

双連続キュービック液晶混合物の室温安定化と粘着特性発現

Room-temperature stabilization of bicontinuous cubic liquid crystalline mixture and a strong adhesion to glass plates

杓水祥一^{1,*}, 三輪洋平¹, 橋本慧¹, 宇田川太郎¹, 山村泰久², 齋藤一弥²

¹岐阜大学 工学部 化学・生命工学科, 〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸 1-1

²筑波大学 数理物質科学系, 〒305-8571 茨城県つくば市天王台 1-1-1

Shoichi KUTSUMIZU^{1,*}, Yohei MIWA¹, Kei HASHIMOTO¹, Taro UDAGAWA¹,
Yasuhisa YAMAMURA², and Kazuya SAITO²

¹Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu, Gifu 501-1193, Japan

²Department of Chemistry, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8571, Japan

1 はじめに

温度変化の過程で現れる空間群 $Ia\bar{3}d$ の双連続キュービック (Cub) 液晶相は、三次元空間に等方的に広がる三分岐ネットワーク構造を持つ。構造形成は、両末端のアルキル鎖が熱により側方に膨らんだメガホン状の分子形状に由来する[1-4]。このため多くの液晶相は、100℃以上の高温でしか実現しない。液晶系では、液体的な性質を利用して、混合系により相形成挙動や物性を制御することができるが、Cub相における例はほとんどない。その中で申請者はすでにシロキサン系液晶分子の二成分混合系において、 $Ia\bar{3}d$ Cub相の室温安定化に成功している[3]。しかしながら、成分分子の合成が煩雑で材料化には難があ

った。申請者は、最近、B7とaMB7の二分子の混合系が共融挙動を起こし、 $Ia\bar{3}d$ Cub相の温度域が室温まで広がることを発見した(図1b; 下部に二分子の化学構造を示す)[5]。この発見はこの液晶の室温での材料化を可能にするものであった。本課題では、材料物性解釈の基礎となる内部構造評価を、放射光を利用した詳細解析により行った[5]。

B7は中心対称分子 Bn の同族体の一つである。 Bn の相挙動は、図1aに示すように両末端のアルキル鎖長、すなわち鎖炭素数 n に強く依存する[1]。一方、aMB7は、B7と同じ長さの鎖と共通する部位を持つが、片側にアゾベンゼン構造を有するため、非中心対称の分子であり、またそのベンゼン環には側方置換基としてメチル基を有する。メチル基の存在は、 $Ia\bar{3}d$ Cub相の形成に大きな影響を及ぼし、温度域の低温化をもたらす[4]。

2 実験

放射光回折実験は、物質構造科学研究所 放射光実験施設、小角ステーション BL-6Aで行った。

電子密度解析は、得られた回折パターンからピーク強度を読み取り、位相 ϕ を仮定して(体心格子の場合は0か π)得られた構造因子 $F(hkl)$ を用いて行った。(211)と(220)の位相 ϕ はいずれも π とし、それ以外の位相は最大エントロピー法(MEM)により実測強

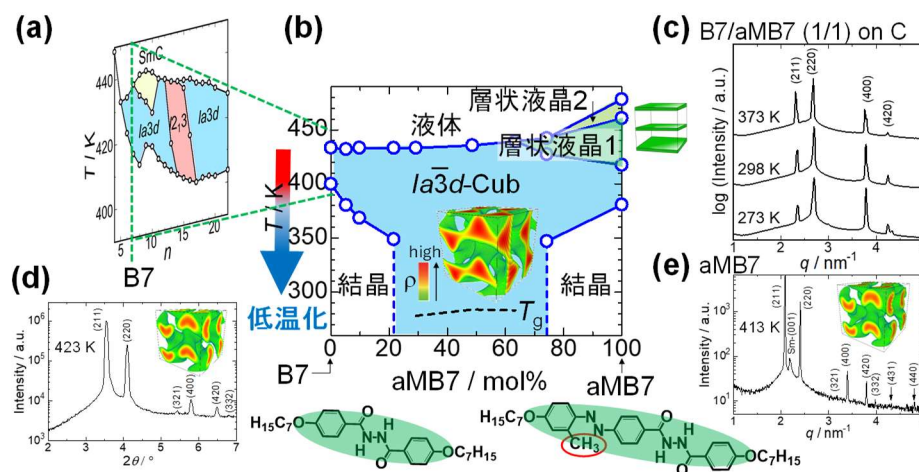


図1 : (a) Bn (n は鎖炭素数)の温度 T - n 相図 ; (b) B7と aMB7 分子の化学構造と二成分混合系の相図、ならびに 1:1 組成物の 428 K における $Ia\bar{3}d$ Cub 相の電子密度マップ ; (c) B7と aMB7 の 1:1 組成物の降温過程における回折パターンの温度変化 ; (d) B7 の 423 K における $Ia\bar{3}d$ Cub 相の回折パターンと電子密度マップ ; (e) aMB7 の 413 K における $Ia\bar{3}d$ Cub 相の回折パターンと電子密度マップ。マップの赤い領域は分子コア (化学構造の緑色部分) の中央基の存在位置を示す。

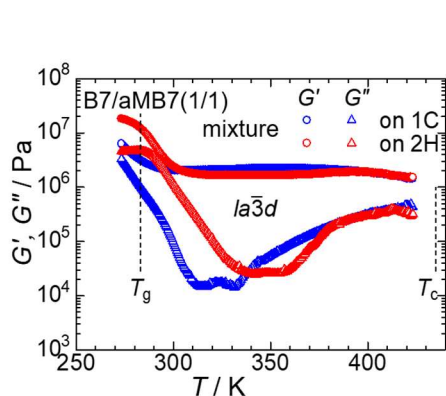


図2：B7とaMB7の1:1組成混合物の貯蔵 (G') ならびに損失 (G'') 弾性率の温度依存性 (1C, 2H はそれぞれ第1降温、第2昇温過程; 1 Hz, 5 K min^{-1})。 T_g , T_c はガラス転移温度と液体への転移温度。

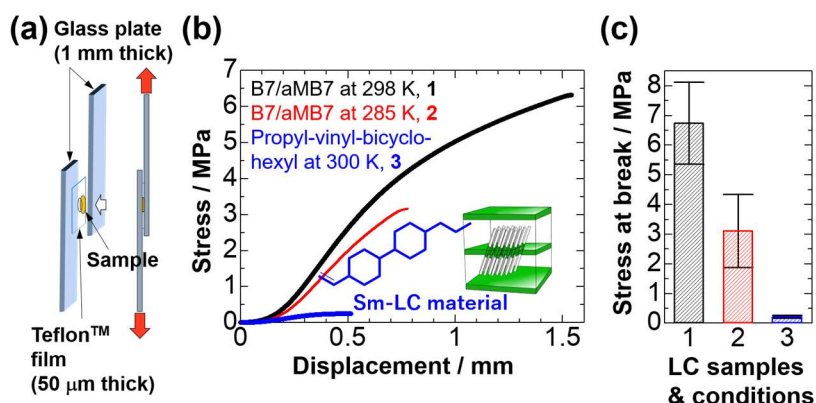


図3：B7とaMB7の1:1組成混合物のガラス基板（未処理）に対する粘着挙動：(a) ずり変形粘着試験の試料構成図；(b) 298 Kおよび285 Kにおける1:1組成混合物、および300 Kにおける室温スメックチック材料（プロピルビニルビシクロヘキシル、化学構造も示す）のガラス粘着物のずり応力-変位図；(c) bの三試料のずり変形粘着強度（破断強度）。

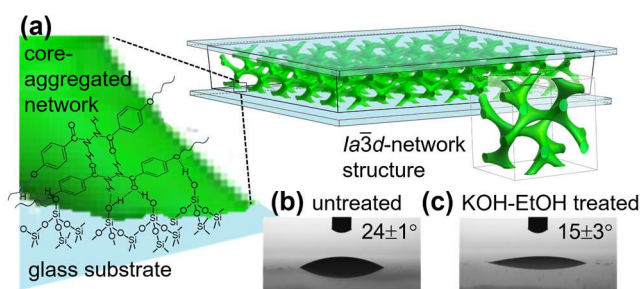


図4：(a) ガラス基板上に張り付く Cub 液晶混合物のネットワークの模式図；(b) 未処理ならびに (c) KOH-エタノール溶液で親水化処理したガラス基板に対する水の接触角測定。

度とのよりよい一致が得られるように最適化した。これらの手法はすでに論文に報告している[6-8]。

3 結果および考察

図1d, eには、二つの成分分子B7とaMB7のX線回折パターンを、図1cには、冷却時の時分割測定において、 $Ia\bar{3}d$ Cub相のパターンが室温以下の273 Kまで維持されていることを示す。図1b, d, eには、電子密度解析より得られた電子密度マップを示す。B7、aMB7、そしてその1:1組成混合物において、 $Ia\bar{3}d$ Cub相の内部構造が三次元の三分岐ネットワークからなることを実証することができた。さらに詳細に解析すると、三試料ともネットワーク中の分子の横並び構造がコア単層構造[4,7,8]であることも明らかにできた。

図2にはB7とaMB7の1:1組成混合物の粘弾性の温度依存性を示す。 $Ia\bar{3}d$ Cub相の三次元の三分岐ネットワーク構造を反映して[9]、1 MPa以上の高い弾性率を示すことがわかる。

図3にはガラス基板（未処理）に対するずり変形粘着試験の結果を示す。298 Kにおいては、ネット

ワークの存在により、他の液晶材料と比較しても高い、7 MPaの粘着強度を示した。比較的極性の高いネットワークカラムとその外側のアルキル鎖の低極性の部分がいずれもそれなりの強度でガラス基板と結合する必要から、粘着性にはガラス基板の高すぎない親水性が重要で、未処理（図4b）より親水性を高めたガラス基板（図4c）においては粘着強度は4 MPaとむしろ低下した。図4には、放射光による内部構造解析を基礎に、 $Ia\bar{3}d$ Cub液晶混合物の三次元の三分岐ネットワーク構造がガラス基板に対して高い粘着挙動を示すことを模式的に示した。分子凝集構造を含むさらに詳細は原論文[5]を参照されたい。

謝辞

本研究はPF実験課題2014G591、2016G627、2023G537の成果であり、PFスタッフの献身的な協力に感謝申し上げます。また研究はグループの学生と行ったものである。科研費（JP23K04689, JP24K08348, JP24H01694）や越山科学技術振興財団2024年助成ならびに自然科学研究機構岡崎共通研究施設計算科学研究センター（24-IMS-C349）の援助も受けた。感謝申し上げます。

参考文献

- [1] S. Kutsumizu, H. Mori, M. Fukatami, S. Naito, K. Sakajiri, K. Saito, *Chem. Mater.*, **20**, 3675 (2008).
- [2] K. Saito, Y. Yamamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **96**, 607 (2023).
- [3] Y. Kawase, S. Kutsumizu, T. Udagawa, Y. Miwa, Y. Yamamura, K. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **25**, 19891 (2023).
- [4] S. Takebe, N. Isobe, T. Udagawa, Y. Yamamura, K. Saito, Y. Miwa, K. Hashimoto, S. Kutsumizu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **27**, 3650 (2025).
- [5] S. Nakamura, M. Harayama, Y. Miwa, K. Hashimoto, T. Udagawa, Y. Yamamura, K. Saito, S. Kutsumizu, *Langmuir*, **42**, 7157 (2026).
- [6] K. Ozawa, Y. Yamamura, S. Yasuzuka, H. Mori, S. Kutsumizu, K. Saito, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 12179 (2008).
- [7] Y. Nakazawa, Y. Yamamura, S. Kutsumizu, K. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **81**, 094601 (2012).
- [8] Y. Yamamura, Y. Nakazawa, S. Kutsumizu, K. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 23705 (2019).
- [9] T. Yamaguchi, M. Yamada, S. Kutsumizu, S. Yano, *Chem. Phys. Lett.*, **240**, 105 (1995).

*kutsumizus@gmail.com