α -オレフィン型スメクチック液晶の電気光学効果

(1990 年 11 月 13 日 受理)

杉山一男*・森川嘉文・白石浩平

ポリシロキサンを主鎖とするくし型高分子強誘電液晶の原料として, 3 種の α -オレフィン型液晶, 4-[4-[(*S*)-2-methylbutoxycarbonyl]phenoxy]phenyl 10-undecenoate **1**, 4-[4-[(*S*)-2-methylbutoxycarbonyl]phenyl]phenyl 10-undecenoate **2**, (*S*)-2-methylbutyl 4-[*N*-4-(10-undecenyloxy)benzylideneamino]cinnamate **3** を合成した。**1** はスメクチック A (S_A) 液晶であり, **2** と **3** は S_A 相とキラルスメクチック C (S_C^*) 相を示した。 S_A 相における 2 周波駆動の電界応答速度 τ_r を 0.1 Hz と 1 kHz (100 V, 40 kV $\cdot$ cm $^{-1}$) で測定した結果, **1**, **2**, **3** についてそれぞれ 30, 310, 30 ms と 2.12, 7.00, 2.67 s であった。また, **2** と **3** の S_C^* 相における SSFLC の電界応答速度 τ_{sr} は, それぞれ, 460 と 105 μ s であった。

1 緒 言

サーモトロピック液晶ポリマー (TLCP) は分子配向性に起因する優れた性能や機能を発現しうる材料として注目されており, 主鎖型と側鎖型に大別できる。主鎖型 TLCP は熔融時に低粘度であり, T_g 以下では安定な分子配向が保持されるので, 高性能成形材料として有用である¹⁾²⁾。一方, 側鎖型 TLCP では, 側鎖メソゲン基の配向が電場などの外力によって容易に制御されるなど電気光学特性に優れているので光電子機能の素材として実用化にむけて基礎・応用の両面から研究が盛んに行われている^{3)~8)}。側鎖型 TLCP は二つの方法で得られる。一つはメソゲン基をアクリレートやメタクリレートなどの重合性誘導体に化学修飾したのち重合させる方法である⁹⁾¹⁰⁾。いま一つは, 高分子反応を利用するもので, 例えばポリシロキサンを主鎖とする TLCP はメソゲンを含む α -オレフィンとポリメチルシロキサンとの高分子反応から得られる¹¹⁾¹²⁾。著者らはすでに, 前者の方法を検討し,

種々のアクリレート¹³⁾, フマレート^{14)~17)}あるいはイタコネート¹⁸⁾などの液晶モノマーの合成およびそれらの C-C 結合を主鎖とする TLCP の熱的・電気光学的性質を報告した。ところで, 側鎖型 TLCP の液晶構造は骨格鎖の柔軟性, スペーサー残基の長さあるいはメソゲン残基の種類によって変化する¹⁹⁾²⁰⁾。とくに主鎖構造と液晶性の相関および電気光学効果の結果から電場あるいは磁場による側鎖分子の配向制御は柔軟な主鎖 (例えば Si-O 結合) ほど容易である。以上のことから光電子機能材料として柔軟なポリシロキサンを主鎖とする, 新しい側鎖型 TLCP を得る目的で, 3 種の α -オレフィン型液晶モノマーを合成した。本報では, 側鎖型 TLCP の基礎データを得る目的で, モノマー類の熱的・電気光学的特性を検討した。

2 実 験

2.1 4-[4-[(*S*)-2-methylbutoxycarbonyl]phenoxy]phenyl 10-undecenoate **1** の合成

4-(10-undecenyloxy)benzoic acid: 4-ヒドロキシ安息香酸 20.0 g (145 mmol) と 10-ウンデセン酸クロリド 29.3 g (145

- 近畿大学工学部工業化学科, 737-01 呉市広古新開
- 1) M. Gordon 編, "Liquid Crystal Polymers I, II, and III, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1984).
 - 2) 小出直之編, "液晶ポリマー—合成・成形・応用—", シーエムシー (1987).
 - 3) G. R. Meredith, J. G. Van Dusen, D. J. Williams, *Macromolecules*, **15**, 1385(1982).
 - 4) H. J. Coles, R. Simon, *Polymer*, **26**, 1801(1985).
 - 5) M. Eich, J. H. Wendorff, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 467(1987).
 - 6) R. Ortter, C. Bräuchle, A. Miller, G. Riepl, *ibid.*, **10**, 189(1989).
 - 7) T. Kajiyama, H. Kikuchi, A. Miyamoto, S. Moritomi, J. C. Hwang, *Chem. Lett.*, **1989**, 817.
 - 8) T. Ikeda, S. Horiuchi, D. B. Karanjit, S. Kurihara, S. Tazuke, *Macromolecules*, **23**, 42(1990).
 - 9) S. Esselin, L. Bosio, C. Noël, G. Decobert, J. C. Dubois, *Liq. Cryst.*, **2**, 505(1987).
 - 10) S. Uchida, K. Morita, K. Miyoshi, K. Hashimoto, K. Kawasaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **155**, 93(1988).

- 11) P. Davidson, A. M. Levelut, M. F. Achard, F. Hardouin, *Liq. Cryst.*, **4**, 561(1989).
- 12) V. Percec, B. Hahn, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **27**, 2367(1989).
- 13) K. Shiraishi, K. Sugiyama, *Makromol. Chem.*, **190**, 2235(1989).
- 14) 杉山一男, 坂本昭彦, 村田敬重, 白石浩平, 大津隆行, 日化, **1987**, 1064.
- 15) 白石浩平, 坂本昭彦, 杉山一男, 日化, **1988**, 946.
- 16) K. Shiraishi, K. Sugiyama, A. Sakamoto, T. Otsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 783(1988).
- 17) K. Shiraishi, K. Sugiyama, *Chem. Lett.*, **1990**, 1697.
- 18) K. Shiraishi, K. Sugiyama, T. Otsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 4083(1989).
- 19) H. Ringsdorf, A. Schneller, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 557(1982).
- 20) V. Percec, C. S. Hsu, D. Tomazos, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **26**, 2047(1988).

mmol) をピリジン存在下, THF 中で反応させて得た。エタノールから再結晶。収率 80.5%, mp=121~123°C。

NMR(CDCl₃) δ (ppm): 1.20~2.12 (m, 14 H), 2.44~2.64 (t, 2 H), 3.36 (s, 1 H), 4.72~4.96 (m, 2 H), 5.40~5.88 (m, 1 H), 6.92~7.88 (m, 4 H)

4-[4-(10-undecenoyloxy)benzoyloxy]benzoic acid: 4-(10-undecenoyloxy)benzoic acid 30.0 g (98 mmol) と塩化チオニル 200 ml を 3 時間, 加熱還流したのち, 未反応の塩化チオニルを減圧下で留去すると粘ちょうな酸クロリドが得られる。酸クロリドは精製することなく, ピリジン存在下, THF 中で 4-ヒドロキシ安息香酸 13.5 g (98 mmol) と反応させた。生成物はアセトンから再結晶。収率 72.7%, mp=175~178°C。

NMR(CDCl₃) δ (ppm): 1.24~2.12 (m, 14 H), 2.40~2.68 (t, 2 H), 4.68~4.96 (m, 2 H), 5.48~5.84 (m, 1 H), 6.88~8.80 (m, 8 H)

1: 4-[4-(10-undecenoyloxy)benzoyloxy]benzoic acid 8.5 g (20 mmol) を塩化チオニルで上と同様に酸クロリドとしたのち, ピリジン存在下, クロロホルム中で (S)-2-メチル-1-ブタノール 1.9 g (22 mmol) と反応させて得た。石油エーテルから再結晶。収率 87.4%。

NMR(CDCl₃) δ (ppm): 0.88~2.0 (m, 20 H), 2.36~2.56 (m, 2 H), 3.76~4.36 (m, 5 H), 4.68~4.92 (m, 2 H), 5.32~5.72 (m, 1 H), 6.92~8.00 (m, 8 H)

分析値 C 72.87%, H 7.68%

C₃₀H₃₈O₆=494.628 としての

計算値 C 72.85%, H 7.74%

2.2 4-[4-[(S)-2-methylbutoxycarbonyl]phenyl]phenyl 10-undecenoate 2 の合成

4-[4-(10-undecenoyloxy)phenyl]benzoic acid: 4-(4-ヒドロキシフェニル)安息香酸 21.4 g (100 mmol) と 10-ウンデセン酸クロリド 20.3 g (100 mmol) をピリジン存在下, THF 中で反応させて得た。エタノールから再結晶。収率 62.8%, mp=243~247°C。

NMR(CDCl₃) δ (ppm): 1.08~2.12 (m, 14 H), 2.40~2.60 (t, 2 H), 4.28 (s, 1 H), 4.72~5.0 (m, 2 H), 5.44~5.84 (m, 1 H), 6.92~8.00 (m, 8 H)。

2: 4-[4-(10-undecenoyloxy)phenyl]benzoic acid 15.2 g (40 mmol) を塩化チオニルで酸クロリドとしたのち, ピリジン存在下, クロロホルム中で (S)-2-メチル-1-ブタノール 3.8 g (44 mmol) と反応させて得た。エタノールから再結晶したのちシリカゲル (Wakogel C-200) を充填剤としてカラムクロマトグラフィー (展開剤: 石油エーテル) で精製した。収率 63.1%。

NMR(CDCl₃) δ (ppm): 0.84~2.12 (m, 20 H), 2.44~2.62 (t, 2 H), 3.40~4.36 (m, 5 H), 4.80~5.08 (m, 2 H), 5.52~6.0 (m, 1 H), 7.64~8.12 (m, 8 H)

分析値 C 77.32%, H 8.35%

C₂₀H₃₈O₄=450.618 としての

計算値 C 77.29%, H 8.50%

2.3 (S)-2-methylbutyl 4[N-4(10-undecenoyloxy)benzylideneamino]cinnamate 3 の合成

4-formylphenyl 10-undecenoate: *p*-ヒドロキシベンズアルデヒド 10 g (81 mmol) と 10-ウンデセン酸クロリド 16.4 g (81

mmol) をピリジン存在下, THF 中で反応させて得た。エタノールから再結晶。収率 80.8%, mp=23~27°C。

NMR(CDCl₃) δ (ppm): 1.24~2.58 (m, 10 H), 3.66~4.24 (m, 4 H), 5.24~6.10 (m, 5 H), 7.76~8.38 (q, 4 H), 10.64 (s, 1 H)

3: 等モル (5.0 mmol) の 4-formylphenyl 10-undecenoate と (S)-2-methylbutyl *p*-aminocinnamate を無水エタノールに溶かし, 触媒量の酢酸を加え一日間静置すると結晶が析出する。エタノールから再結晶。収率 96.5%。

NMR(CDCl₃) δ (ppm): 0.95~2.52 (m, 16 H), 4.00~4.90 (m, 3 H), 6.30~7.74 (m, 10 H), 8.27 (s, 1 H)

分析値 C 76.44%, H 8.23%, N 2.80%

C₃₂H₄₁NO₄=503.681 としての

計算値 C 76.31%, H 8.20%, N 2.78%

2.4 測定

IR は日本分光製 IR 810 を用いて測定した。NMR は日本電子製 NMR-MH-100 を用いて測定した。DSC はリガク製 DSC 8230 を用い, 昇温速度: 5 K $\cdot$ min⁻¹, 試料量: 5 または 10 mg で測定した。融点は Büchi 製 510 型で測定した。偏光顕微鏡による測定はサンドイッチセル (セル厚 25 μ m) 中に試料を封入してホットステージを装備した温度コントローラー付きのオリンパス製 BH-2 型偏光顕微鏡 ($\times 150$) を用いて, クロスニコルの状態で測定した。透過光強度の測定には He-Ne レーザー (NEC-GLG.5310, 波長 632.8 nm, 出力 1 mW) をスリットで整形して用いた。試料は表面を ITO 処理したガラスセル (表面抵抗 100 $\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$, セル厚 25 μ m) に封入した。電界印加による透過光強度の変化はフォトダイオードでモニターし, パーソナルコンピューター (NEC-9801) で処理記録した。

3 結果と考察

3.1 α -オレフィン型液晶の合成と熱的性質

ポリメチルシロキサンを主鎖とする強誘電液晶ポリマーを得る目的で 3 種のキラル成分を含む α -オレフィン型液晶モノマー 1, 2 および 3 を図式 1 にしたがって合成した。これら 3 種のモノマー純度は HPLC による測定からいずれも 99.8% 以上であり, 長時間空気にさらしても安定であった。モノマー類の熱的挙動を DSC 測定と偏光顕微鏡観察 (POM) から検討した結果, 1 はスメクチック A (S_A) 相のみを示し, 2 と 3 は S_A 相とその低温側に強誘電液晶であるキラルスメクチック C (S_C^{*}) 相の存在を認めた。S_A 相は特有のフォーカルコニックテクスチャー, また S_C^{*} 相はヘリカル構造にもとづく縞模様からそれぞれ同定した。1 が S_C^{*} 相を示さないのはメソゲン残基の幅が広くかつ二つのフェニル基の共平面性が少ないことによるかもしれないが詳細は今のところ不明である²¹⁾。相転移温度は DSC によって決定したが POM や後に述べる電気光学実験の結果ともよい一致を示した。S_C^{*} 相のヘリカル構造のピッチは POM の組織写真から異なる 10 か所のらせん構造の間隔をノギスで測定した値を平均して得た。2 と 3 についてのピッチ間隔は, それぞれ 3.1 と 4.0 μ m であった。以上の結果を表 1 にまとめる。

21) B. Otterholm, M. Nilsson, S. T. Lagerwall, K. Skarp, *Liquid Cryst.*, 2, 757(1987).

Scheme 1 Synthesis of α -olefinic liquid crystalline monomersTable 1 Phase transition temperature of α -olefinic liquid crystalline monomers

Monomer	Phase transition temperature/°C			ΔT_{S_A} /°C	$\Delta T_{S_0^*}$ /°C	Pitch width / μm
1	K 30.9	•	S_A 101.8 I	70.9	—	—
2	K 30.4	S_0^* 40.5	S_A 54.7 I	14.2	10.1	3.1
3	K 74.2	S_0^* 89.5	S_A 113.5 I	24.0	15.3	4.0

3.2 電気光学効果

柔軟なジメチルシロキサンを主鎖とする側鎖型 TLCP でかつ主鎖とメソゲンの間に長いスペーサー残基が存在する場合は、主鎖の運動は側鎖メソゲンの配向にほとんど影響しないことが予想できる⁴⁾²²⁾。したがって、 α -オレフィン型液晶モノマーから得られる電気光学効果の知見は側鎖型 TLCP を光電子機能材料として用いたときの諸性能を反映するものと考えられる。電気光学効果は電界印加による He-Ne レーザーの透過光強度の変化の応答時間から評価した。1~3 の透過光強度の温度変化（電界強度 $E=0$ ）を図 1 に示す。1 では等方性液体（I）- S_A 相の転移温度（101.8°C）で液晶特有の光散乱のため透過光強度が急激に低下し、ついで安定な S_A 相を形成すると透過光強度は I 相のときの約 60% に回復する。そのうち 30.9°C で結晶（K）相に転移するので透過光強度は 0 となる。一方、2、3 では S_A 相の低温側に S_0^* 相が存在するためヘリカル構造による光散乱で透過光強度は一定値に減少する。以下に、これら異なる 2 種の S 相に交流あるいは直流電界を印加したときに起こる光散乱にもとづく電気光学効果を検討した。

3.2.1 S_A 相の電気光学効果： S_A 相については二周波駆動を検討した。すなわち周波数の異なる交流電界を印加したとき S_A 相の配向が変化するので、この電気光学効果を調べた。試料は表面を ITO 処理した 2 枚のガラスセル中に封入し、応答速度は電界印加による He-Ne レーザーの透過光強度の変化をフォトダイ

Fig. 1 Transmission intensity (T) of He-Ne laser for α -olefinic liquid crystalline monomers 1, 2 and 3 on cooling cycles

オードで追跡して求めた。測定温度は I- S_A 相転移温度の -5°C で印加電界は 0.1 Hz と 1 kHz の 2 種の交流電圧（100 V）を用いた。代表的な透過光強度の応答波形として 3 の場合を図 2 に示す。0.1 Hz（100 V, 40 kV $\cdot$ cm $^{-1}$ ）の交流電界を印加するとイオン電流によって、よく配向した S_A 層が乱れるので、光散乱が生じ透過光強度は低下する（図 2（a）⁷⁾）。

22) H. Finkelmann, G. Rehage, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1, 733(1980).

Fig. 2 Typical electrooptical response in the S_A state of **3** at 108°C

一方, 1 kHz (100 V, 40 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$) の交流電界を印加した場合はイオン電流は流れず, 液晶の誘電的性質によって光散乱状態から均一なホモトロピック配向へ変化するため秒単位で透過光強度は上昇する。本実験では, 応答時間 τ_f は $E=0$ のときの透過光強度の 90% まで変化するのに必要な時間とした。1, 2, 3 の交流電界による応答速度を表 2 にまとめる。

3.2.2 S_C^* 相の電気光学効果: S_C^* 相は強誘電相であり, 自発分極に起因するダイレクターの電界高速応答を利用した表示素子が注目されている。この応答には表面のダイレクターの反転を利用する表面制御強誘電液晶素子 (SSFLC)²³⁾ の応答速度と内部

Fig. 3 Typical electrooptical response in the S_C^* state of **3** at 85°C

23) N. A. Clark, S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 899(1980).

Table 2 Electrooptical response time of α -olefinic liquid crystalline monomers

Monomer	Dual frequency drive ^{a)}		SSFLC ^{b)}	TSM ^{b)}
	$\tau_{lr}(0.1 \text{ Hz})/\text{ms}$	$\tau_{hr}(1 \text{ kHz})/\text{s}$	$\tau_{sr}/\mu\text{s}$	τ_{br}/ms
1	30 (97°C)	2.12 (97°C)	—	—
2	310 (50°C)	7.00 (50°C)	460 (35°C)	9.00 (35°C)
3	30 (108°C)	2.67 (108°C)	105 (85°C)	7.25 (85°C)

a) Measured at 100 V (40 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$) of a.c. current.

b) Measured at 60 V (24 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$) of d.c. current.

Fig. 4 Electric field dependence of the rise time of surface anchored director (τ_{sr}) in S_C^* state of **2** (at 35°C) and **3** (at 85°C)

Fig. 5 Electric field dependence of the rise time of bulk director (τ_{br}) in S_C^* state of **2** (at 35°C) and **3** (at 85°C)

ダイレクターのヘリカル構造の変化を利用する過度光散乱素子 (TSM)²⁴⁾ の応答時間が知られている。2 と 3 の S_C^* 相に直流電界を印加するとヘリカル構造が解けて S_C 相となるので、ヘリカル構造による光散乱がなくなり、He-Ne レーザーの透過光強度は上昇する。3 の 40 V ($16 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$), 85°C における応答波形を代表例として図 3 に示す。図 3 (a) は内部ダイレクターの反転による応答でミリ秒単位の TSM (τ_{br}) である。この場合、直流電界を印加した直後、透過光強度がわずかに低下し (図 3 (a) の円内) ついでに上昇している。電界印加直後は、表面層の液晶分子が再配向するのでガラス基板との界面にゆらぎを生じ、短時間内で透過光強度が低下する。その後、内部ダイレクターのヘリカル構造がゆっくりと均一ドメイン構造に転移する²⁵⁾。前者の応答は SSFLC (τ_{sr}) とみなすことができ、その測定結果を図

3 (b) に示す。また τ_{sr} と τ_{br} の電界強度依存性を調べた結果を図 4 と 5 に示す。いずれの応答速度も 2 より 3 の方が速く、かつ印加電界が強くなると応答速度は短くなっていることがわかる。たとえば、2 と 3 の電界応答時間はそれぞれ $\tau_{sr}=460, 105 \mu\text{s}$, $\tau_{br}=9.00, 7.25 \text{ ms}$ である。また、しきい電界値も 2 より 3 がかなり低い。これらは液晶の粘度の差によるものと思われるが詳細は不明である。本実験でもちいた α -オレフィン型液晶は、塩化白金酸を触媒としてポリメチルシロキサンとの高分子反応で側鎖型 TLCP とすることができることを確認している。今回の電気光学効果の結果から、得られる TLCP は光電子機能材料としての有用性が期待できる。

- 24) K. Yoshino, M. Ozaki, *Ferroelectrics*, **59**, 145(1984).
 25) S. Kishio, M. Ozaki, K. Yoshino, A. Sakamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **144**, 43(1987).

Electrooptical Effect of α -Olefinic Smectic Liquid Crystals

Kazuo SUGIYAMA*, Yoshifumi MORIKAWA and Kohei SHIRAISHI

*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kinki University;
 Hirokoshinkai, Kure-shi 737-01 Japan*

Three kinds of α -olefinic liquid crystals, 4-[4-[(*S*)-2-methylbutoxycarbonyl]phenoxy]phenyl 10-undecenoate **1**, 4-[4-[(*S*)-2-methylbutoxycarbonyl]phenyl]phenyl 10-undecenoate **2**, and (*S*)-2-methylbutyl 4-[*N*-4-(10-undecenoyloxy)benzylideneamino]cinnamate **3** were synthesized as reactive monomers for ferroelectric liquid crystalline comb-like polysiloxanes. **1** shows a smectic A (S_A) state, while **2** and **3** show both S_A and chiral smectic C (S_C^*) state. From the electrooptical measurements, the response times for dual frequency drive in S_A state were found to be 30, 310, and 30 ms at 0.1 Hz : 2.12, 7, and 2.67 s at 1 kHz for **1**, **2** and **3**, respectively. The response time for SSFLC in S_C^* phase was also found to be 460 and 105 μs for **2** and **3**, respectively.