

アカデミックプログラム [A講演] | 20. 材料化学—基礎と応用：口頭A講演

2025年3月27日(木) 9:00 ~ 11:40 [G]3401(第4学舎 3号館 [4階] 3401)

[[G]3401-2am] 20. 材料化学—基礎と応用

座長：久野 恭平、松本 浩輔

◆ 日本語

9:00 ~ 9:10

[[G]3401-2am-01]

アミン系ポリマーで化学修飾した多孔質シリカビーズによるCr(VI)イオン吸着

○森岡 孝太¹、朝本 紘充²、南澤 宏明²、山田 和典² (1. 日本大学大学院生産工学研究科、2. 日本大学生産工学部)

◆ 日本語

9:10 ~ 9:20

[[G]3401-2am-02]

【講演取り下げ】 α, β, γ -シクロデキストリンからなるポリロタキサンゲルの合成の試みと物性および薬剤徐放性の検討

◆ 日本語

9:20 ~ 9:30

[[G]3401-2am-03]

新規カプセル型分子材料の開拓に向けたカチオン性単分子逆ミセルの合成

○坂本 凌太郎¹、塚本 孝政^{1,2,3} (1. 東大院工、2. 東大生研、3. JSTさきがけ)

◆ 日本語

9:30 ~ 9:40

[[G]3401-2am-04]

デバイス特性向上のためのオキサジアゾール誘導体を含むパリレン層の創製

○宮内 颯来¹、北沢 裕²、木村 睦^{1,2} (1. 信大繊維、2. 信大RISM)

◆ 日本語

9:40 ~ 9:50

[[G]3401-2am-05]

光熱効果を利用した空間選択的熱重合におけるアクリレートモノマーの重合挙動

○渡邊 知樹¹、高橋 海采¹、新村 洸太郎¹、相沢 美帆^{1,2}、久野 恭平¹、穴戸 厚¹ (1. 東京科学大学、2. JSTさきがけ)

9:50 ~ 10:00

休憩

◆ 日本語

10:00 ~ 10:10

[[G]3401-2am-06]

力学刺激により発光特性が変化するアントラセン含有ハードコートを利用した湾曲挙動解析

○丹羽 亮太¹、岸本 勇勝¹、相沢 美帆^{1,2}、久野 恭平¹、穴戸 厚¹ (1. 東京科学大学、2. JSTさきがけ)

◆ 日本語

10:10 ~ 10:20

[[G]3401-2am-07]

ポリジメチルシロキサン中間層を有する高耐久三層フィルムの作製と湾曲挙動解析

○山下 日菜子¹、岸本 勇勝¹、相沢 美帆^{1,2}、久野 恭平¹、穴戸 厚¹ (1. 東京科学大学、2. JSTさきがけ)

◆ 日本語

10:20 ~ 10:30

[[G]3401-2am-08]

キラル液晶高分子微粒子のひずみセンシング材料としての応用

○緒方 真希¹、松本 浩輔¹、堤 治¹ (1. 立命館大)

◆ 日本語

10:30 ~ 10:40

[[G]3401-2am-09]

キラルネマチック液晶エラストマーの圧縮変形挙動

○森本 涼太¹、緒方 真希¹、松本 浩輔¹、堤 治¹ (1. 立命館大)

◆ 日本語

10:40 ~ 10:50

[[G]3401-2am-10]

色素ドープ液晶の光分子配向における吸収特性のその場計測

○中田 優也¹、横田 純輝¹、相沢 美帆^{1,2}、久野 恭平¹、久保 祥一¹、穴戸 厚¹ (1. 東京科学大学、2. JSTさきがけ)

10:50 ~ 11:00

休憩

◆ 日本語

11:00 ~ 11:10

[[G]3401-2am-11]

高分子安定化色素ドープ液晶における光誘起分子配向回転と入射レーザー偏光の相関

○福満 怜香¹、中田 優也¹、横田 純輝¹、相沢 美帆^{1,2}、久野 恭平¹、穴戸 厚¹ (1. 東京科学大学、2. JSTさきがけ)

◆ 英語

11:10 ~ 11:20

[[G]3401-2am-12]

Circularly Polarized Luminescence of DAAD type Fluorophore in Chiral Nematic Liquid Crystal and Effect of Alignment

○NURUL ILMI¹, Yuki Yamashita¹, Yugo Tsuji¹, Chigusa Goto¹, Yo Shimizu¹, Marine Louis², Tsuyoshi Kawai¹ (1. Nara Institute of Science and Technology, 2. Tokyo University of Agriculture and Technology)

◆ 日本語

11:20 ~ 11:30

[[G]3401-2am-13]

色素ドープ液晶への円偏光入射による分子配向回転と自励振動の誘起

○小山 宗一郎¹、横田 純輝¹、相沢 美帆^{1,2}、久野 恭平¹、久保 祥一¹、穴戸 厚¹ (1. 東京科学大学、2. JSTさきがけ)

◆ 日本語

11:30 ~ 11:40

[[G]3401-2am-14]

刺激応答性分子層パターンニングによる異方的接着挙動の発現

○比嘉 健人¹、相沢 美帆^{1,2}、穴戸 厚¹ (1. 東京科学大学、2. JSTさきがけ)

アミン系ポリマーで化学修飾した多孔質シリカビーズによる Cr(VI)イオン吸着

(日大院生産工¹・日大生産工²) ○森岡 孝太¹・朝本 紘充²・南澤 宏明²・山田 和典¹
Adsorption of Cr(VI) ions by porous silica beads modified with amine-based polymers (¹*Graduate School of Industrial Technology, Nihon University*, ²*College of Industrial Technology, Nihon University*) ○Kouta Morioka,¹ Hiromichi Asamoto,² Hiroaki Minamisawa,² Kazunori Yamada¹

Porous silica beads-based adsorbents for hexavalent chromium (Cr(VI)) ions were prepared by treating with (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane and subsequently grafting amine-based polymers. The adsorption capacity had the maximum at pH 3.0. At this pH, the adsorption capacity increased with an increase in the content of amino groups. Higher values of the adsorption capacity were obtained for the silica beads grafted with amine-based polymers of lower molecular weights. The adsorption data followed the pseudo second-order model, suggesting that this adsorption behavior depends on the Cr(VI) ion concentration. Empirically, the adsorption capacity increased with increasing the Cr(VI) ion concentration and these equilibrium data fitted the Langmuir isotherm equation, supporting that the adsorption process is chemically stoichiometric. These results emphasize that the silica beads functionalized with amine-based polymers can be applied to removal of Cr(VI) ions from aqueous medium.

Keywords: Adsorption; Silica beads; Hexavalent chromium; Polyethyleneimine; Polyallylamine

水媒体中から六価クロム(Cr(VI))を除去する方法として吸着に着目し、本研究では母材に多孔質シリカビーズを用いた吸着材の開発を目指した。3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランでシリカビーズを処理した後、分岐状と直鎖状ポリエチレンイミン、ポリアリルアミンなどのアミン系ポリマーを結合させた。導入したアミノ基量はHClによる逆滴定で決定した。Cr(VI)イオン吸着量はいずれのアミン系ポリマーを結合させてもpH3.0で最大となり、このpHで吸着量は図1に示すようにアミノ基量の増加とともに増加し、結合したアミン系ポリマーの分子量が小さいほど増加した。さらに、これらの吸着挙動を動力学式と吸着等温式によって解析した。吸着量の経時変化は擬二次動力学式に高い相関係数($r^2 > 0.999$)で一致して吸着挙動の濃度依存性が示唆され、吸着量がCr(VI)イオン濃度とともに増加することを実験的に確認した。また、Langmuir吸着等温式に従ったことはこのCr(VI)イオン吸着が化学的かつ量論的に起こることを支持する。さらに、吸着の温度依存性からArrhenius式より求めた活性化エネルギー(7.5~29.9 kJ/mol)がいずれも物理吸着の指標となる4.18 kJ/molより著しく大きいこともこの吸着が化学的に進行することを意味する。以上の結果はアミン系ポリマーを結合したシリカビーズがCr(VI)イオン吸着に利用できる知見を実験的に見出した。

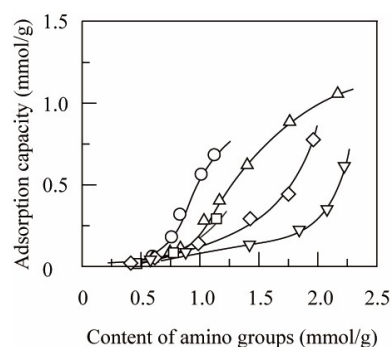


Figure 1 Changes in the adsorption capacity with the content of amino groups for 0.6KBPEI (○), 1.8KBPEI (△), 2.2KLPEI (□) and 1.6KPAAm (◇), and 5.0KPAAm (▽)-silica beads in an aqueous $K_2Cr_2O_7$ solution of 0.20 mM at pH 3.0 and 30°C.

新規カプセル型分子材料の開拓に向けたカチオン性単分子逆ミセルの合成

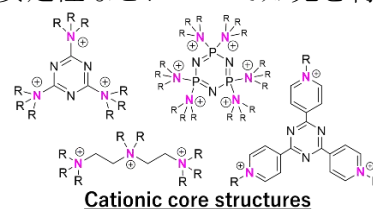
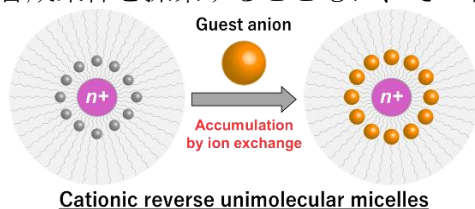
(東大院工¹・東大生研²・JST さきがけ³) ○坂本 凌太郎¹・塚本 孝政^{1,2,3}

Synthesis of cationic reverse unimolecular micelles toward development of novel capsular molecular materials (¹Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, ²Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, ³JST PRESTO) ○Ryotaro Sakamoto,¹ Takamasa Tsukamoto^{1,2,3}

It is known that the physical properties of sub-nano-sized materials, such as metal clusters, vary depending on the number of constituent atoms. It has been reported that the template synthesis method, in which the desired number of atoms are accumulated and are reacted in a restricted nanospace, is effective in synthesizing such materials^{1,2}. In this study, we designed and synthesized “reverse unimolecular micelles,” dendritic polymers with a multivalent ionic core, as new nanocapsule materials. These compounds are expected to function as a new reaction field for atomically precise reactions with ionic guests, based on the principle of accumulation based on electroneutrality and the control of reaction space by micelle structure. We synthesized micelle-type molecules by bonding hyperbranched organic chains to a core skeleton consisting of phosphazene, triazine, or polyamine with multiple quaternized nitrogens. We also evaluated the suitable synthesis conditions, physical properties, stability, etc. of the substance groups.

Keywords : Reverse unimolecular micelles, Macromolecular capsules, Multiionic materials

金属クラスターを始めとするサブナノサイズの物質は、構成原子の数に依存して物性や反応性が大きく変化することが知られている。このような物質の精密合成においては、制限されたナノ空間内に所望の原子を目的の数だけ集積する「鑄型合成法」が有効であることが示されている^{1,2}。本研究では、原子レベルの集積精度を持つ新たなナノカプセル材料として、多価イオン性のコアを持つ樹状高分子「単分子逆ミセル」の合成を試みた(図)。この化合物は、電気的中性に基づく集積原理と、ミセル構造による反応空間の制御を可能とし、イオン性ゲストを用いた原子精度の精密化学反応を実現する新たな反応場として機能することが期待できる。具体的には、ホスファゼン、トリアジン、ポリアミンを始めとした中心骨格を選定し、これに高分岐有機鎖を結合、同時にカチオン化させることでミセル型分子の合成を行った。さらに、当該物質群の好適な合成条件を探索するとともに、その物性や安定性などについて知見を得た。



- 1) T. Tsukamoto, *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **2021**, 54, 4486.
- 2) K. Yonesato, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 16361.

デバイス特性向上のためのオキサジアゾール誘導体を含むパリレン層の創製

(信大繊維¹・信大 RISM²) ○宮内 颯来¹・北沢 裕²・木村 睦^{1,2}

Development of electro-active parylene thin layers with oxadiazole derivatives

(¹Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, ²Research Initiative for Supra-Materials) ○Sora Miyauchi¹, Yu Kitazawa², Mutsumi Kimura^{1,2}

Poly(*p*-xylylene)s (parylenes) were synthesized through a unique polymerization process using chemical vapor deposition (CVD). Parylenes have a structure in which arylene units and ethylene units are alternately connected and exhibit thermal stability and broad chemical resistance. In addition, its unique polymerization method enables the formation of uniform and defect-free film, with the added advantage of easy control over film thickness. Synthesis of substituted parylenes have been reported by introducing substituents into [2,2]-*para*-cyclophane, the precursor of parylene. We noted that parylene substituted with an oxadiazole unit exhibited electron-transporting behavior. In this presentation, we also report the performance of OLED devices using an electron-transporting parylene layer.

Keywords: Electron transport materials, Cyclophane, Parylene, Vapor phase polymerization, Organic electroluminescence

Poly(*p*-xylylene)(パリレン:PPX)とは化学気相成長(CVD)法を用いた特殊な重合方法によって合成されるパラキシレン系のポリマーである。パリレンはアリレン単位とエチレン単位が交互に連結された構造をしており、高い熱安定性、耐薬品性を有している¹⁾。加えて、独自の重合法から均一かつ欠陥の少ない膜が形成でき、膜厚の制御が容易であるという特徴を持つ²⁾。パリレンの前駆体である[2,2]-*para*-cyclophane への置換基の導入によって、その置換基を有するパリレンの合成が報告されている³⁾。パリレンに電子輸送性を持つ分子として知られるオキサジアゾール誘導体を導入し、CVD法によって得られるパリレン薄膜の電子輸送性能を報告する。本研究ではパリレンの側鎖へ新たな置換基を導入した薄膜を有機 EL 素子に導入し、電子輸送性の付与によるデバイス性能の向上に関しても報告する。

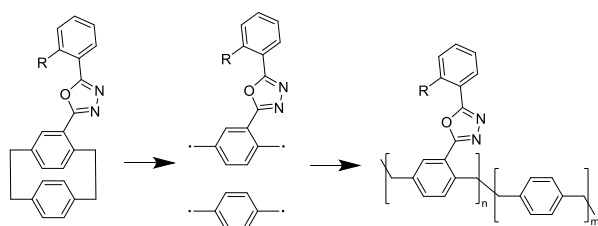


Fig.1 Synthesis of parylene

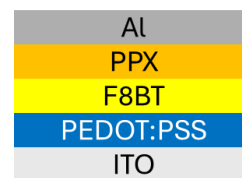


Fig.2 Device structure

1) Jihong Lyu, *et al. Polym Chem*, **2022**, 13(6), 613-621.

2) W. F. Gorham, *J Polym Sci A Polym Chem*, **1966**, 4(12), 3027-3039.

3) Yung-Chih Chen, *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6(24), 21906-21910.

光熱効果を利用した空間選択的熱重合におけるアクリレートモノマーの重合挙動

(科学大化生研¹・JST さきがけ²) ○渡邊 知樹¹・高橋 海采¹・新村 洸太郎¹・相沢 美帆^{1,2}・久野 恭平¹・宍戸 厚¹

Polymerization behavior of acrylate monomers under spatioselective thermal polymerization using the photothermal effect (¹*Laboratory for Chemistry and Life Science, Institute of Science Tokyo*, ²*PRESTO, JST*) ○Tomoki Watanabe,¹ Kaito Takahashi,¹ Kotaro Shinmura,¹ Miho Aizawa,^{1,2} Kyohei Hisano,¹ Atsushi Shishido¹

Controlling molecular alignment in soft materials is important for providing materials with advanced functionalities. Recently, photoalignment method, which can precisely control molecular alignment in a non-contact manner, has attracted much attention. We developed a novel photoalignment method where spatiotemporal photopolymerization induces molecular diffusion and flow, enabling molecular alignment. If this method can be applied to thermal polymerization systems, it is expected to fabricate new functional materials. In this study, we performed spatioselective thermal polymerization of acrylate monomers using the photothermal effect and evaluated the thermal polymerization behavior in detail.

Keywords: Photothermal effect; Photopolymerization; Thermal polymerization; Acrylate monomer; Flow field

分子配向の制御は、材料に光学・力学・電気機能などの優れた物性を付与する有効なアプローチである。これまでにわれわれは、パターン光や動く光を用いた光重合による新たな分子配向法を開発している¹⁾。光重合過程で生じる高分子の濃度勾配に基づく分子拡散と流動により、高分子鎖の配向を誘起できる。最近では、重合反応が高効率に進行するなど、特異的な重合挙動を示すことを見出している²⁾。本手法を熱重合系に展開することで、さらなる材料系の拡張や新規機能材料の創出が期待できる。そこで本研究では、光照射による光熱変換を利用したアクリレートモノマーの熱重合について検討し、光熱変換挙動の評価および光熱重合挙動の解析を行った。

アクリル酸ヘキシルと熱重合開始剤を混合することで重合用試料とした。まず、2枚のガラス基板を用いて作製したセルに重合用試料を封入し、光を照射せず加熱した。加熱により生成した高分子の分子量および分子量分布をサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 測定により評価した。次に、光熱変換による重合について検討するため、ポリイミドフィルムとガラス基板を用いてセルを作製した。ポリイミドの吸収波長である紫外光をセルに照射した際の光熱変換挙動を評価した。重合用試料を封入したセルに紫外光を照射した。SEC 測定の結果、光熱重合では熱重合と比べて高い分子量の高分子が生成することが明らかになった。空間選択的な光熱変換が特異的な重合挙動を引き起こすことを示唆している。

1) K. Hisano, M. Aizawa, M. Ishizu, Y. Kurata, W. Nakano, N. Akamatsu, C. J. Barrett, A. Shishido, *Sci. Adv.* **2017**, 3, e1701610. 2) T. Ishiyama, Y. Kobayashi, H. Nakamura, M. Aizawa, K. Hisano, S. Kubo, A. Shishido, *Macromolecules* **2024**, 57, 7430.

力学刺激により発光特性が変化するアントラセン含有ハードコートを利用した湾曲挙動解析

(科学大化生研¹・JST さきがけ²) ○丹羽 亮太¹・岸本 勇勝¹・相沢 美帆^{1,2}・久野 恭平¹・宍戸 厚¹

Analysis of Bending Behavior Using Hard Coatings Containing Mechano-responsive Anthracene Molecules (¹*Laboratory for Chemistry and Life Science, Institute of Science Tokyo, ²PRESTO, JST*) ○Ryota Niwa,¹ Yusuo Kishimoto,¹ Miho Aizawa,^{1,2} Kyohei Hisano,¹ Atsushi Shishido¹

Flexible polymer films are widely used as substrates for flexible devices. However, cyclic bending of these films often leads to cracking and subsequent deterioration in device performance. Understanding the bending behavior at both macroscopic and molecular levels is crucial to develop highly durable devices. While previous studies primarily analyzed bending behavior using macroscopic indicators such as radius of curvature and surface strain, molecular-level behavior remains unexplored. In this study, we employed anthracene dimers as mechano-responsive fluorescent probes to investigate the molecular-scale bending behavior. Anthracene dimers cleave into fluorescent monomer upon mechanical stimulation, providing a luminescence-based method for evaluating molecular-scale fracture behavior. We prepared a hard coating containing anthracene dimer deposited onto a polycarbonate substrate. In the bending test of the hard-coated film, the hard coat was placed on the outer or inner bending surface. Fluorescence spectra were used to evaluate emission peaks unique to anthracene monomers, indicating dimer cleavage under both tensile and compressive deformation.

Keywords: *Polymer; Bending; Fatigue; Fluorescence; Mechanophore*

柔軟性を有する高分子フィルムは、フレキシブルデバイスの基板として広く利用されている。一方、高分子フィルムは繰り返し湾曲を受けるとクラックが発生し、デバイス性能が劣化する¹⁾。耐久性の高いデバイスの開発には湾曲挙動の理解が欠かせない。湾曲挙動の解析は、曲率半径やひずみなどを指標とした巨視的なアプローチが中心であり²⁾、分子レベルの湾曲破壊挙動については未解明な点が多い。本研究では、分子スケールの挙動を理解するため、蛍光プローブであるアントラセン二量体に着目した。アントラセン二量体は力学刺激によって単量体に開裂し蛍光発光性を示す。この性質を利用し、発光挙動の変化から湾曲に伴う微視的な破壊挙動を評価した。

ポリカーボネート基板に、アントラセン二量体を含有したハードコートを成膜した。ハードコート面が湾曲外面もしくは内面となるようにフィルムを湾曲し、発光挙動を顕微蛍光スペクトルにより評価した。その結果、いずれの場合においてもアントラセン単量体に特有の発光ピークが現れた。湾曲時に外面では引張変形、内面で圧縮変形が起こることから、引張に加え圧縮変形の刺激からもアントラセン二量体が開裂することがわかった。以上の結果は、アントラセン二量体により引張・圧縮刺激による分子レベルの湾曲破壊挙動を可視化できることを示唆している。

1) K. S. R. Chandran *et al.*, *Polymer* **2016**, 91, 222. 2) A. Shishido *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2023**, 127, 14510.

ポリジメチルシロキサン中間層を有する高耐久三層フィルムの作製と湾曲挙動解析

(科学大化生研¹・JST さきがけ²) ○山下 日菜子¹・岸本 勇勝¹・相沢 美帆^{1,2}・久野 恭平¹・宍戸 厚¹

Fabrication and Bending Analysis of Highly Durable Triple-layered Films with a Polydimethylsiloxane Intermediate Layer (¹*Laboratory for Chemistry and Life Science, Institute of Science Tokyo*, ²*PRESTO, JST*) ○Hinako Yamashita,¹ Yusho Kishimoto,¹ Miho Aizawa,^{1,2} Kyohei Hisano,¹ Atsushi Shishido¹

In recent years, flexible devices such as bendable smartphones, wearable devices, and soft robots have attracted much attention. These devices use polymer films as their substrates. However, brittle conductive materials layered on these films tend to degrade under bending strain. Moreover, cyclic bending can cause cracks in the polymer films, leading to degradation of device performance. To address this issue, it is essential to reduce surface strain and enhance durability against cyclic bending. Amongst various approaches to suppress surface strain, our group has designed a triple-layered film, consisting of two hard layers of polymer films and a softer polydimethylsiloxane (PDMS) intermediate layer. This study investigates the cyclic bending behavior of these triple-layered films compared to monolayer films. We conducted bending tests to evaluate fatigue performance, demonstrating the enhanced durability of the triple-layered structure, and investigated bending deformation behavior in detail.

Keyword : *Polymer Film; Flexible Device; Bending; Fatigue*

近年、フレキシブルデバイスの研究開発が活発である¹⁾。これらの基板には柔軟な高分子フィルムが用いられるが、デバイスを湾曲すると基板に亀裂が発生し、デバイス性能の著しい劣化を招いてしまう^{2,3)}。湾曲で生じるひずみの抑制と繰り返し湾曲に対する耐久性向上が、高耐久な基板設計の鍵を握る。当研究室では、2枚のハード層とソフト中間層からなる三層フィルムで湾曲ひずみを抑制することに成功している⁴⁾。一方、三層フィルムの繰り返し湾曲挙動についての解析例は少ない。そこで本研究では、三層フィルムの繰り返し湾曲に対する耐久性を評価するとともに変形挙動の観点から議論した。

三層フィルムのハード層には二軸延伸ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム、ソフト層には熱硬化性ポリジメチルシロキサン (PDMS) を用いた。繰り返し湾曲は、湾曲角度 60°で行い、湾曲試験機に設置した CCD カメラで撮影した断面画像から曲率半径を算出した。三層フィルムと単層フィルムを比較すると、繰り返し湾曲過程において曲率半径の変化量に顕著な違いが見られ、三層フィルムの破断に要する湾曲回数は単層の 8 倍以上であった。三層フィルムでは、繰り返し湾曲耐久性が向上することがわかった。変形挙動を解析し、耐久性向上の要因について詳細に検討した。

1) J. H. Koo *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1801834. 2) T.-W. Kim *et al.*, *Materials* **2019**, 12, 2490.
3) Y. Zhang *et al.*, *Adv. Mater.* **2020**, 32, 2001082. 4) A. Shishido *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, 8, 2001662.

キラル液晶高分子微粒子のひずみセンシング材料としての応用

(立命館大¹) ○緒方 真希¹・松本 浩輔¹・堤 治¹

Application of Chiral-Nematic Liquid Crystal Polymer Particles as Strain-Sensing Materials
(¹*Ritsumeikan University*) ○Maki Ogata,¹ Kohsuke Matsumoto,¹ Osamu Tsutsumi¹

For further application of flexible strain sensors, development of noncontact strain-sensing materials is required. Recently, we have focused on chiral-nematic liquid crystals as new strain-sensing material. Chiral-nematic liquid crystals have selective wavelength reflection properties due to the helical alignment of liquid crystal molecules. Previously, we fabricated chiral-nematic liquid crystal polymer particles that have angular independence reflection. In this study, we explored their response to applied pressure by measuring reflection spectra. The observed changes in the selective reflection wavelengths revealed a strong correlation between pressure and wavelength change. These results underscore the potential of chiral-nematic liquid crystal polymer particles as advanced strain-sensing materials.

Keywords : *Chiral-Nematic Liquid Crystal; Micro Particle; Molecular Alignment; Pressure; Strain Sensing*

近年、ひずみ分布を測定可能なフレキシブルひずみセンサーが注目を集めている。既存のフレキシブルひずみセンサーは、ひずみを電気信号に変換して測定しているが、複雑な配線が必要である。よりシンプルな構成でひずみを測定するためには、非接触でひずみを測定できる新たなセンシング材料の開発が必須となる。これらの背景のもと、近年、キラル液晶高分子に注目が集まっている。キラル液晶高分子は、液晶分子のらせん状配向に起因して、波長選択的に光を反射する。この反射色は材料の変形に応じて変化するため、ひずみを光で検出できる。

われわれはこれまでに、らせん軸が放射状に配向したキラル液晶高分子微粒子を開発し、その特異的な光学特性について報告してきた^{1,2)}。この微粒子の変形に伴う光学特性変化を解明できれば、新たなひずみセンシング材料として応用が期待できる。そこで本研究では、キラル液晶高分子微粒子にひずみを印加した際の、微粒子の変形と反射波長変化を測定した。その結果、圧縮変形に伴い反射波長がブルーシフトした(図1)。また、異なる圧力を印加した際の反射波長も測定し、センシング材料としての有用性についても検証を行ったので報告する。

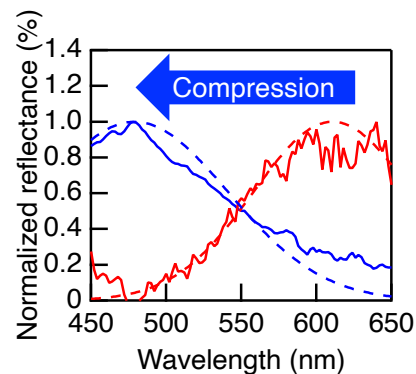


Figure 1. Reflectance spectra of the chiral-nematic liquid crystal polymer particles before (red) and after compression (blue). Dotted lines: raw data, solid lines: fitting curves.

- 1) T. Shigeyama, *et al.*, *Crystals* **2023**, 13, 1660.
- 2) T. Shigeyama, *et al.*, *Molecules* **2023**, 28, 7779.

キラルネマチック液晶エラストマーの圧縮変形挙動

(立命館大¹) ○森本 涼太¹・緒方 真希¹・松本 浩輔¹・堤 治¹

Compressive Deformation Behavior of Chiral-Nematic Liquid Crystal Elastomers
(¹*Ritsumeikan University*) ○Ryota Morimoto,¹ Maki Ogata,¹ Kohsuke Matsumoto,¹ Osamu Tsutsumi¹

Chiral-nematic liquid crystal elastomers (N* LCEs) show the wavelength-selective reflection depending on their helical molecular orientation. Uniaxial tensile deformation of the N* LCEs film caused the wavelength shift due to decreasing their thickness, enabling the visualization of strain applied to the film. In this study, we examined the mechanical response of these elastomers under compressive deformation. Reflection spectra were recorded to assess the circular polarization dependence and reversibility of the reflected light, providing insights into helical orientation changes induced by compression.

Keywords : *Liquid Crystals; Elastomer; Pressure Sensing*

ひずみを定量的に計測するひずみセンシング技術は、ロボティクスや自動車開発などあらゆる産業分野で求められる。これまでに、圧電効果やpiezo抵抗効果を利用したひずみセンシングが行われてきたが、電極や配線等を必要とするという課題があった。このような課題を解決する技術として、光を信号としてひずみを検出する光学センシングが注目されている。光学センシング材料の1つとして、キラルネマチック液晶にエラストマー由来のゴム弾性を組み込んだキラルネマチック液晶エラストマー (N*LCE) がある。N*LCE は、伸長によってらせん軸を膜厚方向に圧縮することで選択反射波長が短波長側へと変化する。この反射波長変化から、フィルムに加わるひずみを可視化し、定量的に検出することができる¹⁾。これまでにわれわれは、N*LCE が伸長変形に対するひずみセンシング材料の有力な候補となり得ることを報告した。本研究では、伸長変形だけでなく、圧縮変形に対する N*LCE の力学-光学応答性を評価し、変形挙動について議論した。

液晶モノマー、キラル剤、架橋剤、可塑剤および光重合開始剤からなる混合物を調整し、光重合によって N*LCE を得た。N*LCE に圧力を印加すると Figure 1 に示すように選択反射波長は短波長側へと変化した。これは、圧力によってらせんピッチが減少したためであると考えた。この結果より、N*LCE の選択反射特性を利用することで材料にかかる圧力を定量的に計測できることが明らかになった。

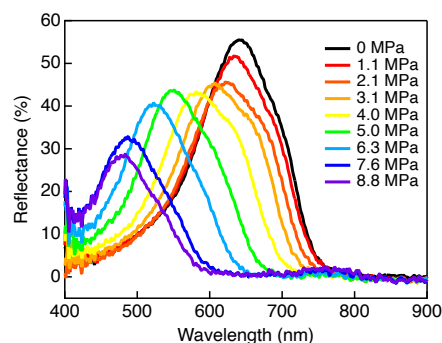


Figure 1. Reflection spectra of N*LCE films under applied pressure.

1) K. Hisano, *et al. Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2104702.

色素ドーブ液晶の光分子配向における吸収特性のその場計測

(科学大化生研¹・JST さきがけ²) ○中田 優也¹・横田 純輝¹・相沢 美帆^{1,2}・久野 恭平¹・久保 祥一¹・宍戸 厚¹

In-situ measurement of optical absorption in molecular reorientation of dye-doped liquid crystals (¹Laboratory for Chemistry and Life Science, Institute of Science Tokyo, ²PRESTO, JST) ○Yuya Nakata,¹ Junki Yokota,¹ Miho Aizawa,^{1,2} Kyohei Hisano,¹ Shoichi Kubo,¹ Atsushi Shishido¹

When linearly polarized light above a certain intensity is incident on dichroic oligothiophene dye-doped liquid crystals (LCs), the molecular orientation of the dyes and LCs change parallel to the polarization direction. This molecular reorientation induces the nonlinear transmission change based on the absorption change of the dye; thus, it is expected to be applied to dimming materials that automatically attenuate light depending on light intensity. However, the detailed light absorption properties of the dye-doped LCs remain unclear. In this study, we investigated the optical absorption behavior based on molecular reorientation under irradiation of linearly polarized laser light and white light with dye-doped LCs.

A nematic LC doped with a small amount of oligothiophene dye was injected into a 100- μm -thick glass cell with a homeotropic alignment layer. A linearly polarized laser beam was incident on the sample cell to induce the molecular orientation change, and white light was simultaneously incident on the sample cell to evaluate the optical response behavior with the molecular orientation change. We found that the transmittance decreased and the absorbance increased with the molecular orientation change.

Keywords: *Liquid Crystals; Molecular Reorientation; Dichroic Dye; Transmittance; Absorbance*

二色性のオリゴチオフエン色素を少量添加した液晶（色素ドーブ液晶）に一定強度以上の直線偏光を入射すると、色素分子と液晶分子の配向が偏光方向と平行に変化する¹⁾。この分子配向変化は、オリゴチオフエン色素の吸光度変化に基づく非線形的な透過率変化を誘起するため、材料自ら光強度を認識して和らげる調光材料への応用が期待できる。しかしながら、色素の詳細な光吸収特性変化についてはこれまで未検討であった。そこで本研究では、直線偏光レーザー光と同時に白色光を色素ドーブ液晶に入射し、分子配向変化に伴う紫外可視吸収スペクトルのリアルタイム測定を行った。

室温でネマチック相を示す液晶（4-cyano-4'-pentyl biphenyl）にオリゴチオフエン色素（5,5''-bis-(5-butyl-2-thienylethynyl)-2,2':5',2''-terthiophene）を少量添加し、試料とした。調製した試料を、垂直配向処理を施した厚さ 100 μm のガラスセルに封入し、液晶セルとした。この液晶セルの光吸収特性を測定するため、波長 488 nm の直線偏光レーザー光を入射し、分子配向変化を誘起した。さらに、一定強度の白色光を入射し、分子配向変化に伴う光応答挙動をリアルタイムで評価した。その結果、分子配向変化に伴い透過率は減少し、吸光度は増加することが明らかとなった。

1) J. Yokota, A. Shishido, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2024**, 768, 975.

2) K. Usui, A. Shishido, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13, 23049.

高分子安定化色素ドーブ液晶における光誘起分子配向回転と入射レーザー偏光の相関

(科学大化生研¹・JST さきがけ²) ○福満 怜香¹・中田 優也¹・横田 純輝¹・相沢美帆^{1,2}・久野 恭平¹・宍戸 厚¹

Relationship between photoinduced molecular orientation rotation and incident laser polarization in polymer-stabilized dye-doped liquid crystals (¹*Laboratory for Chemistry and Life Science, Institute of Science Tokyo*, ²*PRESTO, JST*) ○Reika Fukumitsu,¹ Yuya Nakata,¹ Junki Yokota,¹ Miho Aizawa,^{1,2} Kyohei Hisano,¹ Atsushi Shishido¹

The irradiation of oligothiophene dye-doped liquid crystals (LCs) with a linearly polarized light causes the molecular reorientation, resulting in the formation of diffraction rings. Recently, we have discovered the rotation of ellipsoidal diffraction rings by the irradiation of polymer-stabilized dye-doped liquid crystals (PSLCs) with a circularly polarized light. However, the effect of the incident light polarization on molecular reorientation remains unclear. In this study, we investigated the relationship between the rotation behavior of the diffraction rings and the molecular reorientation state by employing various polarized lights to illuminate the PSLCs. The sample containing a nematic LC, an acrylate monomer, a photoinitiator, and an oligothiophene dye was injected into a homeotropically aligned glass cell and photopolymerized. When linearly, elliptically, and circularly polarized light was incident on the sample cell, the rotation behavior of the diffraction ring was observed differently. The probe light observation proved that the molecular rotation of LCs caused the diffraction ring rotation. *Keywords: Nonlinear Optical Effect, Liquid Crystals, Molecular Reorientation, Dye, Polarized Light*

液晶にオリゴチオフェン色素 TR5 を少量添加した色素ドーブ液晶に直線偏光を入射すると、非線形光学効果に基づいて偏光方向と平行に液晶と色素の分子配向変化が誘起され、リング状の回折光が出現する^{1,2)}。最近われわれは、少量の高分子を添加した高分子安定化色素ドーブ液晶に円偏光を入射すると、楕円状の回折リングが一方向に回転する現象を見出した³⁾。しかしながら、入射偏光が分子配向変化挙動に与える影響は明らかになっていない。そこで本研究では、様々な偏光を高分子安定化色素ドーブ液晶に入射し、回折リングの回転挙動および分子配向状態について検討した。

低分子液晶 5CB とアクリレートモノマーA6CB を物質量比 90:10 で混合したホスト液晶に光重合開始剤 Irgacure 651 と TR5 を少量添加し、試料とした。垂直配向処理を施したガラスセルに試料を封入し、光重合を施すことで液晶セルとした。この液晶セルに波長 488 nm の直線、楕円、円偏光を入射したところ、回折リングの回転挙動が異なることがわかった。さらに、波長 633 nm のプローブ光を用いて分子配向を調べた結果、回折リングの回転は分子の回転に由来することが明らかになった。

1) Y. Aihara, A. Shishido, et al., *Adv. Opt. Mater.* **2013**, *1*, 787. 2) J. Yokota, A. Shishido, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2024**, 768, 975. 3) K. Matsumoto, A. Shishido, et al., *The 101st Annual Meeting of the CSJ Prepr. Jpn.* **2021**, A27-3pm-06.

Circularly Polarized Luminescence of DAAD type Fluorophore in Chiral Nematic Liquid Crystal and Effect of Alignment

(¹Graduate School of Science and Technology, Nara Institute of Science and Technology, ²Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Agriculture and Technology) ○Nurul Ilmi,¹ Yuki Yamashita,¹ Yugo Tsuji,¹ Chigusa Goto,¹ Yo Shimizu,¹ Marine Louis,² Tsuyoshi Kawai¹

Keywords: Circularly polarized luminescence; Thermally activated delayed fluorescence; Liquid crystal

Small organic luminescence molecules have been attracted much attention because of their flexible chemical structure and adjustable optical performance. Plenty of excellent small organic molecules have been investigated especially as chiral luminescence that exhibit circularly polarized luminescence (CPL) properties. Some remarkable progresses have been achieved, but several challenges remain since these reported materials showed small dissymmetry factor (glum) in the range of 10^{-5} to 10^{-2} which are still challenging for further enhancement. Similar results were observed in our previous compounds addressing Donor-Acceptor-Acceptor-Donor (DAAD) structures where carbazole and naphthalimide derivatives were used as donor and acceptor respectively^{1,2}. To enhance the dissymmetry factor, various strategies have been reported.

Chiral liquid crystal phases have raised increasing interest owing to their chiroptical properties and helical structures. Introducing chiral dopant to a nematic liquid crystal for chirality transfer is a well-known technique to improve the CPL properties; recently additional doping of a chiral nematic liquid crystal by RGB achiral polymers even gave access to photo switchable white CPL with high glum values³. Here, we aim to enhance the glum values of our DAAD compounds by using it as dopants in nematic liquid crystal matrices. Furthermore, we are also examining the effect of surface treatments of our liquid crystal analytic cells, analyzing the chiral nematic liquid crystal behavior after deposition on homogeneous and homeotropic alignments. This resulted in a gradually improved glum value from 10^{-3} to 10^{-1} . This enhancement of the glum value is promising for a large range of applications such as displays, sensors or security tags.

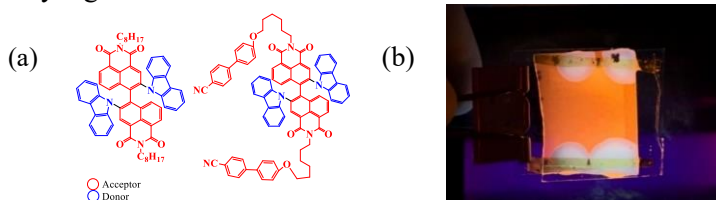


Figure: (a) Chiral Compounds in this research, (b) CPL-active material under UV light

1) Y. Tsuji, et al. *J. Mater. Chem. C*. 2023, 11, 5968. 2) Y. Yamashita. 2024, *Master Theses*. NAIST. 3) S. Yoshida, S. Morikawa, K. Ueda, K. Kaneko, T. Hanasaki, K. Akagi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2024, 16, 3991.

色素ドーブ液晶への円偏光入射による分子配向回転と自励振動の誘起

(科学大化生研¹・JST さきがけ²) ○小山 宗一郎¹・横田 純輝¹・相沢 美帆^{1,2}・久野 恭平¹・久保 祥一¹・宍戸 厚¹

Molecular Orientation Rotation and Self-oscillation Behavior of Dye-doped Liquid Crystals by Irradiation with a Circularly Polarized Beam (¹*Laboratory for Chemistry and Life Science, Institute of Science Tokyo*, ²*PRESTO, JST*) ○Soichiro Koyama,¹ Junki Yokota,¹ Miho Aizawa,^{1,2} Kyohei Hisano,¹ Shoichi Kubo,¹ Atsushi Shishido¹

Irradiation of dye-doped LCs with a linearly polarized laser beam induces molecular reorientation, leading to the formation of concentric diffraction rings. Recently, we discovered that the irradiation of dye-doped LCs containing a monomer or polymer with a circularly polarized laser beam causes the elliptical diffraction rings. Interestingly, the diffraction rings exhibit the unidirectional rotation and the self-oscillation behavior. However, the detailed mechanism underlying these phenomena remains unclear. In this study, we prepared dye-doped LCs containing a monomer and investigated the relationship between these phenomena and the molecular orientation of the LCs. The irradiation with a 488 nm circularly polarized beam showed the rotation of diffraction rings and the self-oscillation simultaneously.

Keywords: Liquid Crystal; Molecular Reorientation; Dye; Circularly Polarized Light; Self-Oscillation

色素を少量添加した液晶（色素ドーブ液晶）に直線偏光を入射すると、偏光方向と平行な分子配向変化が誘起され、リング状の回折光が発現する¹⁾。われわれは、モノマーもしくは高分子を添加した色素ドーブ液晶に円偏光を入射したところ、楕円状の回折リングが回転し²⁾、リングサイズが周期的に変化する自励振動現象を発見した。しかしながら、回折リングの詳細な回転メカニズムや自励振動メカニズムについては未解明である。本研究では、これらの現象と液晶の分子配向との関係性を評価するため、モノマーを添加した色素ドーブ液晶の円偏光応答挙動を評価した。

低分子液晶 5CB とモノマーA6CB を混合し、オリゴチオフェン色素 TR5 を少量添加した(**Figure 1**)。調製した試料を、垂直配向処理を施した厚さ 30 μm から 100 μm のガラスセルにそれぞれ封入した。液晶セルに波長 488 nm の円偏光を入射し、回転現象および振動現象を詳しく検討したところ、回折リングの回転は配向変化領域の集団的な分子回転を反映していることが明らかとなった。さらに回折リングの回転周期と、回折リングの振動周期を測定したところ、これらの周期が概ね一致したことから、回転現象と自励振動現象に強い相関があることがわかった。

低分子液晶 5CB とモノマーA6CB を混合し、オリゴチオフェン色素 TR5 を少量添加した(**Figure 1**)。調製した試料を、垂直配向処理を施した厚さ 30 μm から 100 μm のガラスセルにそれぞれ封入した。液晶セルに波長 488 nm の円偏光を入射し、回転現象および振動現象を詳しく検討したところ、回折リングの回転は配向変化領域の集団的な分子回転を反映していることが明らかとなった。さらに回折リングの回転周期と、回折リングの振動周期を測定したところ、これらの周期が概ね一致したことから、回転現象と自励振動現象に強い相関があることがわかった。

1) J. Yokota, A. Shishido, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2024**, 768, 975.

2) A. Shishido, *et al.*, The 101st Annual Meeting of the CSJ Prepr. Jpn. 2021, A27-3pm-06.

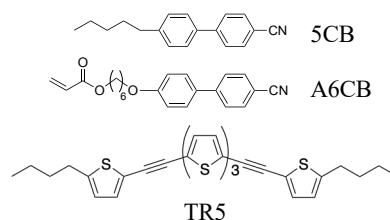


Figure 1. Chemical structures.

刺激応答性分子層パターンニングによる異方的接着挙動の発現

(科学大化生研¹・JST さきがけ²) ○比嘉 健人¹・相沢 美帆^{1,2}・宍戸 厚¹

Anisotropic adhesive behavior induced by stimuli-responsive molecular layer patterning
(¹Laboratory for Chemistry and Life Science, Institute of Science Tokyo, ²PREST, JST) ○
Kento Higa,¹ Miho Aizawa,^{1,2} Atsushi Shishido¹

In recent years, recycling of products after use has become increasingly important to realize a sustainable society. Therefore, the development of new adhesive technologies that enable dismantling of bonded parts has been attracting attention. Easily dismantlable adhesives that focus on molecular functions have been developed. However, since the dismantling mechanism is based on the cohesive force of the adhesive, it has been difficult to achieve both high adhesive strength and easy dismantling. We have developed a stimuli-responsive molecular layer that can cleave chemical bonds by heating or light irradiation, and proposed a new dismantling mechanism focusing on chemical bonds at the adhesive interface. Since this technology changes only the chemical bonds at the adhesive interface, the adhesive can be disassembled while maintaining its cohesive strength. In this study, we aimed to develop anisotropic adhesive behavior by patterning the bond-forming sites of the stimuli-responsive molecular layer.

Keywords : Adhesion; Anthracene; Anisotropy; Surface Treatment; Stimuli-Responsive Molecular Layer

近年、持続可能な社会の実現に向けて製品使用後のリサイクルの重要性が高まっている。そこで、接着部分を解体できる新たな接着技術の開発が注目を集めている。これまでに分子機能に着目した易解体性接着剤が開発されている。しかしながら、その解体機構は接着剤の凝集力に基づくものが多く、高い接着強度と易解体性の両立が困難であった。われわれは、熱や光によって化学結合を開裂できる刺激応答性の分子層を開発し、接着界面の化学結合に着目した新たな解体機構を提案してきた^{1,2)}。本技術では、接着界面の化学結合のみを変化させるため、接着剤の凝集力により高い接着力を保ちながら、刺激印加後には界面から容易に解体することができる。本研究では、刺激応答性分子層の結合形成部位のパターンニングを行うことで、異方的接着挙動の発現を目指した。

2 種類のアントラセン単量体化合物を石英基板上に積層させ、剥離方向に対して平行および垂直方向の二種類のストライプパターンを照射することで光二量化を進行させた。接着剤を用いてこの基板を PET フィルムと接着させることで剥離試験片を作製し、その接着力について 90° 剥離試験により測定した (Figure 1)。その結果、剥離強度に差が現れ、剥離する向きを変えることにより、接着に異方性が現れることを確認した。

1) M. Aizawa, H. Akiyama, Y. Matsuzawa, *Adv. Eng. Mater.* **2022**, 24, 2100823. 2) M. Aizawa, H. Akiyama, T. Yamamoto, Y. Matsuzawa, *Langmuir* **2023**, 39, 2771.

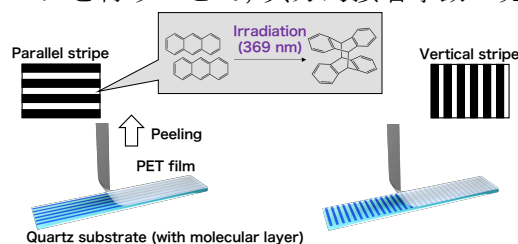


Figure 1. Schematic images of peeling test specimens irradiated with parallel stripe and vertical stripe patterns.