

令和元年6月19日現在

機関番号：13904

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14493

研究課題名(和文) 硫黄の相互作用を利用した新しい液晶性高分子群の創製と偏光素子への応用

研究課題名(英文) Development of novel sulfur-containing liquid crystalline polymers and their application to various polarizing films

研究代表者

荒川 優樹 (Arakawa, Yuki)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30757365

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：ビスフェニルベンゾエートおよびビストランの硫黄系類縁体構造を側鎖および主鎖に導入した新しい液晶性高分子の合成、相転移挙動、液晶相構造および光学特性の評価を行った。それら分子構造を側鎖に導入した高分子は酸素系類縁体と比較して、隣接分子間距離の接近、液晶相中における分子のチルト角の減少、結晶化など、特徴的な相転移挙動を示すことがわかった。また、光重合系のモノマーを合成し、それらの一軸配向状態における光架橋反応により、液晶相の一軸配向を固定したフィルムの作製に成功した。主鎖型高分子も液晶相を形成し、室温ではガラス化することがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分極率の高いチオエーテルをリンカーとする液晶性高分子は、位相差フィルムなどへの応用を指向した高複屈折性材料に適した分子設計の一つであると考えられるものの、これまでに液晶性高分子における研究例は極めて少なく、それらの液晶性や光学特性は明らかになっていない。本研究では、様々な液晶分子構造をチオエーテル鎖で連結した側鎖型および主鎖型高分子を合成し、それらの相転移挙動、液晶相構造、および光学特性の評価を行った。従来の炭素や酸素系と比較して特異な液晶相構造を示すことや、優れた光学特性を有することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：We developed new sulfur- or thioether-containing liquid crystalline polymers based on bisphenyl benzoates and bistolans that are representative mesogenic structures. At first, we designed polymers with such mesogenic structures in the side chains, and revealed that they form well-defined liquid crystal phases that are distinct compared with those for ether counterparts, due to sulfur attractive interaction. In addition, we synthesized a bifunctionalized photo-polymerizable thioether-containing liquid crystalline monomer, and successfully fabricated its uniaxially aligned film. In comparison to the ether counterpart, it showed higher birefringence, promising its usefulness for high birefringence materials. Finally, polymers with thioether-containing bisphenyl benzoates in the main chains also synthesized. They formed liquid crystal phases, and were vitrified at ambient temperature, showing their potential for liquid crystal film applications.

研究分野：液晶化学

キーワード：液晶性高分子 硫黄 チオエーテル 偏光材料 複屈折

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

1. 研究開始当初の背景

近年、液晶分子をホスト材料に用いた波長可変レーザーや、バックライトを不要とする低消費電力型次世代液晶ディスプレイ用の円偏光反射フィルムなど、大きな複屈折を利用した偏光フィルムは重要かつ緊急性を有する材料開発の一つとなっている。そのような材料を具現化するための最適解として、複屈折の大きな液晶性分子の配向状態の固定が可能な新しい高複屈折性高分子液晶材料の開発が挙げられる。我々はこれまでに、分極率の大きなチオエーテル結合を導入した新しい低分子液晶において、分子分極率および硫黄の分子間引力相互作用により、炭素や酸素系の類縁体と比較して大きな複屈折を示すことを見出してきた。これらチオエーテル系液晶分子は、高複屈折性高分子液晶材料にも有用であることが期待されるものの、液晶相を形成しにくいことから、これまでに液晶性高分子における研究例は極めて少なく、それらの液晶性や光学特性は明らかになっていない。

2. 研究の目的

上で述べたように、分極率の高いチオエーテルをリンカーとする液晶性高分子は、位相差フィルムなどの光学フィルムへの応用を目的とする高分子材料に適した分子設計の一つであると考えられるものの、これまでに液晶性高分子における研究例は極めて少なく、それらの液晶性や光学特性は明らかになっていない。本研究では、様々なメソゲン構造をチオエーテル鎖で連結した側鎖型および主鎖型高分子を合成し、それらの相転移挙動、液晶相構造、および光学特性の評価による偏光素子への応用を指向した材料開発を目的とした。

3. 研究の方法

本研究ではメソゲン末端に硫黄を有する棒状分子構造を側鎖および主鎖に導入した新しい液晶性高分子の相転移挙動、液晶相構造および光学特性の評価を行った。具体的には、図 1-4 にそれぞれ示すビスフェニルベンゾエート系分子とビストラン系分子の硫黄誘導体を導入した高分子を設計した。ビスフェニルベンゾエート系高分子は、その酸素類縁体が広い温度範囲でネマチック(N)相を示し、室温にてガラス化するため、汎用的に用いられている。それらの硫黄系類縁体の開発は、従来の材料よりも大きな光学的異方性を有する新しい高分子液晶材料への応用展開が期待できる。一方でビストラン系分子は、その広い共役系構造により、蛍光発光性、高複屈折性、大きな相互作用による高い配向性を有する機能性材料としての応用が期待できる。

4. 研究成果

ビスフェニルベンゾエート系側鎖型液晶性高分子

図 1 に示すビスフェニルベンゾエートの両末端に硫黄を有するメソゲン骨格を側鎖に有するポリメタクリレートを合成し、その液晶性を明らかにした。それぞれのポリマーは対応するメタクリレートモノマーと開始剤に AIBN を用いたフリーラジカル重合により合成を行った。主鎖とのリンカー炭素を 6 に固定し、末端のチオエーテル基の炭素数(m)が 1-8 のポリマー[数平均分子量(M_n)が 1.0×10^4 - 2.0×10^4 、分散度(M_w/M_n)が 3-4 程度]を得ることができた。偏光顕微鏡(POM)観察および示差走査熱量測定(DSC)より、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層構造を有するスメクチック(Sm)相を示す傾向が確認された。炭素数の増大に伴い剛直なメソゲン部位と柔軟なアルキル鎖がミクロ相分離し、層構造が形成されたものと考えられる。

次に、同じ末端炭素数が 6 のエーテル(酸素系)類縁体との比較を行った。チオエーテル類縁体はエーテル類縁体と比べて昇温過程における液晶相への転移点(融点)および冷却過程における結晶化温度を除く、各相転移温度が低下することがわかった。融点および結晶化温度の上昇は硫黄原子の引力相互作用による結晶化の促進、およびその他相転移温度の低下はエーテル結合(117°)と比較して、チオエーテル結合の小さな結合角(105°)に起因した立体障害によるものと考えられる。また、チオエーテル類縁体のスメクチック C(SmC)相は、エーテル類縁体と比較して隣接分子間距離の減少およびそのチルト角が 30° 程度減少したバイレイヤー構造を形成することがわかった(図 1)。このチルト角の

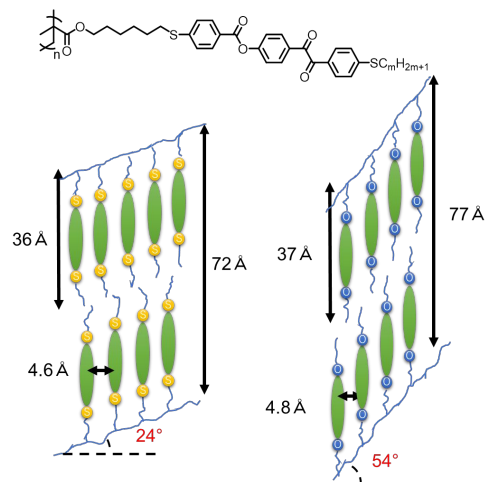


図 2. ビスフェニルベンゾエート系側鎖型高分子の構造および硫黄系および酸素系類縁体の液晶相構造

減少は硫黄による分子間引力相互作用に起因すると考えられる。

ビストラン系側鎖型液晶性高分子

液晶性を付与するためにビストラン構造の中心のベンゼン環にフッ素あるいはメチル基を導入したチオエーテル系およびエーテル系のポリメタクリレートを合成した。まず、フッ素を有するモノマーは高温側に流動性の高い N 相を示し、その低温側に粘性の高い Sm 相を示し、立体障害の大きなメチル基を導入したモノマーは N 相のみを示すことがわかった。それらのポリマーは、どちらも SmA 相のみを示し、室温では結晶化することが明らかとなった。一方で、末端にメトキシ基を導入したエーテル類縁体は、モノマーおよびポリマーともに N 相のみを示した。チオエーテル類縁体における SmA 相の層間隔(約 37Å)は、側鎖長(約 29Å)よりも大きく、図 2 に示すように側鎖の隣接分子が反平行にパッキングしていることが示唆される。これらの結果は、側鎖間の硫黄相互作用に起因するものと考えられ、従来のエーテル類縁体とは異なる液晶相構造を示すことが明らかとなった。

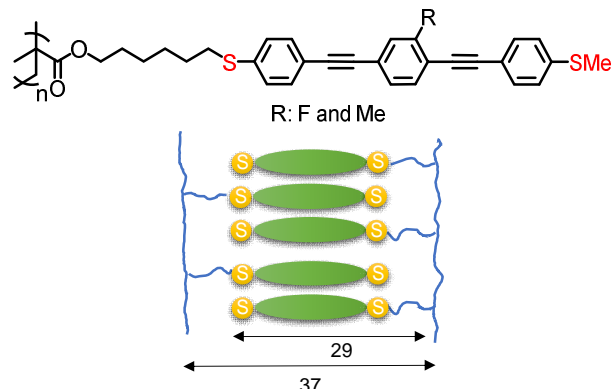


図 2. ビストラン構造を側鎖に有する高分子とそれらの液晶相における分子パッキング。

光架橋反応による一軸配向フィルムへの展開

上述したように、硫黄をメソゲンの末端に有する液晶分子構造を導入した側鎖型高分子系は、その分子間相互作用により結晶化することがわかった。そこで、図 3 に示す硫黄系ビスフェニルベンゾエートの両末端にアクリロイル基(光反応性官能基)を有するモノマー(以下、BPM-S)を設計し、光架橋反応による液晶配向状態の固定を試みた。BPM-S の POM 観察および DSC の第一次昇温過程では、液晶相の形成は見られなかったものの、等方相からの冷却過程において 66°C から 40°C にて、N 相を示すことがわかった。一方で、室温まで冷却した後の第二次昇温過程では、約 64°C から約 67°C にて N 相を形成することから、BPM-S は多結晶系を示すことがわかった。次に得られたモノマーの複屈折の温度依存性を測定した。比較として、汎用的な酸素系二官能性液晶性モノマーである LC242(BASF 社製)を用いた。その結果、BPM-S は、液晶温度範囲は LC242 よりも狭いものの、その複屈折の温度に対する大きな上昇効果により、液晶低温領域では LC242 よりも高い複屈折を示すことがわかった。次に、BPM-S および LC242 を用いた一軸配向架橋フィルムを作製し、それらの複屈折性の評価を行った。光架橋フィルムの作製は、光反応開始剤を 0.5wt% 添加し、ホットステージ上で等方相にてラビングしたセル中に注入した後に、液晶温度(融点 + 10°C)まで降温し、365 nm の紫外光を照射することで行った。POM 観察により、作製したフィルムが室温でもその一軸配向を維持していることがわかった。BPM-S の 550 nm における複屈折は 0.14 となり、汎用材料である LC242 の 0.13 よりも 0.1 向上することがわかった[図 3(b)]。

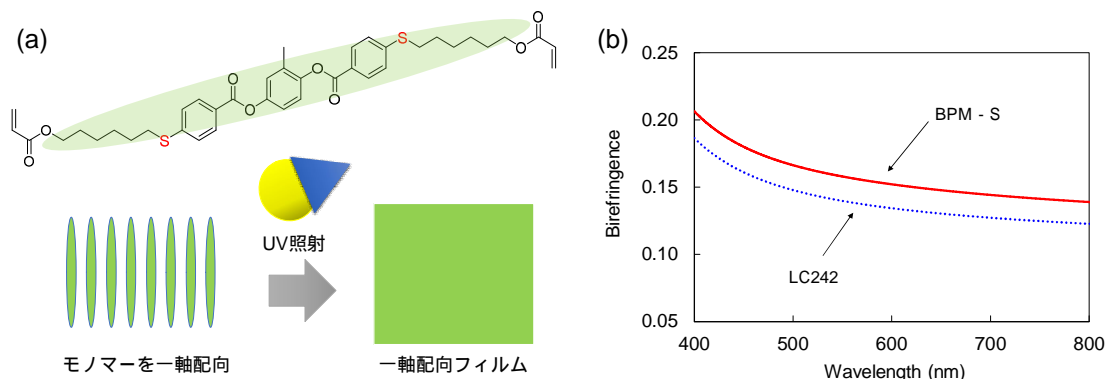


図 3. (a)二官能性モノマー(BPM-S)の分子構造、および(b) BPM-S と LC242 の一軸配向フィルムの複屈折波長依存性。

ビスフェニルベンゾエート構造を主鎖に導入した液晶性高分子

チオエーテルをリンカーとする安息香酸二量体の酸塩化物と、*tert*-ブチルヒドロキノンを用いた溶融重合により、リンカー炭素数(m)が 6-9 の主鎖型高分子の合成を行った。GPC 測定より、 M_n が 2.0×10^3 - 1.0×10^4 程度のポリマーが得られた。POM 観察および DSC より、 $m = 7$ のポリマーを除く全てのポリマーが液晶相を示し、室温ではガラス化することがわかった。これらの液晶相は、POM 観察により層構造を有する S_m 相であると考えられるが、詳細な層構造は評価検討中である。一方で、 m が 6 のモノマーとそのアルコキシ類縁体との共重合化により、N 相を示すこともわかった。

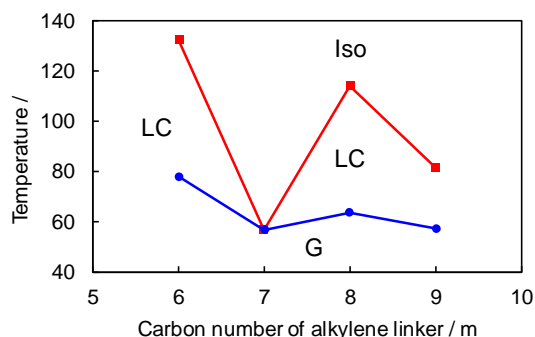
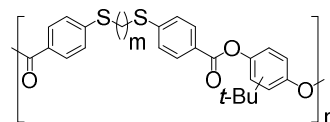


図 4. 主鎖型高分子液晶の分子構造と相図。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

1. Y. Arakawa, S. Inui, K. Igawa and H. Tsuji, Alkylthio- and alkyl-substituted asymmetric diphenylthioacetate-based liquid crystals: phase transitions, mesophase and single-crystal structures, and birefringence, *Liq. Cryst.*, 2019, DOI: 10.1080/02678292.2019.1590744, in press, (査読有).
2. Y. Arakawa, K. Komatsu and H. Tsuji, Twist-bend nematic liquid crystals based on thioether linkage, *New. J. Chem.*, 2019, 43, pp. 6786-6793, DOI: 10.1039/c8nj06456c, (査読有).
3. Y. Arakawa, Y. Sasaki and H. Tsuji, Supramolecular hydrogen-bonded liquid crystals based on 4-n-alkylthiobenzoic acids and 4,4'-bipyridine: Their mesomorphic behavior with comparative study including alkyl and alkoxy counterparts, *J. Mol. Liq.*, 2019, 280, pp. 153-159, DOI: 10.1016/j.molliq.2019.01.119, (査読有).
4. Y. Arakawa and G. Konishi, Development of High-Birefringence Liquid Crystals for Future Optical Materials, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, 2018, 76, pp. 1076-1085, DOI: 10.5059/yukigoseikyokaishi.76.1076, (査読有).
5. Y. Arakawa, H. Kuwahara, M. Tokita, G. Konishi and 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.*, 2018, 662, pp. 197-207, DOI: 10.1080/15421406.2018.1467619, (査読有)
6. Y. Arakawa, S. Inui and H. Tsuji, Novel diphenylacetate-based room-temperature liquid crystalline molecules with alkylthio groups, and investigation of the role for terminal alkyl chains in mesogenic incidence and tendency, *Liq. Cryst.*, 2018, 45, pp. 811-820, DOI: 10.1080/02678292.2017.1383521, (査読有)
7. Y. Arakawa, Y. Sasaki, N. Haraguchi, S. Itsuno and H. Tsuji, Synthesis, phase transitions and birefringence of novel liquid crystalline 1,4-phenylene bis(4-alkylthio benzoates) and insights into the cybotactic nematic behavior, *Liq. Cryst.*, 2018, 45, pp. 821-830, DOI: 10.1080/02678292.2017.1385103, (査読有)
8. Y. Arakawa, Y. Sasaki and H. Tsuji, Novel hydrogen-bonded liquid crystalline complexes between 4-alkylthiobenzoic acids and 4-phenylpyridine, *Chem. Lett.*, 2017, 46, pp. 1657-1659, DOI: 10.1246/cl.170745 (査読有).

〔学会発表〕(計 16 件)

1. 荒川優樹, 「チオエーテル結合をリンカーとする液晶性棒状分子の合成と機能」, 第 49 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (2018).
2. Y. Arakawa, "Synthesis, phase transitions and birefringence for alkylthio-containing rod-like mesogens", XXII Conference on Liquid Crystals (2018).
3. 荒川優樹, 佐々木幸登, 辻秀人, 「ビスフェニルベンゾエート系液晶分子のサイボタクチックネマチック相における置換基効果」, 2018 年日本液晶学会討論会.
4. 乾敏祥, 荒川優樹, 辻秀人, 「ジフェニルジアセチレンを基盤とする π 共役系棒状分子の液晶性および複屈折における置換基効果」, 2018 年日本液晶学会討論会.
5. 石田結子, 荒川優樹, 辻秀人, 「高分極性非対称型棒状液晶分子が示すネマチック ネマチック転移」, 2018 年日本液晶学会討論会.
6. 荒川優樹, 「些細な違いが液晶に及ぼす大きな影響」, 第 165 回東海高分子研究会講演会

- (2018).
7. Y. Arakawa, Y. Sasaki, T. Akita, Y. Uchida and H. Tsuji, “Mesomorphic Behavior for a Homologues Series of 4-n-Alkylsulfanylbenzoic Acids”, 27th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2018).
 8. 荒川優樹, 佐々木幸登, 辻秀人, 「メソゲンコアとスペーサー間に硫黄を有する液晶性主鎖型ポリエステル合成と相転移挙動」, 第 67 回高分子学会年次大会 (2018).
 9. 石田結子, 佐々木幸登, 荒川優樹, 辻秀人, 「アルコキシ基とアルキルチオ基を有する非対称型棒状液晶分子の合成, 液晶構造解析および光学特性評価」, 第 67 回高分子学会年次大会 (2018).
 10. Y. Arakawa, H. Kuwahara, M. Tokita, G. Konishi and H. Tsuji, “New Fabrication Approach to Develop a Highly Birefringent Photo-Crosslinked Film Based on a Sulfur-Containing Liquid Crystalline Molecule with Largely Temperature-Dependent Birefringence”, The 21st International Symposium on Advanced Display Materials & Devices (2017).
 11. 荒川優樹, 辻秀人, 「アルキルチオ基を有する棒状分子を側鎖に導入した新しい液晶性高分子の合成と相転移挙動」, 第 66 回高分子討論会(2017).
 12. 佐々木幸登, 荒川優樹, 辻秀人, 「アルキルスルファニル基を有するメソゲンを側鎖に導入したメタクリル系高分子の合成と相転移挙動」第 161 回東海高分子研究会講演会(夏期合宿)(2017).
 13. 荒川優樹, 辻秀人, 「アルキルチオ基を有する新規なベント型分子が示すサイボタクチックネマチック相」2017年日本液晶学会討論会.
 14. 佐々木幸登, 荒川優樹, 辻秀人, 「4-アルキルチオ安息香酸/4-アルコキシ安息香酸二成分混合系が示すネマチック相」, 2017年日本液晶学会討論会.
 15. 乾敏祥, 荒川優樹, 辻秀人, 「高複屈折性室温液晶材料を指向したアルキルチオ基を有する非対称トラン系液晶分子の合成と相転移挙動」, 2017年日本液晶学会討論会.
 16. 佐々木幸登, 荒川優樹, 辻秀人, 「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規メタクリル系液晶高分子の合成と相転移挙動」第 66 回高分子学会年次大会(2017).

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: ジアセチレン誘導体
発明者: 荒川優樹、乾敏祥、辻秀人
権利者: 国立大学法人豊橋技術科学大学
種類: 特許
番号: 特願 2018 - 84511
出願年: 2018 年
国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<https://researchmap.jp/yukiarakawa/>

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。