

## 側鎖に液晶基を有するポリアミドの合成と光反応性

稲葉 圭亮\*<sup>1</sup>・望月 政孝\*<sup>1</sup>・坂本 貴彦\*<sup>2</sup>・長瀬 裕\*<sup>3</sup>・秋山 映一\*<sup>4</sup>

### Synthesis and photoreactivity of polyamide containing mesogens in the side chain

by

Keisuke INABA\*<sup>1</sup>, Masataka MOCHIZUKI\*<sup>1</sup>, Takahiko SAKAMOTO\*<sup>2</sup>,  
Yu NAGASE\*<sup>3</sup>, Eiichi AKIYAMA\*<sup>4</sup>

(Received on March 31, 2005 & accepted on May 20, 2005)

#### Abstract

As an attempt to align the side chain liquid crystalline (LC) group by the anisotropic photoalignment of an aromatic polyamide surface, we propose new types of aromatic polyamides containing LC groups in the side chain. Three kinds of polyamides having 4'-cyanobiphenyl mesogen with different spacer lengths have been synthesized. 4'-cyanobiphenyloxyalkyl 3,5-diaminobenzoates, diamine monomers which possessed ethyl, hexyl, and undecyl groups as the alkyl component, were prepared by means of esterification of 3,5-dinitrobenzoyl chloride with 4'-cyanobiphenyloxy alcohol compounds, followed by catalytic reduction of the two nitro groups. The aromatic polyamides were prepared by polycondensation of the diamine monomers with 4,4'-dicarboxydiphenyl ether. The obtained polymers exhibited a glassy state without mesophase. The fluorescence spectra of the polymer films were measured, in order to confirm that a photoreaction took place on the film surface. The results showed that the luminescence intensity of the polyamide was decreased by the irradiation of UV light. Therefore, such polyamides containing LC groups could possibly enable an anisotropic photoreaction on a film surface subjected to polarized UV irradiation, which would induce the alignment of the side-chain LC group.

**Keywords:** Aromatic polyamide, Side-chain polymer liquid crystal, Fluorescence spectra, Photoreaction.

### 1. 緒言

液晶ディスプレイデバイスは現在様々な分野で応用されているが、その構成材料の中で、液晶分子を一定方向に配向させるための液晶配向膜はなくてはならない素材の一つである。従来の液晶配向膜は、ポリアミド系の薄膜表面をナイロン布でこすることで得られるいわゆるラビング膜が主流であるが、その製造工程で発生する塵や静電気がディスプレイの画質の低下をもたらす場合がある。そこで、高分子膜表面に接触せずに光照射により液晶分子を配向させることが出来る光配向膜が盛んに研究されている。例えば、アゾベンゼン<sup>1)</sup> やスチルベン<sup>2)</sup> の光異性化、シンナモイル基やクマリン基<sup>3)</sup> の光二量化、そしてポリアミドの光分解<sup>4)</sup> などの光反応を利用した光配向膜が報告されている。しかし、紫外光を照射することによって得られるセル内の液晶配向の安定性や、光反応における感度は実用的な応用としては十分ではない。

このような問題点を解決するために当研究室では液晶配向

の安定性の改善を目的とし、芳香族ポリアミドにシンナモイル基を導入したポリマーを合成し、シンナモイル基を持たない芳香族ポリアミドを比較サンプルとして液晶配向性の評価を行った。その結果、光反応による液晶配向はシンナモイル基のような光反応性基を持たない芳香族ポリアミド膜でも観察された。しかも、この光反応性基を持たない芳香族ポリアミドはセル全面で均一で欠陥のない液晶配向を誘起し、従来の光配向膜材料に比べ感度が高いことも判った。また、液晶配向の熱安定性にも優れていることを明らかにした<sup>5)</sup>。UV-Vis 吸収スペクトルを測定した結果、シンナモイル基を持つポリマーでは光二量化に基づく大きな構造変化が起きていることが判ったが、芳香族ポリアミドではスペクトル変化が非常に小さくしかも膜表面の異方性を敏感に感じ取ることが出来る液晶分子は偏光紫外光照射によって配向している。これらのことから光反応は芳香族ポリアミド膜の表層近傍で起こっていると考えられる。一方で、脂肪族ポリアミドやポリアミドで同様な実験を行ったところ、同じ照射エネルギーでは液晶配向を誘起させることは出来なかった<sup>5)</sup>。このような芳香族ポリアミドの光反応をさらに明確にするために大気中、減圧下、窒素雰囲気下という異なる条件下で偏光紫外光を照射し液晶配向の均一性を評価したところ、大気中で偏光紫外光照射を行った配向膜が最も感度が高いという結果を得た。さらに、光照射前後の膜表面の XPS 測定により、膜表面の酸素原子が増加していることも判り、また、光照射時

- \* 1 工学研究科工業化学専攻修士課程
- \* 2 工学部工業化学科卒業生
- \* 3 工学部応用化学科教授
- \* 4 (財)相模中央化学研究所グループリーダー

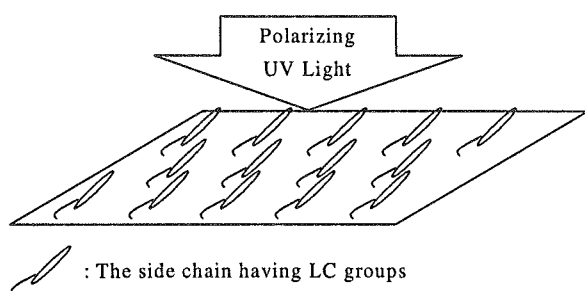


Figure 1 Image structure of photo-alignment.

に弱いながらも発光現象が観測されることも明らかとなっている。以上述べた検討結果から、芳香族ポリアミド膜では紫外光の照射により膜表面付近で大気中の酸素を引き込んで光酸化反応が起きていることが予想され、偏光紫外光を照射した際に分子間のアミド結合同士の水素結合が発光現象を伴いながらアミド基の光酸化分解を起こしていることが考えられる<sup>6)</sup>。

そこで本研究では、このような芳香族ポリアミドの異方的な光酸化反応を利用して、偏光紫外光を照射することによって膜表面に異方性を持たせ、自己配向性のある液晶基含有側鎖を膜全体に配向させる試みを始めた。Figure 1 で示すようなねらい通りの光配向現象が起これば、液晶基として発光強度の高い置換基を導入して偏光発光を可能にするなど、新機性能性材料としての様々な応用が期待できる。本報告では、まず側鎖に液晶基を化学結合させた芳香族ポリアミドの合成を検討しその基礎物性を評価した。ここではシアノビフェニルタイプの液晶基を側鎖に導入し、液晶基と主鎖を繋ぐスペーサー部分のアルキル鎖長が異なる新規なジアミンモノマーおよび芳香族ポリアミドを数種合成した。また、得られたポリマーの熱的性質、UV-Vis 吸収スペクトルや蛍光スペクトルなどの測定を行い、ポリマーの液晶性および光反応性に関する基礎的な物性を検討した。

## 2. 実験

### 2.1 3-(4'-シアノビフェニルオキシ)-1-プロパノール (**1**, $m=3$ ) の合成

4-シアノ-4'-ヒドロキシビフェニル 6.00 g (30.7 mmol) と 3-ブromo-1-プロパノール 4.00 ml (46.1 mmol) をナスフラスコに入れ、2-ブタノン 76.8 ml に溶解させ、その溶液に炭酸カリウム 6.37 g (46.1 mmol) を加えて 100 °C で一晩還流した。この反応溶液を氷水に注ぎ込みクロロホルムで抽出した後、有機相に硫酸ナトリウムを加え乾燥させた。硫酸ナトリウムを濾別後減圧下で溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル/ヘキサン) にて精製を行い、化合物 **1** ( $m=3$ ) を白色固体として得た。(収量: 7.76 g、収率: 99.6 %) <sup>1</sup>H-NMR, d (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 2.02 (2H, m), 2.10 (1H, s), 3.83 (2H, t,  $J=5.85$  Hz), 4.12 (2H, t,  $J=6.00$  Hz), 6.95 (2H, d,  $J=8.79$  Hz), 7.47 (2H, d,  $J=8.55$  Hz), 7.60 (4H, dd,  $J=8.06, 8.30$  Hz). IR,  $\nu$  (KBr, neat, cm<sup>-1</sup>): 3421 (OH), 3100-3000 (arom. CH), 2927 (al. CH), 2875 (al. CH), 2225 (CN), 1600 (C=C), 1494, 1469 (CH), 1253 (COC), 1180, 1051 (COC), 825, 567, 536.

上記の反応において、3-ブromo-1-プロパノールの代わりに 7-ブromo-1-ヘプタノールおよび 11-ブromo-1-ウンデカノール

を用いて同様の反応を行うことによりアルキル鎖長の異なるアルコール化合物 (**1**,  $m=7$  および  $m=11$ ) をそれぞれ合成した。(Scheme 1 参照)

### 2.2 3-(4'-シアノビフェニルオキシ)プロピル 3,5-ジニトロ安息香酸 (**2**, $m=3$ ) の合成

3,5-ジニトロ安息香酸クロリド 6.85 g (29.6 mmol) を三口フラスコに量り取り、化合物 **1** ( $m=3$ ) 5.00 g (19.7 mmol) を入れた滴下ロートを連結し、反応系内を減圧脱気後アルゴンガスに置換した。次に、三口フラスコにテトラヒドロフラン (THF) 19.7 ml とトリエチルアミン (TEA) 8.21 ml (59.2 mmol) を加えて溶解し、滴下ロートに THF 29.6 ml を加えその溶液を 0 °C にて滴下後、室温で一晩攪拌した。この反応溶液を氷水に注ぎ込み、クロロホルムで抽出した後有機相を硫酸ナトリウムで乾燥させた。硫酸ナトリウムを濾別後減圧下で溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム/ヘキサン) にて精製を行い、化合物 **2** ( $m=3$ ) を黄色固体として得た。(収量: 8.37 g、収率: 94.7 %)

<sup>1</sup>H-NMR, d (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 2.38 (2H, m), 4.22 (2H, t,  $J=5.75$  Hz), 4.71 (2H, t,  $J=6.35$  Hz), 7.00 (2H, d,  $J=8.79$  Hz), 7.54 (2H, d,  $J=8.30$  Hz), 7.67 (4H, dd,  $J=8.30, 8.06$  Hz), 9.16 (2H, s), 9.24 (1H, s).

IR,  $\nu$  (KBr, neat, cm<sup>-1</sup>): 3100-3000 (arom. CH), 2875 (al. CH), 2225 (CN), 1716 (COO), 1602 (C=C), 1539 (NO), 1496 (CH), 1342 (NO), 1286 (COC), 1168, 1053 (COC), 827, 721.

上記の反応において、化合物 **1** ( $m=3$ ) の代わりに化合物 **1** ( $m=7$  および  $m=11$ ) を用いて同様の反応を行うことによりアルキル鎖長の異なるジニトロ化合物 **2** ( $m=7$  および  $m=11$ ) をそれぞれ合成した。(Scheme 1 参照)

### 2.3 3-(4'-シアノビフェニルオキシ)プロピル-3,5-ジアミノフェニレート (**3**, $m=3$ ) の合成

ナスフラスコ内で化合物 **2** ( $m=3$ ) 5.00 g (11.2 mmol) を THF 200 ml およびエタノール 100 ml に溶解し、5 % パラジウムカーボン粉末 0.476 g を加え溶液中に分散させた。反応容器をアセトンドライアイス浴で冷却して減圧脱気し系内を水素ガスに置換した後、室温で一晩攪拌した。次に反応液をセライトを通して濾過し濾液から減圧下加熱して溶媒を留去したところ、ジアミンモノマー **3** ( $m=3$ ) を茶色固体として得た。(収量: 4.29 g、収率: 99.1 %)

<sup>1</sup>H-NMR, d (400 MHz, DMSO, ppm): 2.18 (2H, m), 4.22 (2H, t,  $J=6.25$  Hz), 4.39 (2H, t,  $J=6.35$  Hz), 5.04 (4H, s), 6.07 (1H, s), 6.49 (2H, s), 7.13 (2H, d,  $J=8.79$  Hz), 7.76 (2H, d,  $J=8.79$  Hz), 7.90 (4H, dd,  $J=8.30, 9.17$  Hz).

IR,  $\nu$  (KBr, neat, cm<sup>-1</sup>): 3454 (NH), 3367 (NH), 3100-3000 (arom. CH), 2933 (al. CH), 2877 (al. CH), 2221 (CN), 1706 (COO), 1598 (C=C), 1492 (CH), 1234 (COC), 1180, 1064 (COC), 819, 769.

上記の反応において、化合物 **2** ( $m=3$ ) の代わりに化合物 **2** ( $m=7$  および  $m=11$ ) を用いて同様の反応を行うことによりアルキル鎖長の異なるジアミンモノマー **3** ( $m=7$  および  $m=11$ ) をそれぞれ合成した。(Scheme 1 参照)

### 2.4 液晶基含有ポリアミド (PA1-3CB) の合成

アルゴンガス雰囲気下、N-メチルピロリジノン (NMP) 1.58

ml にジアミンモノマー**3** ( $m=3$ ) 0.500 g (1.29 mmol) 及び、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル 0.333 g (1.29 mmol) を溶解させ、触媒として亜リン酸トリフェニル (TPP) 0.676 ml とピリジン (Py) 0.209 ml を加え、100 °Cで一晩反応させた。この溶液を過剰のメタノール中に注ぎ込み、生成したポリマーを再度 NMP に溶解しメタノールに再沈殿精製したところ、**PA1-3CB** を茶色固体として得た。(数平均分子量 (Mn) :  $2.23 \times 10^4$ , 重量平均分子量 (Mw) :  $1.05 \times 10^5$ )

<sup>1</sup>H-NMR,  $\delta$  (400 MHz, DMSO, ppm): 2.71 (2H, m), 4.17 (2H, s), 4.43 (2H, s), 7.06 (2H, m), 7.16 (4H, d,  $J=7.32$  Hz), 7.62 (2H, m), 7.76 (4H, d,  $J=9.28$  Hz), 7.98 (4H, m), 8.12 (2H, s), 8.64 (1H, s), 10.5 (2H, s).

IR,  $\nu$  (KBr, neat,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3416 (NH), 3100-3000 (arom. CH), 2924 (al. CH), 2855 (al. CH), 2521, 2224 (CN), 1786 (COO), 1595 (C=C), 1444, 1238 (COC), 1169, 1083 (COC), 860, 712.

上記の反応において、ジアミンモノマー**3** ( $m=3$ ) の代わりにジアミンモノマー**3** ( $m=7$  および  $m=11$ ) を用いて同様の重合反応を行うことによりアルキル鎖長の異なる液晶基含有ポリアミド **PA1-7CB** (Mn:  $0.833 \times 10^4$ , Mw:  $1.17 \times 10^4$ ) および **PA1-11CB** (Mn:  $1.10 \times 10^4$ , Mw:  $7.45 \times 10^4$ ) をそれぞれ合成した。また、比較サンプルとして液晶基を側鎖にもたない芳香族ポリアミド (**PA1**) も同様に合成した。(Scheme 2 参照)

## 2.5 6-(4'-シアノビフェニルオキシ)-1-ヘキサノール ( $m=6$ ) の合成

4'-シアノ-4'-ヒドロキシビフェニル 5.00 g (25.6 mmol) と 1,6-ヘキサジオール 9.08 g (76.8 mmol) を THF 50.0 ml に溶解し、触媒としてトリフェニルホスフィン (TPP) 8.78 g (33.3 mmol) とアゾジカルボン酸ジエチル (DEAD) 15.1 ml (33.3 mmol) を加え、この溶液を一晩攪拌させた。次に、反応液を水に注ぎ込みクロロホルムで抽出した後、有機相を硫酸ナトリウムで乾燥させた。硫酸ナトリウムを濾別後、減圧下で溶媒を留去しシリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル/ヘキサン) にて精製を行った。さらに、得られた粉末をメタノール中で攪拌し、濾過後乾燥させて化合物 **1** ( $m=6$ ) を白色固体として得た。

(収量: 5.23 g, 収率: 69.1 %)

<sup>1</sup>H-NMR,  $\delta$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 1.22 (1H, m), 1.45-1.85 (8H, m), 3.67 (2H, m), 4.02 (2H, t,  $J=6.6$  Hz), 7.00 (2H, t,  $J=2.6$  Hz), 7.52 (2H, d, 8.6 Hz), 7.67 (4H, m).

IR,  $\nu$  (KBr, neat,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2941 (OH), 2869 (al. CH), 2223 (CN), 1600 (C=C), 1249 (COC), 1182, 1024, 823, 802, 530

## 2.6 メタクリレートモノマー (**4**, $m=6$ ) の合成

化合物 **1** ( $m=6$ ) 3.00 g (10.2 mmol) を THF 20.0 ml に溶解し、TEA 4.22 ml (30.5 mmol) およびメタクリル酸クロリド 1.97 g (20.3 mmol) を加え、室温にて一晩攪拌させた。次に、反応液を水に注ぎ込みクロロホルムで抽出後有機相を硫酸ナトリウムで乾燥させた。硫酸ナトリウムを濾別後、減圧下で溶媒を留去しシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム/ヘキサン) にて精製を行った。さらに生成物をヘキサン中で攪拌、濾過し乾燥させたところ、化合物 **4** ( $m=6$ ) を白色固体として得た。(収量: 2.62 g, 収率: 71.0 %)

<sup>1</sup>H-NMR,  $\delta$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 1.54-1.83 (8H, m), 1.94 (3H, s), 4.01 (2H, t,  $J=6.4$  Hz), 4.16 (2H, t,  $J=6.7$  Hz), 5.55 (1H, d,  $J=1.4$

Hz), 6.10 (1H, s), 6.98 (2H, d,  $J=8.8$  Hz) 7.52 (2H, d,  $J=8.8$  Hz), 7.66 (4H, m).

IR,  $\nu$  (KBr, neat,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2941, 2866 (al. CH), 2223 (CN), 1705 (C=O), 1598 (C=C), 1494, 1396 (CH), 1249, 1168, 829.

## 2.7 液晶基含有ポリメタクリレート (PMA-6CB) の合成

化合物 **4** ( $m=6$ ) 1.00 g (2.75 mmol) を THF 2.81 ml に溶解し、重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル (AIBN) 9 mg (0.06 mmol) を加え、系内を完全に脱気した後 70 °Cで18時間反応させた。次に、反応液を過剰のメタノール中に注ぎ込み、生成したポリマーを再度 THF に溶解しメタノールおよびエタノールにそれぞれ再沈殿精製を行い、PMA-6CB を白色固体として得た。(Mn:  $4.43 \times 10^4$ , Mw:  $8.83 \times 10^4$ )

<sup>1</sup>H-NMR,  $\delta$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 0.88-1.04 (3H, m), 1.73-2.17 (8H, m), 3.89-4.03 (4H, m), 6.87-7.00 (2H, m), 7.30-7.70 (6H, m).

IR,  $\nu$  (KBr, neat,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2858 (al. CH), 2223 (CN), 1718 (C=O), 1602 (C=C), 1490, 1249, 813.

## 2.8 キャラクターゼーション

<sup>1</sup>H-NMR スペクトルは日本電子 (株) 製の NM-TH5SK FT-NMR (400 MHz) を用い、標準物質としてテトラメチルシランを加えて測定した。赤外線吸収 (IR) スペクトルは島津製作所 (株) 製のフーリエ変換赤外分光光度計 FTIR-8400 を用いて測定した。ポリマーの分子量は東ソー (株) 製のゲルパーミネーションクロマトグラフィー (GPC) システム (ポンプ: CCPD、カラム: TSK gels Multipore HXL-M 3本、カラムオープン: CO-8010、示差屈折率計: IR-8010) を用い、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) を溶媒として流速 1.00 ml/min、カラム温度 45 °Cで測定した。なお、分子量の標準試料として東ソー (株) 製の標準ポリスチレンを使用した。

## 2.9 熱的性質の評価

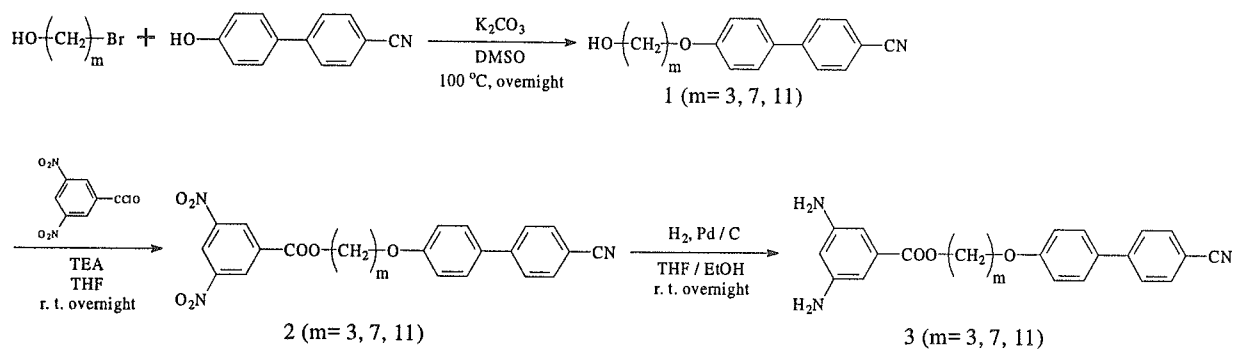
化合物の熱的性質を調べるためにセイコー電子工業 (株) 製の DSC-6200 を用い、サンプルを窒素雰囲気下 (30 ml/min) で 10 °C/min の速度で測定した。また、液晶組織を観察するために KEYENCE 製デジタルマイクロスコープ VH-8000 と METTLER TOLEDO 製 FP-90 Central Processor・FP-82 HT Hot Stage を用いた。

## 2.10 UV-Vis 吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルの測定

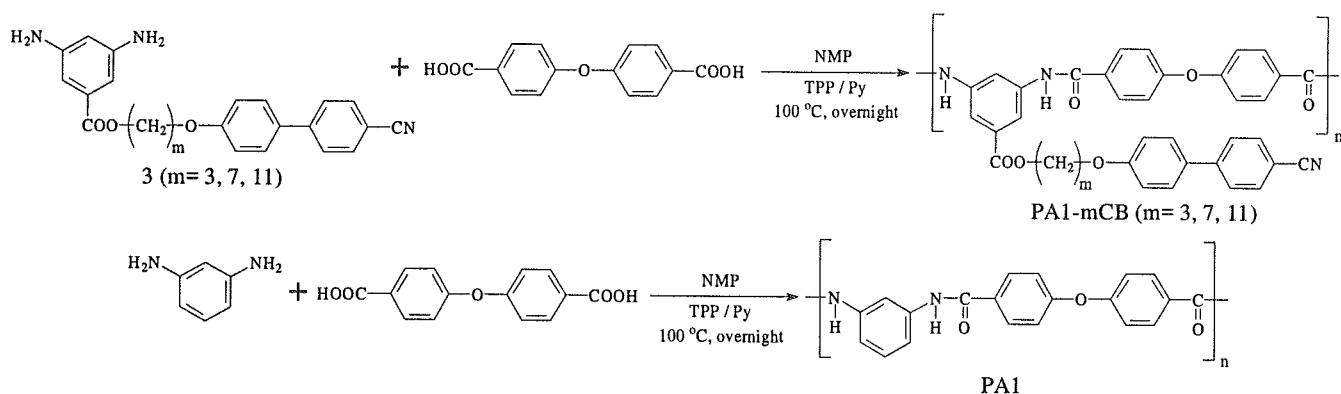
得られたポリマーをそれぞれ濃度 1 wt% となるように NMP に溶解させ、この溶液を石英基板上にスピコーティングした。得られた基板をサンプルとして、島津製作所 (株) 製分光光度計 UV-3100 PC を用いて測定した。また、モル吸光係数を算出するために石英セル内に希釈溶液を入れ同様に測定した。一方、蛍光スペクトルは日立製作所 (株) 製 850 Fluorescence Spectrophotometer を用い、同様な方法でポリマーをガラス基板上にスピコーティングして測定した。

## 3. 結果および考察

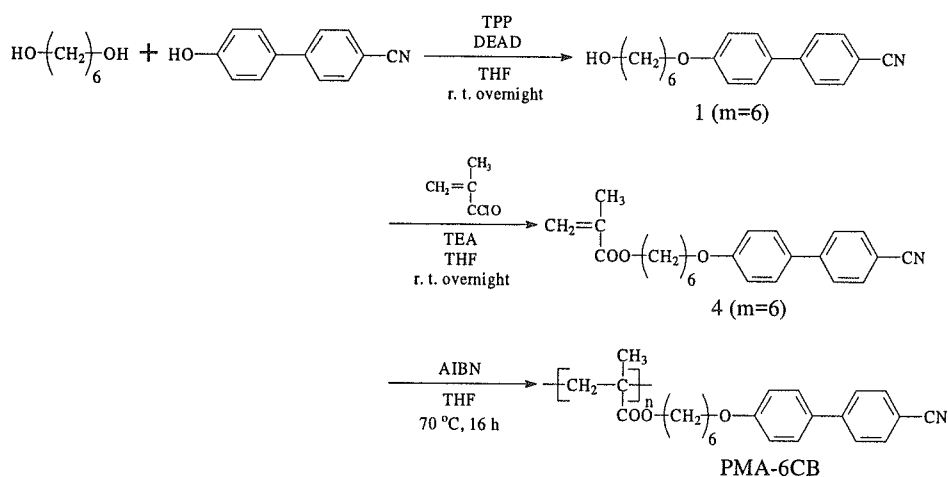
### 3.1 モノマーおよびポリマーの合成



Scheme 1 Syntheses of diamine monomers.



Scheme 2 Preparation of PA1-mCB and PA1.



Scheme 3 Preparations of PMA-6CB.

ジアミンモノマーの合成経路を Scheme 1 に示す。原料となる 4-シアノ-4'-ヒドロキシビフェニルと 3 種の 3-ブromo-1-アルコールとのエーテル化反応によってアルキル鎖長の異なる化合物 **1** ( $m=3, 7, 11$ ) をそれぞれ合成した。次に、この化合物 **1** ( $m=3, 7, 11$ ) と 3,5-ジニトロベンゾイルクロリドとのエステル化反応によって化合物 **2** ( $m=3, 7, 11$ ) を合成し、最後にパラジウムを触媒とした水素化還元により 3 種のジアミンモノマー **3** ( $m=3, 7, 11$ ) をそれぞれ合成した。これらの合成経路においては、どの化合物も高収率で得ることができた。

ジアミンモノマーから液晶基を側鎖に持つポリアミドの合成ルートを Scheme 2 に示す。目的とする液晶基含有ポリアミドは、ジアミンモノマー **3** ( $m=3, 7, 11$ ) と 4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテルとの重縮合反応によってそれぞれ合成した。また、比較サンプルとして液晶側鎖を持たないポリアミドを *m*-フェニレンジアミンと 4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテルから同様に重縮合反応によって合成した (Scheme 2)。得られたポリマーの溶解性を調べた結果を Table 1 に示す。いずれも NMP、DMSO、そして DMF といった非プロトン系極性溶媒に

Table 1 Solubility of PA1 and PA1-mCB in the organic solvents.\*

Code	EtOAc	Acetone	CHCl <sub>3</sub>	THF	NMP	DMSO	DMF
PA1	×	×	×	×	⊙	⊙	⊙
PA1-3CB	×	×	×	⊙	⊙	⊙	⊙
PA1-7CB	×	×	×	⊙	⊙	⊙	⊙
PA1-11CB	○	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙

\* Solubility was determined in the concentration of 10 mg/ml. ⊙: Soluble at room temperature, ○: Soluble with heating, ×: Insoluble.

可溶であった。また、表から判るようにこれらのポリアミドはアルキルスペーサーが長くなると溶解性が高まる傾向があった。

一方、得られたポリアミドの液晶性や吸収、発光スペクトルを主鎖構造が異なるポリマーと比較するため、同じ液晶基を側鎖に有し主鎖構造がメタクリレートからなるポリマーを合成した。モノマーおよびポリマーの合成経路を Scheme 3 に示す。原料となるヘキサンジオールと 4-シアノ-4'-ヒドロキシビフェニルとのミツノブ反応により原料化合物 1 (m=6) を合成し、次に、この 1 (m=6) とメタクリル酸クロリドとのエステル化

反応によってメタクリレートモノマー4 (m=6) を合成した。そして、ポリメタクリレート骨格の PMA-6CB をメタクリレートモノマー4 (m=6) のラジカル重合により合成した。

### 3. 2 液晶基含有ポリアミドの熱的性質

得られたポリマーの DSC 測定結果を Figure 2 に示す。PA1、PA1-3CB、PA1-7CB、および PA1-11CB のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) はそれぞれ 246°C、171°C、73°C、および 57°C で見られ、吸熱ピークや発熱ピークはどのポリマーにも観測されなかった。また、偏光顕微鏡観察から、T<sub>g</sub> 以上においては等方相であることが確

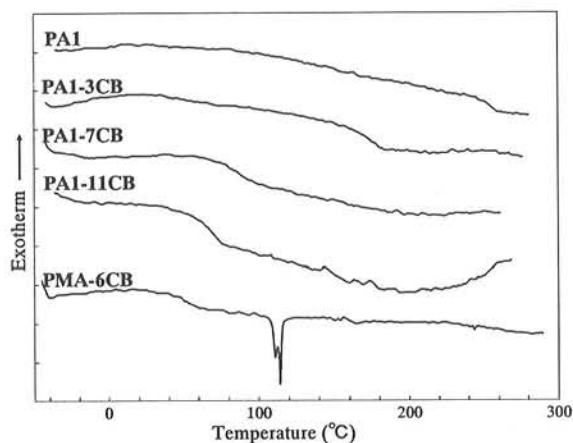


Figure 2 DSC curves displayed during the second heating scan for polyamides PA1, PA1-3CB, PA1-7CB, PA1-11CB and PMA-6CB.

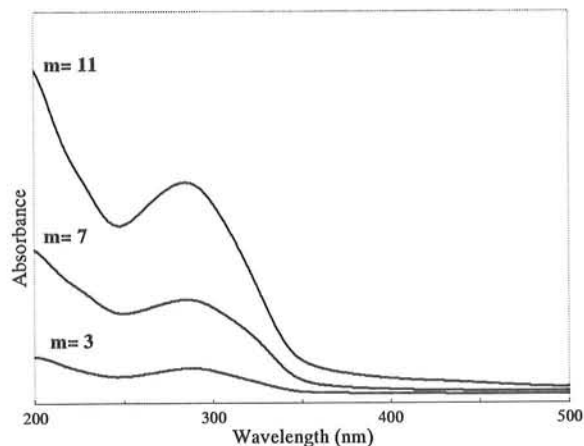


Figure 4 UV-vis. absorption spectra of polyamides, AP1-3CB, PA1-7CB, and PA1-11CB films.

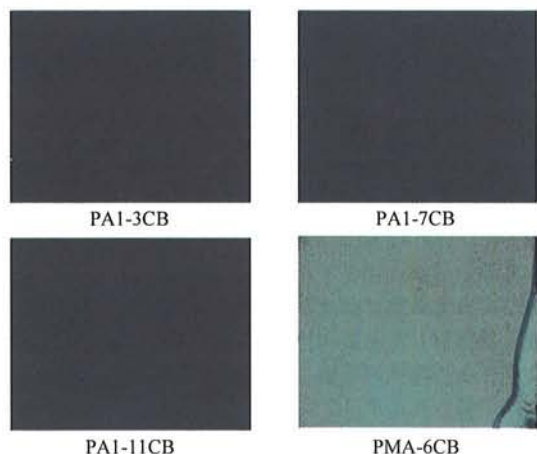


Figure 3 Typical polarized optical micrographs of the polyamides, PA1-3CB, PA1-7CB, PA1-11CB, and CB6PMA.

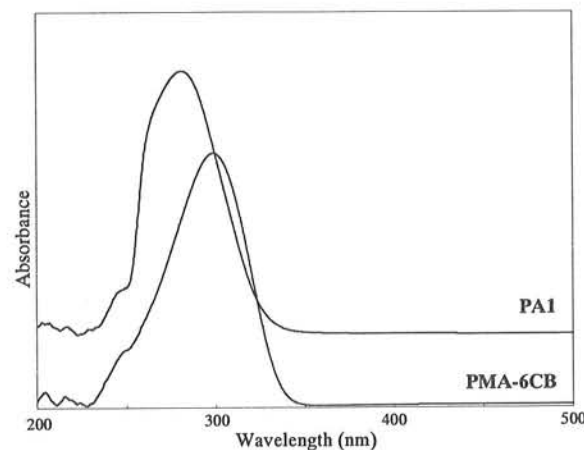


Figure 5 UV-vis. absorption spectra of PA1 and PMA-6CB in the DMF solutions ( $0.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ).

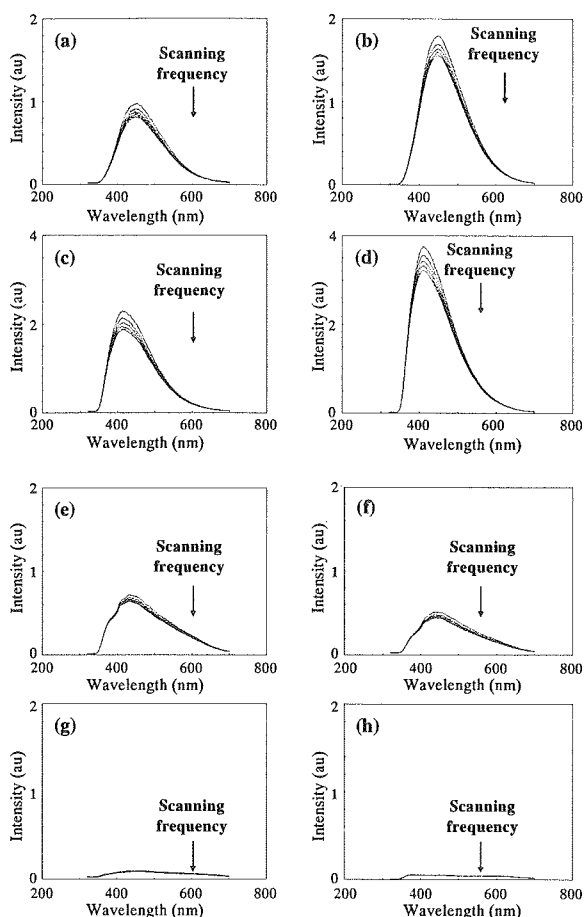


Figure 6 The change of fluorescence spectra with scanning frequency (scanning rate: 1 nm/s) on polymer films, (a) PA1 by the irradiation of 254 nm light, (b) PA1 by the irradiation of 313 nm light, (c) PA1-3CB by the irradiation of 254 nm light, (d) PA1-3CB by the irradiation of 313 nm light, (e) PA1-7CB by the irradiation of 254 nm light, (f) PA1-7CB by the irradiation of 313 nm light, (g) PA1-11CB by the irradiation of 254 nm light, (h) PA1-11CB by the irradiation of 313 nm light.

認された。T<sub>g</sub> 以上での偏光顕微鏡下での観察結果を Figure 3 (a), (b), (c) に示す。すなわち、これらの液晶基含有ポリアミドはスペーサーが長くなると T<sub>g</sub> が低下する傾向があり、どれも液晶相特有の偏光顕微鏡下における光学組織が観測されずガラス状のポリマーであることが判った。

一方、メタクリレート骨格のポリマー **PMA-6CB** では T<sub>g</sub> が 56.5°C、液晶相から等方相への転移温度 (T<sub>i</sub>) が 114°C にそれぞれ観測され、Figure 3 (d) に示すように、液晶相特有の偏光顕微鏡下における光学組織が見られた。このことから、主鎖が脂肪族系のポリマーでは液晶相を発現しやすいが、芳香族ポリアミドでは側鎖液晶基が液晶性を示さないことが判った。

### 3. 3 液晶基含有ポリアミドの光学特性および光反応性

これまで行ってきた芳香族ポリアミドの偏光照射による光配向において、光源として超高圧水銀灯の輝線 (254 nm, 313 nm) を用いてきた。よって、今回合成した液晶基含有ポリアミドを光配向させる場合には 254 nm または 313 nm に UV 吸収がある必要がある。また、以前の結果より液晶配向を誘起する芳香族

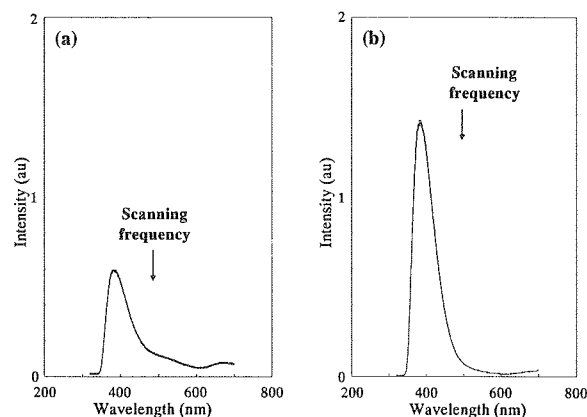


Figure 7 The change of fluorescence spectra with scanning frequency (scanning rate: 1 nm/s) on polymer films, (a) the polymer that main chain is polymethacrylate backbone by the irradiation of 254 nm light, (b) the polymer that main chain is polymethacrylate backbone by the irradiation of 313 nm light.

ポリアミド膜の蛍光スペクトル測定を繰り返すと蛍光強度が低下することが判っている。これは、蛍光スペクトル測定において照射する UV 光によりポリアミド膜表面のアミド基が光酸化分解を引き起こすことに由来すると考えている。そこで、本研究で得られた液晶基含有ポリアミド膜においても吸収および蛍光スペクトルの測定を行い、同様な光吸収や光反応が膜表面で起きる可能性があるか否かを調べた。

得られたポリマーの UV-Vis 吸収スペクトル結果を Figure 4 に示す。**PA1-3CB**、**PA1-7CB**、および **PA1-11CB** の最大吸収波長はそれぞれ 288 nm、285 nm、および 285 nm であった。また、主鎖と液晶基含有側鎖の吸収の違いを比較するために、比較サンプルとして合成した液晶側鎖を持たない **PA1** と、同じ側鎖構造で主鎖がポリメタクリレート骨格の **PMA-6CB** を用いてスペクトル測定を行った。その結果を Figure 5 に示す。液晶側鎖を持たない **PA1** とポリメタクリレート骨格の **PMA-6CB** の最大吸収波長はそれぞれ 281 nm と 299 nm であり、各々の吸収ピークが重なっていることが判った。そこで、それぞれのポリマー溶液で UV-Vis 吸収スペクトル測定を行い、そこからモル吸光係数を算出した。その結果、液晶基を側鎖に持たない **PA1** の 254 nm、313 nm および最大吸収波長でのモル吸光係数はそれぞれ  $1.05 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、 $1.34 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、および  $3.11 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  であった。一方で、ポリメタクリレート骨格の **PMA-6CB** の 254 nm、313 nm および最大吸収波長のモル吸光係数はそれぞれ  $0.516 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、 $1.90 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、そして  $2.47 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  であった。これらの結果から、主鎖の芳香族ポリアミドの吸収と側鎖の液晶基の吸収におけるモル吸光係数には大きな差はないことが判り、よって偏光紫外光を照射したときには膜表面のアミド基の光分解が十分に起こりうる可能性が示唆される。

次に、得られたポリアミドの蛍光スペクトル結果を Figure 6 に示す。これまでの研究から実際に液晶配向を誘起することが判っている **PA1** は、Figure 6 (a), (b) に示すように、測定回数を重ねると蛍光強度が低下した。そして、液晶側鎖を持つ **PA1-3CB** においても液晶配向を誘起する **PA1** と同様に Figure 6 (c), (d) に示すように蛍光強度が低下した。しかしながら、アル

キル鎖が異なる **PA1-7CB** および **PA1-11CB** では、スペーサーが長くなると Figure 6 (e), (f), (g), (h) に示すように強度が弱まり、蛍光強度の低下もほとんど見られなくなった。また、液晶側鎖の蛍光スペクトル変化を調べるために、ポリメタクリレート骨格の **PMA-6CB** についても同様な測定を行った。その結果、Figure 7 (a), (b) に示すように、**PMA-6CB** では5回の測定を重ねても蛍光強度の低下は見られなかった。これらのことから、このような蛍光強度の低下現象は、芳香族ポリアミドの光反応の源と考えられる主鎖のアミド結合の光酸化分解によるものと思われる。

#### 4. 結 論

以上述べたように、液晶基含有ジアミンモノマー (3) を新たに合成し、このジアミンモノマーを用いて目的とする液晶基含有芳香族ポリアミドが合成できた。得られたポリマーはいずれも液晶相を発現せずガラス状ポリマーであった。また、これらのポリマーの UV 吸収スペクトル測定を行った結果、異方性を発現させるための紫外光の波長領域 (254 nm, 313 nm) で吸収が見られた。そして、蛍光スペクトル測定を行った結果、液晶基含有側鎖をもたないポリマーはこれまでに報告されてきた液晶配向を誘起する芳香族ポリアミドと同じように測定するたびに発光強度が低下した。**PA1-3CB** は蛍光強度も強く、強度の低下が観測されたが、**PA1-7CB** と **PA1-11CB** では蛍光強度は弱く強度低下も見られなくなった。これらの結果から、アルキルスペーサーが長くなると主鎖部分の光化学反応が起こりやすくなると考えられる。また、膜表面で光反応が起こっていてもガラス状であるポリマーマトリックス中で液晶側鎖を配向させることは困難であり、狙い通りの現象を起こすためには液晶性を発現させる必要があると思われる。そこで、今後は液晶性を発現させる液晶基含有芳香族ポリアミドを設計し、合成・評価していく予定である。

#### 参考文献

- 1) K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki, and K. Aoki, *Langmuir*, **4**, p.1214 (1988); W. M. Gibbons, P. J. Shannon, S. T. Sun, and B. J. Swetlin, *Nature*, **351**, pp.49-50 (1991).
- 2) K. Ichimura, H. Tomita, and K. Kudo, *Liq. Cryst.*, **20**, pp.161-169 (1996); H. Knobloch, H. Orendi, B. Stiller, M. Buchel, W. Knoll, T. Seki, S. Ito, and L. Brehmer, *Synthetic Metals*, **81**, pp. 297-300 (1996).
- 3) M. Schadt, K. Schmitt, V. Kozinkov, and V. Chigrinov, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **31**, pp.2155-2164 (1992); M. Schadt, H. Seiberle, A. Schuster, and S. M. Kelly, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **1995**, **34**, pp.3240-3249 (1995); M. Schadt, H. Seiberle, and A. Schuster, *Nature*, **381**, pp.212-215 (1996).
- 4) M. Hasegawa, and Y. Taira, *Photopolym. Sci. Tech.* **8**, pp.241-248 (1995); M. Nishikawa, B. Taheri, and J. L. West, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, pp.2403-2405 (1998).
- 5) E. Akiyama, Y. Miyama, Y. Nagase, N. Nemoto, H. Endo, T. Nihira, H. Fukuro, and N. Kohtoh, *J. Soc. Information Display*, **8**, pp.259-267 (2000); Y. Nagase, and E. Akiyama, *Proc. Sch. Eng., Tokai Univ., Series E, Vol. 27*, pp.33-38 (2002).
- 6) 望月政孝、長瀬裕、秋山映一、東海大学工学部紀要、Vol. 44, pp15-20 (2004).