

学位論文題名

セルロース系カイラル・ネマティック液晶の超分子構造と
光学的性質を保持した個体材料の調整に関する研究

学位論文内容の要旨

木質系バイオマスは、その蓄積量と再生産性から、石油代替資源として、その有用性が再認識されている。木材の主要成分であるセルロースに関しては、石油代替資源としての有用性に加え、光学活性、生分解性、液晶形成性等の特徴を有しており、これら特徴を生かした材料開発・用途開発が必要である。本研究は、セルロースの液晶形成性に着目し、セルロースからの新規材料を開発するために行われた。

セルロース誘導体の融液あるいは溶液は、適当な条件（置換基、濃度および温度）で液晶を形成する。セルロース系液晶の多くは、巨視的に不斉な層状構造を有するカイラル・ネマティック相である。カイラル・ネマティック液晶は、その超分子構造の周期（ピッチ）および回転方向に対応する波長と回転方向を有する円偏光を選択的に反射するなどの光に対して特異な性質を示す。このカイラル・ネマティック液晶の光学的性質は、偏光制御、レーザー技術、装飾等の分野で有用であるが、カイラル・ネマティック液晶をこれらの用途に利用するには、その光学的性質を保持した固体材料に変換する必要がある。

本研究では、セルロース誘導体の濃厚溶液が形成するカイラル・ネマティック液晶の固定化、すなわち、その超分子構造と光学的性質を保持した固体材料（固体液晶）の調製を検討した。

1. セルロース系液晶の化学構造と反射強度の関係

セルロース・エーテルとセルロース・エステルのカイラル・ネマティック液晶の円偏光選択反射性を分析した結果は、セルロース・エステルが前者に比べて反射強度の劣ることを示した。カイラル・ネマティック液晶の反射強度は、液晶の秩序度と分子の固有複屈折が関与することから、これらパラメーターを測定した。その結果、セルロース・エステルの反射強度が劣るのは、固有複屈折が低いことに起因することが示唆された。このセルロース・エステルの低い固有複屈折は、エステル・カルボニル基の配向と関係すると考えられることから、優れた円偏光選択反射性を有する固体液晶の調製には、セルロース・エーテルを出発物質として使用する方が有効であると結論された。

2. キャスト法によるエチル・セルロース液晶の固定化

置換度 2.5 のエチル・セルロース (EC) は、高揮発性のハロゲン化炭化水素を溶媒として、カイラル・ネマティック相を形成することが知られている。EC 液晶のカイラル・ネマティック構造の固定化を溶媒除去法（キャスト法）により検討した。まず、カイラル・ネマティック液晶の濃厚溶液薄膜の調製に関し、流延時の剪断力により分子の自発配向が乱されることがないように、(1) 希薄等方性溶液から固体フィルムを調製し、(2) これを適当な蒸気圧の溶媒蒸気と接触させ、カイラル・ネマティック液晶を形成させ、(3) 通常の実験室雰囲気乾燥を行う 3 段階のフィルム調製方法を考案した。

液晶は、溶液濃度を高くすると、反射極大波長（すなわちピッチ）が短くなることが知られている。3

段階で調製した固体フィルムの選択反射極大波長は、液晶溶液の濃度対反射極大波長の関係から推定される波長より著しく長かった。この結果はフィルム調製の乾燥過程において超分子構造の変化が遅いために、超分子構造の変化が溶媒の乾燥速度に追従できないことを示唆する。ECの重合度が高い場合、あるいは、乾燥に供する液晶溶液の濃度が低い場合、得られる固体フィルムの反射極大波長は長くなった。この結果は溶媒留去過程での超分子構造の変化に関する先の推測を支持する。以上のように、キャスト法によって得られる固体フィルムの選択反射極大波長は系統的に制御出来ることが明らかとなった。

高重合度のECから調製した固体フィルムは高い反射強度を示した。これは、乾燥過程での超分子構造の変化が小さい場合、より均一なカイラル・ネマティック構造が保持されることを示す。本液晶系から調製した固体フィルムの反射強度は、最大理論値（反射極大波長において、対自然光が50%、あるいはカイラル・ネマティック構造と回転方向の一致する対円偏光が100%）に及ばなかったが、更に高い反射率の材料を得るためには、反射極大波長の濃度依存性が小さい液晶系を選択する必要性を示唆する。

3. キャスト法によるエステル化エチル・セルロース液晶の固定化

置換度2.5のECの未置換水酸基をアセチル化したアセチル・エチル・セルロース（AEC）のハロゲン化炭化水素溶液は、カイラル・ネマティック相を形成することが知られている。

AECのカイラル・ネマティック相形成を調べた結果、ECに比べて反射極大波長の濃度依存性が著しく低いことが分かった。また、AEC液晶のキャスト法による固定化を検討し、反射極大波長が短い場合には、AECは最大理論反射率に近い反射強度を有する固体フィルムを与えることを示した。更に、固体フィルムの反射極大波長の制御は、アセチル置換度を変化させるか、アセチル基に変えてブチリル基を導入することにより可能であった。

4. キャスト法による酢酸セルロース液晶の固定化と脱アセチル化による光学的性質の変化

まず、酢酸セルロース（CA）のギ酸溶液について、カイラル・ネマティック相形成と各液晶の性質を調べた。CAの置換度を低くすると、カイラル・ネマティック構造は、ピッチ無限大の状態を経由して、右巻きから左巻きに変化した。適切な置換度のCAを用いたキャスト法により、可視光領域波長で反射極大を有する固体フィルムを調製することが可能であった。CA液晶から調製した固体フィルムを不均一系で脱アセチル化することにより、反射強度が著しく改善された。これらの結果はエステル・カルボニル基の配向に起因するCAの低い固有複屈折が脱アセチル化により増大し、それに伴って反射強度も改善したことを示唆する。

5. 溶媒重合法によるアセチル・エチル・セルロース液晶の固定化

ECとAECからアクリル酸を溶媒としたカイラル・ネマティック相の性状を比較検討した。その結果、AEC系液晶は、ECに比べて高い複屈折と高い反射強度を有することが分かった。この相違は両液晶系の秩序度の違いによるものと考えられる。

AECのアクリル酸溶液に紫外線を照射する溶媒重合を詳細に検討した。その結果、溶媒重合がカイラル・ネマティック液晶の構造と光学的性質を保持したまま、液晶構造を固体材料に変換する有効な方法であることを示した。

以上の研究により、偏光制御等の種々の分野で潜在的に有用なカイラル・ネマティック液晶の超分子構造と光学的性質を保持した固体材料を調製する基礎的・実用的成果が得られた。これら用途への適用には、光学的性質以外の諸性質に関する詳細設計も必要であり、今後の研究課題である。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 佐 野 嘉 拓
副 査 教 授 吉 原 照 彦
副 査 助 教 授 浦 木 康 光
副 査 教 授 高 井 光 男 (北海道大学工学研究科)

学位論文題名

セルロース系カイラル・ネマティック液晶の超分子構造と 光学的性質を保持した個体材料の調整に関する研究

本論文は図51、表5、122ページからなる和文である。

木質系バイオマスは、その蓄積量と再生産性から、石油代替資源として、その有用性が再認識されている。木材の主要成分の一つであるセルロースに関しては、現行のパルプ工業として分離法が確立されており、石油系化学製品の代替の他に高度利用を目的とした新たな用途提案が必要である。本研究は、セルロース誘導体の液晶形成能に着目し、新規材料を開発するために行われた。

セルロース誘導体の多くは、巨視的に不斉な層状構造を有するカイラル・ネマティック液晶を形成することが知られている。カイラル・ネマティック液晶は、その超分子構造の周期（ピッチ）および回転方向（ハンデッドネス）に対応する波長と回転方向を有する円偏光を選択的に反射するなどの光に対して特異な性質を示す。カイラル・ネマティック液晶を偏光制御等の分野に利用するには、その光学的性質を保持した固体材料に変換する必要がある。本研究は、セルロース誘導体の濃厚溶液が形成するカイラル・ネマティック液晶の超分子構造と光学的性質を保持した固体材料の調製（液晶の固定化）を検討するために行われた。

1. セルロース系液晶の反射強度と化学構造の関係

セルロース系液晶の化学構造と反射強度の関係を検討した。エチルセルロース（EC）とセルロースアセテートブチレート（CAB）のカイラル・ネマティック液晶を比較した結果、CABがECに比べて固有複屈折が低く、反射強度が劣ることを示した。このCABの低い固有複屈折は、エステルカルボニル基の配向と関係することから、優れた円偏光選択反射性を有する固体材料の調製には、セルロースエーテルを出発物質として使用する

ることが有効であると結論された。

2. キャスト法によるエチルセルロース液晶の固定化

ECの固体フィルムをハロゲン化炭化水素蒸気と接触させ、カイラル・ネマティック液晶の薄膜を調製し、通常の実験室雰囲気乾燥した。調製した固体フィルムの円偏光選択反射極大波長は、元の液晶溶液の濃度に対する反射極大波長の関係から推定される波長より著しく長かった。この結果は、フィルム調製の乾燥過程において超分子構造の変化が、溶媒の乾燥過程の濃度変化に追従出来ないことを意味する。液晶溶液の濃度やECの分子量により固体フィルムの反射極大波長の制御は可能であることが示唆された。

高分子量のECは乾燥過程での超分子構造の変化が少なく、高い反射強度のフィルムを与えた。更に高い反射強度の材料を得るには、反射極大波長の濃度依存性の小さい液晶系を選択することが重要であることを明らかにした。

3. キャスト法によるエステル化エチルセルロース液晶の固定化

置換度2.5のECの未置換水酸基をアセチル化したアセチルエチルセルロース (AEC) のカイラル・ネマティック相形成を調べた結果、反射極大波長の濃度依存性は低いことが分かった。AECをクロロホルムに溶解し、キャスト法による固定化を検討し、AECから最大理論反射率に近い反射強度を有する固体フィルムの調製法を確立した。また、アセチル置換度を変化させるか、アセチル基に代えてブチリル基を導入することにより固体フィルムの反射極大波長の制御が可能であった。

4. キャスト法による酢酸セルロース液晶の固定化と脱アセチル化による光学的性質の変化

置換度により酢酸セルロース (CA) / ギ酸系のピッチとハンデッドネスが変化することを明らかにした。また、キャスト法により、適切な置換度のCAから可視光領域波長で反射極大を有する固体フィルムの調製が可能であった。CAの固体フィルムを不均一系で脱アセチル化することにより、反射強度が著しく改善された。この結果は、CAのエステルカルボニル基の配向に起因する低い固有複屈折が脱アセチル化により増大し、それに伴って反射強度も改善されることを示唆する。

5. 溶媒光重合法によるアセチルエチルセルロース液晶の固定化

アセチルエチルセルロース (AE) をアクリル酸 (溶媒) に溶解し、溶媒の光重合による固定化を検討した。まず、ECとAECのアクリル酸を溶媒としたカイラル・ネマティック相の性状を比較検討した結果、AEC系液晶はEC系より高い秩序度、複屈折と反射強度を有することが分かった。そこで、AECのアクリル酸溶液に紫外線を照射する溶媒重合を詳細に検討した。その結果、溶媒重合法がカイラル・ネマティック液晶の構造と光

学的性質を保持したまま、液晶構造を固体材料に変換する有効な方法であることが示された。

以上のように、本論文はセルロース系カイラル・ネマティック液晶の超分子構造と光学的性質を保持した固体材料の調製方法を確立するものであり、この成果は、学術的・実用的に高く評価される。よって、審査員一同は島本周が博士（農学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認めた。