

光応答性液晶基とアクリル酸のランダム共重合体が形成する スメクチック相の配向制御とプロトン伝導度

Orientation Control and Proton Conductivity of Smectic Phase of

Random Copolymers with Photo-responsive Liquid Crystal and Acrylic acid

(名大院工¹・名大 VBL²) [○](M2)末次 輝太¹・後藤 峻介¹・原 光生¹・永野 修作²・

関 隆広¹

(Graduate School of Engineering, Nagoya Univ.¹, Nagoya Univ. VBL²) [○]Kota SUETSUGU¹,
Ryosuke GOTO¹, Mitsuo HARA¹, Shusaku NAGANO², Takahiro SEKI¹

E-mail: snagano@chembio.nagoya-u.ac.jp

【緒言】高分子イオン伝導体の研究は、Nafion®をはじめとするアモルファスポリマーが主流であった。近年、加藤らの液晶構造による異方的な伝導性¹⁾や松井らの高分子鎖の配向構造による伝導性の増大^{2,3)}が報告され、イオン伝導体における分子組織構造の構築が注目されてきた。最近、加藤らは、アゾベンゼン(Az)メソゲンを組み込んだ液晶性イオン伝導体の光配向制御によりイオン伝導度が変化することを報告している⁴⁾。本研究では、光応答性の Az メソゲンとアクリル酸(AA)からなるランダム共重合体 P(Az_(x)-co-AA_(1-x))を合成し (Figure 1)、ホメオトロピック(Homeo)配向、ランダムプレーナー(Planar)配向、ホモジニアス(Homo)配向の配向構造におけるプロトン伝導度を測定したので報告する。

【実験】Az アクリレートと AA の任意の割合にて混合し、AIBN を開始剤としてランダム共重合体 P(Az_(x)-co-AA_(1-x)) (Figure 1)を合成した。合成した共重合体バルクおよび薄膜の構造解析を示差走査熱量測定 (DSC)、偏光顕微鏡観察 (POM) および X 線散乱測定 (XRS) により行った。また、P(Az_(x)-co-AA_(1-x))薄膜の光配向制御を行った。

【結果・考察】P(Az_(0.7)-co-AA_(0.3))は、種々の構造解析の結果、室 70℃ 以下にてスメクチック (Sm) B 相を示すことがわかった (SmB-70-SmA-115-Iso)。Figure 2 に XRS 測定の結果を示す。P(Az_(0.7)-co-AA_(0.3))の形成する SmB 相のラメラ面間隔は、7.4 nm と算出された。Az ホモポリマーのラメラ間隔 3.5 nm に比較すると倍以上に増大していることから、疎水的な Az 側鎖部の Sm 相と親水的な AA 部が主鎖を介して相分離したヘテロラメラ構造(ヘテロス멕チックラメラ構造)を形成していると推察できる。

P(Az_(0.7)-co-AA_(0.3))単独膜は、Homeo 配向を示した。ブロック共重合体の表面偏析による液晶配向制御⁵⁾を行った膜は Planar 配向性を示した。また、Planar 配向膜に、SmA 相温度下にて偏光照射を行うと高い二色性が発現し、斜入射 XRS にて、偏光と平行方向からの入射時のみラメラ構造に起因する散乱を面内方向のみ観測し (Figure 3)、Homo 膜の調製が確認された。よって、三種の液晶配向構造を P(Az_(0.7)-co-AA_(0.3))膜が調製できた。当日は、これらの配向構造におけるプロトン伝導度も報告し、プロトン伝導性への配向の寄与へと議論を展開する。

- 1) T. Kato et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 38.
- 2) J. Matsui et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2011**, 3, 1394.
- 3) J. Matsui et al., *Langmuir*, **2017**, 33, 12897.
- 4) T. Kato et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 9552.
- 5) K. Fukuhara et al., *Nat. Commun.*, **2014**, 5, 3320 (1-8).

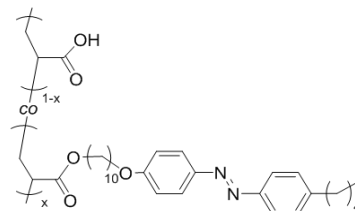


Figure 1. Chemical structure of P(Az_(x)-co-AA_(1-x))

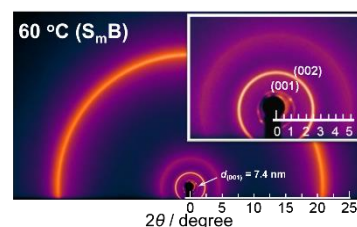


Figure 2. 2D XRS pattern of P(Az_(0.7)-co-AA_(0.3)) at 60 °C

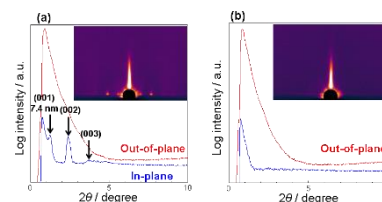


Figure 3. GI-SAXS 2D images and profiles of the P(Az_(0.7)-co-AA_(0.3)) film added PDMS-*b*-PAz when the incident X-ray was set in the (a) parallel and (b) perpendicular to the polarization direction of LPL.