

# スメクチック B 相を形成する側鎖型液晶ポリエチレンイミン

甲斐 悠季乃 (大分大学 理工学部, v2158409@oita-u.ac.jp)

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

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

## Polyethyleneimine-based side-chain liquid crystal polymer exhibiting smectic B phase

Yukino Kai (Faculty of Science and Technology, Oita University, Japan)

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

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

### 要約

末端にヒドロキシ基を有する液晶性原子団 (メソゲン基) をもつエポキシ誘導体を分岐状ポリエチレンイミン (第1級、第2級、第3級アミノ基をもつ) と反応させることによって側鎖型高分子液晶を合成した。側鎖型高分子液晶はスメクチック A 相 (層構造、層内短距離秩序) に加えて層内長距離秩序をもつスメクチック B 相を昇降温過程で形成した。DSC 測定では、ガラス転移、スメクチック B-A 相転移、スメクチック A-等方相転移が観測された。温度可変 X 線回折測定では、スメクチック A 相において小角域の鋭い反射 (層周期) と広角域のブロードな反射 (層内の短距離秩序) が観測された。スメクチック B 相ではスメクチック A 相と同様に X 線小角域の鋭い反射に加え、X 線広角域にも層内長距離秩序を示す鋭い反射が観測された。X 線反射から求められる層間隔 ( $d$ ) とメソゲン側鎖長 ( $L$ ) の関係から、側鎖型高分子液晶は二層構造を形成し、嵩高い分岐状ポリエチレンイミン骨格部分の凝集層とメソゲン側鎖基の配列層が交互に積層したパッキングが形成されていると考えられる。このスメクチック B 相の配向構造はガラス転移温度以下で保持された。側鎖に導入したエポキシ誘導体がネマチック相のみを形成し、分岐状ポリエチレンイミン骨格が規則的な構造をもたないにもかかわらず、側鎖型高分子液晶では配向秩序性が高いスメクチック B 相が形成される。これは、分岐状ポリエチレンイミン骨格とメソゲン側鎖基がそれぞれ局在化して凝集し、ミクロ相分離構造が構築されるのに加え、メソゲン側鎖基末端のヒドロキシ基およびメソゲン側鎖導入時に生成するヒドロキシ基がそれぞれ形成する水素結合によって、メソゲン側鎖基の運動性が適度に抑制されるためと考えられる。

### Abstract

A novel side-chain liquid crystal polymer (PEI-AzOH) was synthesized by the reaction of a branched polyethyleneimine (PEI) and an epoxide (Ep-AzOH) with 4-(4-(6-hydroxyhexyloxy)phenylazo)phenoxy (AzOH) group. A side-chain liquid crystal polymer (PEI-Az-Bu) was also synthesized by the reaction of PEI and an epoxide (Ep-AzBu) with 4-(4-(butyl)phenylazo)phenoxy (AzBu) group. Their thermal properties and orientational behavior were examined. Ep-AzOH exhibited a nematic phase. PEI-AzOH exhibited smectic A and smectic B phases on heating and cooling processes. In the X-ray diffraction pattern of the smectic A phase of PEI-AzOH, the sharp inner and broad outer reflections were measured. On the other hand, the X-ray diffraction pattern of smectic B phase of PEI-AzOH consisted of the sharp inner reflection and one outer reflection. This suggests the formation of hexatic packing with long-range order within the layer. The bilayer structure was proposed for packing models of the smectic A and smectic B phases. PEI-AzBu exhibited the smectic A phase with a bilayer structure.

### キーワード

分岐状ポリエチレンイミン, エポキシ誘導体, スメクチック B, 相転移, 配向構造

### 1. 緒言

側鎖型高分子液晶は高分子骨格主鎖、スペーサ長、メソゲン基の構造などに依存した液晶形成能を示す (MacArdle, 1989)。形成される液晶相はネマチック相やスメクチック相であるが、スメクチック B (SmB) 相が形成される例は少ない。分岐状ポリエチレンイミン (PEI) の側鎖に液晶形成原子団 (メソゲン基) を導入した側鎖型高分子液晶 (Side-chain PEI) は液晶形成能が高いことが知られているが、スメクチック A (SmA) 相やスメクチック C (SmC) 相、スメクチック F (SmF) 相が形成されることが多い (氏家, 2023; Ujiie et al., 2012)。また、

PEI とカルボキシ基をもつ誘導体とのプロトン移動反応によって得られるイオンコンプレックス型液晶 (Ion-PEI) でも同様に SmA、SmC および SmF 相が形成される (氏家, 2023; Ujiie et al., 1996)。しかし、Side-chain PEI および Ion-PEI では、SmB 相の形成はほとんど確認されていない。SmB 相が形成されやすいのは、Side-chain PEI では、メソゲン側鎖末端に短いアルキル鎖 (エチル基など) をもち、長いスペーサ長が導入された場合で、Ion-PEI では、アルカン酸イオンの末端にヒドロキシ基をもつ場合である (Tomitaka et al., 2016)。SmB 相を形成する側鎖型高分子液晶の分子構造上の知見を得ることは、側鎖型高分子液晶の分子設計指針の確立に重要なだけでなく、偏光機能をもつ光学機能薄膜への応用などにとっても有用である。

本研究では、液晶形成能が高い分岐状ポリエチレンイミン

鎖を高分子骨格主鎖として用いた側鎖型高分子液晶について、SmB相を形成すると考えられる分子設計を行い、それを合成して、検証を行った。本論文では、その結果をまとめる。

## 2. 実験

分岐状ポリエチレンイミン(PEI)の側鎖に導入する原子団としてエポキシ基をもつモノマーを合成した。エポキシ基は、従来PEIを用いた側鎖型高分子液晶の合成で使用されてきたハロゲン化アルキル基よりも反応性が高く、短い時間で高分子反応を可能にする。Ep-AzOHの末端に導入したヒドロキシヘキシル基は分子末端のヒドロキシ基の水素結合形成によりメソゲン基の分子運動への適度の束縛を与え、配向構造の安定化に寄与できる。また、エポキシ基がPEIと反応して生成する連結鎖(スパーサ)は短く、メソゲン骨格であるアゾベンゼン基の分子運動がPEIによって束縛され秩序性が向上する。これによって、アゾベンゼン基は高秩序の配向状態を形成する。また、親水性高分子であるPEIとメソゲン基がマイクロ相分離することによって、層構造が安定化される。この水素結合とマイクロ相分離によるメソゲン基への適度な束縛要因はSmB相の発現を可能にすると考えられる。これらを考慮し、図1のエポキシ基をもつモノマーを分子設計・合成した。側鎖型高分子液晶の合成は既存の方法(Ujije et al., 2012)を応用し、次のように行った。

PEI ( $M_n = 10000$ ) とエポキシ誘導体 (Ep-AzOH) とをテトラヒドロフランと2-プロパノールの混合溶媒に溶解させて選

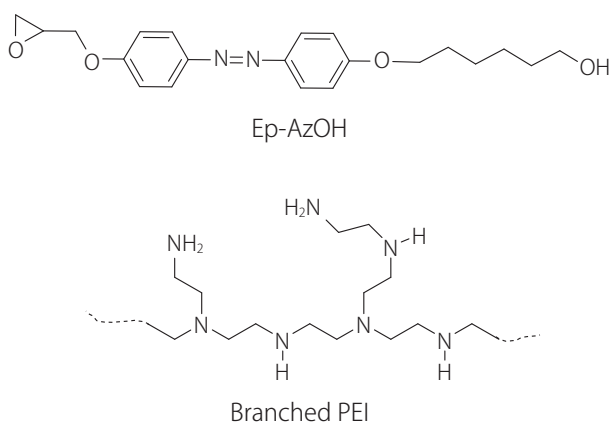


図1：アゾベンゼン基をもつエポキシ誘導体と分岐状ポリエチレンイミンの構造

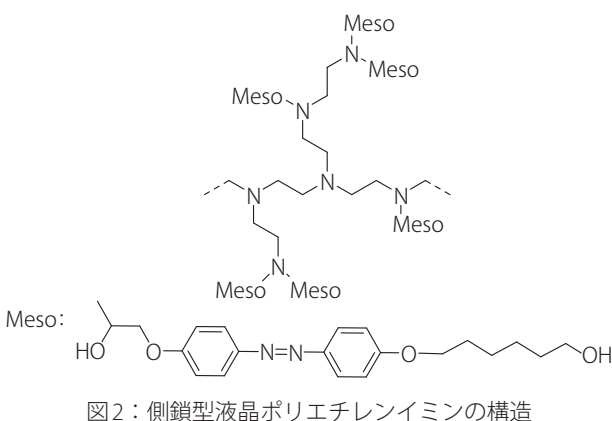


図2：側鎖型液晶ポリエチレンイミンの構造

流反応し、側鎖型高分子液晶 (PEI-AzOH、図2) を得た。末端基の影響を調べるため、Ep-AzOHのヒドロキシヘキシルオキシ基をブチル基に代えた側鎖型高分子液晶 (PEI-AzBu) もエポキシ誘導体 (Ep-AzBu) とPEIとの反応によって得た。

相転移は、DSC測定と温度可変装置を装備した偏光顕微鏡観察によって調べた。光学組織から液晶相の種類を同定し、温度可変X線回折測定を行い面間隔を求め、液晶相における分子の重なりや並びについて検討した。

## 3. 相転移

エポキシ誘導体であるEp-AzOHおよびEp-AzBuは、ネマチック(N)相(配向秩序有、位置秩序無)を形成した(表1)。Ep-AzOHをPEIに反応させて得た、メソゲン側鎖末端にヒドロキシヘキシルオキシ基をもつ側鎖型高分子液晶PEI-AzOHは、SmA相(層構造、層内短距離秩序)に加え、SmB相(層構造、層内長距離秩序)を昇降温過程で示した。DSC測定では、ガラス転移温度( $T_g$ )における2次転移に加え、SmB-SmA相転移温度( $T_{BA}$ )およびSmA-等方相転移温度( $T_I$ )に対応する吸熱ピークが観測された(図3)。一方、メソゲン末端にブチル基をもつPEI-AzBuはSmA相のみを、 $T_g$ と $T_I$ の間で形成した。合成原料であるエポキシ誘導体の形成するN相は流動性が高い性質をもち、配向秩序はあるが、位置秩序をもたない液晶相である。この液晶相では、図4のような光学組織(シュリーレン組織)が形成される。エポキシ誘導体とPEIとの反応で得られるPEI-AzOHのSmA相はN相と異なり層構造を形成することから、配向秩序に加え位置秩序をもつ。しかし、SmA相の層内では重心の位置はランダムである(短距離秩序)。一方、SmA相より低温側の液晶相であるSmB相はSmA相に類似の

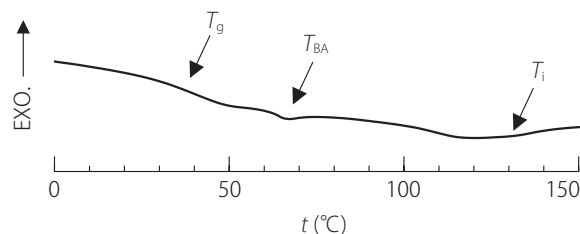


図3：PEI-AzOHのDSC曲線(昇温時)

注： $T_g$  = ガラス転移温度； $T_{BA}$  = SmB-SmA相転移温度； $T_I$  = SmA-等方相転移温度。SmA-等方相転移は広い温度範囲で起こる。

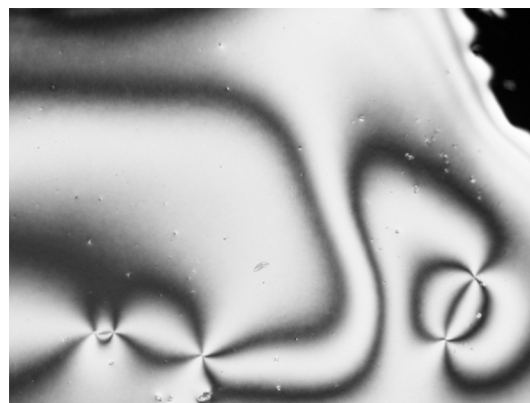


図4：Ep-AzOHのN相のシュリーレン組織(125.0 °C)

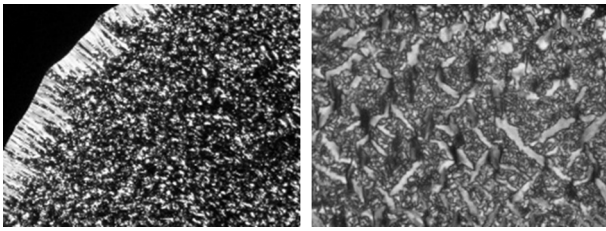


図5：PEI-AzOHのSmA相の光学組織 (80.0 °C)  
注：(a) オイリーストリーク組織；(b) ファン組織。

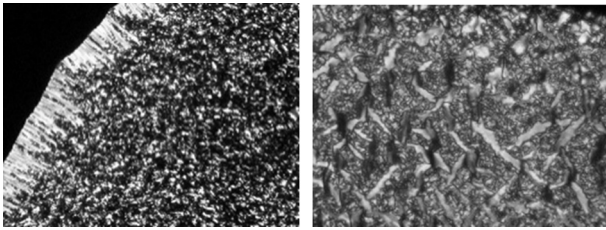


図6：PEI-AzOHのSmB相の光学組織 (60.0 °C)  
注：(a) SmA相の光学組織 (図5a) がそのまま保持された状態；(b) SmA相のファン組織 (図5b) が保持された状態。SmB相の光学組織は室温まで冷却してもそのまま保持された。

表1：側鎖型液晶ポリエチレンイミンの相転移

化合物	相転移温度 <sup>(1)</sup> /°C
Ep-AzBu	k 55.4 N 75.2 I
Ep-AzOH	k 121.4 N 131.9 I
PEI-AzBu	g 38.0 SmA 183.0 I
PEI-AzOH	g 34.7 SmB 66.4 SmA 131.8 <sup>(2)</sup> I

注：<sup>(1)</sup> k = 固体、g = ガラス、SmB = スメクチックB、SmA = スメクチックA、N = ネマチック、I = 等方相。各状態間の数値は相転移温度を示し、例えば、PEI-AzOHについて図3と対応させると、gとSmBの間の34.7 °Cは図3の $T_g$ に対応し、SmBとSmAの間の66.4 °Cは $T_{BA}$ に対応する。<sup>(2)</sup> SmA-等方相転移は広い温度範囲で起こり、昇温時に140 °C付近までファン組織が観測される。

配向構造 (配向秩序有、位置秩序有) をもつが、SmA相とは異なり層内では六方晶の秩序構造を形成する。SmB-SmA相転移ではDSC測定で吸熱ピークが観測されるが (図3)、光学組織にはほとんど変化はない (図5、6)。SmA相ではオイリーストリーク組織 (図5aの左上の組織) やファン組織 (図5b) が形成される。これらの光学組織は、SmB相でも保持される。また、SmB相とSmA相では暗視野が観察される。これはメソゲン側鎖基がガラス基板に垂直に配向した状態 (垂直配向構造) である。ファン組織、垂直配向構造が形成されることから、高温側の液晶相がSmA相で、低温側の液晶相がSmB相であると同定できる。

#### 4. 配向構造

PEI-AzBuとPEI-AzOHの液晶状態における配向構造は、X線回折測定によって検討した。PEI-AzBuとPEI-AzOHのメソゲン側鎖長は分子モデルから求めた。PEI-AzBuとPEI-AzOHのSmA相に対するX線回折パターンは、層周期に対応する小角

域の鋭い反射と層内短距離秩序に対応した広角域のブロードな反射から構成された (図7、図8a、表2)。PEI-AzOHのSmB相では、SmA相の場合と同様のX線小角域の反射に加え、X線広角域に1本の鋭い反射 ( $2\theta = 21.0^\circ$ ) が観測された (図8b)。このX線広角域の鋭い反射は、層内において側鎖基の重心の配置が六方晶の長距離秩序にあることを示している。このX線広角側の反射の違いは、SmB相とSmA相との明確な違いであり、SmB相の秩序性の高さを示している。

PEI-AzBuのメソゲン側鎖長 ( $L = 19.7 \text{ \AA}$ ) と層間隔 ( $d$ ) は、 $d \cong 2L$  の関係にある。この場合、PEI-AzBuのSmA相にはメソ

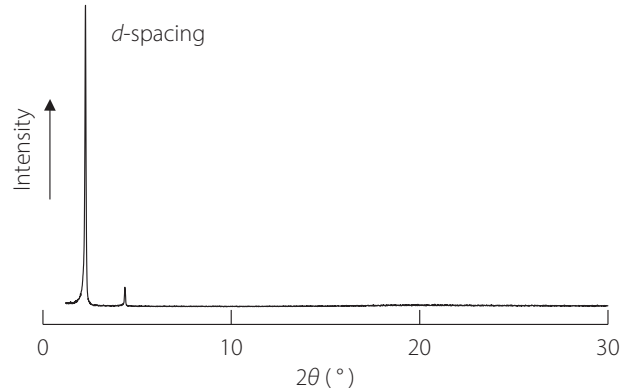
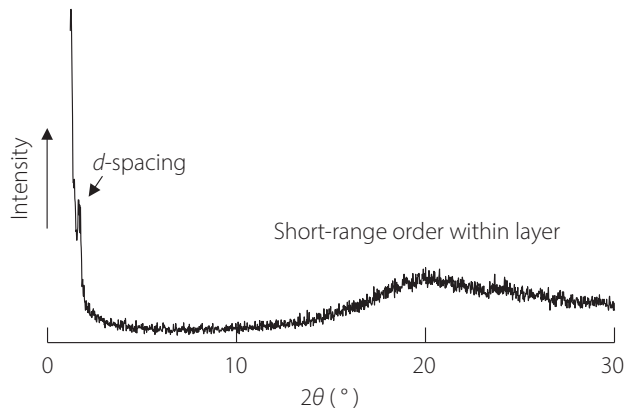
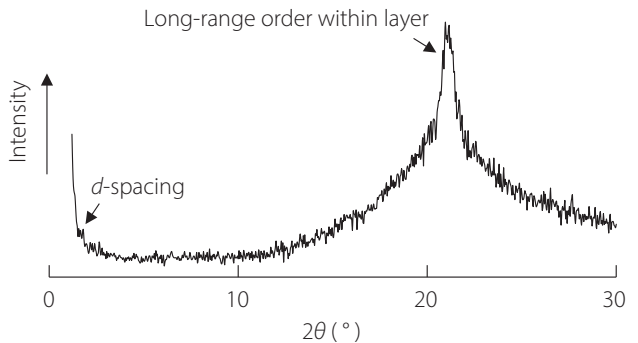


図7：PEI-AzBuのSmA配向試料 (80 °C) におけるX線回折パターン



(a) SmA



(b) SmB

図8：PEI-AzOHのSmA配向試料 (a) 130 °C およびSmB配向試料 (b) 35 °C のX線回折パターン

表2：側鎖型液晶ポリエチレンイミンの面間隔と側鎖分子長

高分子	面間隔 (Å)		側鎖分子長 (L) (Å)
	SmB	SmA	
PEI-AzBu	—	39.1 (層間隔)	19.7
PEI-AzOH	55.7 (層間隔) 4.2 (層内長距離 秩序)	53.6 (層間隔)	26.2

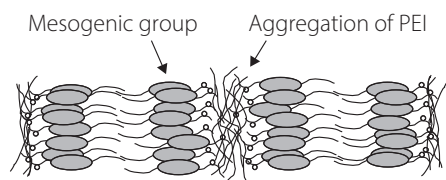


図9：PEI-AzBuのSmA相におけるパッキングモデル

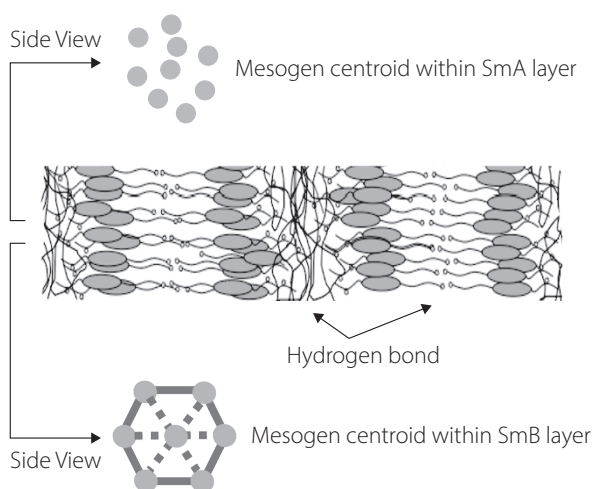


図10：PEI-AzOHのSmA相およびSmB相のパッキングモデル  
注：SmA相の層内ではメソゲン基の重心はランダムに配置されるが、SmB相の層内ではメソゲン基の重心が六方晶配置した高秩序構造を形成している。

ゲン側鎖末端のアルキル鎖がある程度互いに入り込み、高分子骨格主鎖であるPEI鎖が凝集した副層が存在する二層構造がパッキングモデルとして提案される(図9)。PEI-AzOHではメソゲン側鎖長 ( $L = 26.2 \text{ \AA}$ ) と層間隔 ( $d$ ) は、SmA相とSmB相で、いずれも  $d \approx 2L$  の関係にあり、二層構造が形成されていると考えられる(表2、図10)。SmB相およびSmA相ともに層間隔が側鎖長の2倍よりも少し長い傾向にある。これは、メソゲン基が配列した二層構造の副層に加え、嵩高く親水性のPEIが凝集した副層(PEI層)を形成し、それらが交互に積層する配向構造が形成されているためである。また、SmB相の層間隔がSmA相の場合よりも長いのは、PEI鎖のN原子が孤立電子対をもちアニオンの性質があるため、温度の低下とともにN原子を中心とする部位の反発があり、PEI鎖の凝集層が広がるためと考えられる。SmB相では層内でメソゲン基が六方晶的に配列した高秩序状態(長距離秩序)が形成されており(図10)、SmA相の層内ではメソゲン基の配向はランダムである。

## 5. まとめ

芳香族メソゲン基を導入したエポキシ誘導体と分岐状ポリエチレンイミン(PEI)との反応によって、側鎖型高分子液晶を合成した。PEIとメソゲン基のマイクロ相分離構造の形成によって、層状構造をもつ液晶相であるスメクチック相が形成された。また、側鎖末端に水素結合性原子団であるヒドロキシ基を導入することによって、層内での高秩序構造をもつスメクチックB相の発現を実現した。これは、高分子骨格主鎖とメソゲン側鎖基の相互作用に加え、メソゲン側鎖基末端の相互作用を調整することが液晶秩序の制御に有用であることを示唆している。

## 引用文献

- 氏家誠司 (2023). 高分子系液晶の創成と応用. 液晶, Vol. 27, No. 1, 2-16.
- MacArdle, C. B. (1989). *Side chain liquid crystal polymers. First Published, Blackie.*
- Tomitaka, S., Nata, M., and Ujiie, S. (2016). Ionic liquid crystalline systems consisting of polyammonium and counter carboxylate ions. *Advanced Materials*, Vol. 5, 73-76.
- Ujiie, S. and Sato, M. (1996). Ionic polymers exhibiting thermotropic liquid crystalline phases. *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, Vol. 20, 319-322.
- Ujiie, S., Miyazaki, W., and Imura, K. (2012). Influence of spacer length on liquid crystal microstructures of branched polyethyleneimines with mesogenic pendent groups. *Polymer Journal*, Vol. 44, No. 4, 561-566.
- Ujiie, S., Yano, Y., and Mori, A. (2004). Liquid-crystalline branched polymers having ionic moieties. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 411, No. 1, 483-489.

受稿日：2024年11月23日  
受理日：2024年12月23日  
発行日：2024年12月25日

Copyright © 2024 Society for Science and Technology



This article is licensed under a Creative Commons [Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International] license.

[doi https://doi.org/10.11425/sst.13.167](https://doi.org/10.11425/sst.13.167)