

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：17501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24550137

研究課題名(和文) 開環重合を利用した高分子液晶の構造制御と複合体形成能に関する研究

研究課題名(英文) Synthesis of Liquid-Crystalline Polymers by ring-opening polymerization and Formation of Liquid-Crystalline Complexes

研究代表者

氏家 誠司(Ujiie, Seiji)

大分大学・工学部・教授

研究者番号：40185004

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：オキサゾリン環、アジリジン環およびエポキシ環などの開環反応性を有する原子団をもつメソゲンモノマーを合成した。これらのメソゲンモノマーの開環反応を利用することによってさまざまな高分子液晶を合成した。オキサゾリルフェニル基をもつ側鎖型高分子は液晶性をまったく示さないが、その側鎖型高分子のオキサゾリン環とセバシン酸との反応によって得られた架橋化体はネマチック相を形成した。また、オキサゾリン環を側鎖にもつ高分子にカルボキシ基を高分子鎖の末端に有する高分子液晶を反応させ、ブロック型高分子液晶も合成した。その他、開環反応を巧みに利用することによって、異なる高分子を連結した新しい高分子液晶の合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：Mesogenic monomers and side-chain polymers with reactive groups such as oxazoline, aziridine, and epoxy groups were synthesized. Various liquid-crystalline polymers were obtained using the ring-opening reaction. The side-chain polymers with oxazolylbiphenyl groups exhibited liquid-crystalline phases on heating and cooling processes. A side-chain polymer having oxazolyphenyl groups easily reacted with sebacic acid at the liquid state. The resultant polymers, which are a cross-linked polymer, formed a nematic phase. A polymer (Poxa-1), in which an oxazoly group directly linked to the polymer backbone, was synthesized. Novel liquid-crystalline blocked copolymers were obtained by the reaction of Poxa-1 and a liquid-crystalline polymethacrylate with a carboxyl group at the terminal. The ring-opening reactions led to the development of the novel liquid-crystalline polymeric systems.

研究分野：高分子化学

キーワード：開環反応 高分子合成 高分子液晶 オキサゾリン アジリジン エポキシ

1. 研究開始当初の背景

高分子の構造と熱的性質や配向秩序などの基本的性質の関係を理解するには、多くの高分子を合成し、実際に調べることが重要である。開環反応は、有機分子および高分子の合成において利用される反応であり、重合および高分子反応に利用することで多様な高分子を合成するのに応用可能である。開環反応する化合物としてはいくつかのものが知られている。例えば、オキサゾリン、アジリジンおよびエポキシなどである。本研究では、これらの開環反応する化合物を利用した高分子合成について検討し、一つのモノマーから複数の化合物を合成する手法を確立する。この研究によって、さまざまな高分子の合成方法が提案できるとともに、新しい高分子の特性に関する基礎的知見を提供する。さらに、開環重合はリビング的に反応が進むことから、反応活性な中間体を利用した高分子合成も可能であると考えられる。このような特性も利用した高分子の合成についても検討し、新しい高分子および高分子液晶に関する知見もまとめる。

2. 研究の目的

開環反応を利用することによって、多様な高分子材料を合成する手法を確立する。一つのモノマーから、複数の高分子の合成を試みた。また、高分子どうしの反応による複合構造の高分子の構築も検討した。この合成手法の検討に加えて、得られた高分子液晶の熱的性質および配向挙動についても明らかにし、構造と基礎的性質の関係についても調べた。さらに、オキサゾリン環は開環反応によってアミド結合が生成するため、水素結合性分子を合成するには有利である。そのため、水素結合による複合体構築などで有用であると考えられることから、その点についても検討を加える。

3. 研究の方法

3 - 1. 合成

開環反応する原子団として、オキサゾリン環、アジリジン環およびエポキシ環を用いた。オキサゾリン環をもつ化合物は、末端にカルボキシ基をもつ化合物にエタノールアミンをアミド結合によって導入し、それを開環する方法によって合成した。また、市販のオキサゾリン誘導体も利用した。アジリジン系化合物およびエポキシ系化合物は、市販のアジリジン誘導体およびエポキシ誘導体を原料に用いて合成した。液晶状態での反応も行い高分子/高分子複合材料への展開を検討した。

4. 研究成果

オキサゾリン環、アジリジン環およびエポキシ環の開環反応を用いて、さまざまな液晶物質の合成を試みた。開環重合による高分子鎖の形成とその末端反応性を利用した新規高分子の合成や、オキサゾリン環のカルボキシ基との反応性を利用した高分子/高分子複合液晶の合成、オキサゾリン環をもつ高分子の熱硬化性樹脂としての利用などについて検討した。

4 - 1. オキサゾリン環を側鎖に有する高分子

オキサゾリン環を側鎖に有する高分子として2種類を合成した。一つは、ポリプロピレン骨格鎖の側鎖としてオキサゾリン環が直接結合した高分子 (Poxa-1) である (図1)。もう

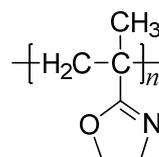


Figure 1. Structure of polymer (Poxa-1) with aziridine ring.

一方は、オキサゾリン環がスペーサーを含む連結原子団を介してポリメタクリレート骨格に結合した高分子 (Poxa-2) である。Poxa-2 では、剛直単位をもつ場合には液晶相を形成した。図2に Poxa-2 系列の PMO-6 (X=Me) と PAO-6 (X=H) の合成経路を示す。他の Poxa-2 系列の化合物も類似の方法で合成した。Poxa-2 系列の高分子の一部について、構造、分子量および液晶性について、表1, 表2 および表3 に示す。オキサゾリン環はカルボキシ基などと溶解状態で容易に反応することから、最初にオキサゾリン誘導体を有する側鎖型高分子液晶とカルボキシ基を有する化合物との反応について調べた。

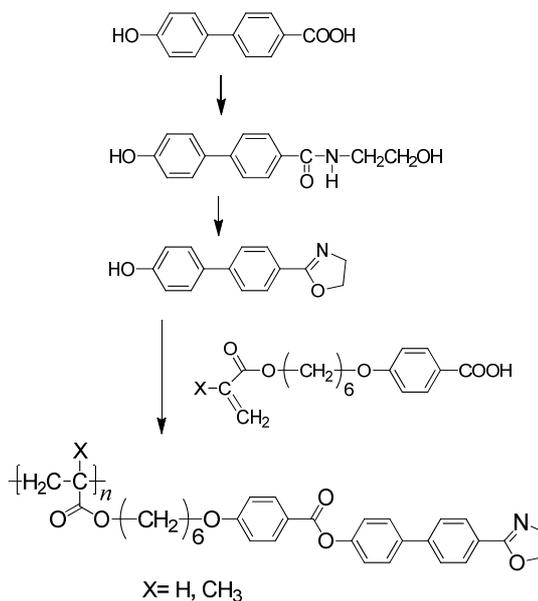
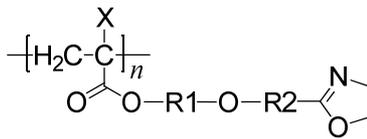


Figure 2. Synthetic scheme of liquid-crystalline polymers with oxazoly group in the side-chain.

4 - 2 . オキサゾリン誘導体を利用した新規材料の合成

Table 1. Oxazoline-branched polymers



Polymer	X	R1	R2
PMO-1	Me	$-(CH_2)_6-$	
PMO-2	Me	$-(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_2-$	
PMO-3	Me	$-(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_2-$	
PMO-4	Me	$-(CH_2)_6-$	
PMO-5	Me	$-(CH_2)_6-$	
PMO-6	Me	$-(CH_2)_6-$	
PAO-3	H	$-(CH_2)_6-$	

オキサゾリン環をもつ高分子 Poxa-1 は、高分子骨格主鎖に直接結合しているため反応性が低く、カルボン酸誘導体との反応では反応時間を長くする必要があった。アルキル安息香酸と Poxa-1 との反応では、アルキル安息香酸を高分子骨格主鎖の側鎖に定量的に導入することが可能であった。さらに、Poxa-1 にカルボキシ基を高分子骨格主鎖の末端にもつ側鎖型高分子 (PM-1 (R=R1), PM-2 (R=R2)) を反応させた。Poxa-1 のオキサゾリン環が、PM-1 あるいは PM-2 のカルボキシ基と反応することによって、ブロック型高分子が得られた。また、Poxa-1 に PM-1 および PM-2 をそれぞれ 1 分子ずつ導入したブロック型高分子 (T-P-3) も合成した。T-P-3 は、側鎖型高分子液晶とポリエチレングリコールとのブロック型共重合重合体 (雑誌論文 (2)) の場合と同様に側鎖型高分子液晶である PM-1 に類似の液晶性を示した。これは、PEG 鎖単位と側鎖型高分子液晶がそれぞれ局在化して凝集し、ミクロ相分離構造を形成するためである。

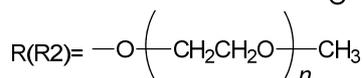
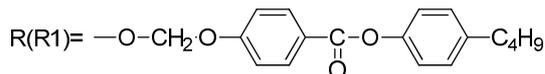
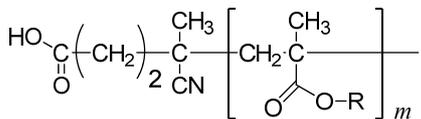


Figure 3. Structures of PM-1 (R1) and PM-2 (R2).

Table 2. Molecular weights of polymers

Polymer	M_n	M_w	M_w/M_n
PMO-1	37800	80500	2.13
PMO-2	13200	27100	2.06
PMO-3	8600	18600	2.16
PMO-4	15100	29100	1.93
PMO-5	23100	40900	1.77
PMO-6	3100	3400	1.11
PAO-3	3700	3900	1.03

Table 3. Liquid crystalline property of polymers

Polymer	Liquid Crystalline Property
PMO-1	Crystalline
PMO-2	Crystalline
PMO-3	Nematic
PMO-4	Crystalline
PMO-5	Crystalline
PMO-6	Nematic
PAO-3	Smectic A, Nematic

4 - 3 . オキサゾリン環をもつ高分子液晶の液晶性

オキサゾリン環を側鎖末端に有する複数の側鎖型高分子液晶を合成した (表 1, 表 2)。メソゲンコアとしてビフェニル基を導入した側鎖型高分子液晶では、液晶相を安定に形成した。

高分子骨格主鎖がポリメタクリレート鎖である PMO-3 はネマチック相を形成した。しかし、ポリアクリレート鎖を高分子骨格主鎖に置き換えた側鎖型高分子液晶 (PAO-3) はガラス - スメクチック A 相 - ネマチック相 - 等方相の相系列を形成した。これは高分子骨格主鎖が液晶形成に極めて重要な働きをしていることを示している。また、ビフェニルイルベンゾアートの末端にオキサゾリン環が結合した PMO-6 はネマチック相を形成した。

オキサゾリン環の反応性を利用して、架橋化高分子の合成を試みた。PMO-1 は、液晶相を形成しない。しかし、セバシン酸 (PMO-1 のオキサゾリン環の 30 % が反応する量) と PMO-1 を反応させて得られた架橋体は、ネマチック相を 35.7~126.8 の温度範囲で形成した。ネマチック相の配向は、ガラス状態で保持された。これは架橋化構造の形成によって、架橋化していないフェニルオキサゾリン基の運動性に適度な束縛が加わり、液晶配向が誘起された結果であると予想される。この結果は、PMO-1 系列がネマチック架橋化剤として機能することも示している。

これらの実験から、オキサゾリン環を側鎖末端に有する高分子では、オキシエチレン鎖をスペーサーとしてもつ場合か、メソゲン基のコア (芳香環からなる剛直部分) の軸比が大きい場合 (短軸の長さに対する長軸の長さの比) に液晶相を形成しやすく、ポリメタ

リレート鎖よりもポリアクリレート鎖をもつ系で液晶秩序が高いことが明らかとなった。

4 - 4 . 液晶複合体の構築

オキサゾリン環は、溶融状態でカルボキシ基と容易に反応する。これを利用することで、容易に新しい低分子化合物や高分子を得ることができる。例えば、メソゲン末端にカルボキシ基をもつ化合物とジオキサゾリルベンゼンを反応させることによって、二量体化合物を得ることができる(図4)。

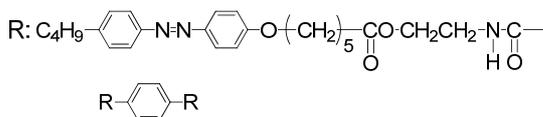


Figure 4. Structure of twin compound obtained by ring-opening reaction of oxazoline derivative.

この反応を利用することで、水素結合部位を有するジオール原料(ポリウレタンの合成原料として利用)や水素結合性高分子を合成することが可能である。このオキサゾリン環の開環反応は、溶媒のない溶融状態でより効率よく進むことから、ジカルボン酸誘導体とジオキサゾリン誘導体の溶融状態での反応によって、主鎖型高分子への展開が可能であり、現在検討を行っている。今までのところ反応が容易に進行することを確認しており、重合体が原料の低分子化合物では確認できないガラス転移を示すことなどを見出している。

4 - 5 . アジリジンを利用した合成

4 - 5 - 1 . アジリジン環を用いた高分子合成

アジリジン誘導体をメソゲン基(アゾベンゼンなど)を有する重合開始剤にて開環重合し、アジリジン開環重合体を側鎖にもつメソゲン化合物(Az5-Bu)を得た。このメソゲン化合物は、末端に反応性のアジリジニウム環(イオン性原子団)をもつためカルボキシ基やアミノ基と反応可能である。このAz5-Buと分岐ポリエチレンイミンを反応させ側鎖型高分子液晶を合成した。Az5-Buは直鎖状エチレンイミン5量体(LA5)をもちその側鎖にエタノール基を有する。そのため、アゾベンゼンメソゲン基が分岐ポリエチレンイミンからLA5を介して結合した構造をもつ。また、ポリアクリル酸とAz5Buを反応させることで両親媒性の側鎖型高分子液晶を合成した。これらの側鎖型高分子液晶は、スメクチック相を形成した。アジリジン環の代わりにオキサゾリン環を用いた場合にも同様の反

応によって、新規の高分子を合成した。

4 - 5 - 2 . エポキシ環を利用した高分子合成

エポキシ環は、反応性が適度に高いものの、アジリジン環よりも化学的安定性が高く、扱いやすい特徴がある。エポキシ環を利用することによって、側鎖型高分子液晶および主鎖型高分子液晶(ポリアミノウレタンなど)の合成を行った。ポリアミノウレタンは、メソゲン基を導入することによってネマチック相を形成した。また、金属イオンと容易に錯形成し、高分子配位子としての機能をもつことが明らかになった。エポキシ誘導体とポリアミンとの反応によって合成した側鎖型高分子液晶はミクロ相分離構造を形成し、スメクチック相を示した。

4 - 6 . まとめ

オキサゾリン環、アジリジン環およびエポキシ環を構造単位として有する化合物を合成した。オキサゾリン環を有する化合物として、メソゲン基にオキサゾリン環が直接結合し、スペーサーを介してビニル基が結合したモノマーを合成した。この二官能性モノマーを重合することによって、オキサゾリン環を側鎖末端に有する高分子(PMO-m)を得た。PMO-mのいくつかはネマチック相およびスメクチックA相を形成した。液晶性を示さないPMO-mの系列の高分子のオキサゾリン環とセバシン酸との反応によって得られた架橋化高分子はネマチック相を形成した。このオキサゾリン環とカルボキシ基の反応は、溶融状態で容易に起こった。これを利用することによって、基板上での薄膜形成が可能であった。同様のことは、エポキシ環をもつモノマーおよびアジリジン環をもつモノマーでも同じであった。メソゲン誘導体を重合開始剤として用いて、オキサゾリン環あるいはアジリジン環を開環重合して得られた化合物では分子末端に反応性のイオン化したオキサゾリン環あるいはアジリジン環が存在する。このイオン化した反応性の環を利用して、アミノ基あるいはカルボキシ基などを有する高分子と反応させ、新しい高分子を合成することが可能であった。以上の研究から、オキサゾリン環、アジリジン環およびエポキシ環を巧みに利用することによって、多様な高分子液晶の開発が可能になることが明らかになった。さらに、高分子液晶(例えば、セルロース誘導体(雑誌論文(1))やポリウレタンなどの水素結合性高分子など)の液晶状態において、オキサゾリンモノマーとジカルボキシ化合物あるいはトリカルボキシ化合物を反応させることによって、水素結合性高分子(オキサゾリン環の開環によるアミド結合の生成による)が形成され、高分子液晶と開

環反応によって得られる高分子との複合体が構築可能であり、現在、この検討を進めている。今後、この開環反応を利用した新しい高分子液晶の合成手法は、さらにさまざまな応用を可能にすると期待される。開環によって得られる化合物は、アミド結合やヒドロキシ基、アミノ基などの水素結合性原子団を有する（開環反応によって生成する）。そのためそれらの原子団を利用することで水素結合の効果を材料の機能として取り込みことが可能である。また、メソゲン基どうしの相互作用には電荷移動力が働く場合もあり、このメソゲン基の効果と水素結合の効果を巧みに合わせた材料構築も期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

- (1) ヒドロキシプロピルセルロースへの置換基の導入による液晶材料化 - 熱的性質および配向挙動 - , 岩見裕子, 富高詩織, 那谷雅則, 氏家誠司, 早期公開 2015-0083 (2016) . [査読有] doi.org/10.1295/koron.2015-0083.
- (2) 側鎖型高分子メソゲンを有する液晶性高分子複合体の合成と配向挙動, 林俊行, 富高詩織, 那谷雅則, 氏家誠司, 高分子論文集, 71 (2014) 655-661 . [査読有] doi.org/10.1295/koron.71.655.

〔学会発表〕(計8件)

- (1) 開環反応を利用した高分子液晶の合成と配向挙動, 山口翔太, 那谷雅則, 氏家誠司, 化学関連支部九州合同大会, PF-5-003 (2016年7月2日(発表確定)).(北九州国際会議場(福岡県・北九州市)).
- (2) 側鎖型高分子液晶を用いた複合材料の構築, 林俊之, 那谷雅則, 氏家誠司, 線維学会夏季セミナー, P-22(2015年7月30日).(北九州国際会議場(福岡県・北九州市)).
- (3) 反応性高分子を用いた液晶複合体の構築と熱的性質, 林俊之, 那谷雅則, 富高詩織, 氏家誠司, 第64回高分子学会年次大会, 1F17 (2015年5月27日).(札幌コンベンションセンター(北海道・札幌市)).
- (4) 水素結合形成原子団を有する高分子メソゲンにおける配向挙動, 林俊之, 那谷雅則, 富高詩織, 氏家誠司, 第64回高分子学会年次大会, 1F16(2015年5月27日).(札幌コンベンションセンター(北海道・札幌市)).
- (5) 液晶性を利用した高分子における秩序形成と配向制御, 氏家誠司, 高分子学会関東支部群馬 栃木地区講演会

(招待講演)(2015年3月6日).(群馬大学理工学部総合研究棟(群馬県・桐生市)).

- (6) 自己秩序化高分子の分子設計と液晶配向場における配向制御, 氏家誠司, 線維学会西部支部講演会(招待講演)(2014年12月19日).(旭化成向陽クラブ内(宮崎県・延岡市)).
- (7) 水素結合性高分子液晶, 氏家誠司, 嶋田源一郎, 那谷雅則, 2013年日本液晶学会討論会, 3C08 (2013年9月10日)(大阪大学豊中キャンパス(大阪府・吹田市)).
- (8) 開環反応を用いた高分子液晶の構築とその液晶挙動, 那谷雅則, 古城建典, 氏家誠司, 第62回高分子学会年次大会, 2Pa057(2013年5月29日).(京都国際会議場(京都府・京都市)).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

氏家 誠司 (UJIE, Seiji)
大分大学・工学部応用化学科・教授
研究者番号: 40185004