

サーモトロピック双連続キュービック液晶相の室温形成と粘着特性

(岐阜大工) 沓水祥一

1. 緒言

液晶(LC)は、液体でありながら内部に何らかの秩序をもつ状態である。内部の分子は、結晶固体のように内部のある位置に固定されているということではなく、動きうる自由度を残している。そのため、電場、磁場、光、機械的刺激等に敏感に応答して、その向きや秩序構造を変化させることができる。液晶ディスプレイでは、電場により内部の分子の並びを変えて、光の透過の ONOFF により、表示をおこなっている。よく知られた液晶分子の多くは、棒状もしくは円盤状であり、その異方形状が分子の並びに決定的な影響を与えている。有名な液晶秩序として、ネマチック相あるいはスメクチック(Sm)相があるが、いずれも棒状分子がとる秩序構造として、容易に理解できるものである (Fig. 1a, 1b)。前者は配向のみがある程度揃った秩序であり、後者は棒状分子がシート状に並ぶことによりできる秩序である。これらの秩序は、構成分子の異方形状を反映して、秩序自体も異方性をもっている。液晶研究でよく用いられる偏光顕微鏡により観察すると、明い模様として観察される。

ところが、たまたま、今では結構多くの例が知られてはいるが、一見棒状と見える分子であるにもかかわらず、その並びがどの方向から見ても同じに見える、光学的に等方的な液晶相が存在する。^[1] 液晶なので、内部の分子は運動性を有してはいるが、普通の液体ではなく、並びにもある規則が存在する。この状態が、本発表でご紹介するサーモトロピック双連続キュービック(Cub)液晶相である。多数の棒状分子からなる等方的な並びの一つに、球状ミセルが立方格子状に並んだミセル型キュービック相(Fig. 1c)が知られているが、ここで紹介する Cub 液晶は、それとは異なる分子の並びをもつ。

本発表ではその不思議な分子並びの詳細とそれを利用した機能化について紹介する。

2. メガホン状分子が生み出す分子の積層ねじれと三次元ネットワーク構造の形成

我々が集中的に研究した棒状液晶分子の一つに、1,2-ビス(アルコキシベンゾイル)ヒドラジン(ここでは Bn と略称する; n はアルコキシ鎖の炭素数)がある。^[2,3] Bn は、分子中央に剛直かつ分子間水素結合可

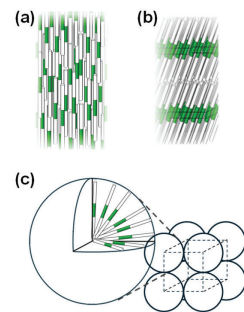


Fig. 1. Schematic aggregate structures of mobile rod-like molecules in (a) orientationally-ordered nematic, (b) layered smectic (Sm), and (c) micellar cubic phases.

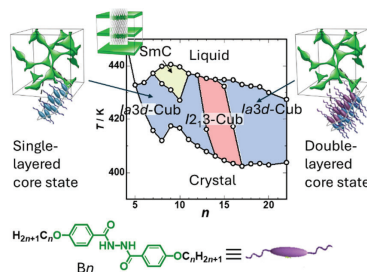


Fig. 2. Phase diagram of 1,2-bis(alkoxybenzoyl)-hydrazines (B- n ; chemical structure is also shown) (T , temperature;^[4] n , the number of carbon atoms in the alkoxy chain); schematic aggregate structures of Sm (SmC) and two $Ia3d$ Cub phases with different core aggregation modes;^[5,6] $I2_13$ Cub, chiral Cub phase.^[9]

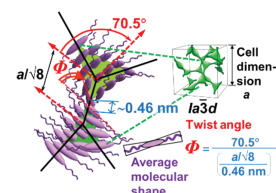


Fig. 3. Schematic mechanism of $Ia3d$ -Cub phase formation; Side-by-side arrangement of antispindle-shaped molecules form three-dimensional helical network structure of $Ia3d$ symmetry.^[5,6]

この形状を我々は逆紡錘形状と呼んでいる。この形状の分子において、中央の水素結合が作用している状態では、両端の立体障害のためにシート状構造は安定ではなく、ねじれた積層構造をとることで、最終的に $Ia3d$ 空間群の Cub 対称性をもつ三次元ネットワーク構造を形成すると考えられている。^[5,6] この意味において、Cub 相は、意外に思われるかもしれないが、シート状の Sm 相から変化した凝集構造といえる。幾何学では、 $Ia3d$ -Cub 相の構造は、G 型極小界面^[7,8]と関連付けられている。シートの曲率はゼロであるが、G 型極小界面の平均曲率もゼロであり、ここでも $Ia3d$ -Cub 相の構造がシート構造と密接な関係にあることがわかる。

キラルな $I2_13$ 相の凝集構造^[9]についての詳細はここでは割愛するが、二種類の Cub 相とも 2 本の三分岐の三次元ネットワーク構造を有し、キラルな $I2_13$ -Cub 相においては 2 本のネットワークのねじれは同方向であるのに対し、 $Ia3d$ -Cub 相においては互いに打ち消し合う向きにねじれているためにアキラルとなっていることだけを述べておく。

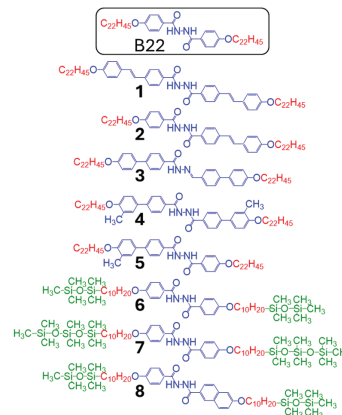


Fig. 4. Various aryloxyhydrazine-based molecules developed by our group.^[10-15]

能なベンゾイルヒドラジン(B)部位を持ち、両端には炭素数 n のアルコキシ鎖をもつ。あとに示す Fig. 5a の B7 は、Bn 同族体の一つの分子である。Fig. 2 に Bn の相図を示す。^[4-6] Bn 同族体は温度とアルコキシ鎖長(すなわち炭素数 n)に依存して、結晶と液体の間の中間の液晶相として、層状のスメクチック C (SmC) 相と二種類の Cub 相(アキラルな $Ia3d$ 相とキラルな $I2_13$ 相)を発現する。

この Bn 同族体の凝集構造を詳細に研究する過程で、棒状分子 Bn が双連続キュービック(Cub)液晶相を形成する理由がわかってきた。Fig. 3 に示すように、Cub 相を形成するときの Bn では、両端のアルコキシ鎖長は熱運動により側方に拡がりをもち、実際にはメガホンを二つつなぎ合わせたような形状となっている。

3. 分子デザイン指針の探索と発現温度領域の低減の試み

Cub 液晶を機能材料として生かすにはその発現を制御し、その温度領域を室温付近にもってこなければならぬ。Bn 同族体を詳細に研究するなかで発現メカニズムはわかってきたが、どのような化学構造の分子が Cub 相を形成しやすいかという分子のデザイン指針の確立は容易ではなかった。これは、分子の実例は徐々に増加しても、系統的に化学構造を変化させて相形成をみるという研究からの知見の蓄積が少なかつたからである。詳細に述べることは時間の制約から避けるが、Fig. 4 に我々の研究過程の一端を示した。

分子コアの両端に鎖をもつ鎖-コア-鎖型の分子に限

定すると、最初の指針はメガホン形状のみである。 $n=22$ の **Bn** を出発分子とすると、分子 **1** では分子コアの拡張をおこない、分子 **2** では分子コアの大きさを非対称にした。コアの拡張は発現温度域を広げるもののずいぶんと高温(494 K - *I*₂/3 - 568 K - *Ia*3*d* - 587 K)に移動させてしまう。しかし、分子コアを非対称にすると、50 K 程度低温側に移動させることができた(439 K - *I*₂/3 - 486 K - *Ia*3*d* 515 K)。^[10] 分子 **3** では中央の水素結合部位のアミド基を 1 個にしてみたが、Cub 相は不安定化する傾向にあった。分子 **4** と **5** では、分子コアの側方にメチル基を導入した。^[11] この導入は発現温度域を低温に移動させるのに有効であった。それでも、炭化水素鎖では、Cub 相の発現温度域を 100 °C (370 K)より顕著に低温側に移動させることはできなかった。

これは Cub 相の発現要因である分子形状と密接な関係がある。末端鎖が側方に広がって嵩高くなるには C-C-C 連鎖にゴーシュ配位が導入されなければならない、そのためには、ポリエチレンの融点が約 90 °C であることからわかるように、アルキル直鎖ではそのくらいの温度が必要となる。そこで、分子 **6**~**8** では、末端鎖に柔軟で嵩高いシロキサン鎖を付与した。^[12-15] 分子 **6** は過冷却状態の室温で 5 日間ほど、^[12] 非対称コアをもつ分子 **8** は室温で約 100 日ほど、*Ia*3*d*-Cub 相を示した。^[14] 一方、分子 **7** は 7 °C より低温側で *I*₂/3 相を形成した。^[12] さらに、分子 **6** と **7** の 1:1 二成分混合系はほぼ半永久的に約 1 年に渡って室温で *Ia*3*d*-Cub 相を示した。^[15] ここまで来てやっと室温安定化が達成された。しかし、材料開発を考えると、シロキサン鎖の付与は合成の手間からもまたコスト的にも理想的とは言いがたかった。

4. 共融挙動を利用した Cub 相の室温安定化と粘着機能の発見 ^[16]

そのようななか、我々は偶然にも、B7 にアゾベンゼン誘導体 aMB7 を約 50 mol% 添加した二成分混合物が、共融挙動を示し、Cub 相が室温まで維持されることを見出した (Fig. 5)。Cub 相の凝集構造は *Ia*3*d* 型であった。

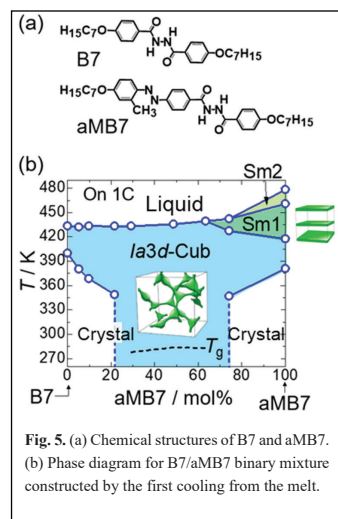


Fig. 5. (a) Chemical structures of B7 and aMB7. (b) Phase diagram for B7/aMB7 binary mixture constructed by the first cooling from the melt.

この混合系において、成分分子(Fig. 5a)のアルコキシ鎖の炭素数は 7 で共通である。一方、aMB7 の分子コアは B7 と共通のベンゾイルヒドラジン部位をもつが、その片側にはメチル基を側方に有するアゾベンゼン部位をもち、コア全体としては非対称である。この二つの分子を混合させた二成分混合系のうち、aMB7 を 30–60 mol% 含む混合物の第一冷却過程では *Ia*3*d*-Cub 相が室温まで維持され(Fig. 5b)、続く昇温過程では、aMB7 を 49 mol% 含む混合物は 283.9 K ($= T_g$)にガラス転移のみを示した。一方、aMB7 を 29 もしくは 63 mol% 含む混合物は、280 K 付近に T_g を、350–360 K に結晶化の発熱を示した。

二成分の 1:1 付近の組成で共融挙動を示す理由は完全には理解できていないが、大きさが大きく異なる分子コアをもち、さらには片方の分子コアには側方にメチル基を有する分子を組み合わせたことがそれぞれの結晶化

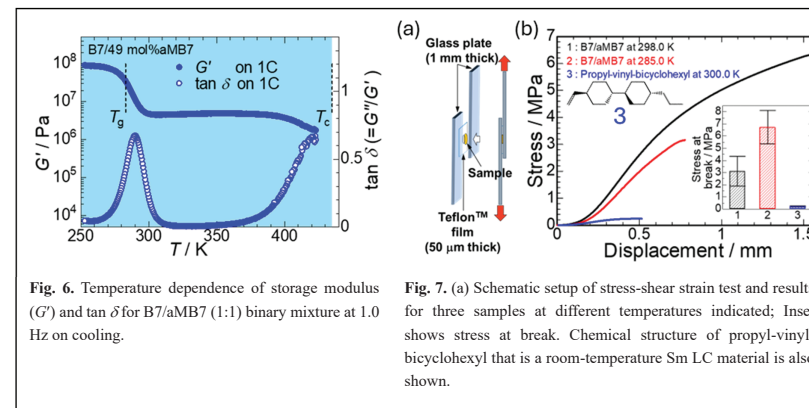


Fig. 6. Temperature dependence of storage modulus (G') and $\tan \delta$ for B7/aMB7 (1:1) binary mixture at 1.0 Hz on cooling.

Fig. 7. (a) Schematic setup of stress-shear strain test and results for three samples at different temperatures indicated; Inset shows stress at break. Chemical structure of propyl-vinyl-bicyclohexyl that is a room-temperature Sm LC material is also shown.

阻害に寄与していると思われる。液晶混合材料開発において共融組成を利用することは、ディスプレイ材料がそうであるように、定法である。しかし、Cub 相材料開発においてはこれまでに例がなく、その意味でそれが可能であることを示せたことは意義があると考えている。

Fig. 3 で説明したように、*Ia*3*d*-Cub 相は分子ねじれを伴う二本の三次元に等方的に広がった三分岐ネットワーク構造をもつ。加えられた応力に対しては、対称性から考えて、ネットワーク全体で抗することになるため、強靱であることが予想される。事実、我々が過去に別の化合物に対して行った動的粘弾性測定において、*Ia*3*d*-Cub 相は 1 MPa 程度の貯蔵弾性率 G' を示した。^[17,18] この値は、液晶としては極めて高い値である。このことを鑑み、また今回、室温 Cub 相が得られたことを生かして、この混合材料に対して動的粘弾性測定とガラス基板に対する粘着特性の評価を行った。

Fig. 6 に B7 に aMB7 を 49 mol% 添加した二成分混合物の動的粘弾性の温度依存性を示す。ガラス転移温度 T_g ($= 283.9$ K)より高温側の Cub 相の弾性率 G' は 5 MPa、低温側では約 90 MPa であった。高温側の値は過去の測定値と同じオーダーである。 $\tan \delta$ を見ると、290 K に T_g に由来する緩和が、420 K 付近には Cub 相由来と考えられる緩和が見られた。

Fig. 7 は二枚のガラス基板の間に厚さ 50 μm の薄膜を挟んでの引っ張りせん断試験(Fig. 7a に構成図)の結果である。 T_g の高温側では 6 ± 1 MPa、直上では 3 ± 1 MPa のせん断強さを示した。動的粘弾性測定の結果に反し、 T_g 以下でのせん断強さはむしろ低下しており、ガラス状態の Cub 相は硬く脆い状態であると考えられる。また、比較試料として、室温でスメクチック (Sm) 相を示す化合物 Propyl-vinyl-bicyclohexyl (Fig. 7b の化合物 3)^[19]について同様の試験を行ったところ、せん断強さは 0.21 ± 0.05 MPa であった。Cub 相と比べて Sm 相の粘着特性は非常に低かった。液晶材料のせん断強さの測定例はそれほど多くないが、SmF もしくは SmI 相を示す D-マンニトール誘導体 (0.5–2 MPa)^[20] やカラムラー液晶 (1.2 MPa)^[21] の例が報告されている。これらの値と比較しても、今回発見した Cub 液晶材料が高い粘着性を発現していることがわかる。Cub 相の粘着特性は、界面での相互作用以外に、Cub 相の分岐間がすべて等価である、均質なネットワーク構造に起因して

いると考えられる。この粘着性は T_c 以上に加熱すると、即座に失われた。易解体性粘着剤としての機能をもつことがわかった。

上述の Cub 液晶の粘着機能の発見は、共融挙動を利用した Cub 相の室温安定化がもたらした。我々は、いまのところ共融挙動を示す混合組成を自由自在に設計することはできていない。それがある程度可能になれば、Cub 液晶材料の魅力的な機能の開拓はさらに活性化することが期待される。

謝辞：

本稿の成果は、主に岐阜大学学生諸氏の献身的な努力と学外の多くの方々との共同研究によって得られたものであり、心より感謝申し上げる。中でも、三輪洋平先生、橋本慧先生、筑波大学の齋藤一弥先生、山村泰久先生には特にお世話になりました。お名前を記すことでお礼申し上げます。科学研究費補助金は研究を進める上で不可欠であった。直近のものを二つ、以下に記す：基盤研究 (C) 20K05619 と 23K04689。また、越山科学技術振興財団 2024 年度助成からも支援いただきました。室温スメクチック液晶は JNC 株式会社からご提供いただきました。感謝申し上げます。さらにまた、これまで Cub 液晶の多くの凝集構造解明のために、高エネルギー加速器研究機構の放射光科学研究施設の利用が不可欠であった（直近の成果である 4 項に関しては、課題番号 2014G591, 2016G627, 2023G537 が関係している）。この場をお借りして感謝申し上げます。

参考文献：

- [1] 沓水祥一, 液晶, **23**, 16–25 (2019).
- [2] H. Schubert, J. Hauschild, D. Demus, S. Hoffmann, *Z. Chem.*, **18**, 256–256 (1978).
- [3] G. W. Gray, J. W. Goodby, In *Smectic Liquid Crystals, Textures and Structure*, Leonard Hill, Glasgow, pp. 68–81 (1984), including earlier references on thermotropic cubic phases.
- [4] S. Kutsumizu, H. Mori, M. Fukatami, S. Naito, K. Sakajiri, K. Saito, *Chem. Mater.*, **20**, 3675–3687 (2008), and references therein.
- [5] Y. Nakazawa, Y. Yamamura, S. Kutsumizu, K. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **81**, 094601 (2012).
- [6] Y. Yamamura, Y. Nakazawa, S. Kutsumizu, K. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 23705–23712 (2019).
- [7] A. H. Schoen, *Infinite Periodic Minimal Surfaces without Self-Intersections*. NASA Technical Note D-5541, National Aeronautics and Space Administration, Washington, D.C., pp. 1–92 (1970).
- [8] Bicontinuous Liquid Crystals, Surfactant Science Series Vol. 127, eds M. L. Lynch and P. T. Spicer, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, (2005).
- [9] T. Oka, Y. Yamamura, S. Kutsumizu, K. Saito, *Soft Matter*, **19**, 1194–1201 (2023).
- [10] S. Kutsumizu, Y. Yamada, T. Sugimoto, N. Yamada, T. Udagawa, Y. Miwa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 7953–7961 (2018).
- [11] S. Takebe, N. Isobe, T. Udagawa, Y. Yamamura, K. Saito, Y. Miwa, K. Hashimoto, S. Kutsumizu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **27**, 3650–3660 (2025).
- [12] S. Kutsumizu, I. Tokiwa, A. Kawafuchi, Y. Miwa, Y. Yamamura, K. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 9013–9020 (2016).
- [13] A. Kawafuchi, S. Kutsumizu, Y. Kawase, I. Tokiwa, T. Udagawa, Y. Miwa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 10132–10141 (2020).

- [14] S. Kutsumizu, A. Kawafuchi, Y. Yamamura, T. Udagawa, T. Otaki, M. Masuda, Y. Miwa, K. Saito, *Chem. – Eur. J.*, **27**, 10293–10302 (2021).
- [15] Y. Kawase, S. Kutsumizu, T. Udagawa, Y. Miwa, Y. Yamamura, K. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **25**, 19891–19898 (2023).
- [16] 原山愛未, 中村 匠, 三輪洋平, 橋本 慧, 沓水祥一, 二成分系キュービック液晶混合物における共融挙動と粘着特性, 2024 年日本液晶学会討論会講演予稿集, PA36 (2024).
- [17] T. Yamaguchi, M. Yamada, S. Kutsumizu, S. Yano, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **240**, 105–108 (1995).
- [18] S. Kutsumizu, T. Yamaguchi, R. Kato, S. Yano, *Liq. Cryst.*, **26**, 567–573 (1999).
- [19] M. Saito, R. Takahisa, S. Izena, *Japanese Patent* 2020-164784 A (2020).
- [20] H. Akiyama, M. Yoshida, H. Kihara, Y. Norikane, R. Azumi, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **3**, 311–305 (2014).
- [21] S. Saito, S. Nobusue, E. Tsuzaka, C. Yuan, C. Mori, M. Hara, T. Seki, C. Camacho, S. Irle, S. Yamaguchi, *Nat. Commun.*, **7**, 12094 (2016).