「エレクトロニクス有機材料の新展開」特集

液晶高分子の新しい展開

小 出 直 之

1. はじめに

液晶高分子は高強度・高弾性率材料や高機能性材料開発の一方法として関心が高まっている。高強度・高弾性率な繊維として実用化させているケブラーやトワロンなどはライオトロピックな液晶系から紡糸して得られたもので、溶媒を仲立ちにするために応用面での制約がある。そのために溶媒がなくても液晶状態が発現できるサーモトロピックな液晶系の研究が盛んになり、数多くの液晶コポリエステルが開発されている¹⁾。これら液晶コポリエステルは低溶融粘性、低成型収縮率、低線膨張率、自己補強効果や耐熱性等に優れていることから期待されている材料のひとつである。液晶コポリエステルはいずれも剛直な芳香族からなる液晶形成基(メソゲン基)を主鎖に連ねた主鎖型液晶高分子である。

一方、高分子の骨格主鎖に屈曲鎖(ここではスペーサと呼ぶ)を介してメソゲン基を側鎖に持つ側鎖型液晶高分子は低分子液晶と同じような電気光学効果を示すことから、オプトエレクトロニクス材料として期待されている。ここでは高機能材料として研究が盛んな側鎖型液晶高分子について記述する。

2. 側鎖型液晶高分子の特質

ビニル、メタクリルあるいはシロキサンを骨格鎖とする側鎖型液晶高分子の熱転移挙動や相構造などに及ぼす因子について考えてみよう。

熱転移に及ぼす因子は分子量、スペーサ長、メソゲン基の種類等である。図1に示すように固体相から液晶相(T_m)や液晶相から等方相(T_i)への転移温度は分子量に依存して変わる²⁾。一般に分子量が1万以上で T_m や T_i がほぼ一定になる。転移エントロピーの場合もほぼ同じような傾向である³⁾。

骨格鎖の構造はガラス転移温度 T_g に影響を及ぼす。

図1 転移温度と分子量との関係

骨格鎖の柔軟性が増加すると T_g は低くなる。アクリル系の液晶高分子の方がメタクリル系のそれよりも転移温度は低く、しかも液晶温度領域が広い。転移温度と骨格鎖との関係を表1に示す。

一方、相構造はスペーサ、メソゲン基末端や骨格鎖によって大きく変わる。スペーサの長さが短いとネマチック相、長くなるとスメクチック相をとり易い。長いスペーサは可塑性の役割をしている。

メソゲン基末端のアルキル基やアルコキシ基の長さが短いとネマチック相、長くなるとスメクチック相をとり易い。スペーサの長さよりもメソゲン基末端の長さの方がこの傾向は強い。またメソゲン基末端に極性基(例えばCN基)があると極性基同志の相互作用が強くなりスメクチック相をとり易くなる⁴⁾。

骨格鎖の相構造への影響については研究例は少ないが

New Developments in Liquid Crystalline Polymers

筆者紹介 NAOYUKI KOIDE, Science University of Tokyo, 東京理科大学理学部 助教授, 理博

筆者はテグラー触媒の重合活性の研究に従事されたのち、液晶高分子研究の第一線でご活躍中。液晶ポリマー(共立出版)等の著書がある。趣味はテニス、旅行。

本稿ではオプトエレクトロニクス材料として期待されている側鎖型液晶高分子の特性と用途展望について紹介していただいた。

表1 転移温度と骨格鎖

ポリマー ^{a)}	転移温度(℃) ^{b)}	ΔT
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COO-R}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]$	g 96 n 121 i	25
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COO-R}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}} \right]$	g 47 n 77 i	30
$\left[\text{O} - \underset{\text{CH}_2\text{-R}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}} \right]$	g 15 n 61 i	46

^{a)} R = $(\text{CH}_2)_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3$

^{b)} g ; ガラス状態, n ; ネマチック相, i ; 等方相

アクリル系やメタクリル系ではいずれもスメクチック A 相(S_A)で, クロロアクリル系になるとスメクチック C 相(S_C)になると言う報告がある⁶⁾。

3. 電気光学効果

液晶はその物理的性質に異方性が存在することと, 電場, 磁場や応力などの外部場の作用で液晶の配向が容易に変化するという特徴がある。液晶高分子は, 低分子液晶と同様に誘電異方性(液晶の分子長軸方向の誘電率($\epsilon_{\parallel}$)とこれに直角方向の誘電率($\epsilon_{\perp}$)との差($\Delta\epsilon$)を言う。 $\Delta\epsilon > 0$ をP型液晶, $\Delta\epsilon < 0$ をN型液晶と言う)や電導異方性を持つ。そのために電場印加により液晶分子の配列状態が変化するので, 複屈折性による旋光性や光散乱などの光学の性質も変化する。液晶高分子に電場を加えて分子配向を変化させるには低分子液晶と同じように電界による方法と電荷の流れによる方法とがある。

基板に対して水平(ホモニアス)あるいは垂直(ホメオトロピック)に配向させたネマチックな液晶高分子に

電界を印加すると誘電異方性の正・負に応じて配向遷移が生じる。液晶モノマーと液晶ポリマーの電気光学効果の結果を表2に示す⁶⁾。スペーサ長が長くなるとしきい値電圧(V_{th})は低分子系と同程度の大きさであるが, スペーサ長が短くなると V_{th} が大きくなる。

Pranoto ら⁷⁾は正の誘電異方性を示す液晶高分子[1]をラビング法によりホモニアス配列させた液晶セルに電場を加えて透過光強度の変化を測定した。 V^2 と $1/\tau_r$ の間には直線関係があり低分子液晶系と同じ傾向であった。また, V_{th} は4.2Vで, 立ち上がり時間 τ_r (30V印加)は0.39秒であった。

Goozner ら⁸⁾は負の誘電異方性を示す[2]の電気光

学効果を検討している。N型液晶は基板の配向処理をしていなくてもホメオトロピック配列をし易い。ホメオトロピック配列した[2]に電場を印加して電気光学効果を測定している。そのときのしきい値電圧はつぎの式で示される。

$$V_{th} = \pi^2 \frac{K_{33}}{(\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) \epsilon_0} \quad (1)$$

ここで K_{33} はベント弾性率である。また, 立ち上がり時間(τ_r), および立ち下がり時間(τ_d)はつぎの式で示される。

表2 液晶モノマーと対応するポリマーの電気光学効果

	モノマー ^{a)}	ポリマー	モノマー ^{a)}	ポリマー
	(n=2)		(n=6)	
転 移 挙 動 ^{b)}	k 110 n 25 i	g 72 n 267	k 94 n 233 i	g 35 n 211 i
測 定 温 度 (℃)	112	155	100	155
しきい値電圧 (V)	5	23	3	4
測 定 電 圧 (V)	7	50	15	15
立ち上り時間 (秒)	0.06	3	0.01	0.4
立ち下り時間 (秒)	1.2	3	0.23	5

^{a)} モノマー: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_n - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CN}$

ポリマー; (モノマーの重合体)

^{b)} k ; 固体相, n ; ネマチック相, i ; 等方相

$$\tau_r = \frac{d^2 \eta_1}{\pi^2 K_{88}} \left[\left(\frac{V}{V_{th}} \right)^2 - 1 \right]^{-1} \quad (2)$$

$$\tau_d = \frac{d^2 \eta_1}{\pi^2 K_{88}}$$

ここで、 d はセル厚で、 η_1 は粘性率である。この式からホモオトロピック配列したネマチック液晶高分子のベント弾性率が求められる。低分子同族体の誘電異方性の $\Delta\epsilon = -0.3$ を使い、 $K_{88} = 5 \times 10^{-12}$ N になり、式 (2)、(3) より $\eta_1 = 1.2 \times 10^{-1}$ Pa·s となる。換算温度 (T/T_i) が 0.90 でセル厚が 50 μ m、印加電圧が 40 VAC (500 Hz) だと $\tau_r = 0.8$ 秒、 $\tau_d = 12$ 秒である。正の誘電異方性である [3] の液晶高分子に 60 V (セル厚、25 μ m) の直流電界を印加したときの τ の温度依存性を図 2 に示す⁹⁾。

図 2 立ち上がり時間 (τ_r) と温度との関係

- , A-2 (Mn=6200); □, A-2 (Mn=11300);
 ●, MA-2 (Mn=9000); ○, MA-2 (Mn=21500);
 ▲, A-6 (Mn=14100); △, MA-6 (Mn=10300);
 T , 測定温度, T_i , 等方相への転移温度

応答特性に及ぼす因子として温度、分子量やスペーサ長について検討した。温度が高くなると応答速度が速く

なる。これは低分子液晶と同じように温度が高くなると系の粘性が低くなるためである。

骨格鎖がアクリル系でスペーサ長が 2 の重合体では分子量の大きい (Mn=11300) 方が分子量の小さい重合体 (Mn=6200) よりも応答速度が遅い。また、骨格鎖がメタクリルでスペーサ長が 2 の重合体でも分子量の大きい重合体 (Mn=21500) の方が小さい重合体 (Mn=9000) より応答速度が遅い。これは分子量の大きい重合体ほど粘性が大きいためである。

スペーサ長が 2 で骨格鎖が異なる重合体では、メタクリル重合体の方がアクリル重合体よりも分子量が小さいにもかかわらず応答速度は遅い。これはメタクリル重合体では α -メチル基による立体障害によって、アクリル重合体に比べて骨格鎖の回転運動が阻害されるためと考えられる。

骨格鎖がメタクリルで、スペーサ長の異なる重合体では、スペーサ長が 2 のものは 6 よりも応答速度が速い。これはスペーサ長が 2 の重合体はネマチック相でスペーサ長 6 の重合体ではスメクチック相をとっていることが原因である。

側鎖型液晶高分子の電界印加による応答の速さは、骨格鎖、分子量および液晶相の種類に依存する。その依存性の度合いは、分子量 < 骨格鎖の効果 < 液晶相の種類の効果、の順に大きくなるのが普通である。

電界除去後の応答速度は、電界印加時と同じような傾向が認められる。 τ_d の方が τ_r よりも 2~3 桁応答速度が遅いのが液晶高分子の特徴である。

側鎖型液晶高分子の G・H 系は液晶高分子にゲストとして色素を溶解した系、二色性色素とメソゲン基を側鎖にもつ共重合体系や色素を含む側鎖型高分子を低分子液晶に溶解した系などがある。側鎖型液晶高分子に色素を混合した系で低分子液晶と同じような配列と電場挙動が Talroze ら¹⁰⁾ や Finkelmann ら¹¹⁾ により報告されている。しかしこのような混合系では相溶性や色素の溶解度等に問題があるので、Ringsdorf ら¹²⁾ はアゾ系色素を一成分とする共重合体を合成し、その電気光学効果が低分子液晶と同じような挙動を示すことを見出している。共重合体の利点は混合系よりも色素をかなりの量導入しても液晶性が保持されることや、色素含有量が温度や中間相のタイプによって変わらないこと、混合系と違って色素配向状態が T_g 以下で保持されるなどの利点がある。

3.1 ウィリアムズドメインの観察

液晶高分子でも低分子液晶と同じように電界印加によりウィリアムズドメインや動的散乱モードが観察される。

α -シアノスチルベンをメソゲン基の一部に含む側鎖

型液晶高分子[3] ($M_n=90000$) は基板処理をしなくてもホメオトロピックに近い配向状態を容易に形成する。ネサガラスに挟んだこの状態で温度を上げて電界を印加 ($65/13$ (V/ μm)) するとウィリアムズドメインが形成される¹⁸⁾。

電気光学効果の実験では初期配向の方法が重要であるが、高分子液晶では低分子液晶で行われている方法を用いている¹⁴⁾。しかし、いまだ確立した方法はない。今後応用を考えていく上で解決しなければならない問題のひとつである。

4. 機能材料への可能性

サーモトロピックな液晶高分子の中で側鎖型液晶高分子は機能材料として注目されている。応答特性の改善や配向方法など解決しなければならない問題はあがるが、配向制御が容易であり、その配向が固体で凍結できることや高分子化による大面積化が可能なので、この新規な側鎖型液晶高分子は可能性に富んだ材料である。

4.1 表示・記録素材としての液晶高分子

液晶高分子を用いる光記憶・記録は、熱による相転移現象や光による透過率・反射率の変化を用いたものである。

アクリレート系主鎖にシアノビフェニルをメソゲン基とする重合体[4] (ネマチック液晶, $T_i=106^\circ\text{C}$, 重合度=150) を2枚のネサガラスに挟み、液晶状態で電場を印加するとホメオトロピックな配向になる。高分子のために配向緩和速度が非常に遅いために室温近くまで下げ

ても配向は乱れない。この状態で He-Ne レーザー光を照射すると、照射された部分は加熱されて等方相になるのでモノドメイン構造からポリドメイン構造に変化する。そのためにポリドメイン構造部分は可視光線をあてると散乱して不透明になるので暗視野になる。レーザー光照射をやめて急冷すると照射部のポリドメイン構造はそのまま保存される。液晶を示す温度に再び加熱して電場を印加すると初期のホメオトロピックな配向に戻ることができる。側鎖型液晶高分子の書き込み・消去を見出したのはじめての報告である¹⁹⁾。 T_g 以下で書き込み像を保存すればかなり長時間変化なく保持することができる。70 μm 程度のレーザービームで描画しているが 150 ~ 200 μm 程度に線幅が膨んでいる。

Coles ら¹⁰⁾ はポリシロキサン系のスメクチック液晶[5]の書き込み評価を Ar レーザ (515.5 nm, 25 mW) を用いて行った。走査速度 1 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ で 20 ~ 25 μm の線

幅、さらに走査速度 5 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ にすると 5 μm の線幅で描画できる。条件を変えて実験を行うと分解能が最高 1 ~ 2 μm , コントラスト比が 1000 : 1 のものが得られている。

液晶高分子のために応答速度がたとえポリシロキサン系でも最高 100 ms なので Coles らは低分子液晶を添加して応答速度の向上をはかっている¹⁷⁾。

ポリシロキサンの側鎖にコレステリック基とネマチック液晶性を示すメソゲン基を一定の共重合比で付加したコレステリック液晶高分子を用いてサーマルヘッドやレーザの熱的励起による熱光学特性の研究が上野ら¹⁸⁾により行われた。コレステリックとネマチックモノマーの組成比を変えることでラセンピッチを自由に調整できるが、ここでは可視域に選択反射を有する共重合体を用いている (g (25 $^\circ\text{C}$) Ch (150 $^\circ\text{C}$) i)。黒地の PET フィルム上にコレステリック液晶を適当な溶媒でコーティングし、溶媒乾燥後 80 ~ 90 $^\circ\text{C}$ に加熱しホットローラーでプレーナー組織になるように配向させる。得られた配向膜は緑色に着色している。このフィルムにサーマルヘッドで熱書き込みを行うと、熱せられた部分が等方相になるのでランダム配向になる。そのために背景部はコレステリック特有の選択反射により着色しているが、書き込み部分は白濁している。ラセン回転方向と同方向の円偏光板を通して見ると、散乱光がカットされ、緑色地に黒の記録が、またラセン回転方向と逆方向の偏光板を用いると、背景部からの反射光はカットされ黒色地に白の記録が見えるので、偏光板の選択によってネガ、ポジ表示が自由に行えるのが特徴である。

4.2 強誘電性液晶高分子

低分子液晶でみられるようなカイラルスメクチック C (Sc^*) を発現するメソゲン基を高分子の主鎖骨格に付与することによって Sc^* 高分子を合成し、高速応答性に優れた液晶高分子ができないかという発想から研究が進められている。

強誘電性の発現には、(1) 分子内に最低 2 個以上のフェニル基をもつこと (液晶相発現のためには棒状で、細長い分子構造が必要)、(2) 分子長軸に垂直な双極子モーメントをもつこと (自発分極の要因)、(3) 分子中に不斉炭素原子をもつこと、(4) 双極子モーメントと不斉炭素原子がなるべく近いことなどが必要である。強誘電性を示す液晶高分子は Shibaev ら¹⁹⁾ により最初に報告さ

れた。強誘電性の根拠としては焦電係数の温度依存性から求めた自発分極 (Ps) の値が p-デシルオキシベンジリデン-p-アミノ-2-メチルブチルシンナメートとのそれと同じことを強誘電性の根拠にしている。

Thomson CSF のグループが [6] に示すような側鎖型液晶高分子の相転移挙動についての研究で X-線回折

による層間隔がある温度領域で小さくなることを根拠に Sc* 液晶であると結論している²⁰⁾。

関谷らは [7], [8] に示すような側鎖型液晶高分子の分極反転電流の測定から直接的な方法で強誘電性を確認している。Ps の最高値は 6~8 nC/cm で同じ Sc* 構造の低分子強誘電液晶化合物と同程度である²¹⁾。

4.3 非線形光学材料としての液晶高分子

液晶高分子が非線形光学材料として注目されたのは、側鎖型液晶高分子をホストに、ゲスト分子に 4-ジメチルアミノ-4'-ニトロスチルベン (DANS) を用いてその第 2 高調波発生 (SHG) が非晶性の高分子 (ポリメチルメタクリレート) に DANS を添加した系よりも 100 倍の SHG が観測されてからである²²⁾。

混合系でなく液晶高分子そのもので非線形光学特性が発揮できないか研究が進められている。合成的には Griffin ら²³⁾、LeBarney ら²⁴⁾、DeMartino ら²⁵⁾、や小出ら²⁶⁾により行われている。今後の発展が期待される。

4.4 その他

側鎖型液晶高分子を用いた機能素材の開発としては側鎖のメソゲン基にいろいろな機能分子をつけ、液晶場を使って新機能を発現しようとする研究がある。電荷移動錯体やカルバゾール分子を導入した電導性液晶高分子²⁷⁾や多色性色素分子を導入したカラー液晶表示素子²⁸⁾などがその例である。

文 献

- 1) 小出ら, 液晶ポリマー. 1988 (共立出版)
- 2) A. Blumstein, et al., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 877 (1982)
- 3) A. Blumstein, et al., *Polym. J.*, **17**, 277 (1985)
- 4) P. A. Gemmell, et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **122**, 205 (1985)
- 5) R. Zentel, et al., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **5**, 393 (1984)
- 6) H. Ringsdorf, et al., *Makromol. Chem.*, **183**, 1245 (1982)
- 7) H. Pranoto, et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **98**, 299 (1983)
- 8) R. E. Goozner, et al., *Makromol. Chem.*, **186**, 2407 (1985)
- 9) N. Koide, et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **153**, 191 (1987)
- 10) R. V. Talroze, et al., *Polym. Prepr.*, **24**, 309 (1983)
- 11) H. Finkelmann, et al., *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.*, **80**, 163 (1983)
- 12) H. Ringsdorf, et al., *Makromol. Chem.*, **188**, 1355 (1987)
- 13) N. Koide, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **139**, 47 (1986)
- 14) 佐佐木編, 液晶エレクトロニクスの基礎と応用
- 15) V. P. Shibaev, et al., *Polym. Commun.*, **24**, 364 (1983)
- 16) H. J. Coles, et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **102**, 433 (1984)
- 17) H. J. Coles, et al., *Polymer*, **26**, 1801 (1985)
- 18) T. Ueno, et al., *Proc. Japan Display*, **290** (1986)
- 19) V. P. Shibaev, et al., *Polym. Bull.*, **12**, 299 (1984)
- 20) G. Decobert, et al., *Polym. Bull.*, **14**, 179 (1985)
- 21) 関谷ら“液晶討論会” **1Z15**, 72 (1987), 九州大学
- 22) G. R. Meredith, et al., *Macromolecules*, **15**, 1385 (1982)
- 23) A. C. Griffin, et al., *SPIE*, **682**, 65 (1986)
- 24) P. Le Barney, et al., *SPIE*, **682**, 56 (1986)
- 25) J. B. Stamatoff, et al., *SPIE*, **682**, 85 (1986)
- 26) N. Koide, et al., *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **30**, 217 (1987)
- 27) L. L. Chapoy, et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **105**, 353 (1984)
- 28) BASF, 特開昭 58-17205

(昭和 63 年 5 月 23 日受理)