の引力相互作用が作用し、液晶相構造に大きな影響を与えることが明らかとなった。

このような材料の開発は、硫黄の分子間引力相互作用を利用することでボトムアップ的に高分子フィルムの高密度化および高配向性が可能となることから、特に偏光を利用した光学フィルムへの応用が期待できる。さらには、新しい含硫黄材料の開発は、元素化学（硫黄）の発展に貢献できることや、日本の数少ない余剰資源である硫黄の高付加価値化など、将来の産業への発展が期待できる点においてその意義は大きい。

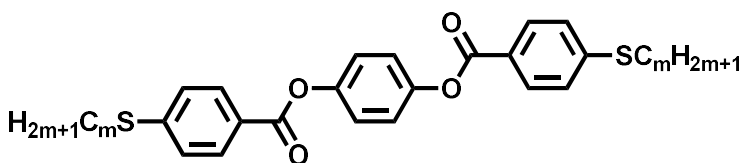


Figure 1. Alkylthio-containing bisphenyl benzoates with N phases.

2. 実施内容および成果の説明

はじめに

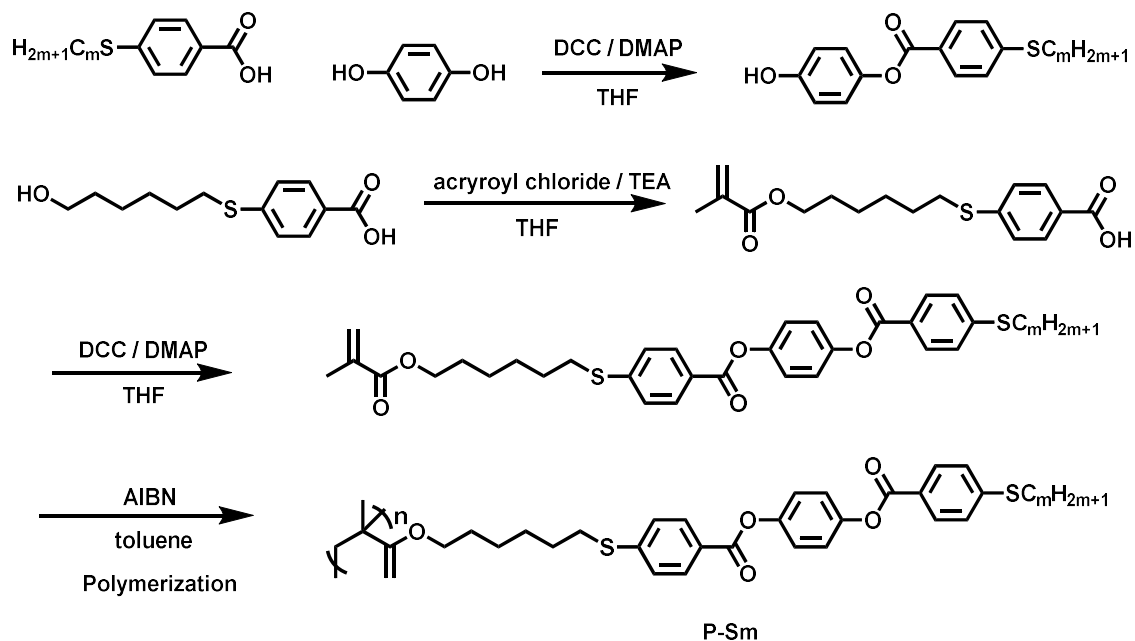
原子屈折および分極率の大きな硫黄を有するアルキルチオ基をメソゲンの末端に導入した液晶分子は、高複屈折性材料や有機半導体など、様々な光・電子材料への応用が期待されている。さらには、フィルム化や加工性の付与などの実用的観点から、それら分子構造を有する「液晶性高分子材料」の開発が望まれている。しかしながら、アルキルチオ基を有する棒状分子において、安定な液晶相を示す例はほとんど知られていない。その原因として、炭素-硫黄の小さな結合角（つまり大きな屈曲）による立体障害や、硫黄間の引力相互作用による結晶化の促進、などが考えられる。

一方で、我々は予備的検討により、図 1 に示すベンゼン環とエステル基をパラ位で直線的に結合させたビスフェニルベンゾエート系の両末端にアルキルチオ基を導入した誘導体が、エステル基に由来する回転運動による分子パッキングの緩和、およびダイポールモーメントによる配向性により、液晶相を形成することを見出した。さらにはそれらが、光学材料用途において最も重要な流動性の高い N 相であることを明らかにした。そこで、本研究では、これらアルキルチオ系ビスフェニルベンゾエート構造を側鎖に導入した新しい液晶性高分子

を合成し、それらの相転移挙動および詳細な相構造の解明を行った。

実験、結果および考察

Scheme 1 に示す合成経路に従って、モノマーおよびポリマーの合成を行った。ポリマーの合成は、脱水トルエン溶媒中 60°C で AIBN を開始剤として用いたフリーラジカル重合により行った。重合反応終了後にメタノール中に再沈殿させ、さらにクロロホルムとアセトンの混合溶媒で残留したモノマーおよびオリゴマーを抽出することで、ポリマーの精製を行った。真空乾燥後に GPC により数平均分子量 (M_n) および分散度 (M_w/M_n) の評価を行った。得られた分子量パラメーターを表 1 に示す。全てのポリマーにおいて M_n が 1.0×10^4 - 2.0×10^4 、 M_w/M_n が 3-4 程度の高分子量体を得ることができた。



Scheme 1. Synthesis of the polymers.

Table 1. Molecular characteristics of synthesized polymers.

Sample	Carbon	M_n	M_w/M_n
	number (m)		
P-S1	1	-	-
P-S2	2	1.3×10^4	3.9
P-S3	3	1.5×10^4	2.7
P-S4	4	1.6×10^4	3.0
P-S5	5	2.0×10^4	3.1
P-S6	6	1.2×10^4	3.9
P-S7	7	1.0×10^4	3.6
P-S8	8	1.0×10^4	3.5
P-O6	O6	1.5×10^4	3.7

次に、偏光顕微鏡 (POM) 観察および示差走査熱量測定 (DSC) により相転移挙動の評価を行った。得られた相図を図 2 に示す。いずれの末端炭素数のポリマーも液晶相を有することが明らかとなった。炭素数が小さいポリマーは流動性の高い N 相を、炭素数が大きくなるにつれてレイヤー構造を有する Sm 相を示す傾向が確認された。これは、炭素数の増大に伴い、分子コア部 (メソゲン部位) と柔軟なアルキル鎖がマイクロ層分離を促進し、レイヤー構造が形成されたものと考えられる。一方で、昇温過程の融点および冷却過程の結晶転移温度 (T_{Cr}) には末端炭素数に由来する偶奇振動が確認された。

次に、同じ末端炭素数 ($m = 6$) のアルコキシ基誘導体 (P-O6) との比較を行った。その結果、P-S6 は P-O6 と比べて T_{Cr} を除く各相転移温度が低いことがわかった。これは、アルキルチオ基の小さいベンド角に起因し、高い T_{Cr} は、硫黄原子の引力相互作用が結晶化を促進したためであると考えられる。また、P-S6 はレイヤー内で分子がチルトした SmC 相が発現せず、チルトしていない SmA 相のみがみられた。これは硫黄原子の分子間引力相互作用により、分子のチルトが抑制されたことに起因すると考えられる。

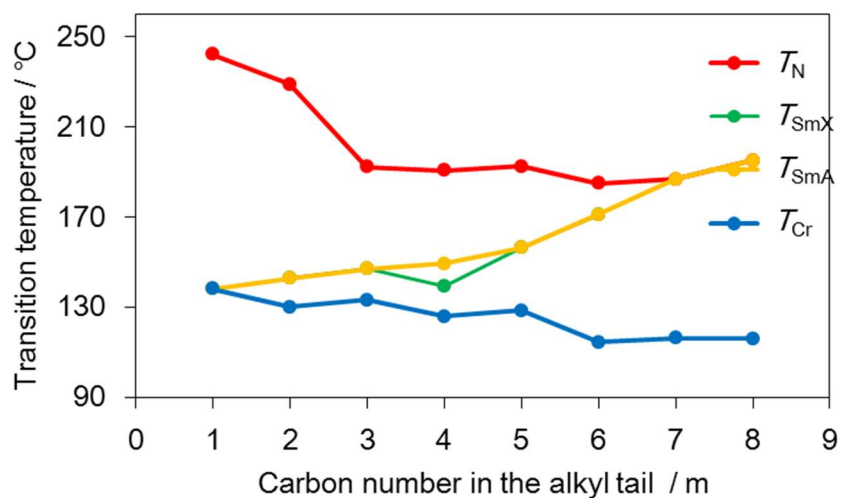


Figure 2. Phase diagram of P-Sm on cooling.

最後に、詳細な液晶相構造を議論するために、P-S6 と P-O6 の WAXD 測定を行った。得られた N 相における 2 次元回折パターン (2D-WAXD) を図 3 に示す。小角領域および広角領域に回折がみられ、これらはそれぞれ側鎖長軸方向の相関、側鎖短軸方向の相関を示している。P-S6、P-O6 のそれぞれの広角領域の回折から求めた側鎖間の d -spacing (d_{wax}) を図 4 にまとめた。近い還元温度 ($T_N - T$) で比較すると、 d_{wax} は P-S6 のほうが P-O6 よりも小さいことから、隣接分子が接近していることが示唆される。このように、液晶性高分子においても硫黄の引力相互作用が分子間に作用することが明らかとなった。

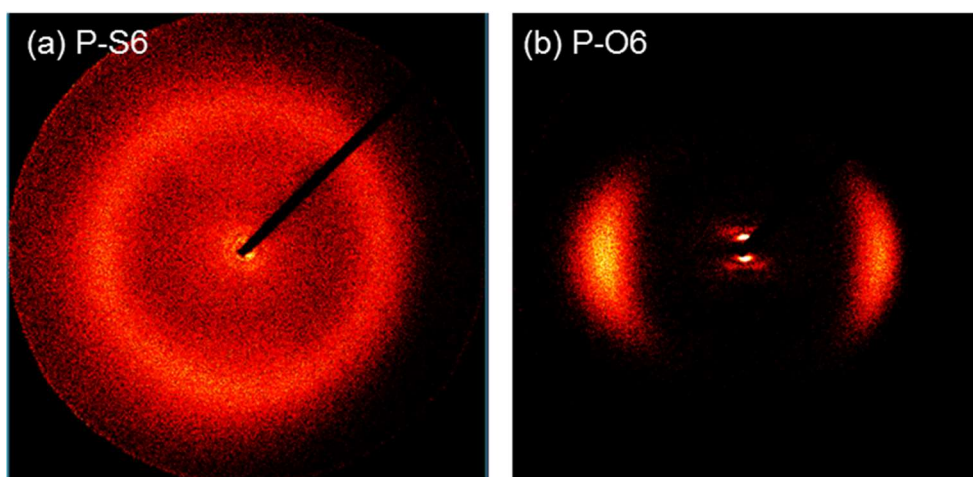


Figure 3. WAXD patterns for (a) P-S6 at 180°C and (b) P-O6 at 200°C in the N phase.

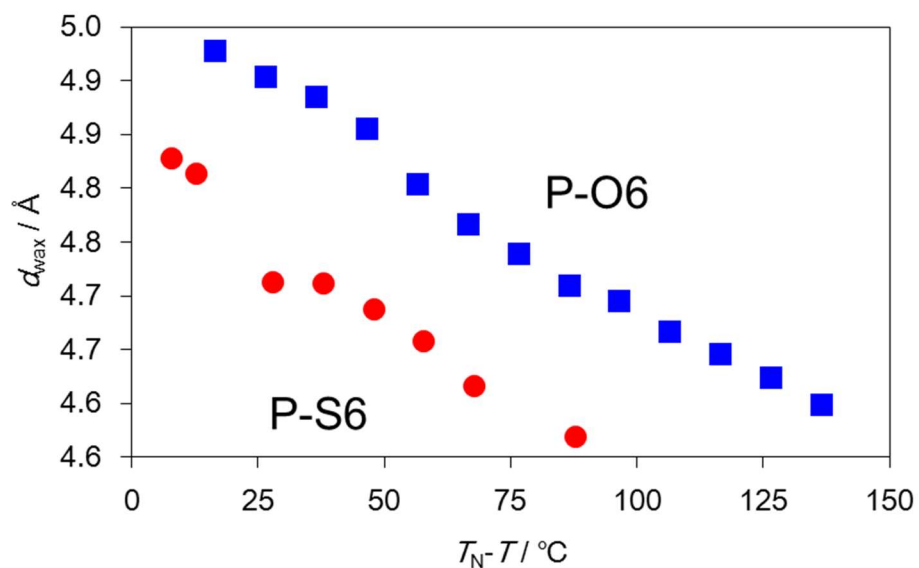


Figure 4. Temperature dependence of d_{wax} for P-S6 and P-O6.

結論

本研究では、アルキルチオ基を有するビスフェニルベンゾエート構造を側鎖に導入した新しい液晶性ポリマーを合成し、液晶相の末端炭素数依存性の評価およびアルコキシ基誘導体との比較を行った。得られたポリマーはいずれの末端炭素数でも液晶相を有しており、炭素数が小さいと N 相に、大きい誘導体では Sm 相を示すことがわかった。また、WAXD 測定から、硫黄原子の引力相互作用は液晶高分子においても液晶相構造に大きな影響を与えることが明らかとなった。これら相互作用の存在は、一軸配向させた際にも配向性能の向上に寄与するため、偏光特性を利用したポリマーフィルムへの応用展開が期待できる。