

(名大院・工) 末次輝太, 原光生, 関隆広, (北陸先端科学技術大院) 長尾祐樹,  
(名大・VBL) ○永野修作

イオン輸送は、エネルギー伝達、情報伝達、記憶など生体内の様々な情報伝達の一環を担っているため、電池デバイスのみならず多様な機能素子へと展開するポテンシャルを持っている。高分子イオン伝導体の研究は、Nafion®をはじめとするアモルファスポリマーが主流であったが、近年、液晶性を持つイオン伝導体の分子組織構造と異方伝導性への注目が高まってきている<sup>1-3)</sup>。最近、加藤らは、アゾベンゼンを組み込んだ液晶性イオン伝導体の光配向制御によりイオン伝導度が変化することを報告している<sup>4)</sup>。これらの結果は、イオン伝導とソフトマテリアルの集合構造の外場による構造変化を利用した機能素子への布石であり、分子配向により伝導性を任意に制御し、イオン輸送のみならず、学習や記憶といった機能を持つ脳型デバイスへの展開も期待される。本研究では、光応答性液晶高分子にプロトン伝導性を付与し、研究室独自の技術である自由界面コマンドシステム<sup>5)</sup>を用いて、液晶配向構造を様々に変えた伝導性のスイッチングに関する試みを行った。

液晶性アゾベンゼン(Az)基を有するアクリレートとアクリル酸(AA)のランダム共重合体(P(Az<sub>x</sub>-co-AA<sub>1-x</sub>)) (Figure 1)をフリーラジカル重合により合成した。合成した共重合体のバルクおよび薄膜の構造解析を示差走査熱量測定、偏光顕微鏡観察、X線散乱測定(XRS)により行った。また、P(Az<sub>x</sub>-co-AA<sub>1-x</sub>)薄膜の光配向制御を行い、各配向構造におけるプロトン伝導性を交流インピーダンス測定により評価した。

合成したP(Az<sub>0.7</sub>-co-AA<sub>0.3</sub>)は、XRS測定から、単なるランダム共重合体にもかかわらず液晶ホモポリマーPAzよりも高い長距離秩序性を示し、スメクチック相のラメラ間隔が大きく増大することがわかった。これは、疎水的なAz側鎖部のスメクチック相と親水的なAA部が主鎖を介して相分離したヘテロスメクチックラメラ構造を形成し、高秩序構造となっていることを示唆する。P(Az<sub>0.7</sub>-co-AA<sub>0.3</sub>)薄膜は、親水-疎水構造により表面にAz側鎖が強偏析した構造となり、強いホメオトロピック配向性を示した。ポリシロキサンとPAzの液晶性ブロック共重合体を用いて、P(Az-co-AA)薄膜に自由界面コマンドシステムを適用すると、ヘテロスメクチックラメラ構造がランダムプレーナー配向を示し、偏光照射により面内一軸配向(ホモジニアス配向)も可能であった。ここで、ヘテロスメクチックラメラ構造の配向方向は、AA親水層のプロトン伝導パスの配向方向を意味する。得られたホメオトロピック配向、ランダムプレーナー配向、ホモジニアス配向(ヘテロスメクチックラメラ構造の配向方向に対して平行方向(Parallel)および垂直方向(Perpendicular)の二方向から電界印加)の加湿下でのプロトン伝導性を交流インピーダンス測定により評価した。配向構造とプロトン伝導性に明確な相関があり、印加電界方向に対するプロトン伝導パスの配向方向がプロトン伝導に大きく寄与することが強く示唆された。さらに、スイッチングも可能であることがわかった (Figure 3)。

- 1) T. Kato et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45, 38.
- 2) J. Matsui et al., Langmuir, 2017, 33, 12897.
- 3) Y. Nagao et al., J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 6895.
- 4) T. Kato et al., J. Am. Chem. Soc., 2014, 136, 9552.
- 5) S. Nagano et al., Nat. Commun., 2014, 5, 3320 (1-8).

Orientation Control and Proton Conductivity of Hetero-Smectic Lamella Structure of Random Copolymers with Photo-responsive Liquid Crystal and Acrylic acid, Kouta SUETSUGU, Mitsuo HARA, Takahiro SEKI, Yuki NAGAO, Shusaku NAGANO (Nagoya University Venture Business Laboratory, Furo-cho, Nagoya 464-8603, Japan Tel: 052-789-3200, Fax: 052-789-4669, E-mail: snagano@chembio.nagoya-u.ac.jp)

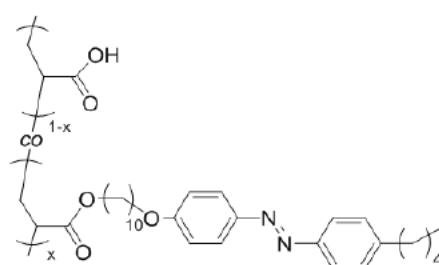


Figure 1. Chemical structure of P(Az<sub>x</sub>-co-AA<sub>1-x</sub>).

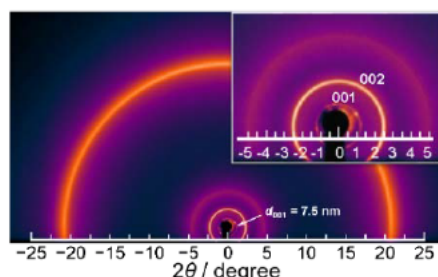


Figure 2. 2D XRS pattern of P(Az<sub>0.7</sub>-co-AA<sub>0.3</sub>) at 50 °C.

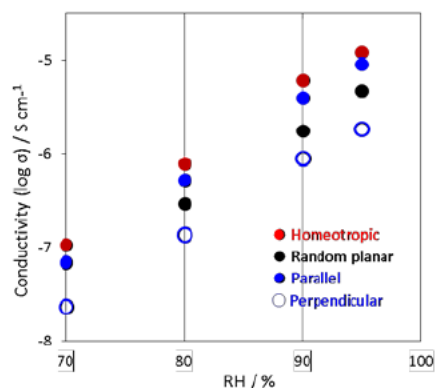


Figure 3. Relative humidity dependent proton conductivity plots for P(Az<sub>0.7</sub>-co-AA<sub>0.3</sub>) thin films with different orientation structure at 90% RH.