

自己支持型液晶薄膜の作製プロセスと機能性への展開

Preparation and Functional Properties of Self-supported Liquid Crystalline Membranes

梶山千里*

Tisato Kajiyama

1. はじめに

自己支持型液晶膜とは高分子をマトリックスとし、その三次元網目構造中に低分子液晶を安定に保持できる複合膜のことである。ネマチック液晶は電場下で、特異的な配向凝集体を形成するなど構造組織性からすると結晶的であり、応力下で容易に変形し、水等の液体と同程度の粘度をもつことにより液体的な特性を持っている。自己支持型液晶膜では、高分子と液晶は連続相を形成し、互いに入り組んだ凝集構造をしている。液晶相は、液晶膜の表から裏まで連続相として存在し、安定に保持されているため液晶相を選択分離相とする物質分離膜に、また、低分子液晶自身の特性を大面積の超薄内に閉じ込めた自己支持型情報変換液晶膜としても応用できる。

高分子/液晶複合膜は素材の分子設計、組み合わせ、構築の方法により多様な機能を内蔵させることが可能であり、液晶の機能を高分子フィルムという形態で発揮させることのできる新規な材料として応用、展開が期待されている。

2. 自己支持型液晶薄膜の構造

図-1に示す高分子(a)と液晶物質(b)から、溶媒蒸発法あるいは水面展開法により薄膜を調製し、333Kで2時間熟成した¹⁻³⁾。PVC/EBBA液晶膜の熱測定(DSC)結果より、PVCのガラス転移温度 T_g は335Kに、またEBBAの結晶-ネマチック相転移温度TKNとネマチック-等方性相転移温度TNIが304Kと355Kに観測される。複合膜では、PVCの T_g は約30K低下し、EBBAがPVCに対して可塑剤の役目をしている²⁾。また、PVCマトリックスはスポンジ状であるため、室温における40/60複合膜(60wt.%のEBBAを含む)の破断ひずみは400%にも達す

る³⁾。ガラス板上でキャストしたPVC/EBBA複合膜から熱エタノールでEBBAを抽出した後の膜表面と破断面におけるPVCマトリックスの凝集状態を示す走査型電子顕微鏡写真よりEBBAはPVCマトリックスが形成するスポンジ状孔内を連続相ドメインとして存在していることは明らかである。自己支持型液晶膜の工学的応用の展開を図るためには超薄膜化(厚さ \sim 10nm)が必要であり、上述した複合膜の膜構造や機械的性質は、薄膜化の条件を十分満たしている。自己支持型液晶超薄膜は、水面展開法により調製することができる⁴⁾。40/60高分子/液晶混合物をテトラヒドロフラン(THF)とトルエンの混合溶媒に溶解し、溶液を水槽の壁ぎわに1滴落とすと、溶液は水面上を自発的に広がり、厚さ10 \sim 50nmの液晶膜が形成される。複合膜の素材の凝集状態と膜厚は混合溶媒比と溶液濃度に強く依存する。図-2は、複合薄膜1枚から熱エタノールで液晶を抽出した後の透過型電子顕微鏡写真である、色の濃い部分がマトリックス高分子のPVCであり、その形状が複合膜中での高分子の凝集状態を表わしている。展開溶媒であるTHF/トルエン比と溶液濃度に適当な条件を選ぶとマトリックス高分子がフィブリル状網目構造となり、液晶はその空孔中に充填した複合膜を調製することが可能となる。したがって、このような膜構造では、液晶は膜の表面から裏面まで貫通した連続相ドメインを形成しており、液晶が透過物質の有効な移動相となり得る。水面上に形成された複合薄膜をテフロン板上に、10 \sim 50層積層させて約1 μ m厚の複合膜を調製し、酸素およびイオンの透過実験に使用した。図-1(b)のCPB液晶を使用し、高分子/液晶水面展開膜をテフロン板上に500層積層させた薄膜の小角 \times 線散乱写真をとると、膜面に垂直方向の小角域に長周期1.9 \sim 2.0nmに対した鋭い散乱点が観測される。CPB分子の末端に $-C\equiv N$ の極性グループが存在するため水面展開法による高分子/液晶超薄膜内でCPB分子が複合膜表面に垂直に配列凝

*九州大学工学部応用化学科教授

〒812 福岡市東区箱崎6-10-1

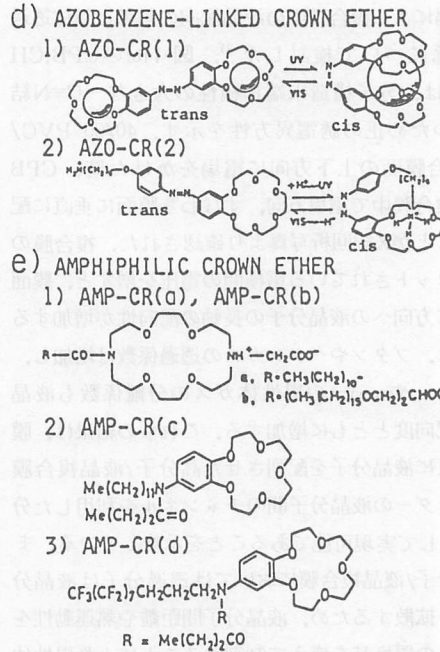
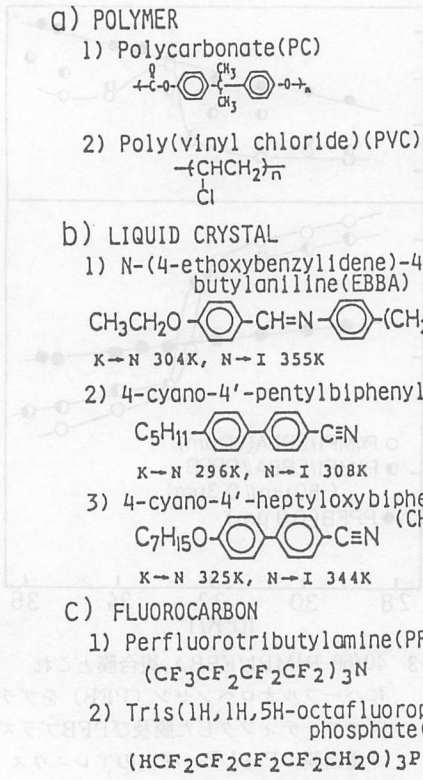


図-1 自己支持型液晶膜を構成する素材

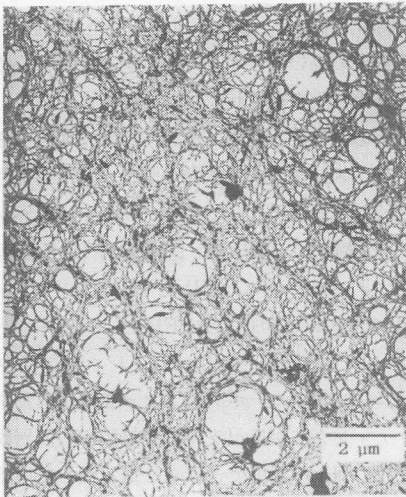


図-2 水面展開法により調製した40/60 PVC/EBBA複合膜のEBBA抽出後のPVCマトリックスの凝集状態

集していることを示している。高度に分子配向し、精密な膜構造をもつ自己支持型液晶膜の調製法の確率は、液晶自身もつ電気光学効果、電気力学効果、熱処理効果などの液晶機能を大面積かつ膜凝集状態の安定な

固定膜として発揮させることが可能となる。

3. 自己支持型液晶膜の選択透過機能性

3.1 分子筋機能

一般に液晶の分子軸方向の誘電率 ϵ_{\parallel} はこれと直角方向の誘電率 ϵ_{\perp} と異なる。液晶の誘電率異方性 $\Delta\epsilon$ ($=\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$) は、液晶の分子構造に依存して正または負となる。 $\Delta\epsilon > 0$ の液晶(p形液晶)にある強さを超える電場 ($E > E_c$) を印加すると、その分子長軸が電場方向に平行になるように配列する。 $\Delta\epsilon < 0$ の液晶(n形液晶)の場合は、 $E > E_c$ の電場印加でその分子長軸が電場方向に垂直になるように配向する。分離膜中を透過分子が拡散するとき、透過分子は摩擦抵抗を軽減させるため拡散方向に分子長軸を描いて進む。この分子の移動に対して最も重要な因子は分子軸に垂直な分子断面積である。ここでn-, iso-, neo-ハイドロカーボンの最大の分子直径はそれぞれ0.49, 0.56, 0.62nmであり、その差はあまり大きくないため、拡散性をもとにした異性体ガスの分離は一般に困難である。

電場を膜面に垂直に印加できる気体透過セルを試作

し、電場による複合膜中の液晶配向の制御と気体透過性の関係について検討した³⁾。図-1 (b)のCPB, CHOB液晶は、分子構造末端に極性の大きな $-C\equiv N$ 結合をもつため正の誘電異方性を示す。40/60 PVC/CPB複合膜面の上下方向に電場をかけた時、CPB分子が複合膜中で電場方向、すなわち膜面に垂直に配向することがX線回折写真より確認された。複合膜の上下にセットされている電極間の電圧を増すと、膜面に垂直な方向への液晶分子の長軸の配向性が増加するとともに、ブタンやペタンガスの透過係数は増加し、*n*-, *iso*-, や*neo*-の異性体ガスの分離係数も液晶分子の配向度とともに増加する。これらの結果は、膜面に垂直に液晶分子を配列させた高分子/液晶複合膜がÅオーダーの液晶分子間のチャンネルを利用した分子篩膜として実現可能であることを示唆している。また、高分子/液晶複合膜においては透過分子は液晶分子間隙を拡散するため、液晶分子間距離や熱運動性を液晶分子の置換基を変えて制御することにより異性体ガスの分離が可能であると考えられる。

3.2 酸素富化機能

自己支持型液晶膜で透過物質の有効な移動相となる液晶相は、液晶状態の場合には液体に匹敵する易動性を有する。図-1 (c)に示されている酸素との親和性が良好なフルオロカーボン (FC) モノマーをこの系に導入し、高分子/液晶/フルオロカーボン三元複合膜による酸素富化膜への応用が検討されている⁵⁾。複合膜の組成は PVC/EBBA/FC=40/60/7.2 (重量基準) である。PFTAを7.2部含む三元複合膜の場合、結晶から液晶への転移直後に透過係数比 α (P_{O_2}/P_{N_2}) が5.1に達し、さらに高温の酸素透過係数(P_{O_2}) が 10^{-8} オーダーの高透過性領域においても、 α は3.5~4.0を維持している。PVC/EBBA/FC三元複合膜の P_{O_2} はPVC/EBBA二元複合膜の P_{O_2} より大きく、フッ素化合物が酸素吸着剤として効果のあることを示唆している。FCの化学種別にみると、酸素溶解性の大きいFCが大きな酸素富化効果を示す。一般の高分子膜の場合、 P_{O_2} が増加すると α が減少する。これに対し、自己支持型液晶薄膜はマトリマックス高分子のガラス転移温度付近から、温度上昇に伴って P_{O_2} と α がともに増加するという特異な挙動が観測される。酸素に対し高い透過性および選択性を有するフッ素含有三元複合薄膜は優れた工業用酸素富化膜として実用化が期待されている。

自己支持型液晶膜は高温かつ低圧の条件下で使用さ

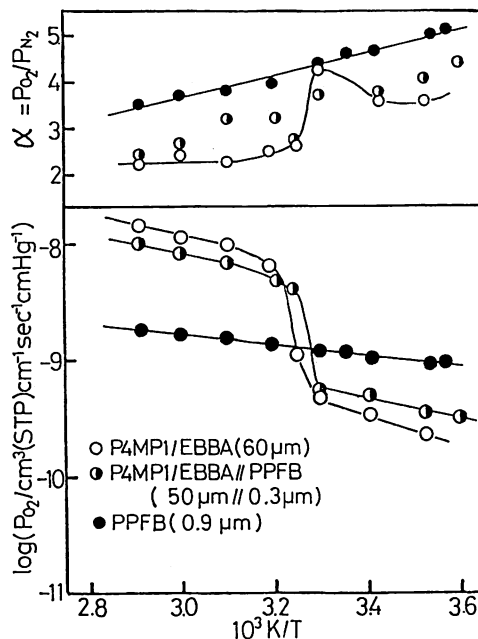


図-3 40/60 P4MP1/EBBA 複合膜とこれにパーフルオロベンゼン (PFB) をプラズマコーティングした膜及びPPFBプラズマ重合膜の P_{O_2} と P_{O_2}/P_{N_2} のアレニウスプロット

れるため、低分子液晶物質を安定に膜中に固定化することが実用上不可欠となる。自己支持型液晶膜表面に、酸素溶解性の高いフルオロカーボンモノマーを用い、プラズマ重合膜を網目状にコーティングすると、小さな分子である酸素、窒素は透過するが、大きな液晶分子は、プラズマ重合網で蒸発が阻止される可能性がある。図-3は、高分子としてポリ(4-メチルペンテン-1)(P4MP1)を用いたP4MP1/EBBA膜とパーフルオロベンゼン (PFB) をプラズマコーティングしたP4MP1/EBBA/PPFBとPFBプラズマ重合膜 (PPEB) の P_{O_2} と α のアレニウスプロットであり、フルオロカーボンモノマーを使用したプラズマコーティング法が自己支持型液晶膜の表面層改良と熱安定性の向上に適用できることを示唆している。

3.3 熱スイッチ機能

液晶相が膜内で連続相を形成している自己支持型液晶膜 (40/60 PC/EBBA) は約3Kの結晶-液晶転移域 (TKN) で炭化水素ガスの透過係数は100~500倍増加し、透過量に基づく熱スイッチ膜となり得る¹⁻³⁾。次に、液晶中におけるキャリアの分散状態を制御することによってEBBAの結晶-液晶相転移現象を利用した化学的熱スイッチについて述べる^{6,7)}。複合膜

中でイオンの輸送担体として働く両親媒性のクラウンエーテル AMP-CR(a) (図-1(e)) は PC/EBBA 複合膜中に均一に分散するが、AMP-CR(b) は独自の会合体を形成し相分離して複合膜中に分散している。AMP-CR(a) が分子状に分散した PC/EBBA/AMP-CR(a) の場合には、EBBA が結晶状態でも K^+ が複合膜中を漏れているが、相分離した AMP-CR(b) の凝集体を含む PC/EBBA/AMP-CR(b) では相転移温度以下で K^+ の透過は「完全」に押さえられ、TKN 域の僅かの温度差で透過速度が劇的に変化する。この結果は AMP-CR(b) を含む複合膜を用いることにより K^+ 透過速度を「温度スイッチ」でコントロールが可能であることを示唆している。

3.4 光応答性促進、能動輸送機能

自己支持型液晶膜は、マトリックス高分子中に低粘度の液晶の連続ドメイン相が形成されている特異な構造を形成しているため、液晶中にイオンと錯体を形成するイオノファーなどの流動キャリアを導入すると、液膜と同様なキャリア輸送機能を発揮することが、できる。クラウンエーテルは、電子供与性のドナー原子として酸素を環内にもつため、その内孔に金属カチオンを選択的に取り込むことが知られている。

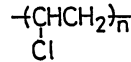
アゾベンゼングループは光の波長に依存してトランス型及びシス型に異性化する。クラウンエーテルにアゾベンゼン基を結合するトランス型、シス型でカチオンとの錯形成能が著しく異なる。アゾ化クラウンエーテルを液晶相に分散した自己支持型液晶膜の両側より紫外光及び可視光を照射すると、自己支持型液晶膜表面でカチオンの親和性が著しく異なり、光応答性カチオン促進あるいは、能動輸送系を作ることができる^{4,8,9)}。図-1(d)に示す、AZO-CR(1)の光異性化を利用する自己支持型液晶膜では、光の on, off で透過速度が変化するという刺激応答輸送の発現が可能となる。また、アゾベンゼンの両端にクラウン環とアミノ基を有するアゾ化クラウンエーテル (AZO-CR(2)) を使用すると、光照射により K^+ の能動輸送が可能であることが明らかとなった。

4. 自己支持型液晶膜の情報機能変換性

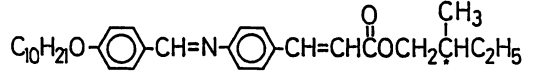
4.1 電気光学特性

強誘電性を示すカイラルスメクチック液晶は、高速応答性やメモリー性などのすぐれた電気光学効果を示すことから、画期的な液晶材料として期待されている。そして、強誘電性液晶を表示素子として応用する場合、

poly(vinyl chloride) (PVC)



p-decyloxybenzylidene-p'-(2-amino-2-methylbutyl)cinnamate (DOBAMBC)



p-alkoxy benzoic acid p'-(2-methylbutoxy carbonyl) phenyl ester (C-n)

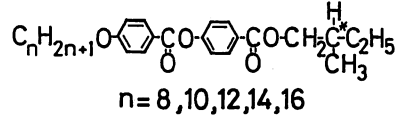


図-4 自己支持型強誘電性液晶薄膜の素材の化学構造

室温付近で幅広い温度範囲にわたって安定なカイラルメクチック相が表われることが重要となる。図-4に示すエステル系強誘電性液晶 (C-n) は強誘電性を示すカイラルスメクチック C (Sc*) 相が室温付近で現われるが、熱力学的に不安定であるという欠点がある。他方、最初に発見された強誘電性液晶であるシッフ塩基系強誘電性液晶 (DOBAMBC) は熱力学的に安定な Sc* 相を示すが、室温よりかなり高温であるという欠点を持つ。これら両者の欠点を克服する目的で DOBAMBC と C-n の混合液晶を調製し、混和状態や誘電特性などについて検討を行った。また、高分子と液晶をブレンドし、水面上でキャストすると厚さが 10nm 程度の超薄膜が得られる。この膜を数 10 枚積層した複合薄膜において、DOBAMBC の強誘電的な分極反転が起こり得ることが確認された¹⁰⁾。このような自己支持型強誘電性液晶膜は、液晶の機能を高分子フィルムという形態で発揮させることのできる新規な材料としてその応用が期待される。C-n と DOBAMBC を混合した強誘電性液晶を高分子とブレンドすることにより複合薄膜を調製し、電気光学効果を検討した。C-8, C-10, C-12, C-14 の混合系においては $S_A \rightarrow S_{C^*}$ 転移温度 T_c は結晶 $\rightarrow S_A$ 転移温度よりも高温側に現われ、熱力学的に安定な Sc* 相が出現することが明らかとなった。図-5(a)に示すように S_A と S_{C^*} の誘電率の差 $\Delta \epsilon$ を DOBAMBC と C-n との分子長差でプロットすると、DOBAMBC と C-n の分子長がほぼ等しいとき、 $\Delta \epsilon$ が最大となることが明らかとなった。また、 S_{C^*} のらせん軸と分子軸のなす角を傾斜角 (tilt 角, θ) というが、強誘電性液晶の電気光学効果を表示素子として利用する場合には θ

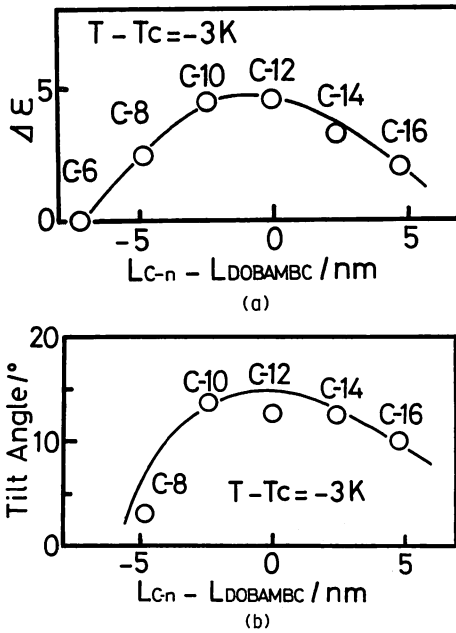


図-5 S_A と S_C^* 相の誘電率の差, $\Delta\epsilon$ (a)と傾斜角, θ (b)のC-nとDOBAMBC分子との分子長差依存性

=22.5° のときが電界の on/off に対する光のコントラストが一番強くなる。図-5(b)はDOBAMBCとC-nの分子長がほぼ等しいときに電界による光のコントラストが一番強いことを示している。

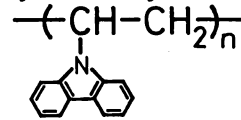
PVC/DOBAMBC複合薄膜の直交ニコル下での観察より、電場印加前でも複合薄膜は光学的に異方性がある。Sc*液晶は、層法線をら線軸としてらせんを巻いているので、層法線方向から見た場合、光学的に等方性であるはずである。しかし、DOBAMBCのらせんピッチは2~3 μmであるのに対して、複合薄膜厚は1 μm程度であるから、1ピッチ以下の厚みのドメインが対象となっている。つまり、らせんは完全には一周しておらず、複合薄膜で光学的に異方性が現われるのはその理由のためと考えられる。電場を印加すると異方性の向きが変化し、そのとき明暗の変化が観測される。DOBAMBC/C-n混合系においてはコントラストはPVC/DOBAMBC複合薄膜に比べ小さいが光スイッチング現象が室温付近で観測された。これらの結果は、高分子/強誘電性液晶複合薄膜の電気光学素子としての応用の可能性を示唆している。

4.2 整流特性

有機薄膜における光-電気エネルギー変換の一つに

1. Polymer

Poly-(N-vinyl carbazole) (PVK)



2. Liquid crystal

4-cyano-4'-octoxy biphenyl (8OCB)

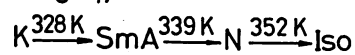
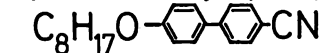


図-6 光導電性高分子/有極性液晶複合薄膜の素材の化学構造膜

膜内に電位勾配を形成させ、光によって生じた電荷を分離させる方法がある。ここでは、大きな電位勾配を持つ半導性有機薄膜の作製を目的とし、光導電性高分子/有極性液晶複合薄膜の凝集構造と整流特性について述べる。図-6に示す光導電高分子 (PVK) 及び有極性液晶 (8OCB) を用いて溶媒キャスト法により複合膜を調製し、キャスト中に poling 処理を行った液晶膜について内部電位の発現を電流-電圧測定から評価した¹¹⁾。電流-電圧特性を電場を印加せずにキャストした膜 (original膜) で測定すると、オーミックな特性が得られたが、poling 膜ではキャスト時に印加した電界の動きを逆方向とする整流特性が得られた。この結果は、poling 膜中で電位勾配の存在を示唆するものであり、polingにより液晶分子の双極子モーメントの向きに異方性が生じたことを示している。

5. おわりに

高分子/液晶複合膜は次に列挙するような特性を示す。

- 1) 高分子と液晶の相容性は良好である。高分子は三次元網目の連続体となるため、大面積で機械的性質のよい超薄膜の調製が可能となる。
- 2) 結晶-液晶転移の2~3 Kの狭い温度範囲で、気体透過性は100~500倍増加する。
- 3) 転移点を境として炭化水素ガスの透過機構の主役は、拡散性から溶解性へ変化する。
- 4) 電場, pH, 光, 温度等の外部刺激に対応する。
- 5) 液晶相は機能性を保持したキャリアーの移動相となる。
- 6) 液晶の化学組成及び第三成分を複合膜に導入すると、酸素富化膜やカチオンの促進及び能動輸送などの機能性選択膜や耐熱性選択膜となる。
- 7) 液晶

物質として強誘電液晶を使用すると、高速応答性の大面積薄膜の液晶表示素子を作製できる。8) 高分子と液晶の適当な組み合わせにより整流特性、光起電力特性や非線型光学特性を有する情報変換用超薄膜が容易に作製できる。

参考文献

1) T. Kajiyama, Y. Nagata, S. Washizu, M. Takayanagi, J. Membrane Sci., 11, 39 (1982).
 2) T. Kajiyama, S. Washizu, M. Takayanagi, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3955 (1984).
 3) T. Kajiyama, S. Washizu, A. Kumano, I. Terada, M. Takayanagi, J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. 41, 327 (1985).
 4) 菊池裕嗣, 片寄雅弘, 高原淳, 新海征治, 梶山千里, 高

分子論文集, 43, 669 (1986)
 5) T. Kajiyama, S. Washizu, Y. Ohmori, J. Membrane Sci., 24, 73 (1985).
 6) S. Shinkai, K. Torigoe, O. Manabe, T. Kajiyama, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1986, 993 (1986)
 7) S. Shinkai, S. Nakamura, K. Ohara, S. Tachiki, O. Manabe, T. Kajiyama, Manomolecules, 20, 22 (1987)
 8) A. Kumano, O. Niwa, T. Kajiyama, M. Takayanagi, K. Kano, S. Shinkai, Chem. Lett., 1983, 1327.
 9) 菊池裕嗣, 片寄雅弘, 新海征治, 真鍋修, 梶山千里, 日本化学会誌, 1987, 423 (1987)
 10) H. Kikuchi, A. Miyamoto, A. Takahara, T. Kajiyama, T. Furukawa, Polym. Preprints, Jpn., 35, 2158 (1986)
 11) M. Tachibana, H. Kikuchi, T. Kajiyama, Polym. Preprints, Jpn. 36, (1987)

(日本図書館協会選定図書)
 新刊図書紹介 '87先端科学技術開発年鑑

技術出版㈱から新刊書が届きましたので、下記の通り紹介いたします。

〔編集意図〕 資源小国日本という。が、科学・技術も資源の一つと見なし得ることは本書に満載する記事が証明する。近未来、日本は資源小国を脱し得よう。そして模倣国日本、独創性ゼロの国とされるが、猿マネ日本か。例えば石油・天然ガス資源は確かに日本は少ない。しかし微生物を利用して石油・天然ガスの成分を開発するバイオ研究が進展している(本書2章3節4参照)。バイオ石油の利用も間近いだろう。そして日本の土地は小さく狭い。だが200海里域の地下を開発し、日本の工場や施設を地下に入れれば、国土は倍増するし、内需拡大と緑の国土創出という一石二鳥となるだろう。あるいは地上の有限の物質を無限に生産し続ける方法を模索して夢と希望を与えるバイオテクノロジー。これらはすべて実現の可能性を示していること本書を参照されたい。

〔編集委員〕

- | | | |
|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| 1. ニューメタル
東北大学教授 増本 健 | 6. 海洋
東京大学教授 寺本俊彦 | 11. メカトロニクス
東京大学教授 吉川弘之 |
| 2. バイオサイエンス
東北大学教授 篠野昌弘 | 7. 宇宙
宇宙科学研究所教授 大林辰蔵 | 12. 医学・医療
東京大学教授 開原成允 |
| 3. ファインケミカル
東北大学教授 村上謙吉 | 8. エネルギー
京都大学教授 岐美 格 | 13. 分析機器
東京大学教授 二瓶好正 |
| 4. ニューセラミックス
京都大学教授 作花清夫 | 9. 通信・情報
電気通信大学教授 合田周平 | 14. ニューサイエンス
電子技術総合研究所
猪股修二 |
| 5. エレクトロニクス
東北大学教授 西澤潤一 | 10. 航空機・自動車・輸送
京都大学教授 佐々木綱 | |

〔目次抜粋〕

- | | | |
|--|--|---|
| 1. 太陽熱利用
1.1 産業
1.2 建築 | 8. 石炭の流体燃料化
8.1 ガス化
8.2 間接液化
8.3 直接液化 | 14. 超電導電力システム |
| 2. 太陽電池
2.1 乾式
2.2 湿式 | 9. 光化学反応によるエネルギー貯蔵物質の合成 | 15. 原子炉
15.1 軽水路
15.2 ガス炉
15.3 重水炉
15.4 高速炉 |
| 3. 地熱エネルギー | 10. 熱化学反応によるエネルギー貯蔵物質の合成 | 16. 核融合 |
| 4. 風力発電 | 11. 燃料電池 | 17. ウラン濃縮(遠心, レーザーも含む) |
| 5. 波浪発電 | 12. 低品位燃料の燃焼 | 18. 省エネルギー(化学工業)
18.1 化学工業
18.2 金属精練 |
| 6. 海洋温度差発電 | 13. 直接発電
13.1 MHD
13.2 熱電子
13.3 熱電発電 | 19. 将来の電気技術 |
| 7. 農林産資源の液体燃料化
7.1 醱酵
7.2 リグニン処理 | | |

〔総頁数〕約500ページ
 〔価 格〕¥3,500(〒300)
 〔申込先〕技術出版株式会社
 東京都世田谷区玉川2-24-6 Ⅷ(03)707-3766(代) 〒158

尚、技術出版㈱の御好意により、本研究会の会員であると明示して申込みば、郵送料は免除されます。