

最終講義

# アゾとポリマー …関東の3か所、そして名大 Part 1

名古屋大学 名誉教授

関 隆広



# 関東の三か所と名大

著作権の都合により  
画像を削除しました。  
(地図)



工業技術院  
つくば研究センター  
繊維高分子材料研究所  
物質工学工業技術研究所  
(現産業技術総合研究所)



東京工業大学・すずかけ台  
資源化学研究所  
(現化学生命科学研究所)



名古屋大学・工学研究科  
有機・高分子化学専攻

東京工業大学・大岡山  
高分子工学科  
高分子工学専攻  
(現物質理工学院  
・応用化学系)

うまれ： 1957年東京都港区白金（北里研究所の近く）

--2～3歳で港区から小金井市へ

小学校： 小金井市立前原小学校

中学校： 小金井市立第二中学校

（京都工繊大の青木隆史先生もここ）

高等学校： 東京都立武蔵高等学校

（岩下志麻さん、是枝裕和さんの出身校）

（名大ではIMaSSの田川美穂先生もここ）

# 大岡山時代(東工大学生・大学院生、高分子工学科助手、1975-1986)



化学、入学、部活、講義



**飯島俊郎先生**  
 東京工業大学工学部  
 高分子工学科

小見山二郎先生  
 木下隆利先生  
 米竹孝一郎先生  
 佐藤満先生  
 樋口亜紺先生  
 濱田州博先生  
 ...



**岡畑恵雄先生**  
 東京工業大学工学部  
 高分子工学科

国武豊喜先生  
 下村正嗣先生  
 中嶋直敏先生  
 東 信行先生  
 伊原隆博先生  
 君塚信夫先生  
 新海征治先生  
 梶山千里先生  
 高原淳先生  
 菊池裕嗣先生  
 田中敬二先生  
 Gero Decher先生  
 有賀克彦先生  
 居城邦治先生  
 田中健太郎先生  
 芹澤武先生  
 ...



**市村國宏先生**  
 工業技術院  
 繊維高分子材料研究所

中西八郎先生  
 一條久夫先生  
 伊藤耕三先生  
 岡田修司先生  
 玉置信之先生  
 吉田亮先生  
 その他ゆかりの方多数！  
**東京工業大学**  
**資源化学研究所**  
 工藤一秋先生  
 中川勝先生  
 有光晃二先生  
 秋山陽久先生  
 永野修作先生  
 彌田智一先生  
 その他ゆかりの方多数！

# 学生の時には想像できない 繋がりがあとからできる

## たとえば、東工大バレーボール部

### 2年先輩

河田 洋さん(物理学科)

高エネルギー加速器研究機構

物質構造科学研究所教授 つくば

工藤一浩さん(電子工学科)

千葉大学教授

### 同期

館 和夫さん(物理学科)

宇宙開発事業団 つくば(現JAXA)

柏井条介さん(土木工学科)

土木研究所 つくば

### 1年後輩

原 正彦さん(有機材料工学科)

理化学研究所、東京工業大学教授

### 5-6年後輩

神原貴樹さん(高分子工学科)

筑波大学教授 つくば



物構研News No.1 2012/5

<https://www2.kek.jp/imss/news/IMSS-News/news-no1/>  
2023.3.16

My iTunes

Beet { Beatles  
Beethoven



# 学生時代 飯島研究室



信州大学 学長 濱田 州博



# 自分の名前が世に出た最初の論文(卒論テーマから)

## The interaction of anionic azo dyes with hen egg-white lysozyme: 1

Y. Nakano, T. Seki, H. Iwata, J. Komiyama, and T. Iijima

Department of Polymer Science Tokyo Institute of Technology



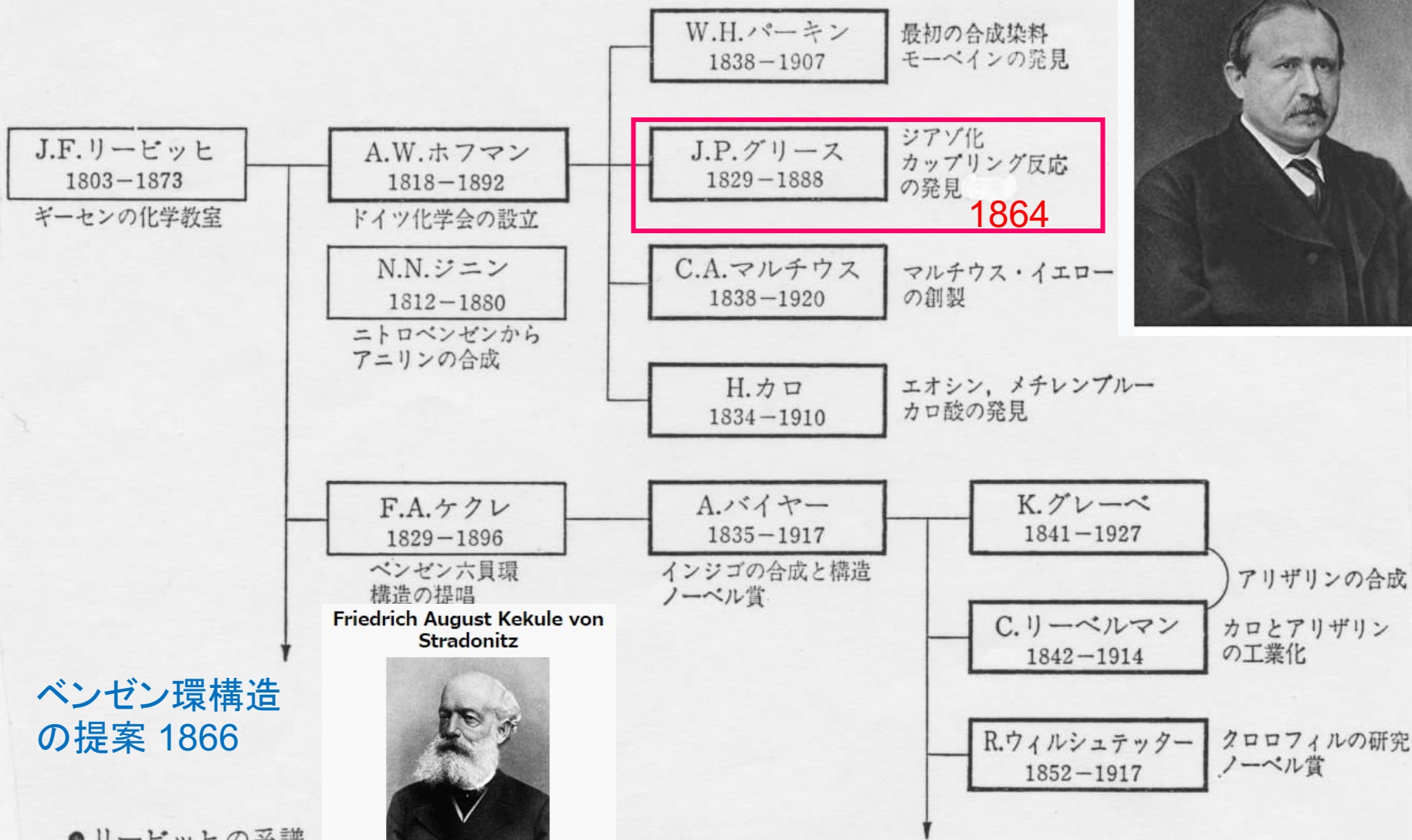
Table 1. Dyes used

Dye	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ in H <sub>2</sub> O (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
D1 	498 (H <sub>2</sub> O) 489 (MeOH) 490 (EtOH) 492 ( <i>i</i> -PrOH)	2.70 × 10 <sup>4</sup>
D2 	499 (H <sub>2</sub> O) 495 (MeOH) 494 (EtOH)	3.06 × 10 <sup>4</sup>
D3 	483 (H <sub>2</sub> O) 493 (MeOH) 498 (EtOH) 499.5 ( <i>i</i> -PrOH)	1.49 × 10 <sup>4</sup>

D4 	496 (H <sub>2</sub> O) 492 (MeOH) 497 (EtOH)	
D5 	530 (H <sub>2</sub> O) 530.5 (MeOH) 531 (EtOH) 532.5 ( <i>i</i> -PrOH)	3.03 × 10 <sup>4</sup>
D6 	528 (H <sub>2</sub> O) 533 (MeOH) 533.5 (EtOH)	2.81 × 10 <sup>4</sup>
D7 	527 (H <sub>2</sub> O) 533.5 (MeOH) 539 (EtOH) 543 ( <i>i</i> -PrOH)	2.58 × 10 <sup>4</sup>

# 現代有機化学の夜明け

Johann Peter Griess



ベンゼン環構造  
の提案 1866

●リービッヒの系譜  
(初期の有機化学者の一群, 太枠は色素に関係ある人)

# 修士課程で1年休学して、スイス連邦工科大学（ETH）チューリッヒへ

東工大のパートナー大学 スイス連邦工科大学チューリッヒ校

いいね! 0

シェア

ツイート



東工大HPより

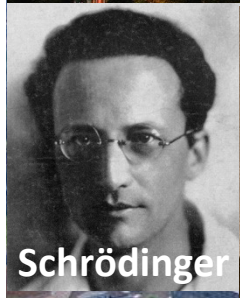
<https://www.titech.ac.jp/public-relations/global/stories/partner-eth-zurich> 2023.3.16



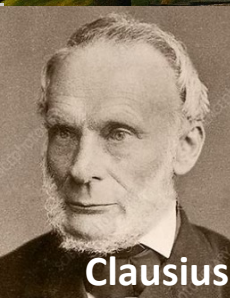
# チューリッヒ、スイス



Pauli



Schrödinger



Clausius

チューリッヒ大学  
Wikipedia

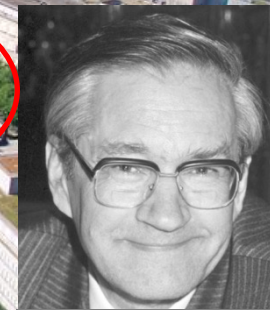
スイス連邦工科大学  
<https://www.studyinswitzerland.plus/university/eth-zuerich/> 2023.3.6



Urs Wild  
Wikipedia



Google Map



Richard Ernst

<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1991/ernst> 2023.3.6

ETH Zentrum (スイス連邦工科大学 中央キャンパス) あたり

<https://www.encyclopedia.com/science/eth-zentrum> 2023.3.6

# Macromolecular Science

## 高分子説 100 years

1920 2020



### 記念シンポジウム

~~2020年3月12日~~ → 2021年3月12日

公益社団法人高分子学会

AsahiKASEI

JSR JSR株式会社

住友化学  
SUMITOMO CHEMICAL

DAICEL  
Surprise! DA future. 100th

TEIJIN

Denka

Basic & New  
日本ペイントホールディングス

三井化学

SHOWA DENKO

東ソー株式会社  
TOSOH

DIC 株式会社  
Color & Comfort

MITSUBISHI CHEMICAL

運営委員長  
加藤隆史先生

出光

AGC

Kaneka

三洋化成  
Sanyo Chemical

TORAY

BRIDGESTONE

三菱ガス化学

ADEKA

株式会社 大阪ソーダ

kuraray

KUREHA

JXTG エネルギー

住友ベークライト株式会社

Dainichiseika

DNP  
大日本印刷

TOAGOSEI CO., LTD.

tok

TOYOBO  
Ideas & Chemistry

日鉄ケミカル&マテリアル  
NIPPON STEEL Chemical & Material

ZEON

UNITIKA  
ユニチカ

## 高分子説の提唱 (Proposal of Polymer Concept)



(1953 Nobel prize)

### Herman Staudinger

#### 125. H. Staudinger: Über Polymerisation.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich.]

(Eingegangen am 13. März 1920.)

*Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* (in German). **53** (6): 1073–1085.

"Polymers were long chains of atoms linked by covalent bonds"

As Lord Todd summarized it in 1980, "I am inclined to think that the development of polymerization is perhaps the biggest thing that chemistry has done, where it has had the biggest effect on everyday life".

*Chemical & Engineering News Archive*. **58** (40): 28–33. 1980-10-06.



ページ ノート

## 高分子化学

出典: フリー百科事典

1917年、チューリッヒ工科大学の教授だったヘルマン・シュタウディンガーは、スイス化学工業協会の講演で「高分子説」をはじめて述べ、それを1920年にドイツ化学会誌に発表した。その主張は上述の天然ゴムなどの物質は通常の有機化合物(低分子化合物)と同じく共有結合によって構成され、非常に長く繋がったものであるとした。しかしシュタウディンガーが「高分子説」を唱えた当初は確固とした実験事実はなく、高分子説は会合体説を採っていた多くの化学者達から猛烈な反対を受けた<sup>[2]</sup>。1926年9月23日、デュッセルドルフで行われたシンポジウムで高分子説と会合体説について討論が行われたが、5人の講演者の中で高分子説を支持していたのはシュタウディンガーだけだった<sup>[2]</sup>。



ETH 旧化学教室建物(現在情報科学系)

Google map

H. Staudinger教授

1912-1925

ETH時代 (1917年の写真)

[Badische Zeitung](#)より





# ベートーベンを訪ねて（イースター休暇に）

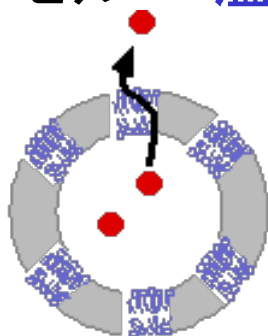
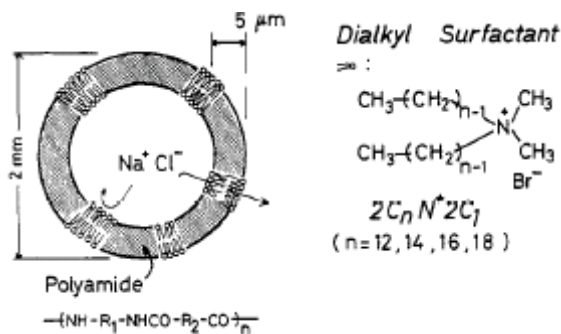
ウィーン



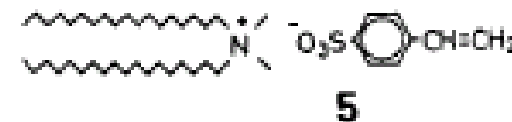
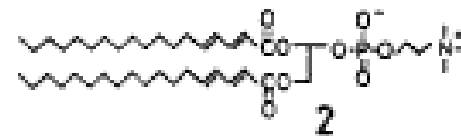
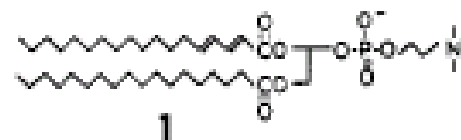
ハイリゲンシュタット



可逆的な刺激応答性カプセル 温度、pH、Caイオン、光、電場など

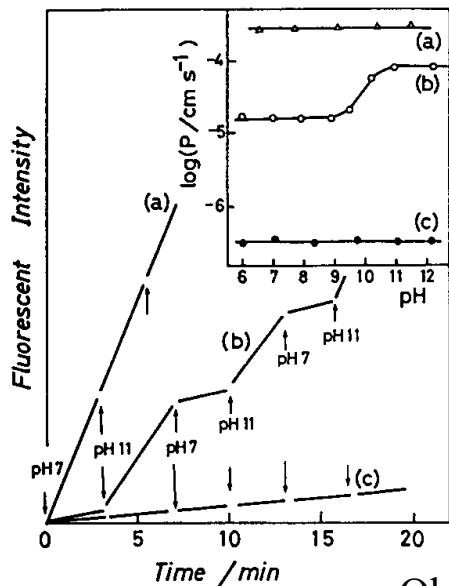
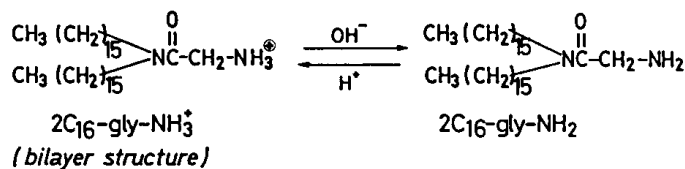


人工脂質の重合効果



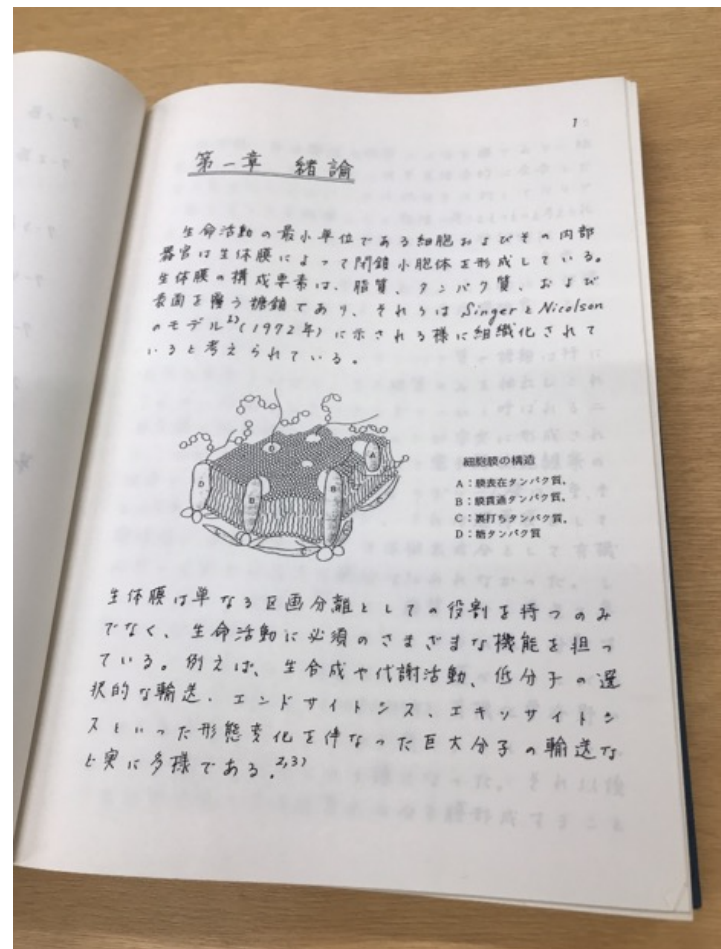
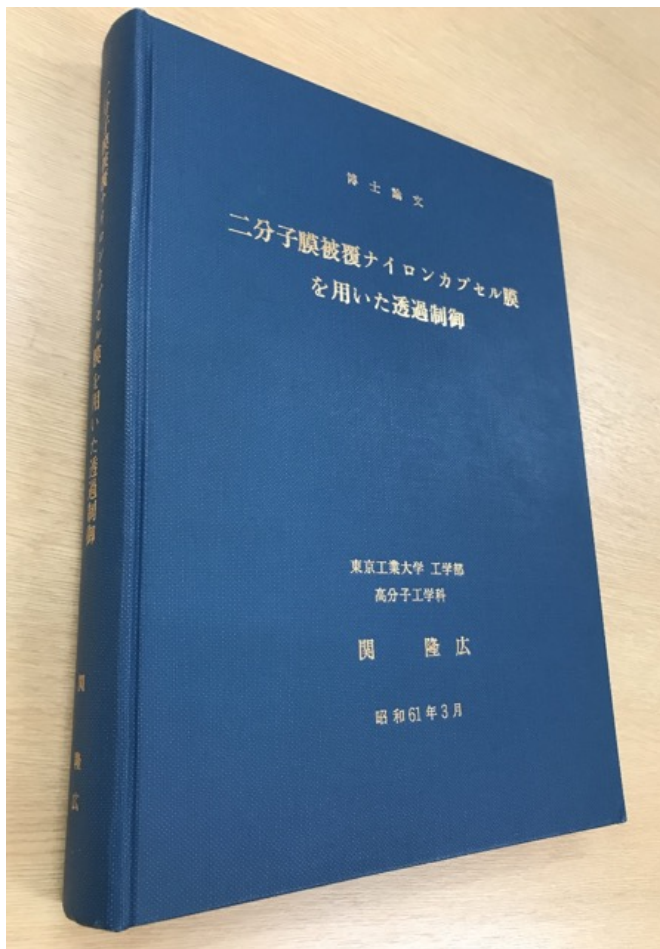
Okahata, Ariga, Seki, *JACS*, **110**, 2945 (1988)

pH応答



Okahata, Seki, *JACS*, **106**, 8065 (1984)

# 博士論文



# 美ヶ原高原美術館

THE UTSUKUSHI-GA-HARA OPEN-AIR MUSEUM

居城さん

関

岡畑先生

有賀さん



# 東京工業大学 祝 高分子工学科創設50周年

2012年4月14日 蔵前会館くらまえホール

芹澤さん

岡畑先生

田中さん

関



# 筑波時代 1986～1995

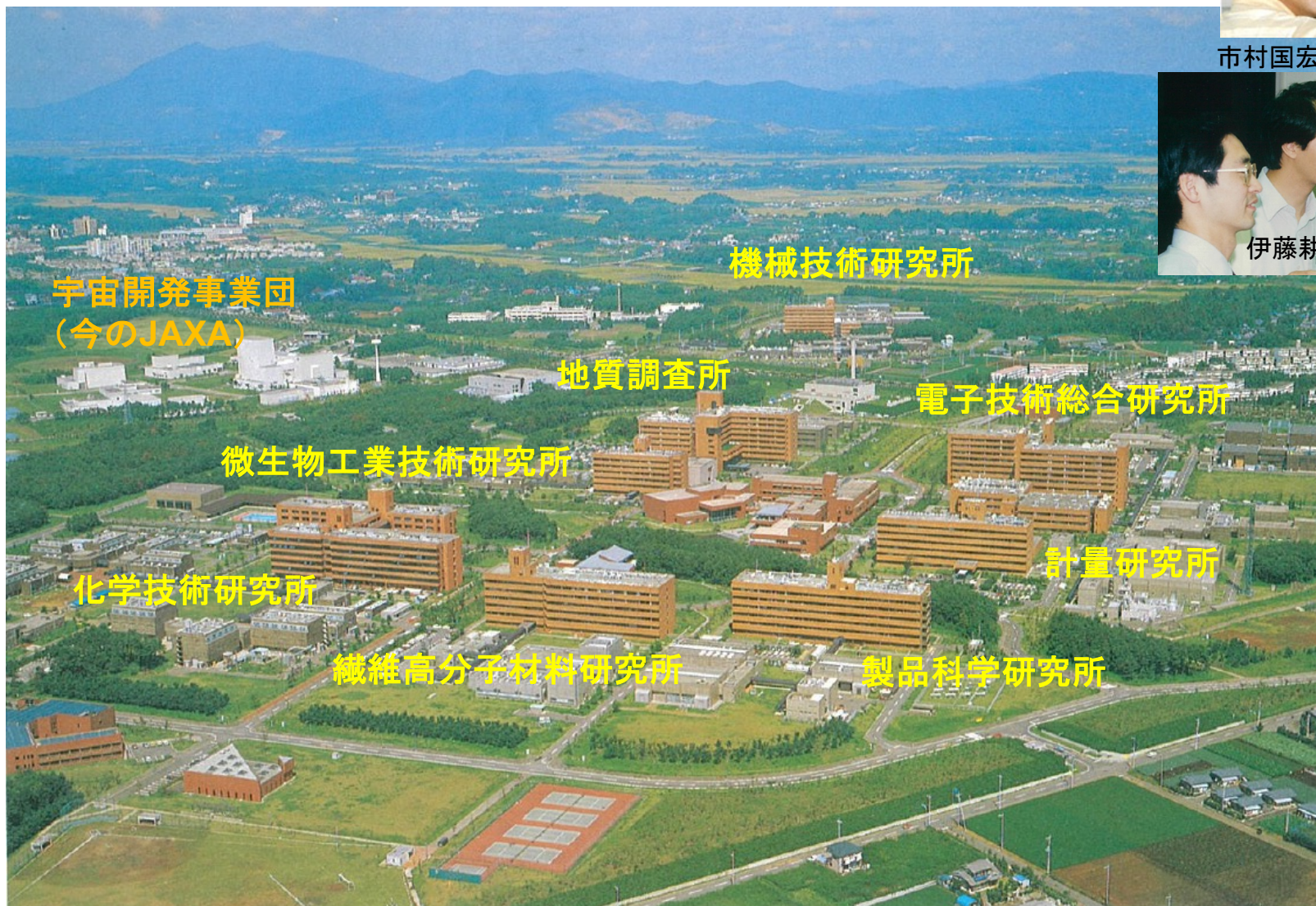
(工業技術院繊維高分子材料研究所～物質工学工業技術研究所)



市村国宏室長



伊藤耕三さん



織高研入所時のパンフレットから

工業技術院筑波研究センター  
AIST Tsukuba Research Center

# Research Institute for Polymers and Textiles



# 30年間カラオケが続いています





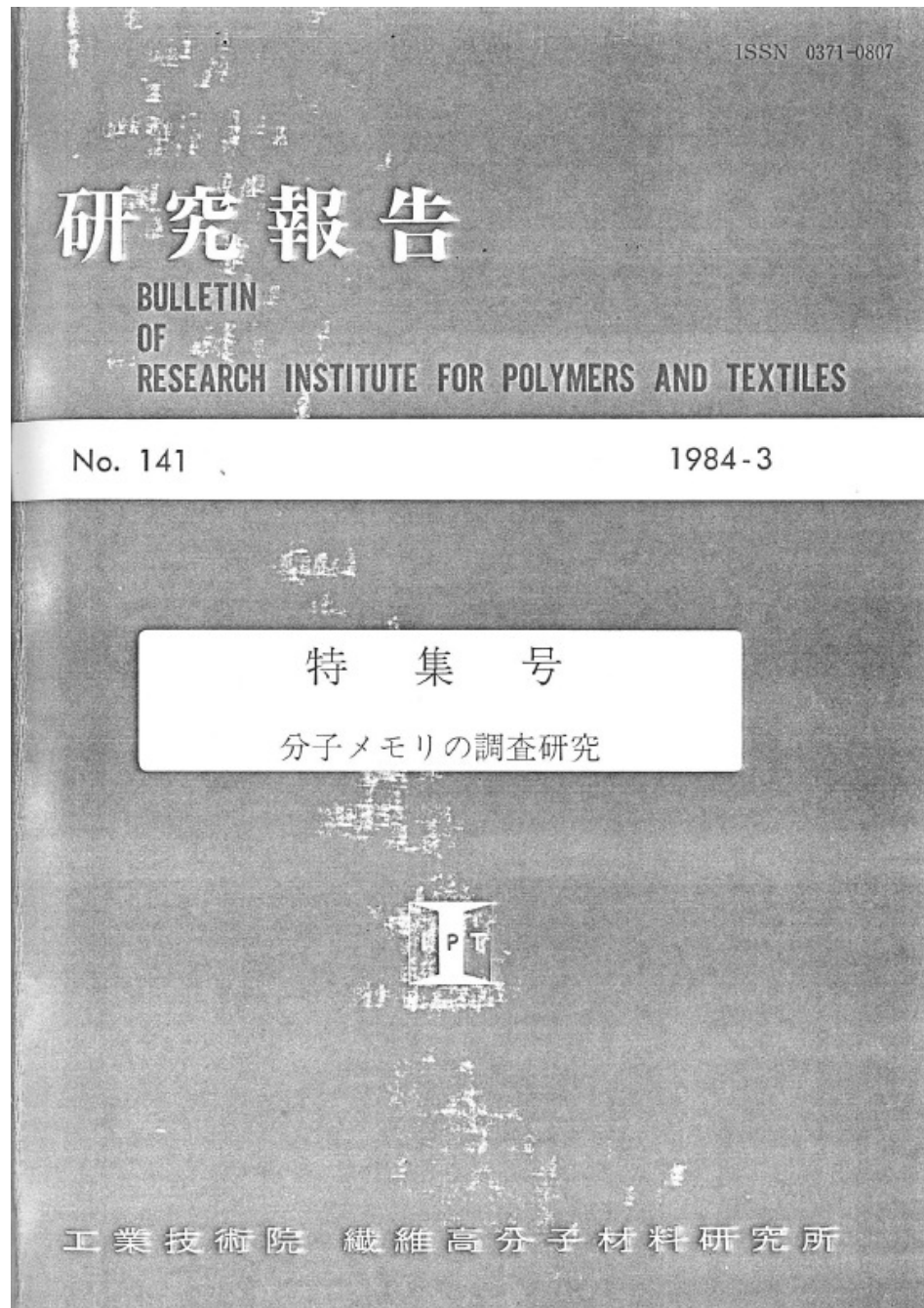
# 伝説の影のベストセラー

世界的な分子光メモリ研究、  
分子光スイッチングシステム  
の本格的な研究の火付け役

⇒通商産業省工業技術院  
次世代研究プロジェクト  
「光反応材料」の立ち上げ時  
の調査研究

超高密度情報記録等に  
応用が可能なフोटクロミック  
材料とPHB材料を開発する

繊維高分子材料研究所研究報告  
No.141-3 (1984)  
「分子メモリの調査研究」



## 緒言(抜粋)

本研究は、分子メモリの実体を明らかにし、材料の立場から課題を掘り起こすことを狙いとして企画された。その意義は次のように指摘される。

高分子材料を中心とする有機材料が次世紀に向けて一層の飛躍を図るうえで、材料の発展段階を以下のように捕えることが必要かと思われる。絹や木綿などを構成する天然高分子を範として生まれた合成高分子は、その後誕生した多様な高分子も含めて、極めて短期間に我々の生活に溶け込んでいる。構造材料、衣料材料などとして我々の身のまわりに活用されるとともに、一層の高性能化を目指した研究がたゆまず展開されている。また、物理的、化学的あるいは生物的機能に着目した様々な機能性高分子の発展は目を見張るばかりであり、先端的産業を支えていることは論をまたない。その一方で、有機分子1つ1つの機能を引き出し、それらを有機的に組み立てることにより、高度な機能材料を創出する学際的研究が近時盛んである。この種の材料をここで分子機能材料と呼ぶことにしよう。分子機能材料は本質的に有機材料である。その多様な機能や形態を生体の中に見ることができる。

高分子材料は以上のように、構造材料から機能性材料へ、さらには、分子機能材料へと発展しつつあると認識することができよう。

本報告書では、次の諸点についてまとめた。はじめに、分子メモリを明確に把握するために、その定義を考察した。その考察を基にして、光及び電気を入力、出力とし、分子レベルでメモリ機能を発現し得る概念や提案及び材料を取り上げた。また、バイオチップに関し、生体関連物質を用いるメモリ及びその関連技術にも言及した。以上の材料・技術を用いて分子メモリを構成するためには、様々な要素技術が必要であるが、とくに、極微細加工技術と超薄膜化技術について記述した。

本調査研究の担当者は次のとおりである。

第2部長	◎須田 昌男
第1部生体機能材料研究室	曾良 達生
第2部有機化学研究室長	○市村 国宏
第2部有機化学研究室	中西 房枝
同	森井 尚之
第3部成形工学研究室	清水 博

(◎：責任者，○：幹事)

なお、各章又は節を直接執筆したものについては、それぞれの文献欄の後尾に氏名を記入してある。

繊維高分子材料研究所研究報告  
No.141 (3), (1984)「分子メモリの調査研究」

## 結語(抜粋)

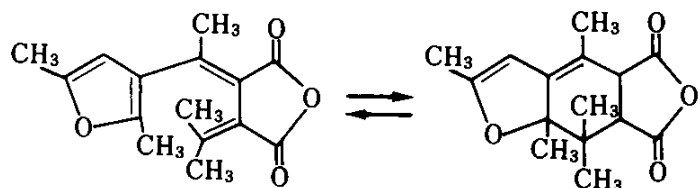
分子メモリを構成して行くためには、様々な要素技術が必要である。超精密有機合成の手法はもとより、遺伝子工学技術が重要とされている。ここでは、これらについては取り上げなかった。一方、極超微細加工技術と超薄膜化技術は、高分子材料の高度加工技術の延長上にあると考えることもできるので、第6章にまとめて言及した。高分子レジスト材料を用いる電子線リソグラフィは、数10 nmの極微細な加工を可能としており、LB膜レジストを用いる新しい加工法も開発されつつある。また、多様な有機超薄膜化技術は高分子材料の表面物質による新機能付加を目的とし、近年精力的な研究が進められている。これらを駆使することも分子メモリの構築に必要であろう。

さらには、ラングミエアープロジェクト法は分子機能を持つ有機超薄膜を与えるものとして再認識されている。この累積膜作成技術は有機材料の開発に当たって重要な位置を占めよう。

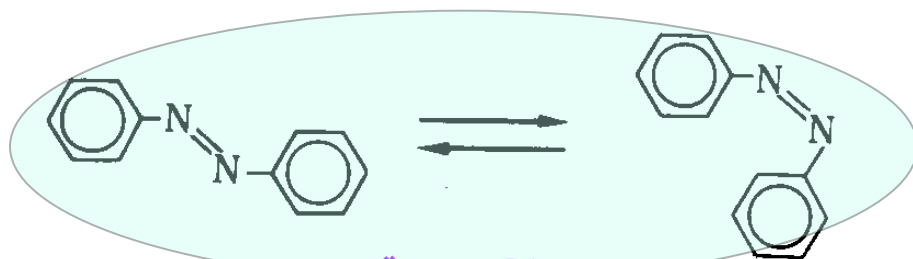
本研究を遂行するに当たり、多くの方々の協力を得た。大阪大学城田靖彦助教授、電子技術総合研究所伊東宇一室長、日立中央研究所赤城元男、谷口彬夫両主任研究員には貴重な資料と有益なご意見を賜わった。また、渡辺庄司主任研究官には文献収集に協力していただくとともに、委員会での討論に参加していただいた。さらに、津田圭四郎第1部長、加藤政雄第3部長、坂井士室長、金網久明室長、中西八郎室長をはじめとする多くの方々からも種々の情報を提供していただいた。ここに、深く謝意を表す。

繊維高分子材料研究所研究報告  
No.141 (3), (1984)  
「分子メモリの調査研究」

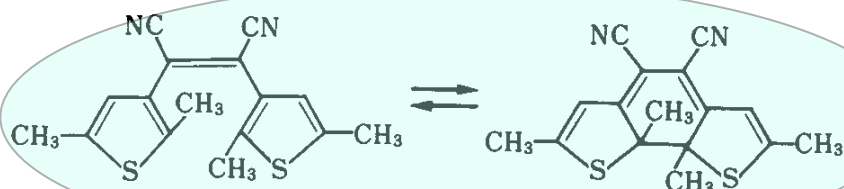
# 典型的な有機フォトクロミック分子



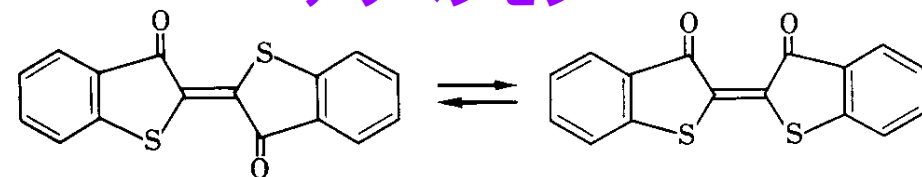
フルギド



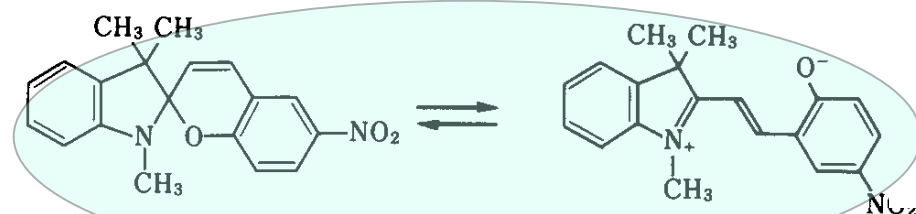
アゾベンゼン



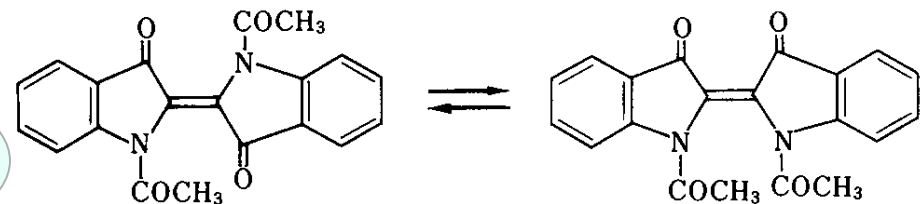
ジアリールエテン



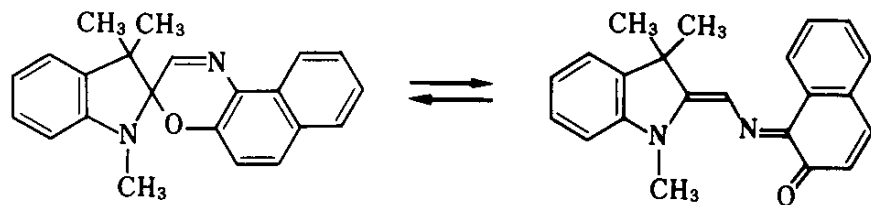
チオインジゴ



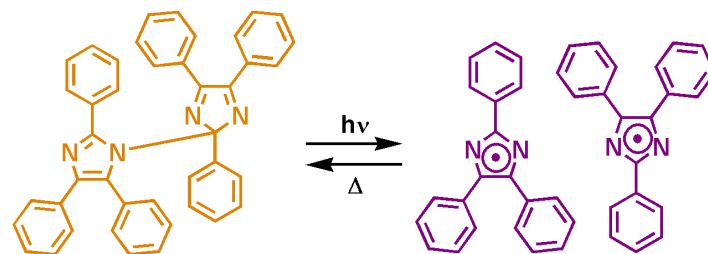
スピロピラン



アシルインジゴ



スピロオキサジン



トリフェニルイミダゾール

The *Cis*-form of Azobenzene

DURING determinations of the solubility of azobenzene, in which a photometric method of analysis was used, an apparent lack of reproducibility was traced to an increase both in the light absorption of standard solutions and in the concentration of saturated solutions, on exposure to light. The increases reached steady values after several days' exposure in a thermostat tank in a north-lit room. The increase of adsorption was shown to be nearly independent of light intensity, solvent and concentration, but was reached much more rapidly in bright sunlight—a few minutes sufficing for a  $M/2000$  solution in a glass bottle. The phenomenon, persisting after repeated recrystallization of the azobenzene, seemed consistent only with a reversible formation of a polymer or isomer, both forward and backward reactions being activated by light and the thermal reaction being very slow at ordinary temperatures.

The second form was found to be distributed between immiscible solvents much more in favour of the more polar one than is ordinary azobenzene and a method of separation based on this property was devised. 5 gm. of azobenzene were dissolved in 250 c.c. of acetone and the solution exposed to sunlight for several hours. The following operations were then carried out in dim light. 350 c.cm. of water were added, the mixture cooled, filtered and extracted with 40 c.c. of light petroleum. The azobenzene left in the aqueous layer would have been extremely small if the acetone solution had not been exposed to light. That actually remaining was

point, in polar solvents, and smaller solubility in petroleum. Determinations of the dipole moment in benzene solutions, made by Dr. R. J. W. Le Fèvre, give a value of 3.0 Debye units. The apparent moment of the ordinary *trans*-form increased on exposure of a solution to light from zero to 1.4–1.5 while that of the *cis*-form decreased to the same value. The change indicates that the equilibrium solution contains between 20 and 25 per cent of the *cis*-form, in good agreement with an approximate estimate of 21 per cent by the photometric method, this value, in a c. 1 per cent solution in benzene, being somewhat lower than that, 27 per cent, found in much more dilute solution in acetone.

G. S. HARTLEY.

Sir William Ramsay Laboratories  
of Inorganic and Physical Chemistry,  
University College,  
London.



# フォトクロミズム研究での恩人



市村國宏先生  
工技院織高研  
東工大資源研



入江正浩先生  
九大院工  
立教大  
未来分子センター



池田富樹先生  
東工大資源研  
中央大  
研究開発機構



横山泰先生  
横浜国大院工



Prof. Joachim Stumpe  
Fraunhofer Inst. Polym.  
Potsdam Univ.

市村先生 文部科学省特定領域研究(代表:入江正浩)「フォトクロミズム」ニュースレターNo.1、p.4(2007)より

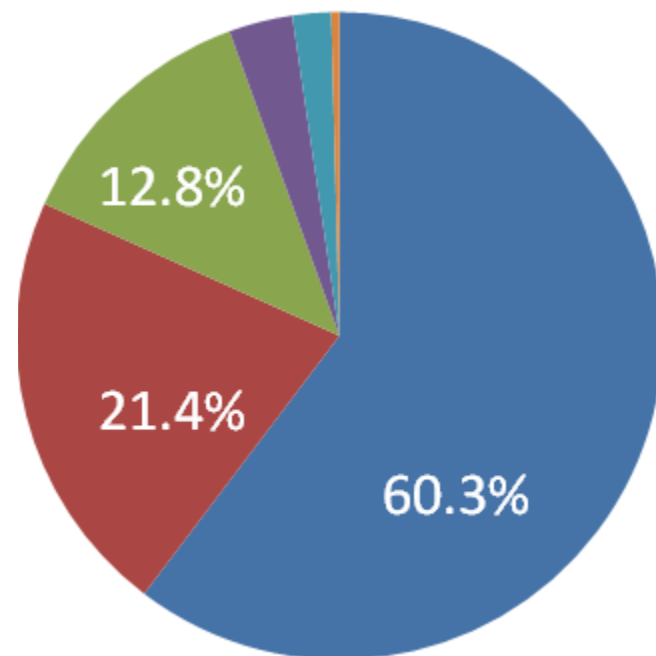
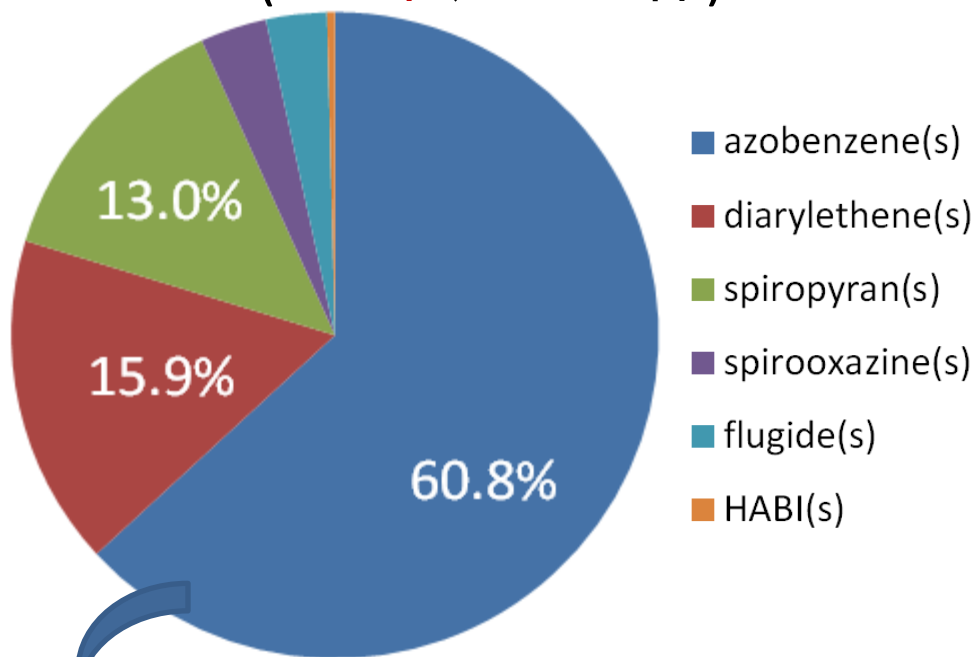
入江先生 [https://www.jsps.go.jp/file/storage/grants/j-grantsinaid/12\\_kiban/hyouka20/jigo\\_gaiyo/summary25\\_irie.pdf](https://www.jsps.go.jp/file/storage/grants/j-grantsinaid/12_kiban/hyouka20/jigo_gaiyo/summary25_irie.pdf) 2023.3.6

池田先生 <https://www.softcrystals.iis.u-tokyo.ac.jp/research/member/tomiki-ikeda> 2023.3.6

# 代表的なフotokロミック化合物: 文献数

1900-2017 (117年、20472件)

2007-2017 (10年、11719件)



azobenzene  
or  
azobenzenes

<input type="checkbox"/> レコードを表示 <input checked="" type="checkbox"/> レコードを除外		フィールド: 著者名	レコード件数	% / 12289	棒グラフ
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	ICHIMURA K	182	1.481 %	
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	IKEDA T	174	1.416 %	
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	SEKI T	151	1.229 %	
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	STUMPE J	129	1.050 %	
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	WANG XG	124	1.009 %	
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	ZHANG QJ	102	0.830 %	
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	KURIHARA S	77	0.627 %	
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	SHISHIDO A	77	0.627 %	
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	ZHAO Y	76	0.618 %	
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	KAWATSUKI N	73	0.594 %	

日本人6名  
(工技院・  
資源研関係5名)

Web of Science,  
2017/11/10

# 昭和から平成にかけてアゾベンゼンが液晶と出会った

## azobenzene & liquid crystal

推進委員長  
故田附重夫教授

評価委員長  
徳丸克己教授



入江正浩教授

[http://masuhara.jp/message/2013/7\\_gazou/02.pdf](http://masuhara.jp/message/2013/7_gazou/02.pdf)  
2023.3.6

合計出版物数

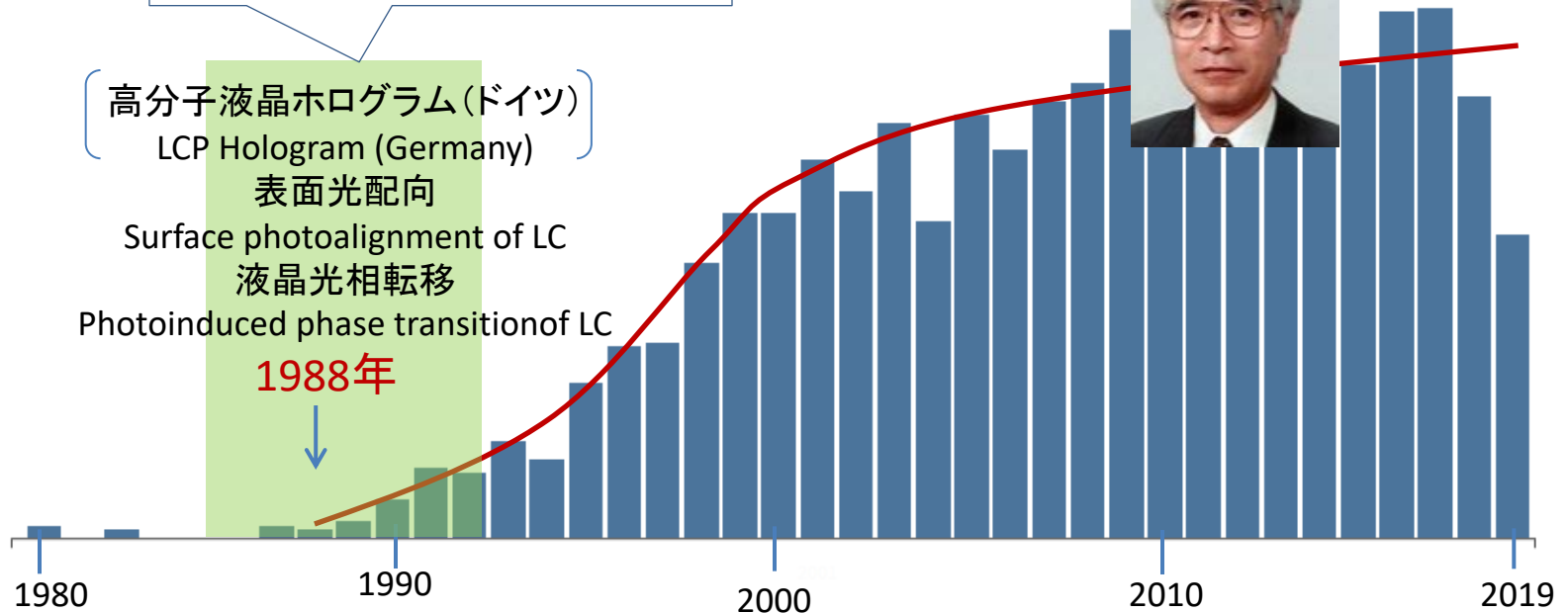
2,242 分析  
180

1985-1992  
通産省工技院次世代プロジェクト  
「光反応材料」(MITI R&D Project)

超高密度情報記録等に  
応用可能なフォトク  
ロミック材料とPHB材料  
を開発する

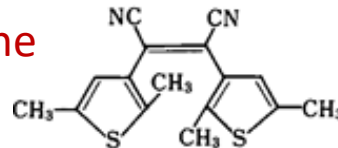
高分子液晶ホログラム(ドイツ)  
LCP Hologram (Germany)  
表面光配向  
Surface photoalignment of LC  
液晶光相転移  
Photoinduced phase transition of LC

1988年



昭和  
Showa

First diarylethene  
by M. Irie



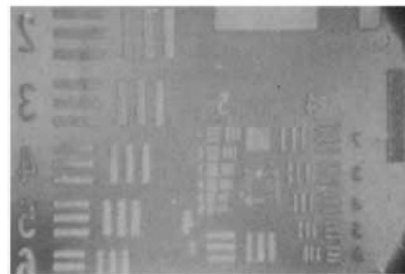
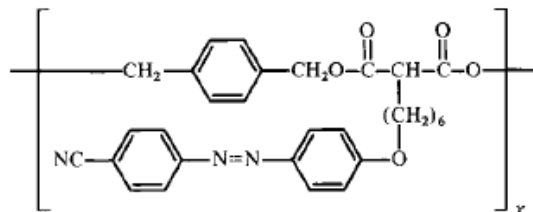
平成  
Heisei

令和  
Reiwa

Web of Science 2019/08/21



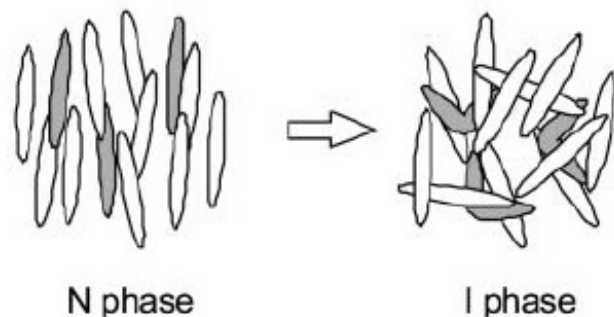
# アゾベンゼン…光応答液晶研究の幕開け 1987～1988



液晶高分子ホログラム

ドイツKunststoff Institut  
Meinz Universitat

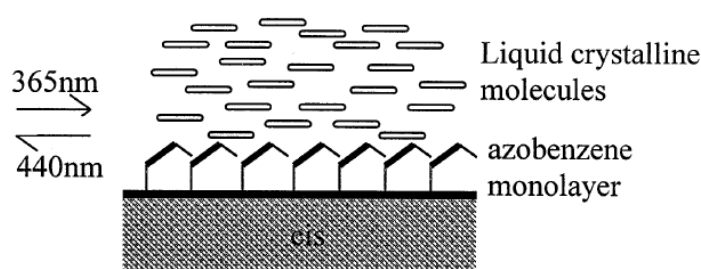
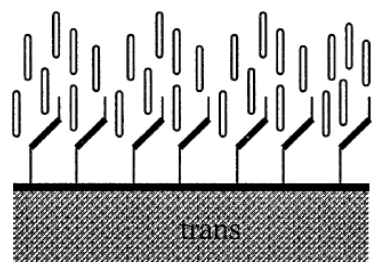
Eich, Wendorff, Reck, Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **8**, 59 (1987)



液晶の光誘起相転移

東工大資源研

Tazuke, Kurihara, Ikeda, *Chem. Lett.*, 911 (1987)



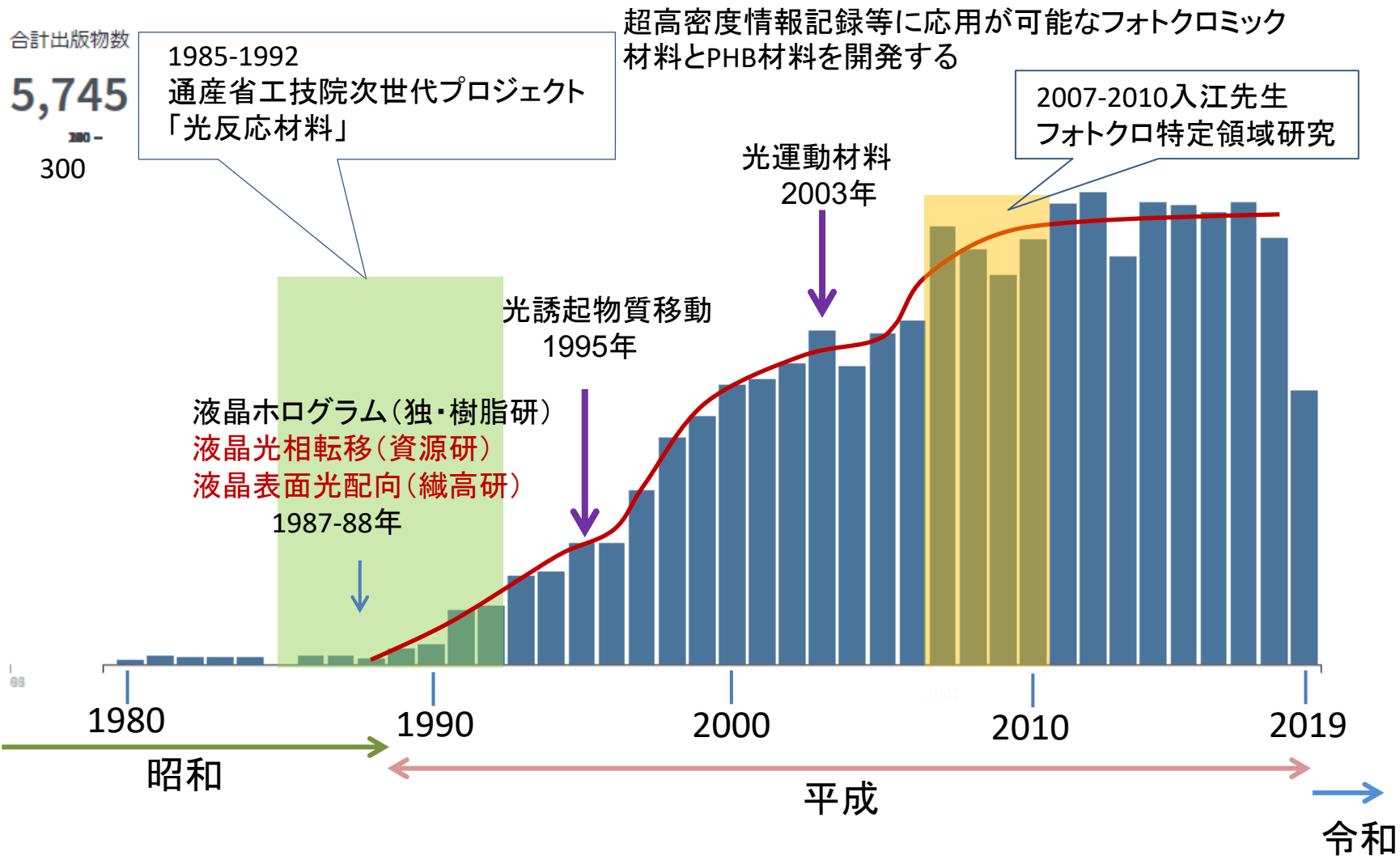
液晶の表面光配向

工技院織高研

Ichimura, Suzuki, Seki, Hosoki, Aoki, *Langmuir*, **4**, 211 (1988)

# 昭和から平成にかけてアゾベンゼンは**高分子**とも本格的に出会った

## azobenzene & polymer Web of Science 2019/08/20



田附重夫教授

当時資源研光化学プロセス部門教授



1988年、マッターホルンを背にして

通産省プロジェクト  
「光反応材料」  
推進委員長

田附重夫先生  
↓  
入江正浩先生

資源研  
光化学プロセス部門  
教授

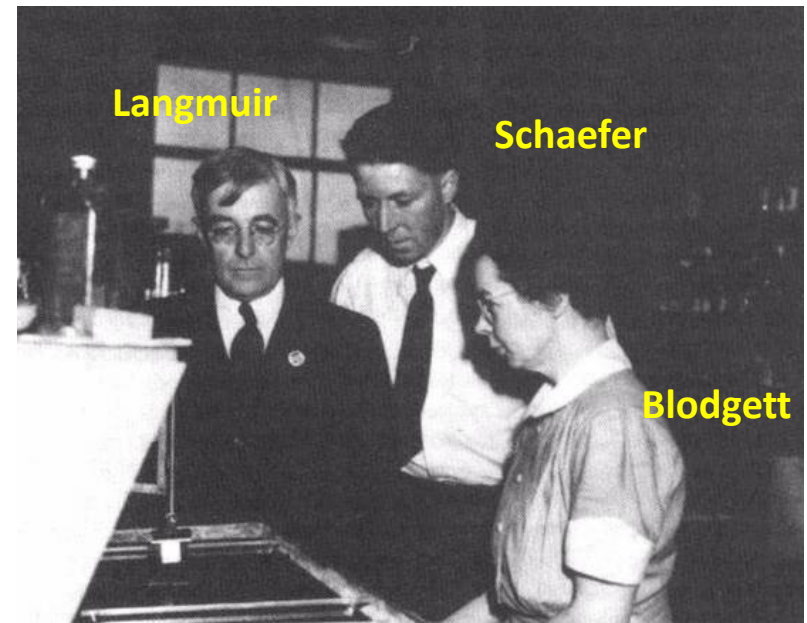
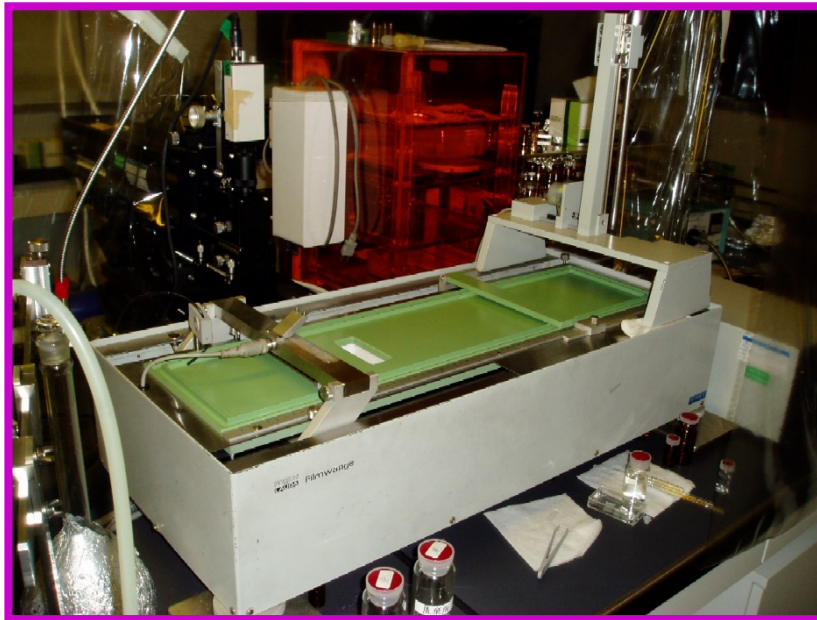
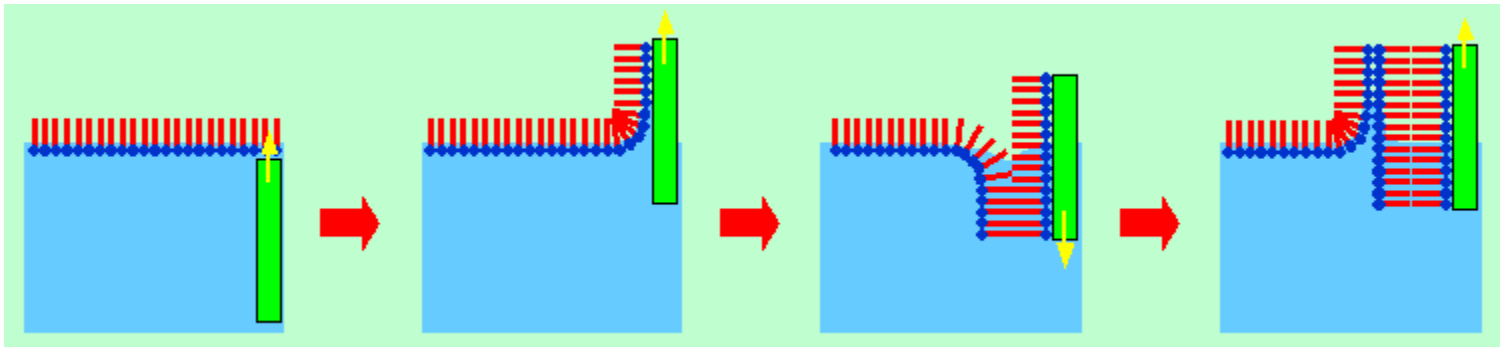
田附重夫先生  
↓  
市村國宏先生

追悼集より

(1989年7月11日ご逝去)

# Langmuir-Blodgett (LB) 法

現在でも、高分子物質、生体分子、無機シートなどを精確に1層ずつ積み上げられる唯一の方法



西ドイツLauda製 約40年使い続けた装置  
織高研→東工大→名大

## ノーベル物理学賞 1904



Benjamin Franklin  
(1706 - 1790)



Lord Rayleigh  
(1842 - 1919)

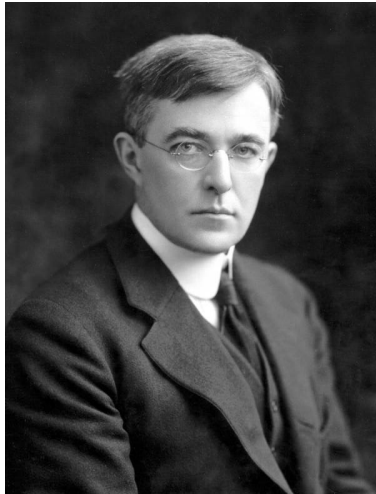


Agnes Pockels  
(1862 - 1935)



Margaret  
Thatcher  
(1925 - 2013)

USA Today, 2013.4.8



Irving Langmuir  
(1881 - 1957)



Katharine Blodgett  
(1898 - 1979)



Hans Kuhn  
(1819 - 2012)

## ノーベル化学賞 1932

<https://www.sciencehistory.org/historical-profile/irving-langmuir-and-katharine-burr-blodgett> 2023.3.6

# These women scientists should have won the Nobel

Chemists argue that the following 13 women deserved a prize

by *Stu Borman*

September 11, 2017 | A version of this story appeared in [Volume 95, Issue 36](#)

**Katharine Burr Blodgett:** Many chemists know that Irving Langmuir helped develop Langmuir-Blodgett films, single-molecule surface layers that have been used to create coatings, membranes, sensors, and electronic devices. Langmuir received the 1932 Nobel Prize in Chemistry for that work and other surface chemistry achievements. But how many know who Blodgett is, asked Margaret Schott of Northwestern University at the ACS symposium. Blodgett worked closely with Langmuir at General Electric in Schenectady, N.Y., to develop Langmuir-Blodgett films and the apparatus that generates them. Langmuir deserved the prize, but Blodgett helped with key experiments and could have shared it, Schott said.



**Agnes Pockels:** The Center for Applied Energy Research's Davis discussed the Nobel-worthiness of German chemist Pockels. In the 1880s, while living at home with her parents, Pockels read the scientific literature by borrowing publications from her brother, a professor of physics. In 1882, she developed a slide trough and beam balance that could measure soap-film surface tension, the pressure exerted by soap films as they spread on water. She recorded scientific results in a diary, and beginning in 1891, she also published papers about her work in *Nature* and German journals. In 1917, Irving Langmuir reported having upgraded Pockels's experimental apparatus. He went on to win the 1932 Nobel Prize in Chemistry for that work and other surface chemistry achievements, but Pockels was not included. "Langmuir did better surface science work than Pockels," Davis said, but it was in part "merely an improvement of her work."



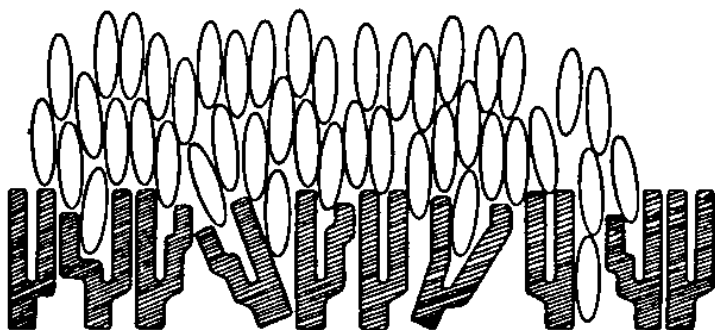
# 織高研の図書室でふと出会った論文

## レシチンLB膜（単分子膜）上でのネマチック液晶の配向挙動

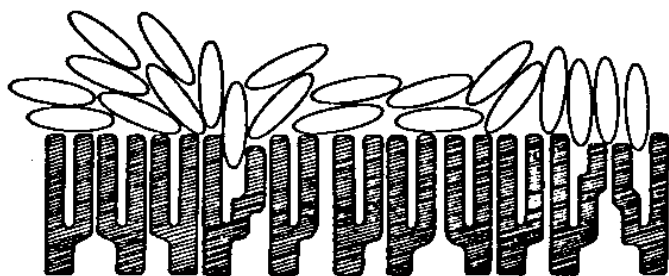
a loose packing

ネマチック液晶

レシチンLB膜  
(生体膜物質)

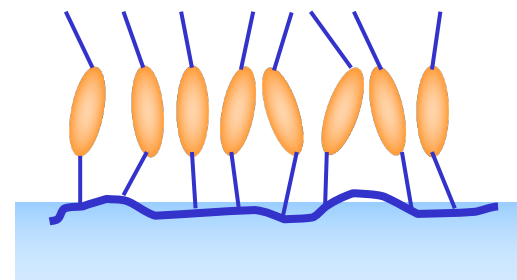
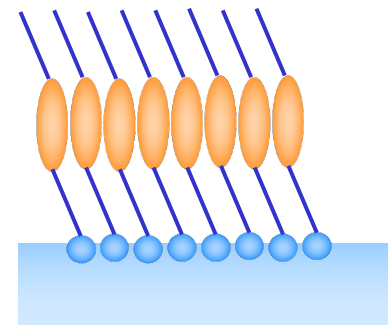
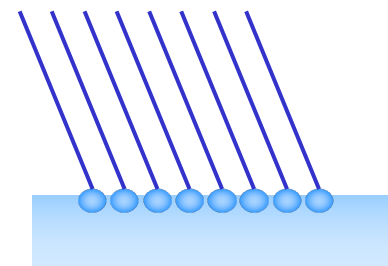


b dense packing



F4036,6

K. Hiltrop & H. Stegemeyer,  
*Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **82**, 884 (1978)



Seki & Ichimura  
*Polymer Commun.*, **30**, 108 (1989)

## Formation and Langmuir-Blodgett deposition of monolayers of poly(vinyl alcohol) having azobenzene side chains

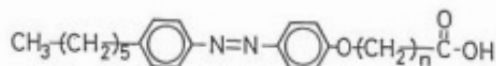
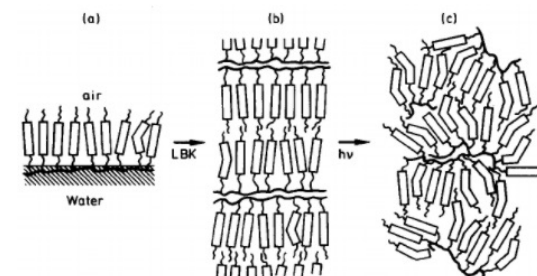
Takahiro Seki\* and Kunihiro Ichimura

Research Institute for Polymers and Textiles, 1-1-4 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

(Received 6 October 1988; revised 31 October 1988)

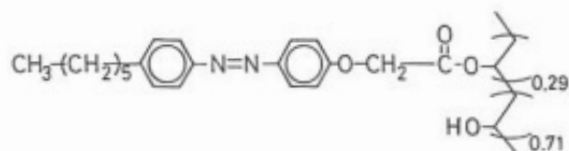
Monolayer formation and its Langmuir-Blodgett (LB) deposition of poly(vinyl alcohol) (PVA) with azobenzene side chain are investigated. Stable *trans*- and *cis*-azobenzene monolayers are formed when this polymer is spread on the water subphase. Efficient and reversible isomerization occurs in the LB films, particularly when the film is deposited from the *cis*-azobenzene monolayer. Structures of the deposited films are also discussed on the basis of spectroscopic data.

(Keywords: azobenzene monolayers; Langmuir-Blodgett films; poly(vinyl alcohol) derivative; reversible isomerizations)



n = 1 6Az1COOH

n = 10 6Az10COOH



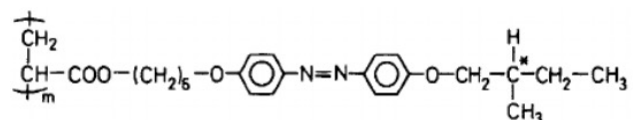
6Az1-PVA

## Photoreactive Langmuir-Blodgett-Kuhn Multilayer Assemblies from Functionalized Liquid-crystalline Side Chain Polymers, I. Homopolymers Containing Azobenzene Chromophores

Michael Sawodny, Albert Schmidt, Manfred Stamm and Wolfgang Knoll  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Ackermannweg 10, D-6500 Mainz, Germany

Claus Urban and Helmut Ringsdorf

Johannes-Gutenberg-Universität, Institut für Organische Chemie, Joachim-Becher-Weg 22, D-6500 Mainz, Germany





# コマンドサーフェス

*Langmuir*, 4, 1214 (1988)

## Reversible Change in Alignment Mode of Nematic Liquid Crystals Regulated Photochemically by “Command Surfaces” Modified with an Azobenzene Monolayer

Kunihiro Ichimura,\* Yasuzo Suzuki, and Takahiro Seki

*Research Institute for Polymers and Textiles,  
1-1-4 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan*

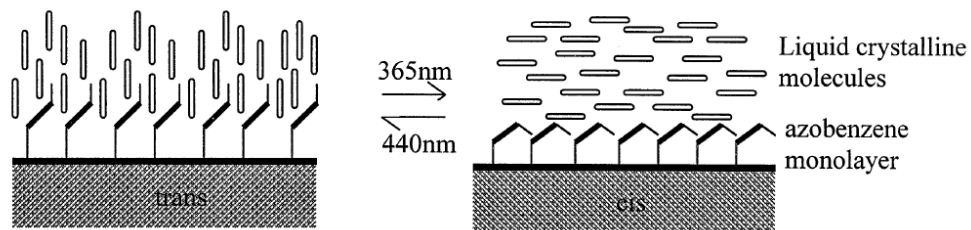
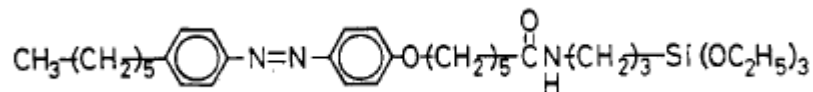
Akira Hosoki†

*Dainippon Ink and Chemicals, Inc.,  
35-58, 3-chome Sakashita, Itabashi-ku, Tokyo 174, Japan*

Koso Aoki

*Toda Kogyo Corp.,  
4-1-2 Funairi-Minami, Naka-ku, Hiroshima 730, Japan*

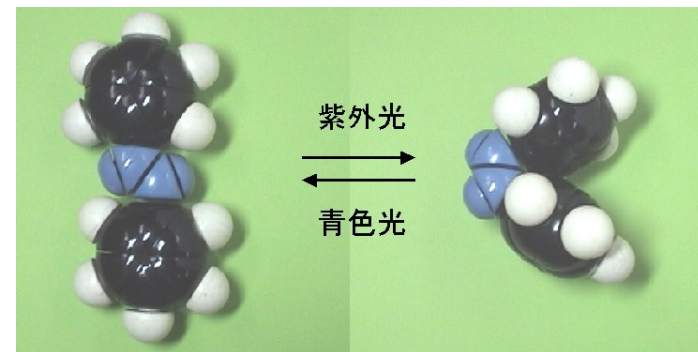
Received February 26, 1988



**Figure 3.** Illustrative representation for the reversible change of liquid crystal alignment mode induced by the photoisomerization of azobenzene units attached to a quartz surface.



市村国宏室長  
織高研



# LB膜のコマンドサーフェス

*Langmuir* 1993, 9, 211-218

## “Command Surfaces” of Langmuir-Blodgett Films. Photoregulations of Liquid Crystal Alignment by Molecularly Tailored Surface Azobenzene Layers<sup>1</sup>

Takahiro Seki,\* Masako Sakuragi, Yuji Kawanishi, Yasuzo Suzuki, and  
Takashi Tamaki

*Research Institute for Polymers and Textiles, 1-1-4 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan*

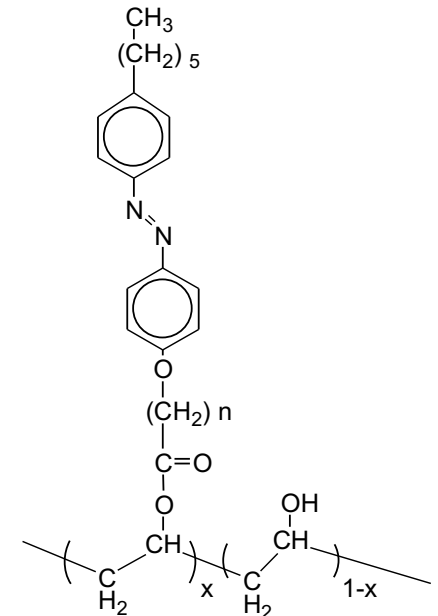
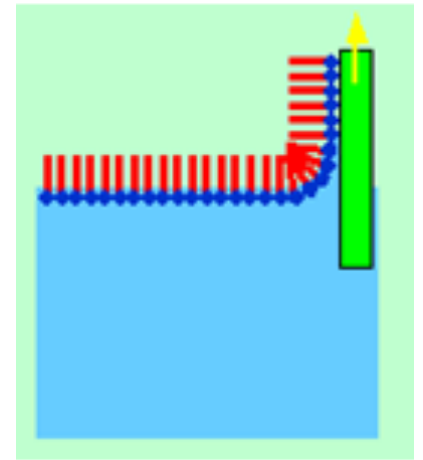
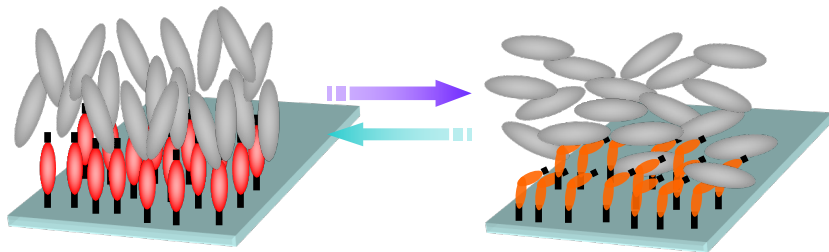
Ryo-ichi Fukuda

*College of Industrial Technology, Nihon University,  
1-1-2 Izumi-chou, Narashino, Chiba 275, Japan*

Kunihiro Ichimura\*

*Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology,  
4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 227, Japan*

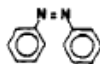
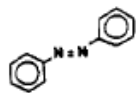
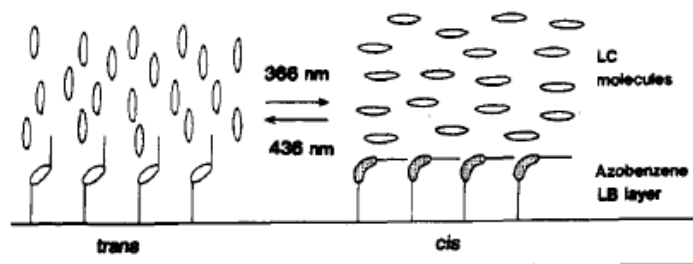
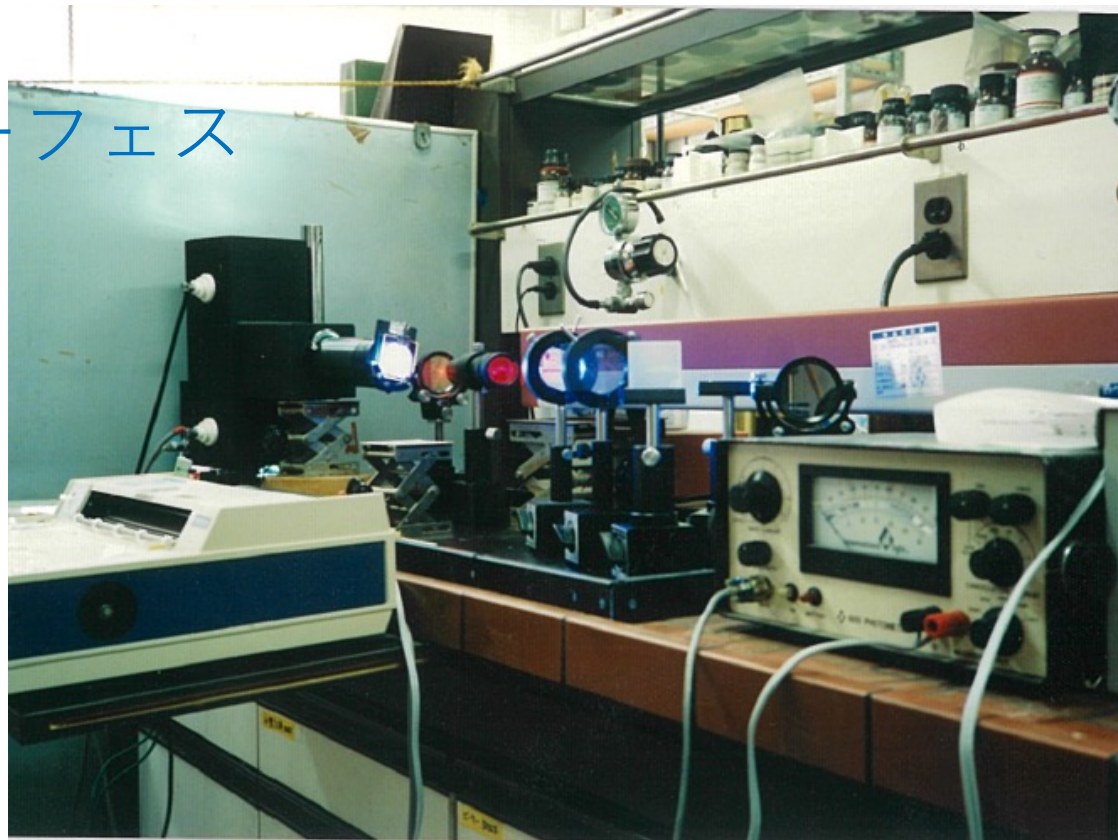
*Received July 3, 1992*



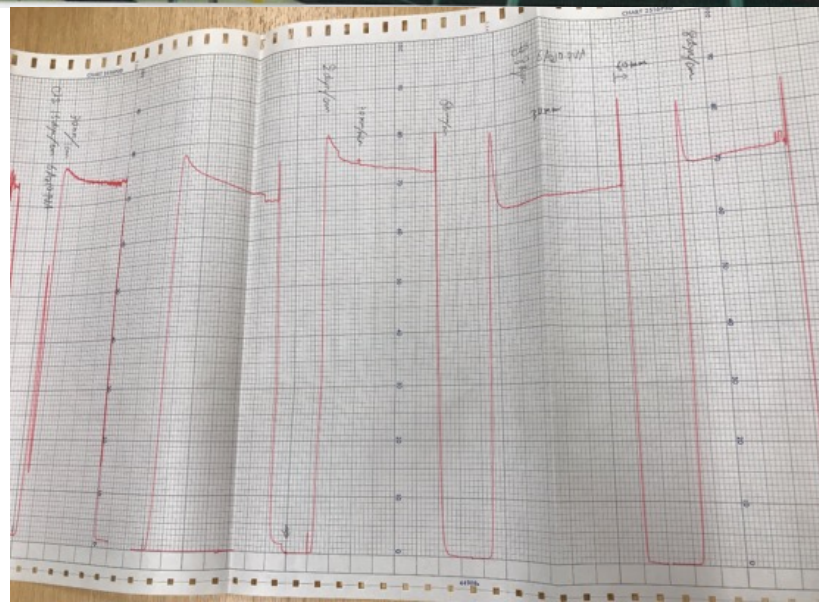
Seki, Ichimura et al., *Macromolecules*, **22**, 3505 (1989) (速報)  
Seki, Ichimura et al., *Langmuir*, **9**, 211 (1993) (フルペーパー)

# 光応答コマンドサーフェス 透過率評価装置

1988年ころ



Seki, Ichimura et al., *Langmuir*, **9**, 211 (1993)



# 特許願

昭和62年8月31日

特許庁長官 小川邦夫 殿

1. 発明の名称 光記録素子

2. 発明者

茨城県筑波郡谷田部町松代5丁目630棟2号  
市村国宏 (ほか4名)

3. 特許出願人

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号  
(114)工業技術院長 飯塚幸三

4. 指定代理人

茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番4号  
(0034)工業技術院繊維高分子材料研究所長  
須田昌男

5. 添付書類の目録

明細書	1	通
願書副本	1	通
図面	1	通
出願審査請求書	1	通

# 注目発明選定証

発明の名称 光記録素子

出願公開番号特開平 1-60833号

発明者 市村国宏 鈴木靖三 関 隆広  
細木 明 青木功荘

出願人 工業技術院長

本発明は第49回注目発明に選定  
されたことを証する

平成2年4月19日

国務大臣  
科学技術庁長官

大島友海



# Photoalignment 光配向

From Wikipedia, the free encyclopedia

**Photoalignment** is a technique for orienting [liquid crystals](#) to desired alignment by exposure to [polarized light](#) and a [photo reactive](#) alignment chemical.<sup>[1]</sup> It is usually performed by exposing the alignment chemical ('command surface') to polarized light with desired orientation which then aligns the liquid crystal cells or domains to the exposed orientation. The advantages of photoalignment technique over conventional methods are non-contact high quality alignment, reversible alignment and micro-patterning of liquid crystal phases.

## History  [ [edit](#) ]

Photoalignment was first demonstrated in 1988 by K. Ichimura on Quartz substrates with an [azobenzene](#) compound acting as the command surface.<sup>[2]</sup> Shortly after publication of Ichimura's results, the groups from the USA (Gibbons et al.<sup>[3]</sup>), Russia/Switzerland (Schadt et al.<sup>[4]</sup> and Ukraine (Dyadyusha et al.<sup>[5][6]</sup>) almost simultaneously demonstrated LC photoalignment in an azimuthal plane of the aligning substrate. The latter results have been particularly important because they provided a real alternative to the rubbing technology.<sup>[7][8]</sup> Since then several chemical combinations have been demonstrated for photoalignment and applied in production of liquid crystal devices like modern displays.<sup>[1][9]</sup>

# 光配向技術

Linearly polarized light (LPL)

Diagonal non-polarized light



V. Chigrinov



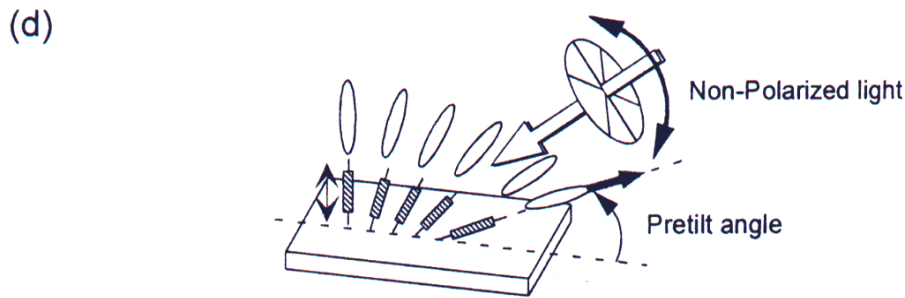
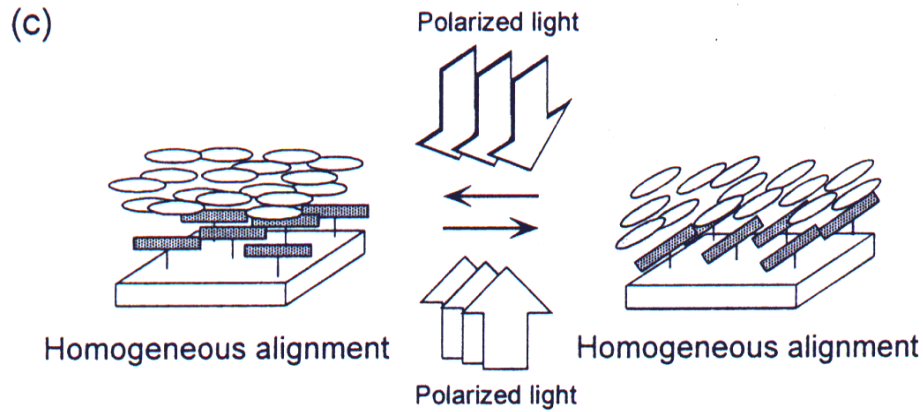
**Recent Reviews and books**  
V. Chigrinov, V. M. Kozev, *Journal of Liquid Crystalline Materials*  
O. Yaroshchuk, Y. Reznik, *Journal of Liquid Crystalline Materials*  
T. Seki, S. Nagano, M. Hatakeyama, *Journal of Liquid Crystalline Materials*  
T. Seki, *J. Mater. Chem.*  
T. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **91**, 1026 (2018)  
S. Nagano, *Langmuir*, **35**, 5673 (2019)



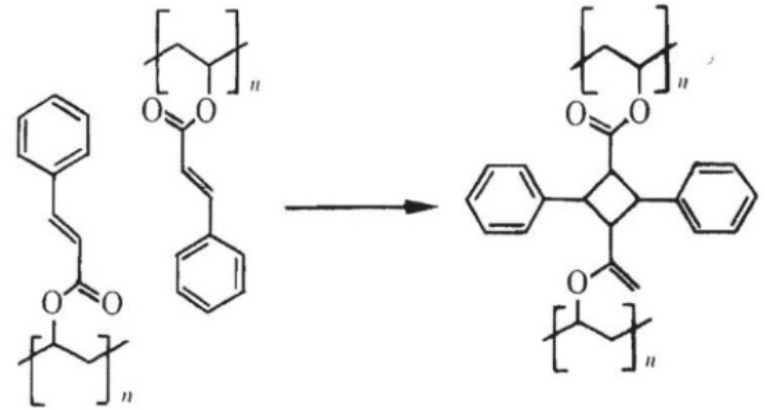
O. Yaroshchuk

# 液晶表面光配向に使われる光反応

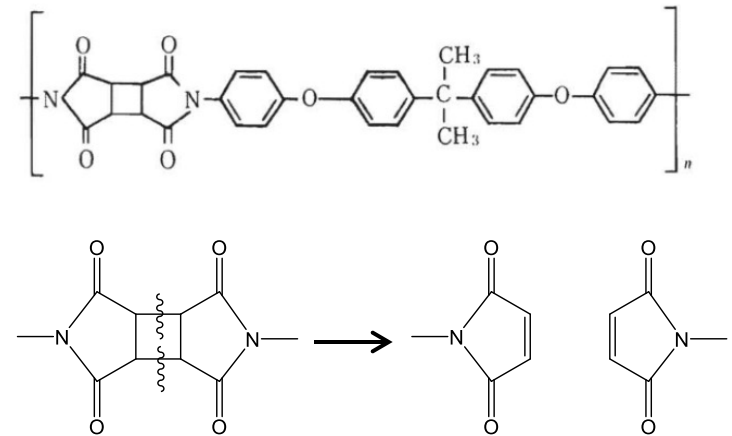
## 光異性化



## 光二量化



## 光分解



# Sharp to Incorporate UV2A Technology into Production of LCD Panels

## A Core Technology for Next-Generation LCD Panels for TVs

Practical Application of Photo-Alignment Technology, a World First

.....

Thus Sharp has adopted a special radiation and has developed UV2A technology for the alignment film in the result of combining proprietary exposure equipment and processing control over the alignment of liquid crystal molecules in the direction of the radiation. It can be applied beyond nanotechnology to control molecules which are only around two nanometers in size, measured in picometers.

<https://www.digitimes.com/photogallery/showphoto.asp?id=4134> 2023.3.6



.....

<http://sharp-world.com/corporate/news/090916.html>

48 2023.3.6



宮地 弘一

AVC液晶事業本部 要素技術開発センター

当社は世界で始めて、光配向技術による次世代液晶パネルの量産を堺工場ならび亀山工場ですtartさせることが出来ました。開発した技術は、UV<sup>2</sup>A\*<sup>1</sup>と命名し、LED AQUOSとして発売したLX1シリーズに搭載されました。UV<sup>2</sup>Aパネルでは、これまでAQUOSに用いられてきたASVパネルよりも大幅に透過率、コントラスト、液晶応答を改善することができています。特に透過率の向上は省エネに直結するため、液晶テレビのさらなる環境性能向上に大きく貢献しています。本稿では、液晶ディスプレイの表示性能を特徴付ける液晶配向技術の歴史と、今回のUV<sup>2</sup>A技術の開発取り組み、その製品の特徴について述べたいと思います。

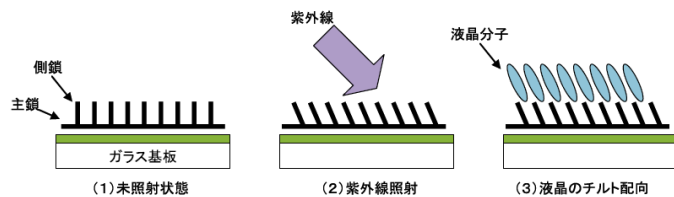


図6 光配向によるチルト角発現の概念図

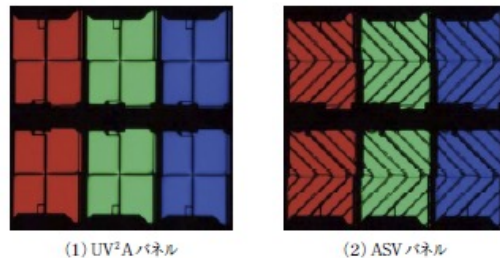


図7 白表示時の絵葉比較



図8 黒表示時の絵葉比較

という手法です。図では2つの領域を設けていますが、絵素内で分割するので目では識別できず平均化して見えることとなります。結果として、見る方向によって生じる差異を大幅に軽減することができます。しかしながら、ラビングというプロセスは前述の通り、ローラーに巻きつけた布で基板全体をこするといふ、基板サイズスケールのプロセスのため、この配向分割の実現が困難でした。

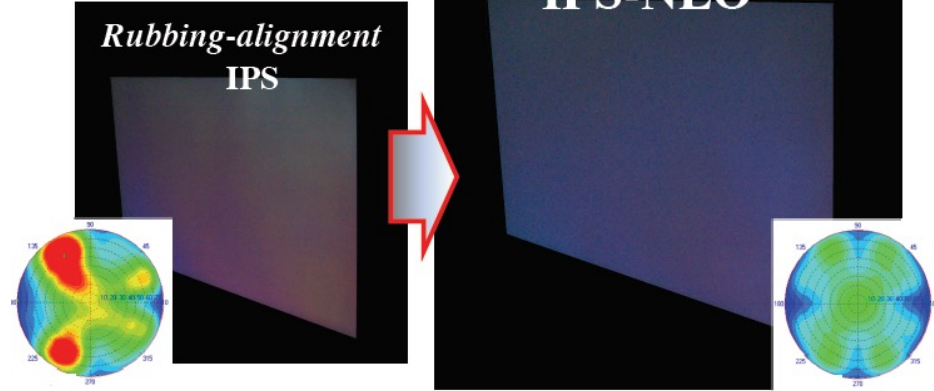
これら課題を一気に解決できると期待されたのが液晶の光配向技術でした。詳細は後述しますが、光配向技術では、ラビングの代わりに所定の紫外線を配向膜に照射します。したがって、ラビングレス、ノンコンタクトを実現できるため、①～③の課題を解決できます。さらに、フォトマスクを用いて各々の領域に分けて複数回の光配向処理を行えば、配向分割をも実現できるため、④の課題も解決

できます。このようなことから、1990年代は光配向技術がさかんに研究された時代となりました。

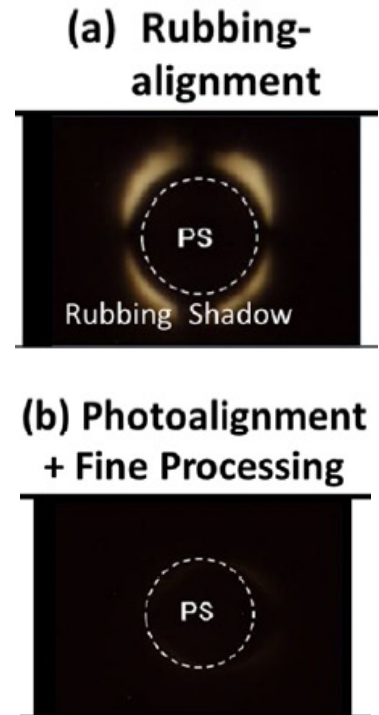
## 光配向の歴史

液晶の光配向技術では、これまでと同様に配向膜を形成しますが、ラビングの代わりに、配向膜表面へ紫外線照射を行います。図4に図示したような平行光の照射であり、入射方向および偏光状態によって種々の方式があります。波長については、その配向膜材料によって調整する必要がありますが、おおむね紫外線領域です。

最初の光配向は、アゾベンゼンで形成された表面が、その光異性化により液晶の配向方向を可逆的に制御可能であるという1988年の学術的な発見に始まります。その後、アゾベンゼン含有させた



	(a) Positive LC	(b) Negative LC
Bias Angle	<p>Interdigital Electrode <math>\phi</math></p>	<p>Bias Angle <math>\phi</math> Alignment Direction</p>
Rubbing-alignment	<p>Alignment Film Interdigital Electrode</p>	<p>Rubbing Pile Substrate Smaller Extent of Contact</p>
Photo-alignment	<p>Polarization Direction <math>E</math></p>	<p>Polarization Direction <math>E</math></p>





**Campus**  
NOTEBOOK  
Campus notebooks create the best school notebook world for students

A 5000

実験ノート **合成**

関 隆 右

1986.4.18 ~ 7.29

KOKUYO

**Campus**

NOTEBOOK

Campus notebooks create the best school notebook world for students

A 5000

**Campus**

NOTEBOOK

Campus notebooks create the best school notebook world for students

A 5000

**Campus**

NOTEBOOK

Campus notebooks create the best school notebook world for students

A 5000

**Campus**

NOTEBOOK

Campus notebooks create the best school notebook world for students

B 5000

**Campus**

NOTEBOOK

Campus notebooks create the best school notebook world for students

B 5000

**Campus**

NOTEBOOK

Campus notebooks create the best school notebook world for students

B 5000

**Campus**

NOTEBOOK

Campus notebooks create the best school notebook world for students

A 5000

5000 / 50

5000 / 50

5000

5000 / 50

5000

5000 / 50

5000 / 50

# 織高研での最初の実験

No. \_\_\_\_\_  
Date 61.4.18  
Run 9

Cc1c(C)nc(C)cc1 (95) + CCl3C(=O)OCC (182)  $\rightarrow$  Cc1c(C)nc(Cc2c(C)cc(C)cc2)cc1 (240.5) in CH2Cl2

Cc1c(C)nc(C)cc1 102.58 (96.8%) 6.8g 0.0716 ml  
CCl3C(=O)OCC 14g  

65.4	59.4
14	14
79.4	73.4

Cc1c(C)nc(C)cc1 6.8g (0.0716 ml)  $\text{E}$  CH2Cl2 に溶解し、  
 1700 回転 20 分 \* 14g CH2Cl2 中に溶解 (水冷却) (0.079 ml)  
 溶液を 100 ml ほど濃く加色して  
 → 1 夜放置 濃く加色して  
 → 水洗 → NaHCO3 洗 x 2 → 水洗 x 2  
 → Na2SO4 上で乾燥 → エバネート  
 207.4 - 189.2 = 14.2  
 14.2g (0.059 ml) 82.4%

1986/4/18

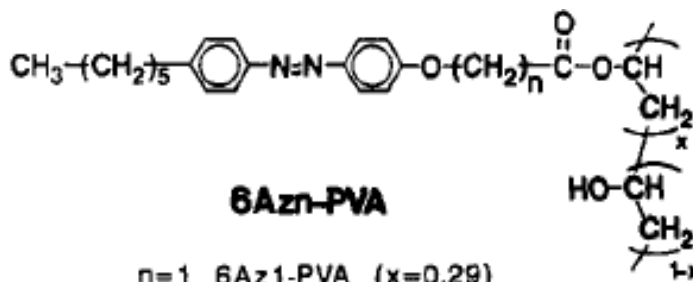
# LB膜の実験

6/10/74 cis Diagon 27 Angstroms for film thickness

213702 29.8

As-def. 300 Å

15.2 13.2  
 400 Å ~ 250 Å  
 7.5 392 Å  
 5.7 285 Å



1989/1/24



## 霞が関 工業技術院のあった建物

Google map

工業技術院  
次世代産業企画官室  
このあたり



「産官学共同プロジェクト」特集

通産省における研究



1. はじめに

一個人、一研究グループ、一研究機関では遠い目標に向かって、産官学の研究者が集まり効率を推進するために多くの研究開発プロジェクト...

通産省工業技術院において現在実施されているプロジェクトの研究開発推進制度は、次世代産業基盤開発制度(次世代)、大型工業技術研究開発プロジェクト、新エネルギー技術研究開発制度...

おそらく本誌の多く読者のみなさんにもおなじみの新素材や新規技術の性格上おもに本誌の筆記者自身、次世代プロジェクトの両面から深く関



筆者紹介 T. Agency of Ind 通商産業省工 Research Inst 繊維高分子材

筆者は、光機能高分子、分子集合体の化学が専門で、新進気鋭の形で行政府の本院において次世代プロジェクトの推進、調整、管理はバレーボールとロック鑑賞ということです。

本稿では、研究者と行政側の両者の立場から、産官学の連携が非常に重要な次世代プロジェクトに実務の立場から、通産省の研究開発プロジェクトを自説をまじえて概説いただいた。

表1 次世代プロ

Table with 4 columns: 分野 (Field), テーマ名 (Theme Name), 期間 (Period), and 内容 (Content). Rows include: 新材料 (New Materials), 導電性高分子材料 (Conductive Polymer Materials), 高結晶性高分子材料 (Highly Crystalline Polymer Materials), ファインセラミックス (Fine Ceramics), 高性能結晶制御合金 (High Performance Crystal Control Alloys), 複合材料 (Composites), 超耐環境性先進材料 (Superior Environmentally Resistant Advanced Materials), 光反応材料 (Photo-reactive Materials), 非線形光電子材料 (Non-linear Optoelectronic Materials), ケイ素系高分子材料 (シリコン系高分子材料) (Silicon-based Polymer Materials).



塩野さん

2001年1月

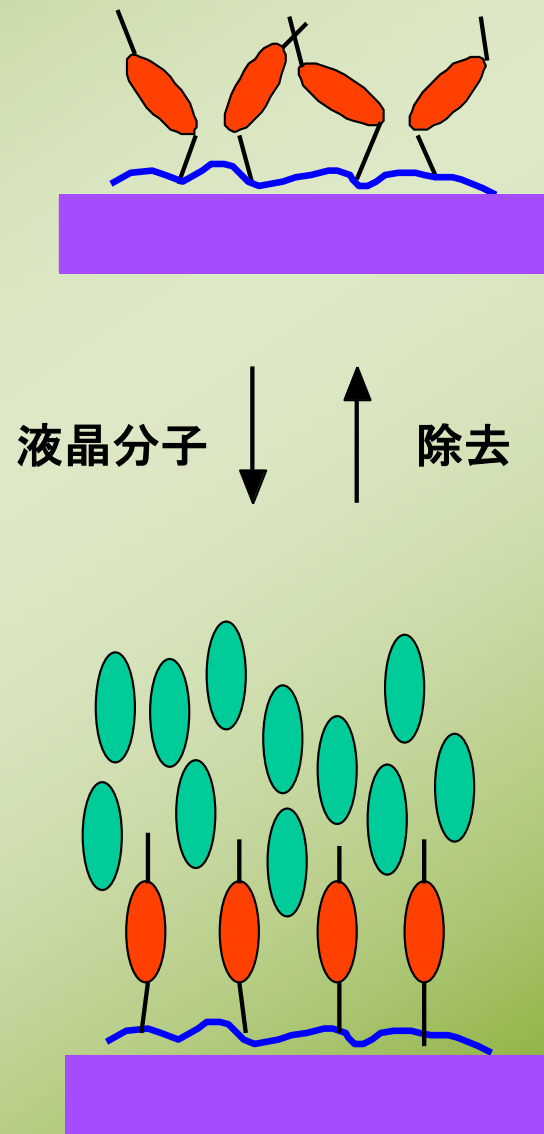
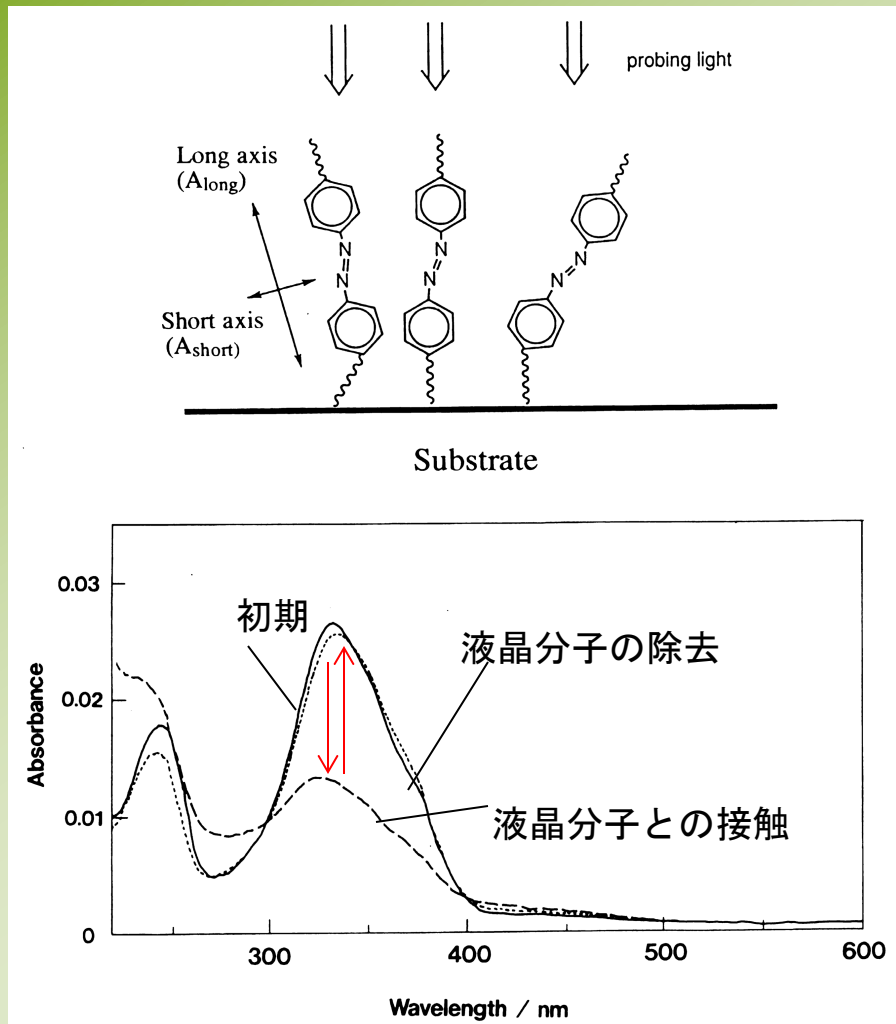


次世代産業技術企画官

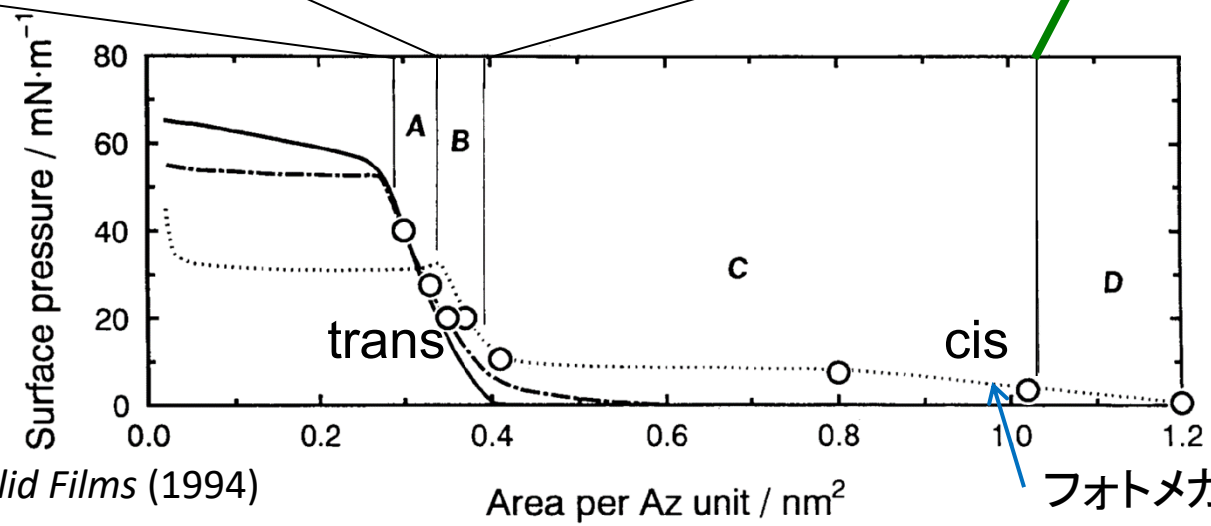
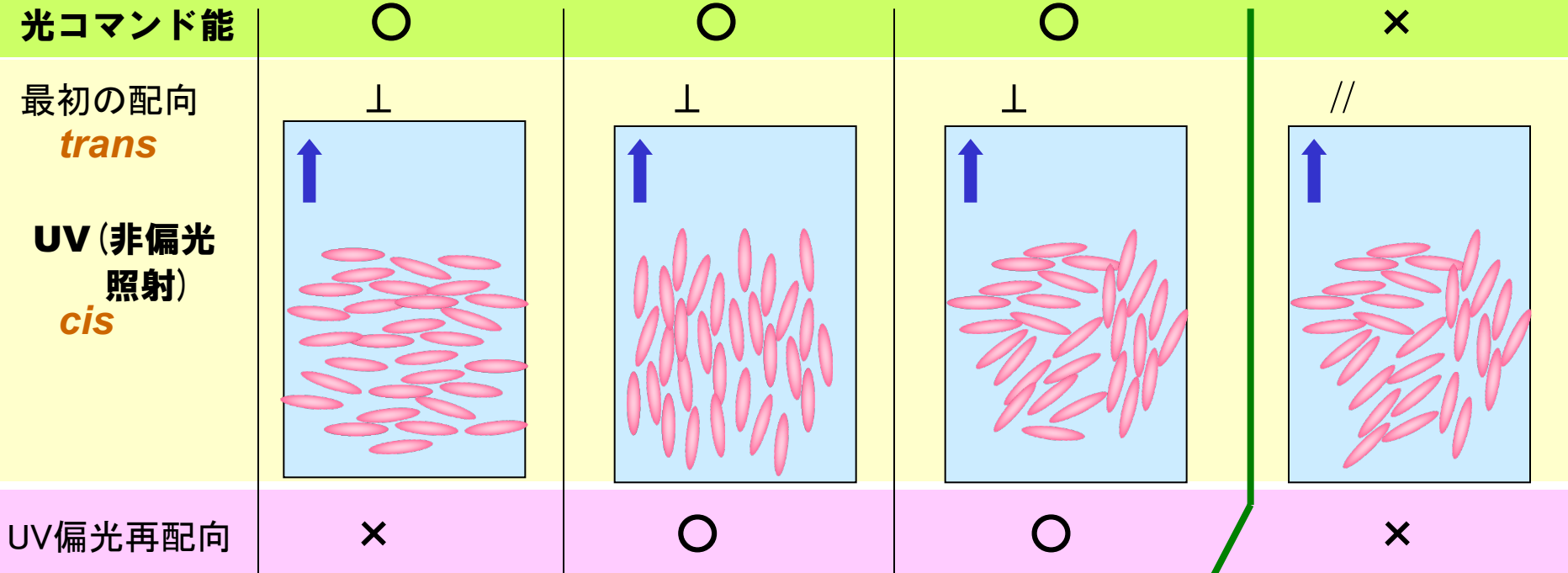
高橋 はるみ

〒100 通商産業省 工業技術院 東京都千代田区霞が関一丁目三番一号 電話代表(03)(350)1511(一五) 直通(03)(350)6095(六〇九五)

# Induced Fitting at Interface



# アゾベンゼンの平面密度と光配向挙動の関係



Seki et al., *Thin Solid Films* (1994)

フォトメカニカル効果へ



織高研のころ



筑波での最終講演（物質研）



中西房枝室長

Intermission