

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23654145

研究課題名(和文)主鎖剛直・柔軟性とメソゲン側鎖稠密度の組合せがもたらす高分子液晶の相変化挙動

研究課題名(英文)Phase change behavior of liquid crystalline polymer depending on rigidity of its main chain and density of its mesogenic side group

研究代表者

重原 淳孝 (Shigehara, Kiyotaka)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60170867

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円、(間接経費) 810,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、折れ曲がりや絡み合いが無い剛直主鎖を持つ新規な一連の主鎖/側鎖型高分子液晶を合成し、主鎖/側鎖の構造的要因を変化させ、相変化挙動をはじめとする各種物性との相関原理を明らかにした。これまでは、柔軟主鎖でかつまばらにメソゲン側鎖基を有する構造での検討のみがなされており、主鎖/側鎖の構造的要因と液晶性発現の相関を独立に明らかにする研究は成されてこなかった。これにより、高分子液晶の分子設計原理の中で大きく欠如していた一連のblack box部を補い、総合的な知見が得られる。当該高分子液晶は、側鎖構造を様々に制御でき高分子積層膜や高次規則構造を発現する新規高分子材料としての応用も期待される。

研究成果の概要(英文)：In this research, we estimated the correlation between physical properties and structures of main and side chains in liquid crystalline polymers which have rigid main chain carrying dense side chain groups. These estimations have been performed in the past only by using liquid crystalline polymers which had soft main chains carrying sparse side chain groups, and therefore there was vague knowledge about the correlation between liquid crystalline properties and structural factor. The results from our research indicated the mechanism of molecular designing which is still remain unknown. The side chain group of synthesized liquid crystalline polymers could be controlled, and therefore the liquid crystalline polymers are expected for usage as polymer laminated films and polymer materials with high order regulated structures.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学/生物物理・化学物理

キーワード：高分子・液晶

1. 研究開始当初の背景

側鎖型高分子液晶の、主鎖/側鎖の構造的要因と液晶性発現の相関については種々検討されてきた。主鎖構造を大別すると、重縮合や重付加などの逐次重合法によるもの (Macromol. Chem. Phys., 1999, 200, 31) と、 α -オレフィン類の連鎖重合によるもの (Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 1378) が代表的である。しかし前者は様々な不都合があり、系統的な研究題材としては採用しにくい。後者の連鎖重合主鎖型はモノマー合成が容易であるため検討例が多いが、得られたポリマーはいずれも柔軟主鎖を持ち、まばらにメソゲン側鎖基を有する構造に限定されている。

折れ曲がりや絡み合いが無い剛直主鎖型の新規な一連の高分子液晶を合成し、主鎖/側鎖の構造的要因を独立に変化させ、相変換挙動を始めとする各種物性との相関原理を明らかにすることが本研究の目標であり、得られる知見から、主鎖の絡み合いが無い場合の液晶性 (液晶相種) 発現に関する法則、高次の相を発現・安定化させる法則や、キラル中心やマイクロ相分離構造の導入による特異的機能発現の原理が明らかになる。またそれらの指針をもって、粘度が低く、広い液晶性発現温度領域を持ち、高次の液晶相を選択できる材料系を提供できると期待される。

2. 研究の目的

本研究では、分岐アルキレン+スペーサー+メソゲンの連結より成るメソゲン側鎖基を導入したフマレートあるいはノルボルネンジカルボキシレートを合成・重合、「剛直主鎖/稠密メソゲン側鎖基」型の新規な側鎖型高分子液晶を得て、液晶形成に与える主鎖/側鎖の効果を独立に明らかにする。この形式の側鎖型高分子液晶は、側鎖が主鎖に結合する根元に嵩高い分岐アルキレンを有するため、主鎖周辺が剛直になる。本研究では主鎖の絡み合いが無い場合の液晶性 (液晶相種) 発現に関する法則、高次の相を発現・安定化させる法則や、キラル中心やマイクロ相分離構造の導入による特異的機能発現の原理を明らかにすることを目的とする。

「剛直主鎖/稠密メソゲン側鎖基」型の一連の高分子液晶が合成できると、主鎖の絡み合いの影響を排した条件下で、次のような項目に関して明快な解を与えることができる。

- (1) 液晶性 (液晶相種) 発現に与える重合度・重合度分布 (分子量分散) の影響
- (2) 液晶性 (液晶相種) 発現に与えるスペーサー長さ・柔軟性の影響
- (3) 液晶性 (液晶相種) 発現に与えるメソゲン種の影響

さらに、本研究のモノマーは二官能性なので、主鎖2炭素あたり2個のメソゲン側鎖基を有する構造 (以下、メソゲン密度 2/2) と、分岐アルキルとメソゲン側鎖基を1個ずつ有する構造 (以下、メソゲン密度 1/2) を選択

できる。したがって、メソゲン密度が 2/2 と 1/2 のモノマーの単独ないし共重合により、主鎖剛直性を変えることなく、

(4) 液晶性 (液晶相種) 発現に与えるメソゲン側鎖基密度の影響を検討できる。これら 1) ~ 4) の項目の解が得られれば、

(5) スメクティック A,B,C などの高次の相を発現・安定化させる法則性が明らかになる。また主鎖剛直性発現要因である分岐アルキレンは同時にキラル中心でもあり、

(6) メソゲンから遠く離れたキラル中心によるキラル液晶性の付与

の可否が議論できる。上述したメソゲン密度 2/2 構造においては、シアノビフェニルのような堅い骨格/強分極能を有するメソゲンと、アルキルシクロヘキシルフェニルのような柔軟部/弱分極能を有するメソゲンを同量・均一に併せ持つ *asymmetrical* な側鎖型高分子液晶を得て、

(7) ミクロ相分離型の異種応答機能性高分子液晶の可能性を追求する。

このように本研究を遂行することで、側鎖型高分子液晶の分子設計原理の中で大きく欠如していた情報が明らかとなる。

また近年発表された遷移金属錯体を用いた配位重合を通じて得られた立体規則性ポリ置換メチレンについて主鎖剛直性に期待したシンプルなアルキレン側鎖を有する主鎖型高分子液晶としての可能性を模索した。

3. 研究の方法

まず「剛直主鎖/稠密メソゲン側鎖基」型の一連の高分子液晶を合成し、主鎖の絡み合いが無い場合の液晶性 (液晶相種) 発現やその安定化に関する法則や、キラル中心やマイクロ相分離構造の導入による特異的機能発現の原理を明らかにする。

これまでの研究では、合成上の制約から側鎖型高分子液晶は「柔軟主鎖/まばらなメソゲン側鎖基」の形式が多かった。「剛直主鎖/稠密メソゲン側鎖基」型高分子液晶を目指し、分岐アルキレン部分を省いて「スペーサー+メソゲン」をフマレート骨格に直結したモノマー類は合成されているが (Macromol. Chem. Phys., 1995, 196, 3323)、大津隆行らにより証明されているとおり、分岐アルキレン無しモノマーでは重合しない。分岐アルキレンの最も簡単な形はイソプロピレンであるが、フマレート骨格との接続部位を 2-位のみ限定する合成は極めて難しく、申請者らにより 2007 年に到ってようやく確立された (Chem. Lett., 2007, 36, 1044-1045 & 1052-1053)。これまでに、該当する液晶性フマレートモノマーの試験的合成と重合に成功しており、その液晶形成能も確認できていることから「剛直主鎖/稠密メソゲン側鎖基」型の高分子液晶へ展開して前述の目的を達成できる。

また、ノルボルネン骨格に 2 個のスペーサー+メソゲンを導入した液晶モノマー系に

については、開環メタセシス重合 (ROMP) によりポリマーが得られている (Macromol. Chem. Phys., 1997, 198, 1391)。しかし ROMP では主鎖繰り返し炭素数 >2 となってしまうので、メソゲン基の稠密性が低くなる。さらに主鎖に 8 種の立体異性が混在することから主たる液晶相はネマチックであり、高次の相は発現しにくい。本研究ではノルボルネン骨格をビニル重合するので、ROMP の場合と異なり主鎖繰り返し炭素数 $=2$ である。このようにメソゲン基の高い稠密性保持と、主鎖立体異性を避ける工夫がなされているので、同様に上述の目的を達成できる。

上記に加え、近年オランダの Bruin ら (J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 9746) や日本の井原ら (Macromolecules, 2003, 36, 36) によって、遷移金属錯体を用いたジアゾアセテートの配位重合によるポリ置換メチレンの合成が報告された。特に Bruin らの方法ではロジウム錯体を用いた配位重合を通じ、高重合度かつ立体規則性 (シンジオタクチック) ポリ置換メチレンが得られる。本課題ではこの方法によりシンプルな側鎖構造 (アルキレン/フェニルアルキレン) を持つポリ置換メチレンを合成し、主鎖の剛直性が与える主鎖型高分子液晶としての展開を志向した。

4. 研究成果

各年度で以下を達成した。

●2011 年度

- (1) 枝分かれアルキレン = イソプロピレン、スペーサー = ヘキサメチレンまたはデカメチレン、メソゲン = シアノビフェノキシまたはペンチルシクロヘキシルフェノキシである 4 種のメソゲン側鎖基原料を合成した。
- (2) モノイソプロピル fumaric acid とのエステル化反応により、メソゲン側鎖基を 1 個有する fumarate mono-F と略) とノルボルネンジカルボキシレートモノマー (mono-N と略) を合成した。
- (3) fumaric acid とのエステル化反応により、メソゲン側鎖基を 2 個有する fumarate bis-F と略) とノルボルネンジカルボキシレートモノマー (bis-N と略) を合成した。
- (4) mono-F, bis-F はラジカル重合により、mono-N, bis-N は配位アニオン重合により相当するポリマーへ導いた。
- (5) 各ポリマーについて、FT-IR, NMR 測定などのキャラクタリゼーションより合成を確認した。また液晶相変化の温度特性を偏光顕微鏡観察と DSC 測定より求めた。加えて液晶相同定の為に X 線回折測定 (XRD) を実施し、下記を明らかとした。
 - ①. mono-F より導いたポリマーでは液晶が確認できなかったのに対し、bis-F より導いたポリマーではスメクティック A 相を発現した。
 - ②. mono-N, bis-N のポリマーについては両

者についてスメクティック A 相を確認したが、bis-F のポリマーについて、mono-F よりも広い液晶発現温度を確認した。

以上の結果より、ポリマー中のメソゲン密度増加が液晶相の安定性に強く寄与することを明らかとした。

(6) ロジウム錯体を用いたポリ置換メチレン合成に向けて、必要量のロジウム錯体ないしモノマーに該当する各種側鎖を持つジアゾ酢酸エステルを合成し、各種キャラクタリゼーションを行った。

●2012 年度

- (1) メソゲン側鎖基のスペーサー長効果を検討するために、 $m = 3 \sim 5, 7 \sim 9, 11 \sim 14, 16, 18$ の $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{OM}$ を必要量合成した。
- (2) fumaric acid とのエステル化反応により相当する bis-F fumarate mono-F を、同様の手法により相当する bis-N norbornene dicarboxylate mono-N を合成した。
- (3) bis-F はラジカル重合、bis-N は配位アニオン重合によりポリマーへ導いた。
- (4) 各ポリマーの分子量分画を行い、分散度が 1.1 以下の各種分子量の試料を確保した。またそれぞれの試料についてキャラクタリゼーションを行った。
- (5) 上記 (4) で得られた試料について液晶相変化の温度特性を求めた結果、スペーサー長増加による液晶温度領域の低温シフト化を確認した。またスペーサー導入により液晶温度領域は縮小するが、本系のポリマーにおける縮小率は低かった。また XRD 測定より、スペーサーの長さに関わらず「スメクティック B \rightarrow スメクティック A 相」といった温度に応じた相転移が確認された。
- (6) ロジウム錯体を用いたジアゾ酢酸エステルの重合によるシンジオタクチックポリ置換メチレンの合成を行った。具体的には側鎖基がアルキレンのポリ置換メチレンを重合し、キャラクタリゼーションをおこなった。結果、得られたポリマーは主鎖型高分子液晶として振る舞い、一定以上のアルキレン側鎖炭素数条件でヘキサゴナルラムナー相を発現した。また、主鎖がポリマーのシンジオタクチック性と高い側鎖密度に由来した 7/2 らせんを形成する事を明らかにした。

●2013 年度

- (1) スペーサー長の異なる 2 つのメソゲン側鎖基を持つ非対称 bis-F を、マレイン酸無水物と第一のメソゲン側鎖基原料を反応させて半エステルとし、第二のメソゲン側鎖基原料とエステル化して得た。なお、bis-F 合成における、マレエートから fumarate への塩基触媒異性化反応経路の確立も実施した。
- (2) bis-F をラジカル重合によりポリマーへ導いた。
- (3) 各ポリマーの分子量分画を行い、分散

度が 1.1 以下の各種分子量の試料を確保した。

(4) 上記 (3) で得られた試料について、液晶相変化の温度特性を偏光顕微鏡観察と DSC 測定より求め、XRD などを実施、液晶相を決定した。結果、対称系では温度依存性 (メソゲンの熱揺らぎに由来する値の低下) が見られたが、非対称系では室温付近から約 0.5 の値を維持し、温度依存性はほとんど観測されなかった。また X 線回折像より、スペーサー長の異なる 2 つのメソゲン側鎖基を持つモノマーから成るポリ置換メチレンについて周期的な歪みを持つ層構造を確認した。

本現象は、ポリ置換メチレンの特徴である剛直主鎖と高い置換基密度に起因しており、異なるスペーサー長により生じる相の不安定性を、昇温に伴う主鎖の運動性の増加によって緩和するため起こると考える。

(5) 前年に引き続きロジウム錯体を用いたジアゾ酢酸エステルの重合によるシンジオタクチックポリ置換メチレンの合成を行った。具体的にはフェニルアルキレン側鎖を持つポリ置換メチレンを重合し、液晶としてのキャラクタリゼーションを行った。結果、本ポリマーについて液晶相を確認し、一定長以上の側鎖炭素数でアルキレン側鎖を持つポリマー同様のヘキサゴナルカラムナー相の発現が見られた。アルキレン側鎖が長い場合は低温側で二次元格子構造が確認された。本結果は、側鎖のパッキングに起因して主鎖による格子構造が変化することを示唆する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

(1) Masatoshi Tokita, Kazuhiro Shikinaka, Teruki Hoshino, Kyohei Fujii, Jun Mikami, Noboru Koshimizu, Koichi Sakajiri, Sungmin Kang, Junji Watanabe, Kiyotaka Shigehara, "Thermotropic behavior of syndiotactic polymethylenes with alkyloxycarbonyl side chains", *Polymer*, **2013**, *54*, 995-998. (査読有)

[学会発表] (計 14 件)

(1) 発表者名: 敷中一洋、三上純、星野旭希、鈴木健太、小清水昇、坂尻浩一、戸木田雅利、渡辺順次、重原淳孝

発表表題: ポリ置換メチレンによる主査型高分子液晶

学会名: 第 63 回高分子学会年次大会

発表年月日: 2014 年 5 月 30 日

発表場所: 名古屋国際会議場 (愛知)

(2) 発表者名: 敷中一洋、藤井恭平、星野旭希、小清水昇、坂尻浩一、戸木田雅利、渡辺順次、重原淳孝

発表表題: 様々なアルキレン側鎖を有する置換メチレン高分子が誘起する液晶相挙動

学会名: 第 62 回高分子討論会

発表年月日: 2013 年 9 月 14 日

発表場所: 金沢大学 (金沢)

(3) 発表者名: 小清水昇、戸木田雅利、渡辺順次、坂尻浩一、姜聲敏、敷中一洋、重原淳孝

発表表題: 側鎖にメソゲン基を有するポリメチレンのサーモトロピック液晶相挙動

学会名: 第 62 回高分子討論会

発表年月日: 2013 年 9 月 13 日

発表場所: 金沢大学 (金沢)

(4) 発表者名: 小清水昇、戸木田雅利、渡辺順次、敷中一洋、重原淳孝

発表表題: 側鎖型液晶ポリメチレンが形成するスメクチック構造

学会名: 平成 25 年繊維学会年次大会

発表年月日: 2013 年 6 月 13 日

発表場所: タワーホール船堀 (東京)

(5) 発表者名: 鈴木謙太、藤井恭平、敷中一洋、小清水昇、戸木田雅利、坂尻浩一、渡辺順次、重原淳孝

発表表題: 末端フェニルポリ置換メチレンの合成と評価

学会名: 平成 25 年繊維学会年次大会

発表年月日: 2013 年 6 月 13 日

発表場所: タワーホール船堀 (東京)

(6) 発表者名: 星野旭希、藤井恭平、敷中一洋、小清水昇、戸木田雅利、坂尻浩一、渡辺順次、重原淳孝

発表表題: 側鎖に様々な長さを持つアルキル側鎖を有するポリ置換メチレンの合成と液晶相挙動評価

学会名: 平成 25 年繊維学会年次大会

発表年月日: 2013 年 6 月 13 日

発表場所: タワーホール船堀 (東京)

(7) 発表者名: 鈴木謙太、藤井恭平、敷中一洋、小清水昇、戸木田雅利、坂尻浩一、渡辺順次、重原淳孝

発表表題: 側鎖にフェニルアルキルエステルを有するポリ置換メチレンの合成と液晶相挙動評価

学会名: 第 62 回高分子学会年次会

発表年月日: 2013 年 5 月 30 日

発表場所: 京都国際会議場 (京都)

(8) 発表者名: 星野旭希、藤井恭平、敷中一洋、小清水昇、戸木田雅利、坂尻浩一、渡辺順次、重原淳孝

発表表題: 側鎖に様々な長さを持つアルキル側鎖を有するポリ置換メチレンの合成と液晶相挙動評価

学会名: 第 62 回高分子学会年次会

発表年月日: 2013 年 5 月 30 日

発表場所: 京都国際会議場 (京都)

(9) 発表者名: Kyohei Fujii, Teruki Hoshino, Jun Mikami, Kazuhiro Shikinaka, Noboru Koshimizu, Masatoshi Tokita, Koichi Sakajiri, Junji Watanabe, Kiyotaka Shigehara

発表表題：Liquid Crystalline Behavior Formed by Steroregulated Poly(Substituted Methylene)s

学会名：The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012)

発表年月日：2012年12月14日

発表場所：神戸国際会議場（兵庫）

(10) 発表者名：星野旭希、藤井恭平、敷中一洋、小清水昇、戸木田雅利、坂尻浩一、渡辺順次、重原淳孝

発表表題：立体規則性ポリ置換メチレンが形成する液晶相挙動

学会名：第61回高分子討論会

発表年月日：2012年9月19日

発表場所：名古屋工業大学（愛知）

(11) 発表者名：藤井恭平、三上純、敷中一洋、戸木田雅利、渡辺順次、重原淳孝

発表表題：側鎖末端にフェニル基を有するポリ置換メチレンの合成

学会名：平成24年度繊維学会年次大会

発表年月日：2012年6月7日

発表場所：タワーホール船堀（東京）

(12) 発表者名：藤井恭平、三上純、敷中一洋、戸木田雅利、渡辺順次、重原淳孝

発表表題：側鎖に芳香環をもつポリ置換メチレンの合成

学会名：第61回高分子学会年次会

発表年月日：2012年5月29日

発表場所：パシフィコ横浜（神奈川）

(13) 発表者名：星野旭希、三上純、敷中一洋、戸木田雅利、渡辺順次、重原淳孝

発表表題：アルキル側鎖を有するポリ置換メチレンが形成する液晶相構造

学会名：平成24年度繊維学会年次大会

発表年月日：2012年6月7日

発表場所：タワーホール船堀（東京）

(14) 発表者名：星野旭希、三上純、敷中一洋、戸木田雅利、渡辺順次、重原淳孝

発表表題：アルキル側鎖を有するポリ置換メチレンが形成する液晶相構造

学会名：第61回高分子学会年次会

発表年月日：2012年5月29日

発表場所：パシフィコ横浜（神奈川）

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

○取得状況（計0件）

〔その他〕

特に無し

6. 研究組織

(1) 研究代表者

重原 淳孝 (SHIGEHARA KIYOTAKA)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：60170867

(2) 研究分担者

敷中 一洋 (SHIKINAKA KAZUHIRO)

東京農工大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：00507189

(3) 連携研究者

無し