

光反応性側鎖型液晶高分子の合成と、偏光光
反応を用いたそれらの光配向に関する研究

姫路工業大学工学部講師

川月 喜弘

光反応性側鎖型液晶高分子の合成と、偏光光反応を用いた それらの光配向に関する研究

(1) 研究の背景と目的

液晶ディスプレイ(LCD)は低電力かつ高解像度の表示素子として急速に成長している。しかしながら、光の利用効率、視野角、製造プロセス等に多くの問題を抱えている。特に、偏光板による本質的な光利用効率が低いこと、ポリイミドを用いたラビング法での液晶配向制御を一定方向しかできないという問題は現状では解決できていない。一方、液晶性高分子(LCP)は種々の目的で研究されている。中でも、側鎖に液晶メソゲンをペンダントした側鎖型液晶高分子(SLCP)は機能性ポリマーとしていろいろ研究されているが、LCD用途としてSLCPは電場に対する応答速度が遅いことなどから、従来のLCDに置き換わる可能性は非常に低い。

しかし、液晶性高分子は高分子の加工性を具備したうえで、かつ光学的異方性が大きい特徴を有している。したがって、薄膜で大きな複屈折を示すため新規な光学素子としての可能性を大いにもっている。そこで、我々は液晶性高分子の液晶メソゲンの動きにくさを逆に生かし、物理的に配向させた液晶メソゲンの光反応による固定化に関する研究を行っており、今まで、新規に合成したLCPの物理的配向をポリイミド配向膜上でを行い、光架橋反応によってメソゲンの配向の熱的な安定化に成功している。一方、LCDには低分子液晶材料のほかに、種々の機能性フィルムが用いられている。たとえば、視野角改善や、色補正のために光学的な異方性-複屈折を有するフィルムなどであり、これらもまた性能向上が望まれているためさらに高機能なフィルムが必要である。

そこで今回、液晶高分子の大きな異方性を利用すべく、液晶性高分子自体において直線偏光光反応によって異方性が引き起こされる材料と、その評価に関する研究を行った。偏光光反応で光学的異方性を引き起こす材料としてはアゾベンゼンを含むポリマーが知られているが、本研究では実材料への応用を意図し、可視光領域に吸収がなく、偏光に対して異方的に光架橋反応する光反応性側鎖型液晶高分子をデザイン、合成し、偏光光反応によってその液晶メソゲンの一方向への配向が大きく誘起できる材料の創製と、それらを液晶配向用材料、複屈折フィルム等に応用するための基礎的知見を得ることを目標にした。特に、図1のように面内での3次元配向を目指し、用いる偏光の電界ベクトル方向と同方向に液晶メソゲンが配向できる材料の研究開発を行った。

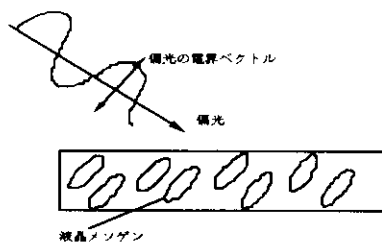


図1 本研究で目指した光配向のモデル

(2) 研究方法・研究内容

まず、本研究では図2に示す光反応性液晶高分子デザイン、合成した。偏光光反応する光反応性の液晶メソゲンにおいて、光反応性基は、液晶メソゲンの長軸と同方向の偏光の電界ベクトル方向に対してより反応性が大きくなるようにするため、従来申請者が偏光光反応性基として用いてきたシナモイル基を選択した。主鎖はメタクリレート、液晶性メソゲンにはビフェニル基、各スペーサにはメチレン基を用いた。また、ビフェニル基とシナモイル基間のスペーサ長は、液晶メソゲンと光反応性基の配向を決定する上で重要であろうから、今回はなるべく直線になるよう短く設定し、エチレンスペーサーとした。さらに光配向を容易にし、かつ大きな複屈折を得るために、偏光光反応しないシアノビフェニル基を側鎖に有するモノマーとの共重合体を合成した。化学構造を図2、合成した共重合体の特性を表1にまとめた。

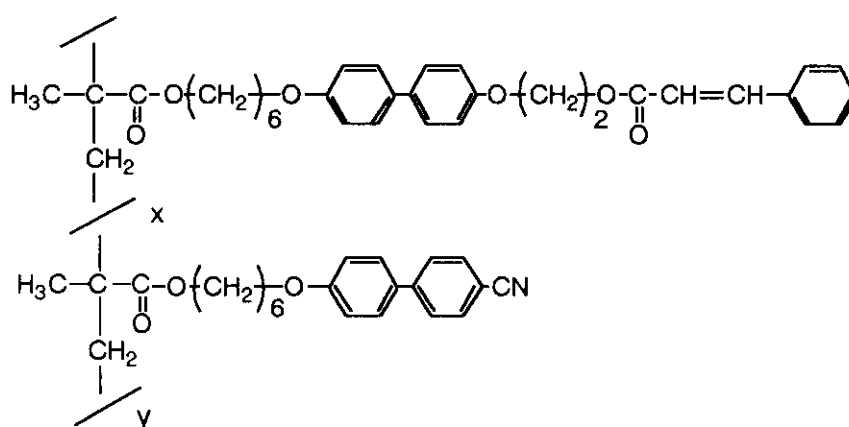


図2 本研究で用いたSLCPの化学構造

Table 1. Thermal Properties and Molecular Weights of Synthesized SLC Copolymers

Polymer	y^a	phase transition($^{\circ}\text{C}$) ^b			ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol $\cdot$ K)	$M_w \times 10^{-3}^c$	M_w/M_n
		Tg	(Phase)	Ti				
1a	0	47	N	75	1.3	3.7	130	2.8
1b	18	42	N	77	1.4	4.0	101	3.1
1c	36	43	S	85	2.9	8.1	96	2.2
1d	52	46	S	94	2.6	7.1	123	3.2

^a Composition of cyanobiphenyl group. Copolymer composition was determined by ^1H -nmr. ^b

Determined by DSC and polarizing microscope observation: N, nematic; S, smectic. ^c M_w , weight average molecular weight; M_n , number average molecular weight. Determined by GPC with PSt standards.

実験に用いたフィルムは、各ポリマーを有機溶媒に溶解し、スピンコートで石英基板、あるいは沸化カルシウム基板上に作製した。膜厚は0.1～1.5ミクロンであった。これらを種々の条件下で偏光光反応を行い、偏光UVスペクトル、偏光IRスペ

クトル等で光反応によって誘起されたフィルムの異方性や複屈折を評価した。偏光光反応には、超高圧水銀ランプからの平行光をグランテーラープリズムで直線偏光光にしたものをを用いた。また、光反応は種々の温度（T_g以下、液晶温度、等方相温度）で行い、各相での光反応前後のメソゲンの配向挙動を調べた。

（３）研究結果

合成したSLCPはすべてネマチック相、あるいはスメクチック液晶性を示し、紫外線照射により、有機溶媒に不溶となった。これはシナモイル基が[2+2]光環化反応により架橋したためである。複屈折の評価は種々の方法で行ったが、本報告では偏光UVスペクトルの結果を示す。図3は各ポリマーフィルムを種々の温度で偏光光反応した際のUV吸収スペクトルの2色性（ $A_{//}-A_{\perp}$ ：平行方向の吸収と垂直方向の吸収の差）である。これより、ネマチック性ポリマー（1a,1b）では液晶温度範囲において光誘起複屈折が生じ、その大きさは高温ほど大きく等方相では低下することが明らかになった。一方、スメクチック性ポリマー（1c,1d）では、液晶相では複屈折が誘起されず、液晶相-等方相直前のみで大きな複屈折が生じることがわかった。また、生じた複屈折はシアノビフェニル含量が多くなるほど大きくなったが、これは光架橋に関与しないシアノビフェニル基が架橋方向に対して配向しやすいためであると考えられる。さらに、いずれも誘起されたメソゲンの配向方向は照射偏光の電界方向に対して平行であり、1dにおいて誘起された複屈折は0.07で、シアノ基の配向度は0.28であった。

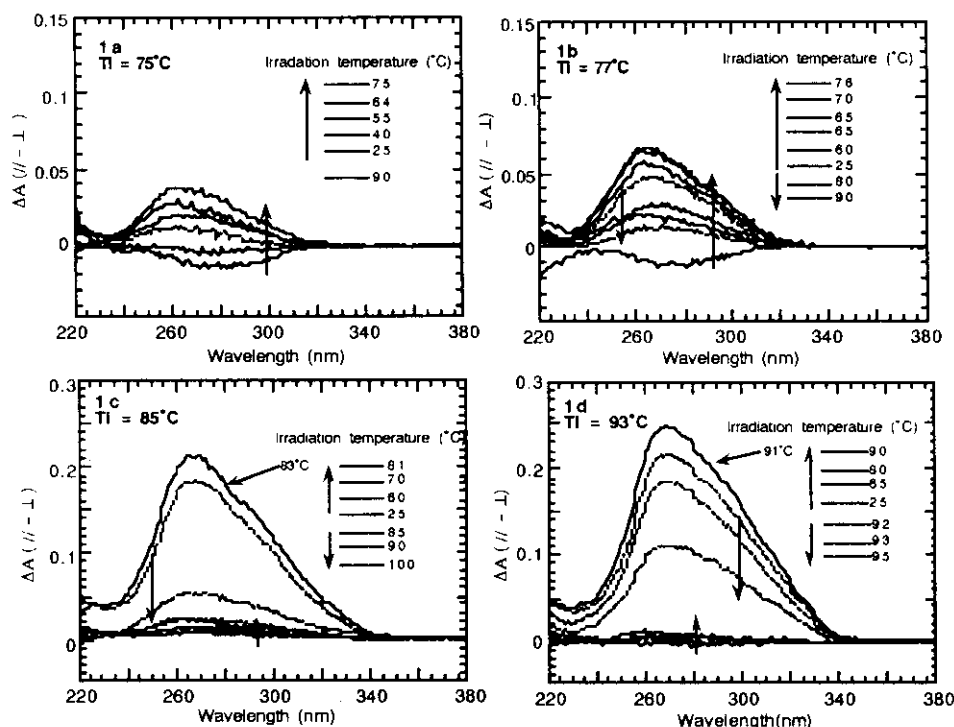


図3 各コポリマーの偏光露光後の2色性
露光時間は10秒：膜厚0.1-0.2ミクロン

配向挙動の温度依存性がポリマー組成によって異なったことは以下のように考察される。まず、反応量を同程度に制御した各ポリマーフィルムの光反応後のゲル化試験、およびポリマーメソゲンのスメクチック構造などを考慮すると、スメクチック相では分子内架橋およびhead-to-head架橋が主に生じており、ネマチック相や等方相転移点直前では分子間架橋が主に生じていると考えられる。そこで、複屈折の誘起は、分子間架橋した架橋構造によってメソゲンの配向は制御されないが、分子間架橋したメソゲンは、未反応メソゲンおよびシアノビフェニルメソゲンの配向を誘起できたためと考えられる。このことは、室温でスメクチックポリマーやネマチックポリマーのas-coatフィルム（メソゲンは未配向状態）を偏光露光後、加熱すると複屈折が誘起されること、スメクチックポリマーの場合にのみ、一旦液晶状態にしたフィルム（メソゲンはスメクチック配向）を偏光露光後、加熱しても複屈折が生じないことなどからも確かめられた。

さらに、偏光をフィルムに対し斜めから照射することによって斜め配向フィルムの作製を行った。図4に斜め露光したフィルムのクリスタルローテーション法による透過率の入射角度依存性を示す。図より垂直入射したフィルムでは透過率は左右対称であるが、斜め露光したものでは非対称となっていることがわかる。このことから、メソゲンが入射偏光に対して斜めに--フィルム内で3次的に--配向されていることが明らかとなり、本研究の目的が達成できた。

今後は、各コポリマーの露光時間の変化によって誘起される複屈折、露光強度の影響について詳細に検討し、また、配向したフィルムの熱安定性に関して検討する予定である。

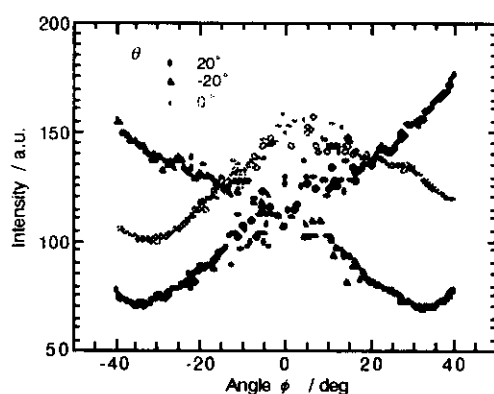


図4 斜め露光フィルムの透過率の入射角度依存性
クリスタルローテーション法による結果：斜め露光の角度は20度

(4) 生活や産業への貢献および波及効果

本研究によって、偏光光反応によって大きな複屈折を有するフィルムの作製が可能となった。したがって従来の延伸法によるフィルムに比べ薄膜化がはかれるため、たとえば偏光フィルムなど積層した複屈折フィルムへの応用が考えられる。また、誘起された複屈折は0.07であり、実用的な複屈折フィルムとして十分である。

さらに、光反応による複屈折の誘起であるため、露光をパターン化することによりマルチドメイン化した配向フィルムや、3次元配向化が容易に達成でき、高性能な複屈折フィルムとして期待される。特にLCD用の視野角改善フィルムとして、作製プロセスや、コストの問題をクリアすることによって早急な実用化が期待されている。

(5) 本研究に関する発表論文

- (1) N. Kawatsuki, H. Takatsuka, T. Yamamoto and O. Sangem, "Optical Anisotropy of Photoreacted Side-Chain Liquid Crystalline Polymer Induced by Linearly Polarized UV Light" *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* in print (1998)
- (2) N. Kawatsuki, C. Suehiro, H. Shindo, T. Yamamoto and H. Ono, "Photo-induced alignment of photo-crosslinkable liquid-crystalline copolymer film by linearly polarized UV light" *Macromol. Rapid Commun.* in print 19 (1998)
- (3) N. Kawatsuki, C. Suehiro and T. Yamamoto, "Photoinduced Alignment of Photo-Crosslinkable Side-Chain Liquid-Crystalline Copolymers Comprising Cinnamoylthoxybiphenyl and Cyanobiphenyl Groups" submitted to *Macromolecules*