

極性化合物を有する液晶ポリウレタン混合物の相転移と配向挙動

中川 翔吾 (大分大学 大学院工学研究科, v21f1001@oita-u.ac.jp)

氏家 誠司 (大分大学 理工学部, seujiie@oita-u.ac.jp)

那谷 雅則 (大分大学 理工学部, manata@oita-u.ac.jp)

Phase transitions and orientational behavior of liquid crystalline polyurethane mixtures with polar compounds

Shogo Nakagawa (Graduate School of Engineering, Oita University, Japan)

Seiji Ujiie (Faculty of Science and Technology, Oita University, Japan)

Masanori Nata (Faculty of Science and Technology, Oita University, Japan)

要約

メソゲン骨格 (液晶形成原子団) を構造単位として導入したジオールとジイソシアナートとの重付加反応によって得られたポリウレタン (LCPU) は、いずれもネマチック相を昇降温過程で示した。LCPUと極性の強い化合物との混合によって得られる二成分液晶は、誘起スメクチックA相を昇降温過程で形成した。スメクチックA相の形成は、ファン組織の観察とX線回折測定による層周期の観測によって明らかになった。等方相からスメクチックA相への降温過程では、暗視野中にバトネが多数現れたのちにファン組織が形成された。スメクチックA相ではX線小角域に層間隔に対応する鋭い反射と、X線広角域には層内での短距離秩序を示すブロードな反射が観測された。一方、極性の小さな化合物はLCPUと混和しにくく、混和しても二成分液晶はスメクチック相を誘起しなかったことから、LCPUの配向性改善のためには極性の強い化合物の混合が有用であることが明らかになった。以上の結果から、比較的極性の弱いLCPUのメソゲン基とシアノ基やニトロ基などの強い極性基をもつ化合物との相互作用を利用することによって、配向構造を制御できることが明らかになった。

Abstract

Liquid crystalline polyurethanes (LCPU), having azobenzene mesogenic groups, formed a nematic phase on heating and cooling processes. Liquid crystalline binary mixtures were obtained by mixing LCPU and strongly polar compounds with mesogenic groups. The liquid crystalline binary mixtures exhibited an induced smectic A phase on heating and cooling processes. LCPU exhibited a schlieren texture in the nematic phase. In the smectic A phase of the liquid crystalline binary mixtures, however, a fan texture was formed. The X-ray diffraction patterns of the liquid crystalline binary mixtures were composed of the sharp inner and the broad outer reflections. The X-ray inner reflections correspond to the layer spacing of the smectic A phase. On the other hand, the X-ray broad outer reflections reveal the existence in a short-range order within the layer. Mixing of weakly polar compounds with LCPU was also examined. The weakly polar compounds did not mix well with LCPU, and their liquid crystalline binary mixtures did not induce a smectic A phase. The interaction between the azobenzene mesogenic group and the strongly polar compound can lead to the control of oriented structures of LCPU.

キーワード

液晶ポリウレタン, 二成分液晶, 極性化合物, 熱的性質, 誘起液晶相

1. 緒言

加熱によって液晶状態を形成する最初の主鎖型高分子液晶は、ポリエチレンテレフタレート (PET) の機械特性改善のための p -ヒドロキシ安息香酸オリゴマーを用いた改質研究の過程で発見され、その後さまざまな液晶ポリエステルが合成された。ポリウレタンでも液晶形成に有用な芳香族誘導体を導入した主鎖型高分子液晶が複数報告されている (Padmavathy and Srinivasan, 2003)。しかし、この液晶ポリウレタンについては、実用化されている液晶ポリエステルに比べ、液晶性の制御が十分ではない。構造単位に第三級アミンを導入することによって、配位子機能や収縮張力がヒトの筋肉のそれよりも大きいなどの優れた性質をもつ液晶ポリウレタンが得られ

ているが (Ujiie et al., 2015; 2017)、液晶性の制御についてまだ十分な知見が得られていない。一般に、液晶性の制御の方法には、合成的手法と混合法がある。混合法は低分子液晶の液晶性制御ではよく用いられる方法であるが、高分子液晶では配向特性や加工性の制御の方法 (George et al., 1984) の一つとして利用されているものの、液晶性制御の観点ではあまり検討されていない。本研究では、液晶ポリウレタンの液晶性の制御を混合法によって検討し、極性化合物が液晶ポリウレタンの液晶形成能の向上に有用であることを明らかにした。

2. 実験

液晶ポリウレタン (LCPU- x : $x = 1 \sim 3$) として、既報 (Ujiie et al., 2015) に基づき合成した図1に示す2種類を用いた。ニトロ基を極性基としてもつ低分子化合物L1は、液晶化合物の合成における酸クロリドを用いたエステル化法を応用して (氏家他, 1993)、ヘキサノイルクロリドと4-(4-(ニトロ)フェ

ニルアゾ) フェノールとを反応させることによって合成した。極性基としてシアノ基をもつ低分子化合物L2は、東京化成工業から購入した。二成分液晶は、テトラヒドロフランやエタノールを溶媒として用いて、LCPU-xと低分子化合物とを混合することによって作製した。

分子量は、GPC (Shimadzu LC20AD-RID10A-GTO20A) を用い、ポリスチレンを標準物質として、テトラヒドロフランを溶媒に用いて測定した。熱的性質は、ホットステージ (Mettler-Toledo FP90-FP82T) を装備した偏光顕微鏡 (Nikon Eclipse LV100POL) を用いた光学組織の観察とDSC測定 (Shimadzu

DSC60i) によって検討した。層構造をもつ液晶相の配向構造は、X線回折装置 (Shimadzu XRD-6100) を用いて、Cu K α 線によって調べた。

3. 相転移

液晶ポリウレタンLCPU-xは、昇降温過程でネマチック (N) 相 (配向の秩序をもつが、位置の秩序をもたない) を示した。N相では、シュリーレン組織が観察された。N相は、流動性が高く、ずり応力で容易に光学組織が変化した。極性末端基をもつ低分子化合物L1は、78.9℃で結晶から液体に直接転移し、液晶相を形成しなかった。L1と同様に極性末端基をもつL2は、広い温度範囲でN相を示した。

LCPU-1にL1を混合した二成分液晶LCPU-1/L1-0.5は、スメクチックA (SmA) 相 (配向の秩序と位置の秩序をもつ) を形成した。LCPU-1のN相ではシュリーレン組織が観察されたが、SmA相では層状構造の形成を示すファン組織が観察された。分子量の大きいLCPU-2とL1との二成分液晶LCPU-2/L1-0.5もSmA相を示した。LCPU-2とL1との混合比が異なる二成分液晶LCPU-2/L1-yについて、L1のモル分率 (y) と相転移の関係を調べた (図2)。

LCPU-1/L1-0.5およびLCPU-2/L1-yにおいて、SmA相の誘起は、L1のニトロアゾベンゼン (NAz) 基とLCPU-xのアゾベンゼン (Az) 基との相互作用によって引き起こされる。LCPU-2/L1-yでは、SmA相から等方相に転移する温度 (T_{si}) は、yが0.5付近で極大となった。これは、NAzとAzが1:1で相互作用していることを示唆すると考えられる。同様のことは低分子化合物においても明らかにされており、いずれもN相を示すニトロアゾベンゼン基をもつ化合物とブチルアゾベンゼン基をもつ化合物との混合によって、SmA相が誘起されることが見出されている (Ujije et al., 1995)。L1のニトロ基をブチル基に代えた低分子化合物は、LCPU-xとの混和性が低く、SmA相は形成されなかった。これは、極性化合物が液晶ポリウレ

表1: 化合物の相転移

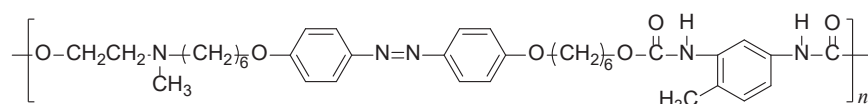
化合物	相転移温度 ⁽¹⁾ / °C		
	T_m	T_g	T_{ni}
LCPU-1	—	29.3	73.2
LCPU-2	—	70.3	111.8
LCPU-3	136.2	—	144.1
L1	78.9	—	—
L2	139.1	—	238.8

注: ⁽¹⁾ T_m : 融点, T_g : ガラス転移温度, T_{ni} : N-等方相転移温度。

表2: 二成分液晶の相転移

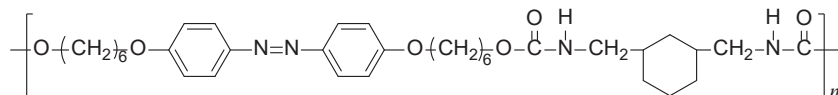
二成分液晶 ⁽¹⁾	相転移温度 ⁽²⁾ / °C		
	T_m	T_g	T_{si}
LCPU-1/L1-0.5	—	8.5	74.2
LCPU-2/L1-0.5	—	27.0	99.0
LCPU-2/L2-0.5	151.6	—	174.4
LCPU-3/L1-0.5	—	79.9	137.8

注: ⁽¹⁾ LCPU-xのアゾベンゼン基と低分子化合物のモル比が1:1の二成分液晶; ⁽²⁾ T_m : 融点, T_g : ガラス転移温度, T_{si} : SmA-等方相転移温度。

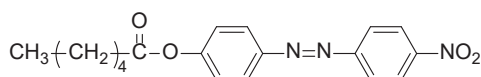


LCPU-1: $M_n = 11600$, $M_w/M_n = 1.3$

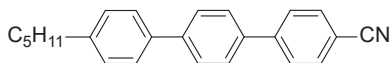
LCPU-2: $M_n = 15000$, $M_w/M_n = 2.0$



LCPU-3: $M_n = 17000$, $M_w/M_n = 1.4$



L1



L2

図1: 化合物の構造

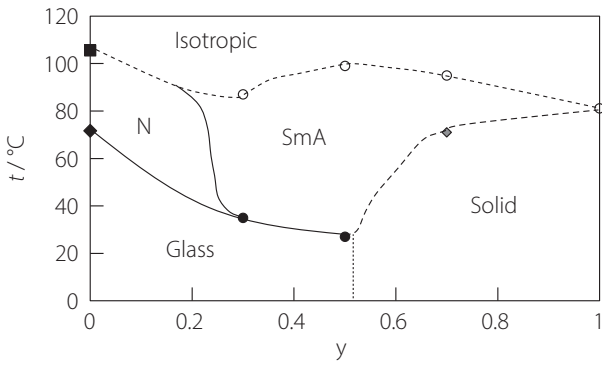


図2：LCPU-2/L1-yの相転移

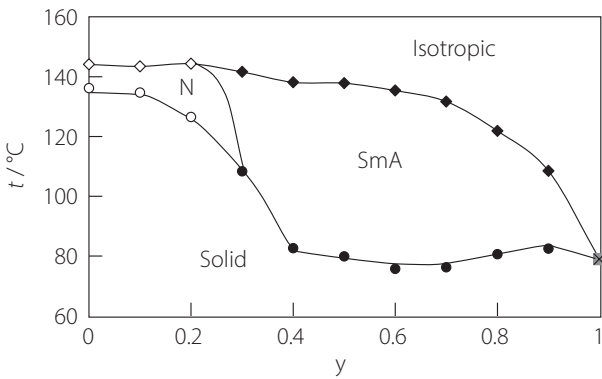


図3：LCPU-3/L1-yの相転移

タンのメソゲン基と相互作用し、均一混合物を形成し、配向秩序を向上させるのに有利であることを示唆している。

LCPU-2とシアノターフェニル基をもつネマチック低分子化合物L2との二成分液晶LCPU-2/L2-0.5 (表2) およびアミノ基をもたないLCPU-3とL1との二成分液晶LCPU-3/L1-yも広い温度範囲でSmA相を形成した (図3)。これらの結果は、LCPU-2/L2-0.5およびLCPU-3/L1-yの場合も、LCPU-xのアゾベンゼン基とニトロ基あるいはシアノ基のような極性基をもつ化合物との間の相互作用によって、SmA相が誘起されることを示している。

4. X線回折

X線回折測定では、二成分液晶のSmA相において、層周期に対応した鋭い反射が小角域に観測された。X線広角域には、層内での短距離秩序に対応したブロードな反射が観測された (図4)。SmA相の層間隔および低分子化合物の分子長を表3にまとめた。また、LCPU-xと二成分液晶のSmA相の配向構造のモデルを図5に示した。

5. まとめ

液晶ポリウレタンは、剛直な棒状構造をもつ芳香族原子団 (メソゲン基) をもつことが特徴の一つである。液晶物質では、メソゲン基どうしの相互作用を適度に利用することで混合を容易にしたり、新しい分子配列を誘起したり、相転移温度を上昇させたりする。本研究で用いた2種類の液晶ポリウレタンでは、メソゲン基は、エーテル結合によってポリウレタン

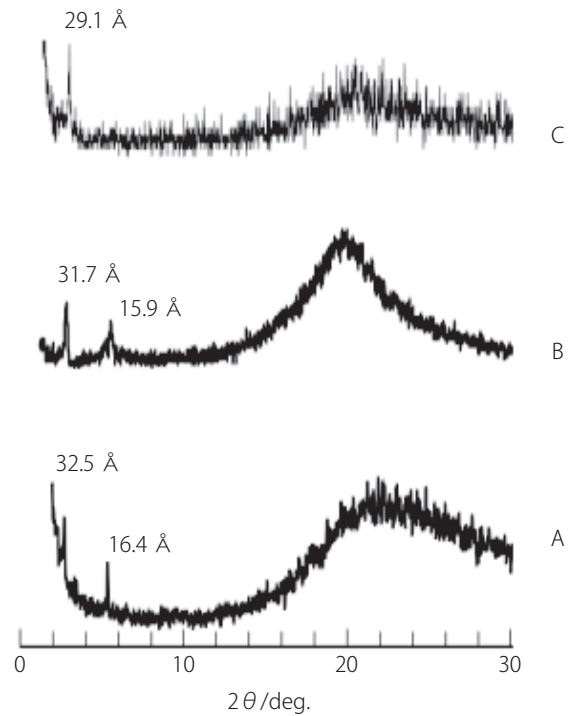


図4：SmA相で測定されたX線回折パターン

注：A; LCPU-1/L1-0.5, 80 °C、B; LCPU-2/L2-0.5, 165 °C、C; LCPU-3/L1-0.5, 120 °C。

表3：層間隔と分子長

二成分液晶	L1分子長/Å	L2分子長/Å	層間隔/Å
LCPU-1/L1-0.5	21.0	—	32.5
LCPU-2/L2-0.5	—	20.4	31.7
LCPU-3/L1-0.5	21.0	—	29.1

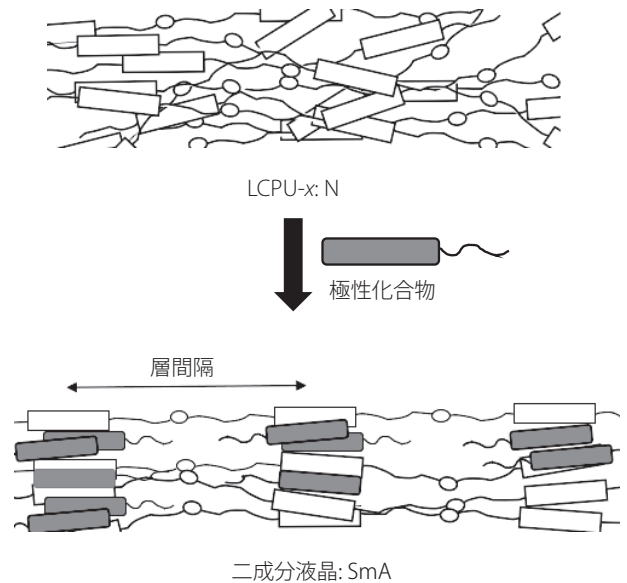


図5：LCPU-x (N相)と二成分液晶 (SmA相)の配向構造のモデル

注：長方形はメソゲン基、円はジウレタン基、曲線はアルキル鎖を示す。

内に導入されている。一方、メソゲン基であるニトロアゾベンゼン基とシアノターフェニル基は、ニトロ基とシアノ基といった非常に強い極性基をもつ。本研究において、液晶ポリウレタンおよび低分子化合物においては形成されない、スメクチックA相が誘起されることは、液晶ポリウレタンのメソゲン基と極性メソゲン基の間に相互作用が強く働くことを示している。この極性の異なるメソゲン基間の相互作用を利用することで、通常の方法では均一に混合することができない場合でも均一な複合体を構築することが可能である。

引用文献

- George E. R., Porter R. S., and Griffin A. C. (1984). On thermotropic liquid crystalline polymers combined with low molecular weight mesogens. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 110, No. 1-4, 27-40.
- Padmavathy T. and Srinivasan K. S. V. (2003). Liquid crystalline polyurethanes. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, Vol. C43, No. 1, 45-85.
- Ujiie S., Shimada G., and Nata M. (2015). New reactive liquid-crystalline poly(aminourethane)s and their metal-complexed family. *Chemistry Letters*, Vol. 44, No. 3, 351-353.
- Ujiie S., Watanabe T., Shimada G., Tomitaka S., and Nata M., (2017). Liquid-crystalline behavior of reactive main-chain polyurethanes. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 647, No. 1, 223-227.
- Ujiie S., Uchino H., and Imura K. (1995). Induced smectic A and C phases formed by liquid-crystalline binary systems consisting of nematic twin compound. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 5, No. 12, 2229-2232.
- 氏家誠司・福居珠美・檜垣和子・高橋智・飯村一賀 (1993). メソゲン側鎖基末端にアルキル鎖を有する側鎖型高分子液晶の相転移挙動. *高分子論文集*, Vol. 50, No. 9, 687-691.

(受稿：2022年5月23日 受理：2022年6月13日)