

令和元年6月12日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26288058

研究課題名(和文) 大きな複屈折を有する液晶高分子の合成と光学材料への応用

研究課題名(英文) Synthesis of highly birefringence liquid crystalline polymers for optical materials

研究代表者

小西 玄一 (Gen-ichi, Konishi)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：20324246

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,200,000円

研究成果の概要(和文)：原子屈折の高いアルキルスルファニル基をもつメソゲンの液晶性の発現に成功した。さらに液晶温度範囲の拡大を行った。分子構造の対称性を下げるにより、融点の低下と液晶相温度範囲拡大し、さらにはネマチック相も形成されやすくなった。片方末端にメチルチオ基(SMe)、反対側のパラ位にイソチオシアネート(NCS)、シアノ基(CN)を導入した2つの非対称性分子と両末端にSMeを有する対称系分子を合成し、0.7を超える複屈折を実現した。また、高複屈折性のメソゲンに対してアクリル基を2つ導入した架橋剤とアクリルモノマーを光重合することにより、高複屈折性のフィルムを作製することにも成功している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高複屈折性液晶材料はLCDフィルム、レーザー発振用フィルム、光記憶デバイス等への応用されており、さらなる高複屈折化が求められている。高複屈折性液晶は、偏光板やLCDフィルムを単一成分で作製することができ、ディスプレイの性能向上、大画面化、製造コストの削減など、そのインパクトは計り知れない。今回、実用化にはいくつかの壁があるが、上記の条件を満たす、複屈折0.8に迫る液晶材料の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：We designed new bistolane nematic liquid crystals with alkylsulfanyl groups for extraordinary birefringence materials. A symmetric derivative contains short terminal methylsulfanyl groups (SCH₃) on both ends, while two asymmetric derivatives contain a methylsulfanyl group on one end, as well as a highly polarizable cyano (CN) or isothiocyanate (NCS) group on the other end. These materials exhibited a well-defined enantiotropic nematic phase, as well as an extremely high birefringence ($n > 0.6$). Most notably, the NCS derivative achieves an extremely high value of 0.77 at 550 nm.

研究分野：有機材料化学

キーワード：高複屈折性液晶 液晶 パイ電子系

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高複屈折性液晶材料は LCD フィルム、レーザー発振用フィルム、光記憶デバイス等への応用されており、さらなる高複屈折化 (Δn) 求められている。性能向上の効果として、たとえば $\Delta n = 0.6$ 、螺旋ピッチ 550 nm のコレステリック液晶を実現した場合、光の選択反射領域は 385 ~ 715 nm (選択幅 330 nm) となり、ほぼ可視光全域の選択反射が可能となる。このようなフィルムは、現状では複数のフィルム (選択幅 100 ~ 150 nm 程度) を積層することで達成されている偏光板や LCD フィルムを単一成分で作製することができ、ディスプレイの性能向上、大画面化、製造コストの削減など、そのインパクトは計り知れない。本申請者らは、実用的な高複屈折フィルムの創製を指向して、モノマー設計の基礎となる液晶分子の物性評価法と分子設計指針にはじまり、高分子化までのプロセスを検討してきた。本研究はその発展である。

2. 研究の目的

本申請者らは、これまでに**顕微分光法による目的化合物単体の Δn 測定法の確立**、ジナフチルジアセチレン骨格を用いた**高複屈折性液晶の実現 ($\Delta n = 0.62$ at 550 nm)**、室温でネマチック相を示しかつガラス化可能なジフェニルジアセチレン骨格を有する**高複屈折性ポリメタクリレート**の合成などを行ってきた。本研究では、新しい液晶高分子と大きな複屈折をもつ主鎖型高分子液晶やネットワークポリマーの創製をめざす。

3. 研究の方法

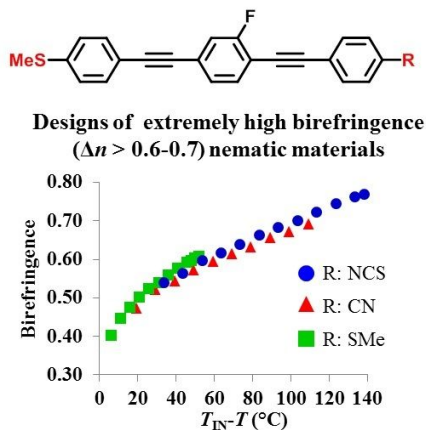
本研究は、**高分子系高複屈折性液晶材料**の開発であり、新しい複屈折性液晶材料の探求と高分子でしか達成できない物性や機能をモノマーの設計を主眼としている。モノマー設計は、計算化学によるシミュレーションも含めて適切な芳香族系成分 (アリール基) を探索する。同時に液晶転移温度の低下のための分子設計も行う。また、高分子の特徴を活かした機能化手法として、超分子的な相互作用による高複屈折化や系に適したキラルドーパントの探索も行う。応用として、偏波分離フィルム、赤外線カットフィルター、液晶レーザーのキャビティの高性能化、有機・無機ハイブリッド材料などへとスコープを拡張する。

4. 研究成果

以下、代表的な成果について例をあげて説明する。

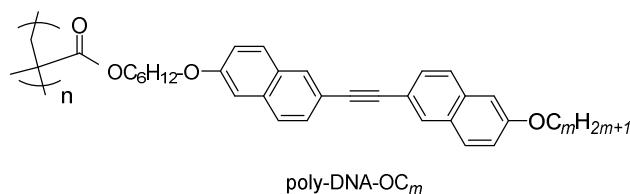
可視領域で無色透明な液晶の n の最高値を目指して

本研究では、原子屈折の高いチオエーテル基 (アルキルスルファニル基) をもつメソゲンの液晶性の発現に成功したのを出発点として、それらを発展させてさらなる高複屈折化を行うには、液晶温度範囲の拡大を行った。分子構造の対称性を下げるにより、融点の低下と液晶相温度範囲拡大し、さらにはネマチック相も形成されやすくした。また、中心のベンゼン環にフッ素を有するビストラン構造が、S どちらのパッキングを防ぐことを利用した。片方末端にメチルチオ基 (SMe)、反対側のパラ位にイソチオシアネート (NCS)、シアノ基 (CN) を導入した 2 つの非対称性分子と両末端に SMe を有する対称系分子を合成し、液相相転移挙動および光学特性の評価を行った。その結果、0.7 を超える複屈折を実現した。



高複屈折性アクリル樹脂の開発とその発展 (過去の例も含む)

側鎖型の高複屈折性高分子液晶として、トラン構造 (ジアリールアセチレン、ジフェニルエチン) をメソゲンとするアクリル系高分子をとりあげる。フェニル基を有する一般的なトラン液晶は、 Δn が 0.15-0.20 程度であるため、ここではジナフチルアセチレン化合物を設計・合成した。

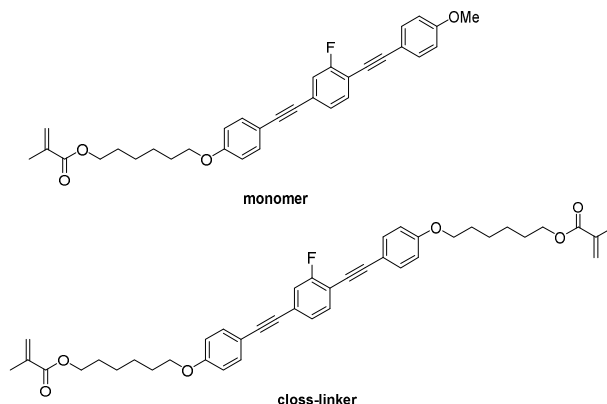


末端アルキル炭素数が 1,3,6 の 3 つのポリメタクリレート誘導体を合成し、偏光顕微鏡による観察と DSC 測定を行った。その結果、テイル炭素数が 1 と 3 のときに広範囲にネマチック相のみを示すことがわかった。m = 1 のポリマーはガラス転移点は、67 であるが、室温でガラス化しており、ネマチック配向を保持する。

また、複屈折の分子量依存性の評価を行ったところ、m = 1 のとき、ポリマー > オリゴマー > モノマーの順に大きな値を示し、分子量の増加と共に Δn が向上することがわかった。メソゲンに由来する分極率は等しいので、 Δn の向上は高分子化による配向性の向上に起因しており、高分子化は加工性や熱的・機械的特性の付与だけでなく、光学特性（屈折率や複屈折）向上に有用であることがわかった。

光硬化を利用した高複屈折性フィルムの作製

我々が開発した高複屈折性のメソゲンに対してアクリル基を 2 つ導入した架橋剤とアクリルモノマーを光重合することにより、高複屈折性のフィルムを作製することにも成功している。詳細は割愛するが、ピストランを基本骨格とする架橋剤とモノマーを UV ランプを用いて重合すると高分子化によって、 Δn が 0.40 を達成した。モノマー単体が 0.35、架橋剤が 0.25 であるので、ポリマー化によって Δn が向上していることがわかった。これは、配向性の向上よりも、フリーボリュームの減少による効果ではないかと考えている。さらにネマチック液晶温度範囲も大きく広がる。不溶性のネットワーク型ポリマーにも展開できる。



なお、主鎖型高分子液晶への展開に関する論文は、現在作成中である。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 20 件)

- (1) 研究内容を含む当該分野の現状についての総合論文・総説
「次世代の光学材料を指向した高複屈折性液晶の開発」荒川優樹, 小西玄一, 有機合成化学協会誌, 76(10), 1076-1085 (2018).
- (1) Y. Arakawa, H. Kuwahara, M. Tokita, G. Konishi, H. Tsuji “New fabrication approach to develop a high birefringence photo-crosslinked film based on a sulfur-containing liquid crystalline molecule with large temperature dependence of birefringence” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **662**, 197–207 (2018).
- (2) Y. Arakawa, S. Kang, H. Tsuji, J. Watanabe, G. Konishi, “The design of liquid crystalline bistolane-based materials with extremely high birefringence” *RSC Adv.*, **6**, 92845-92851. (2016).
- (3) Y. Arakawa, S. Kang, H. Tsuji, J. Watanabe, G. Konishi, “Development of novel bistolane-based liquid crystalline molecules with an alkylsulfanyl group for high birefringence materials” *RSC Adv.*, **6**, 16568–16574 (2016).
- (4) Y. Arakawa, S. Kang, G. Konishi, “Highly birefringent polymer films from the photo-crosslinking polymerisation of bistolane-based methacrylate monomers” *Liq. Cryst.*, **42**, 1419-1427 (2015).
- (5) Y. Arakawa, S. Kang, J. Watanabe, G. Konishi, “Synthesis of novel fluorinated bis(biphenyl)diacetylene derivatives as highly birefringent nematic liquid crystalline materials” *Phase Transit.*, **88**, 1181–1192 (2015).
- (6) Y. Arakawa, S. Kang, J. Watanabe, G. Konishi, “Assembly of thioether-containing rod-like liquid crystalline materials assisted by hydrogen-bonding terminal carboxyl groups” *RSC Adv.*, **5**, 8056–8062 (2015).
- (7) Y. Arakawa, S. Kang, J. Watanabe, G. Konishi, “Synthesis, phase transition behaviors, and

- birefringence properties of fluorinated diphenyl-diacetylene derivatives” *Chem. Lett.*, **43**, 1858–1860.
- (8) Y. Arakawa, S. Kang, S. Nakajima, K. Sakajiri, S. Kawachi, J. Watanabe, G. Konishi, “Synthesis of new wide nematic diaryl-diacetylenes containing thiophene-based heteromonocyclic and heterobicyclic structures, and their birefringence properties” *Liq. Cryst.*, **41**, 642–651 (2014).
- (9) S. Sasaki, K. Igawa, G. Konishi, “The effect of regioisomerism on the solid-state fluorescence of bis(piperidyl)anthracenes: structurally simple but bright AIE luminogens” *J. Mater. Chem. C*, **3**, 5940–5950 (2015).
- (10) S. Sasaki, S. Suzuki, W. M. C. Sameera, K. Morokuma, G. Konishi “Highly twisted N,N-dialkylamines as a design strategy for turn of typical aromatic hydrocarbons as steric environment-sensitive fluorophores” *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 8194–8206 (2016).

〔学会発表〕(計 25 件)

〔図書〕(計 1 件)

- (1) 荒川優樹, 小西玄一, **ジフェニルジアセチレン誘導体を活用した大きな複屈折を有する液晶高分子の設計技術**, 「光学樹脂の屈折率、複屈折制御技術」技術情報協会編 2017 年

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号 (8 桁)：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：