

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810112

研究課題名(和文) 超分子液晶のナノ構造を活用する高分子分離膜の開発

研究課題名(英文) Development of Polymer Thin-Films Using Supramolecular Liquid-Crystalline Materials

研究代表者

坂本 健 (Sakamoto, Takeshi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・助教

研究者番号：50626223

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：液晶の自己組織化ナノ構造を活用した規則構造を有する高分子材料は様々な機能性材料となることが期待される。本研究では、ブルー相構造規則構造を形成する液晶高分子および超分子液晶を開発した。新規に開発した重合性ネマチック液晶および超分子ネマチック液晶にキラル剤を添加することにより、ブルー相を発現させた。さらに重合性のブルー相について光重合を行うことにより、安定なブルー相構造を有する高分子膜を作製した。得られたブルー相構造を有する高分子の構造を調べ、キラル剤の濃度の効果を検証した。

研究成果の概要(英文)：Liquid-crystalline polymers have attracted attentions because of their unique properties. In the present study, polymerizable nematic liquid crystals and supramolecular nematic liquid crystals were synthesized and the composites of these nematic liquid crystals and a chiral dopant show cubic blue phases. Polymer films with stabilized blue phases were obtained by photopolymerization of the composites. The ordered structures of the polymers were examined.

研究分野：高分子材料

キーワード：液晶高分子 ブルー相 キラル液晶 自己集合

1. 研究開始当初の背景

秩序構造を有する高分子は、その構造に由来するイオン輸送能や分子認識能、分離膜など様々な機能を発揮する。キラル構造を有する液晶分子の自己組織化を利用して、キラルなナノ空孔を有する高分子膜を開発できれば、分子認識能や光学特性を有する高分子材料が得られると期待される。キラル構造を持つ液晶には、キラルカラムナー相やキラルスメクチック相、コレステリック相(キラルネマチック相)、ブルー相がある。ブルー相はネマチック液晶を形成する分子が強いらせん誘起力によって二方向にねじれて集合した二重らせんシリンダー構造を基本構造とし、このシリンダーがキュービク状に集合した構造を有している(図1)。重合性液晶、特に相互作用部位を有する超分子構造を含む重合性液晶からこれらのキラル液晶を作製・固定化すれば、新たな高分子機能膜材料が作製できると考えた。特にブルー相は光学材料などへの応用が期待されているが、発現条件が限られていることもあり、高分子材料としての応用研究は限定的であった。ブルー相の構造を有する重合性超分子液晶が開発することは、規則構造を有する高分子材料開発において、重要である。

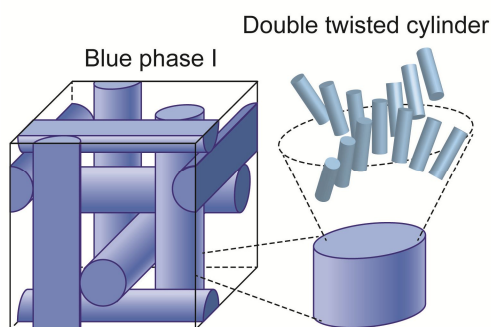


図1. ブルー相の構造

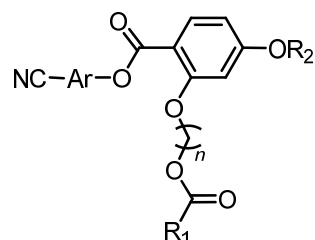
2. 研究の目的

本研究の目的は、コレステリック液晶やブルー相液晶の特徴を生かしてキラル秩序構造を有する高分子膜を作製し、機能材料として展開することである。特にブルー相の形成および超分子液晶の固定化によるナノ多孔構造を有する膜材料の開発を目指した。具体的には以下の材料開発に注目する。

- (1) 相互作用部位を有する重合性室温ネマチック液晶分子の開発
- (2) ブルー相構造を有する高分子フィルムの作製
- (3) 超分子キラル液晶相の開発と重合

3. 研究の方法

(1) 新規重合性ネマチック液晶の開発
コレステリック相やブルー相のホストとなるネマチック液晶を開発した。分子長軸方向に分子間相互作用や刺激応答を示す極性官能基を有し、短軸方向に重合基を有するT字型の分子構造を設計した(図2)。T字型構造とすることで分子のパッキング力を低減し、ネマチック相を発現させた。



(-R₁: -CH=CH₂, Ar: biphenyl) (n = 2, 4, 6)

図2. ネマチック液晶の分子構造

- (2) ブルー相構造を有する高分子フィルムの作製

合成した重合性ネマチック液晶とキラル剤を複合化し、重合性のコレステリック液晶を得た。また、キラル剤の濃度を上昇させ、精密な温度制御を行うことで、重合性のブルー相を得た。得られた重合性コレステリック液晶および重合性ブルー相を光重合し、規則構造の固定化と得られた構造の評価を行った。

- (3) 超分子キラル液晶相の開発と重合

T字型分子の共有結合でつながった分子長軸方向の構造を、水素結合による超分子構造に置換した超分子ネマチック液晶を設計・合成した。さらに得られた超分子液晶とキラル剤の複合化を行い、ブルー相を作製した。

4. 研究成果

(1) 極性基としてシアノビフェニル基を、重合基としてアクリレート部位を有するT字型構造の重合性ネマチック液晶分子を得た。

得られた分子は室温を含む広い温度範囲でネマチック液晶を形成したが、室温で静置することにより冷結晶化した。そこで、分子短軸方向のリンカー部位の長さが C2~C6 である複数種類の分子を混合することにより、透明点 43.3 で、室温を含む広い温度範囲で安定的にネマチック相を発現する重合性液晶を得た。また参考用に合成した、アクリル酸エステル部位をプロピオン酸エステル部位 (-R₁: -CH₂-CH₃)とした非重合性の分子も、同様のネマチック液晶性を示した。

(2) 得られた重合性ネマチック液晶の混合体とキラル剤(イソソルビド誘導体)を複合化することにより、重合性のキラル液晶を得た。キラル剤の濃度が 1~6 wt%の条件において、複合体はコレステリック液晶を形成し、コレステリック構造のピッチはキラル剤の濃度に応じて変化した。キラル剤濃度 4~6 wt%の条件では可視光の選択反射による構造色を示した。さらに 7 wt%以上添加すると、ブルー相に由来するプレートレットテクスチャーを示した(図3)。

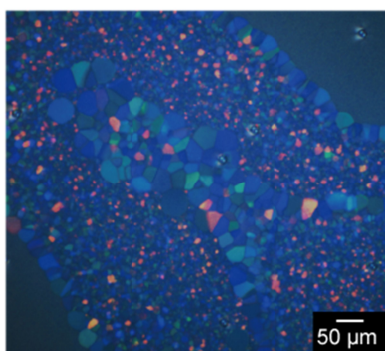


図3.プレートレットテクスチャーを示すブルー相の偏光顕微鏡写真

コレステリック相およびブルー相の構造を光重合によって固定化することに成功した。重合前はブルー相を示す温度範囲が 1K 以下の狭い領域であったのに対し、重合後はブルー相の構造を示す温度範囲が高温側に 10K 以上、低温側に 30K 以上、広がっていることが分かった。さらにブルー相の構造について、顕微分光装置および共焦点レーザー顕微鏡を用いて詳細に調べた。ブルー相においてキュービクの格子が形成され、格子サイズがキラル剤の濃度によって変化する様子が観察できた。側鎖に極性官

能基を持つブルー相高分子の報告例は少なく、今後の材料開発が期待される。

(3) 分子長軸方向にピリジン部位を有する T 字型分子を設計合成した。この分子と芳香族カルボン酸を複合化することにより、超分子ネマチック液晶が得られた。リンカー部位の長さが異なる 3 種類の超分子液晶を複合化することにより、ネマチック液晶が安定化した。さらにキラル剤を添加することにより、超分子コレステリック相および超分子ブルー相が発現に成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 2 件)

- 1) Takeshi SAKAMOTO, Takahiro IIZAWA, Masafumi YOSHIO, Yasushi OKUMURA, Hirotsugu KIKUCHI, Takashi KATO, “Development of Polymer Materials Forming Liquid-Crystalline Blue Phase Structures”, 第 65 回高分子学会年次大会, 年, 神戸国際会議場(神戸市、兵庫), 2016 年 5 月 25 日.
- 2) 飯澤 孝裕, 坂本 健, 吉尾 正史, 加藤 隆史, “重合性コレステリック液晶を用いた機能性高分子材料の作製”, 第 64 回高分子学会年次大会, 札幌コンベンションセンター(札幌市、北海道), 2015 年 5 月 29 日.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等 該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂本 健 (SAKAMOTO, Takeshi)

東京大学大学院工学系研究科・助教

研究者番号：50626223

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし

(4) 研究協力者

該当なし