



Title	Stereoregular Liquid-crystalline Polymers with Azobenzene Group in the Side Chain
Author(s)	多和田, 誠
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/41495">https://hdl.handle.net/11094/41495</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	た わ だ まこと 多 和 田 誠
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 4 7 0 7 号
学 位 授 与 年 月 日	平成11年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学 位 論 文 名	Stereoregular Liquid-crystalline Polymers with Azobenzene Group in the Side Chain (側鎖にアゾベンゼン基を有する立体規則性ポリマーに関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 北山 辰樹  (副査) 教 授 岡田 正 教 授 戸部 義人 教 授 田代 孝二

### 論 文 内 容 の 要 旨

側鎖型液晶ポリマーの液晶性は、主鎖や側鎖の化学構造、ポリマーの分子量、主鎖の立体構造などの様々な要素に影響される事が知られている。ポリマーの液晶性は側鎖のメソゲンの配列によって発現するため、主鎖の立体規則性を考慮する必要があるが、従来より研究されてきたこれらのポリマーはラジカル重合で合成された立体規則性の低いものがほとんどである。本論文では側鎖にアゾベンゼン基を有する側鎖型液晶ポリマーの合成、その液晶性および液晶構造の立体規則性による制御、さらには光応答機能と立体規則性の相関に関する研究をまとめたものである。

第1章では、アゾベンゼン基および様々なスペーサーやテイルを側鎖に有する立体規則性ポリメタクリル酸エステルを合成し、主鎖の立体規則性ならびにスペーサーやテイルなど側鎖の化学構造がポリマーの示す液晶性ならびに液晶相のとり層構造に及ぼす影響について検討した。これらの立体規則性ポリマーは、従来より知られていたアタクチック (*at*-) ポリマーと比べて、より規則性の高い液晶相を示した。側鎖の長いポリマーの場合はイソクタチック (*it*-) 体、シンジオタクチック (*st*-) 体のいずれもがスメクチック液晶を形成したが、その層間隔は *it*-体より *st*-体の方が大きく、主鎖の立体規則性が液晶性の有無だけでなく層構造にも影響を与えることを初めて見いだした。

第2章では、上記のポリマーの配向試料についてX線回折測定および偏光赤外測定を行い、ポリマーの構造すなわち側鎖のメソゲン基の配列や層構造について、より詳細な検討を加えた。一軸配向試料のX線回折測定から、立体規則性ポリマーは *at*-体に比べてメソゲンの配列の規則性が高いことを明らかにした。また、フィルム状試料の測定から、*st*-体は一軸配向であるのに対し、*it*-体は二重配向であることを見だし、ポリマーの立体規則性が、クリスタリット内部のメソゲンの配列や層構造だけでなくクリスタリット自身の配向にも影響を与えることを明らかにした。

上記のポリマーの薄膜に紫外光を照射すると液晶一等方相転移が起こる。光照射による側鎖のアゾベンゼンの *trans-cis* 異性化そのものは主鎖の立体規則性に影響を受けないが、クロスニコル下における透過率の光照射による変化は *st*-体、*at*-体よりも *it*-体の方が速く、側鎖のアゾベンゼンの異性化によって誘起されるポリマーの相転移挙動は、立体規則性によって異なることを見いだした。これらの結果を第3章で述べた。

第4章では、アゾベンゼンを有するアミンと立体規則性ポリメタクリル酸とのポリイオンコンプレックスを調製し、その液晶性に対する主鎖の立体規則性の影響について検討した。*at*-体のアミン塩が結晶 (C) -スメクチック A 相 (*S<sub>A</sub>*) 相転移を示すのに対し、立体規則性ポリメタクリル酸のアミン塩では、より高いメソゲンの配列の規則性を有するスメクチック B 相 (*S<sub>B</sub>*) が発現し、C-*S<sub>B</sub>*-*S<sub>A</sub>* 相転移が起こることを見いだした。この結果は、第1章で述べ

た化学結合型液晶ポリマーの場合と同様、主鎖の高い立体規則性が規則性の高い液晶構造の発現に寄与することを示すものである。

これらの結果は、ポリマーの立体規則性の制御が側鎖型液晶ポリマーの構造、物性、さらには機能にとって重要であり、従来 *at*-ポリマーでしか検討されていないポリマーについても、立体規則性の制御による新たな材料開発の可能性を示唆するものである。

## 論文審査の結果の要旨

側鎖型液晶ポリマーの液晶性に及ぼす主鎖の立体構造（立体規則性）の影響はこれまでも指摘されてきたが、高い立体規則性を有する側鎖型液晶ポリマーの合成がこれまで困難であったため、高分子液晶の研究分野における未解決問題であった。本論文は、側鎖型液晶ポリマーの立体規則性の制御がポリマーの構造、物性、さらには機能の発現にとって重要であるという認識に立ち、側鎖にアゾベンゼン基を有する立体規則性液晶ポリマーの合成、その液晶性および液晶構造の立体規則性による制御、光応答機能と立体規則性の相関に関する研究をまとめたものである。

第1章では、アゾベンゼン基および様々なスペーサーやテイルを側鎖に有する立体規則性ポリメタクリル酸エステルを合成し、主鎖の立体規則性ならびにスペーサーやテイルなど側鎖の化学構造がポリマーの示す液晶性ならびに液晶相のとり層構造に及ぼす影響について延べている。側鎖の長いポリマーの場合はイソクタチック (*it*-) 体、シンジオクタチック (*st*-) 体のいずれもがスメクチック液晶を形成したが、その層間隔は *it*-体より *st*-体の方が大きく、主鎖の立体規則性がポリマーの液晶性だけでなく層構造にも影響を与えることを初めて見いだした。第2章では上記のポリマーの配向試料について、X線写真法を用いて、側鎖のメソゲン基の配列や層構造についてのより詳細な解析を行い、*it*-体は他のポリマーとは異なる構造を有することを見いだしている。

上記のポリマーは紫外光照射による側鎖のアゾベンゼンの *trans-cis* 異性化によって液晶-等方相転移を起こす。ポリマー薄膜の光異性化挙動ならびに相転移挙動の研究から、光異性化そのものは主鎖の立体規則性に影響を受けないが、異性化によって誘起されるポリマーの相転移挙動は、立体規則性によって異なることを明らかにしている（第3章）。

上記のようなメソゲンモノマーの重合による側鎖型液晶ポリマーの合成法では、モノマーの溶媒への低い溶解性など重合時の制限により主鎖の立体規制に限界がある。この問題を解決するため、第4章では様々な立体規則性ポリメタクリル酸とアゾベンゼン基を有するアミンとのポリイオンコンプレックスの調製を行い、これらのポリイオンコンプレックスの液晶性が主鎖のポリメタクリル酸の立体規則性に大きく影響を受けることを見いだしている。本研究は、重合条件の制約を受けずに様々な立体規則性を有する側鎖型液晶高分子系構築の新しい手法の提案として重要である。

従来より研究されてきた側鎖型液晶ポリマーの多くはラジカル重合で合成された立体規則性の低いものである。本論文は、側鎖型液晶高分子の構造制御の新しい方向を目指して、近年見いだされたメタクリル酸エステルの立体特異性重合に着目して立体規則性液晶ポリマーを合成し、その液晶性の有無のみならず、液晶構造の立体規則性による違い、さらには、ポリマーの光応答機能への立体規則性の影響を見いだした。このように、本研究は側鎖型液晶高分子の合成から構造-物性-機能の相関についての基礎的な知見を得ており、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。