

報告番号	甲 第 12792 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 **Collective orientation behavior and induction of higher order smectic phases in random copolymers composed of azobenzene and cyanobiphenyl mesogens (アゾベンゼンとシアノビフェニルの二つのメソゲンからなるランダム共重合体の配向挙動と高次スメクチック相の誘起)**

氏 名 今西 亮太

論 文 内 容 の 要 旨

本研究は、有機系フォトニクス材料の分野で期待の大きい側鎖型液晶高分子の新しい機能を発現させるために、汎用メソゲンであるシアノビフェニルと光応答性のアゾベンゼンのランダム共重合体を合成し、構造評価と光応答性評価を行い、新規な側鎖型液晶高分子のランダム共重合体の機能創成を行うことを目的とした。

第 1 章では本研究で用いる液晶、アゾベンゼン、液晶高分子、側鎖型液晶高分子薄膜の配向性について背景の説明を行った。

液晶性高分子(LCPs)は、液晶分子を有する高分子であり低分子液晶とは異なり材料として十分な強度を持ち、自立膜が作成可能である。LCPs には、大きく主鎖型液晶高分子(MCLCPs)と側鎖型液晶高分子(SCLCPs)の二種類に分けられる。MCLCPs はその特徴的な性質からエンジニアリングプラスチックなどに実用化されている。しかしながら、SCLCPs は機能性材料として大きく期待がかけられているものの、いまだに広く使用された実用例がない。

光配向に用いられるフォトクロミック分子のひとつにアゾベンゼン (Az) がある。Az は分子の長軸方向に吸収遷移モーメントをもち、紫外光照射によってトランス-シス光異性化を示す。直線偏光を照射すると Az はトランス・シス光異性化を繰り返し、偏光の電場ベ

クトルと垂直な方向に光再配向する。また、非偏光を照射すると光異性化を繰り返して光の照射軸方向に配向することも知られている。側鎖に液晶性アゾベンゼンを有するポリマー (PAz) は、一般的な側鎖型液晶高分子と同様にホメオトロピック配向を示す。このホメオトロピック配向は Az の吸収遷移モーメントが基板と垂直になるため、基板の上から光を照射しても光の吸収効率が低く、光配向操作に不向きである。Az メソゲンを光応答に有利なプレーナー配向にするためには、表面偏析による自由界面からの制御や基板からのグラフト重合など煩雑な操作が必要であった。

側鎖型液晶高分子薄膜は一般的に自由界面の排除効果によってホメオトロピック配向を示す。当研究室ではシアノビフェニルポリマー (PCB) が例外的にランダムプレーナー配向を示すことを見出している。そこで、ランダムプレーナー配向性を有する CB と光配向性でホメオトロピック配向性を有する Az をランダム共重合化させることで、二つの特性を併せ持つランダム共重合体を得られるのではないかと考えた。これまで側鎖型液晶高分子のランダム共重合体の研究報告例は僅かで、特に薄膜の配向挙動に関する知見はこれまでなかった。そこで本論文では、一般的なメソゲンである CB と Az をランダム共重合させることで、新しい光応答性の SCLCPs を合成し、これらの配向や構造の評価と光配向挙動の知見を得ることを目的とした。

第 2 章では、一般的なメソゲンである CB と Az のランダム共重合体を合成し、液晶特性の評価を行った。

CB12 と Az のランダム共重合体(P(CB12-*r*Az))は、リビングラジカル重合である原子移動ラジカル重合(ATRP)によって重合した。得られた P(CB12-*r*Az)はモノマーの供給比とポリマーの共重合比がほぼ一致し、モノマーの供給比とポリマーの共重合比をプロットしたところ、理想共重合とほぼ同じ結果となった。これは、CB と AZ のどちらのモノマーも共通のメタクリレート重合基であり、しかもメソゲンと重合反応基の間に十分なスペーサー長が確保されていたためであると考えられる。また、どの共重合体でも 5 万程度の分子量であり、分子量分布ともに大きく離れた値はなかった。このことからランダム共重合体 P(CB12-*r*Az)を系統的に合成することができたと言える。

得られた P(CB12-*r*Az)の液晶特性を評価するため DSC 測定を行った。その結果、等方相の相転移温度がホモポリマーと比較して 20°C~40°C程度上昇していることがわかった。また、ホモポリマーでは見られない相転移ピークが 60°C~80°C付近に観測された。この相転移ピークが何に由来するものであるかを調査するために XRD 測定を行った。

X線回折 (XRD) 測定の結果からスメクチック相のラメラ間隔は、それぞれのホモポリマー(PAz, PCB12)の中間的な値を示すことがわかった。これはメソゲン同士が相分離を起こすことなく、相溶した状態でスメクチック相を形成している証拠となる。また、20° ~ 30° 付近にホモポリマーでは見られないシャープなピークが 1 つないし 3 つ観測されるこ

とを見出した。これらのピークは高次のスメクチック相由来のピークであり、このことからランダム共重合体はホモポリマーでは発現しないスメクチック B やスメクチック E などの秩序性の高いスメクチック相を発現することが判明した。

通常、ランダム共重合化させた場合には自由度の増加によって相転移温度が低下したり、構造が乱れたりするのが一般的である。しかし、今回の結果では相転移温度の上昇と秩序性の高いスメクチック相の発現という予想外の結果が得られた。これは特異的で興味深い結果であると言える。

なぜ高次のスメクチック相が発現したのかについては、CB と Az 間に何らかの相互作用(電荷移動相互作用が有力)が発生した、ランダム共重合化したことによって自由度が増加しメソゲンのパッキングにおいて自己調整を行ったなどが考えられるが、明確な証拠を得るには至っておらず、今後も継続した研究が必要である。

第 3 章では、ホメオトロピック配向を示す Az とランダムプレーナー配向を示す CB の二つの配向性が異なるメソゲンのランダム共重合体の薄膜での配向挙動について検討し、議論を行った。

メソゲンの配向を観測することができる UV-vis 測定の結果では、CB の共重合比が 23% ではホメオトロピック配向、77% ではプレーナー配向であることがわかった。しかし、そのほかの共重合比のランダム共重合体では、光が散乱してしまい測定することができなかった。この散乱は冷却時に液晶ドメインが大きく成長して光が散乱したためである。

次にスメクチックのラメラ構造の配向が観測できる斜入射小角 X 線散乱(GI-SAXS)測定を行ったところ、CB の共重合比が 23% では面外方向にのみ散乱がみられたことからホメオトロピック配向、57~77% では面内方向にのみ散乱がみられたことからプレーナー配向であることがわかった。36~50% ではスメクチック相のラメラ構造の散乱が面内方向と面外方向の両方にみられた。このことから中間的な共重合比のランダム共重合体ではハイブリッド状態であると言える。

分子の角度を測定することができる偏光多角入射分解分光(p-MAIRS)測定では、CB と Az のメソゲンの角度を求めることができる。その結果、CB の共重合比が 23% の場合のみ 19° とホメオトロピック配向を示し、それ以上の共重合比では $63\sim 79^\circ$ とすべてプレーナー配向を示した。興味深いことに GI-SAXS 測定にてハイブリッドと観測された共重合比でもプレーナー配向であると観測された。これは自由界面付近の一部のみ排除体積効果によってホメオトロピック配向を示し、大部分はプレーナー配向であることを示している。また、特性吸収帯を用いて CB と Az のメソゲン角度を評価したところ、両者はほぼ同じであると観測されたことから、二つのメソゲンは協同的に配向していることもわかった。

第4章では、第3章にて得られた光再配向が可能なAzを含むプレーナー配向性側鎖型液晶高分子の光照射による配向特性を評価し議論を行った。今回は良好にプレーナー配向を示したCBの共重合比が57~77%のものを用いて光再配向を行った。

まずは直線偏光を照射することによる面内一軸配向制御について議論した。UV-vis測定の結果から非常に高い二色性が観測された(秩序パラメータ、 $S=0.54$)。これはCB(300nm)とAz(360nm)のどちらの吸収も高い二色比を示したことから二つのメソゲンが協同的に配向していると言える。GI-SAXS測定の結果では偏光と平行方向にX線を照射した像のみに散乱がみられたことから、スメクチックのラメラ構造も同様に面内一軸配向していることがわかった。

次に非偏光を照射することによる面外配向制御を検討した。UV-vis測定の結果、CBとAzのどちらの吸収も照射前と比較して減少していることがわかった。またGI-SAXS測定の結果からスメクチック相も同様に面外方向に配向していることが観測された。

これらの二種類の光配向制御はどちらも加熱によって元のランダムプレーナー配向に戻ることから、光と加熱の刺激を用いて三次元光配向制御を可能にしたと言える。

第5章にて全章のまとめと展望について述べた。

本研究では、新たに設計した側鎖型液晶高分子の新しい可能性の模索とこれらの構造と光配向特性の知見を得ることを目的に研究を行った。第2章では、CBとAzのランダム共重合化によって等方相の相転移温度の上昇と高次のスメクチック相の発現という特異的で興味深い結果を得た。第3章では、二つの配向性の異なるメソゲンのランダム共重合体の薄膜は共重合比によって配向制御が可能であるという結果を得た。第4章では、光応答性分子を有するプレーナー配向側鎖型液晶高分子の光と加熱操作を用いた三次元光配向制御を行った。以上3つの結果は、当初の目的である新たな設計に基づく鎖型液晶高分子にて新しい構造形成と高度な光配向挙動を達成することができ、有機フォトニクス技術に強く貢献できるものと言える。今後の展望としては、高次のスメクチック相の発現理由の解明、高次のスメクチック相を応用した材料(液晶性半導体など)への展開、高度な制御を可能とする光配向膜の調製への応用などへの展開が考えられる。