

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ロタキサン構造を有する液晶ポリマーの合成とその液晶特性
Title(English)	Synthesis and liquid crystalline properties of liquid crystalline polymer containing rotaxane moieties
著者(和文)	阿部陽子
Author(English)	Yoko Abe
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9435号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:高田 十志和,芹澤 武,大塚 英幸,斎藤 礼子,戸木田 雅利
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9435号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

論文題目：ロタキサン構造を有する液晶ポリマーの合成とその液晶特性

研究論文の概要

本論文は、新規刺激応答液晶ポリマーの開拓を目的として、ロタキサン構造やロタキサン架橋を導入した液晶ポリマー及び液晶エラストマーの合成とロタキサン構造の液晶特性に与える影響を検討した結果についてまとめたものである。

第1章「緒論」では、液晶ポリマーおよび液晶エラストマーとそれらの構造変換に関するこれまでの研究について概観し、本論文の目的と意義を述べた。

第2章「熱分解性対アニオンを有するロタキサンの合成と固相中でのスイッチ特性の評価」では、液晶材料に導入する基本スイッチであるロタキサンスイッチの合成と固相中でのスイッチ挙動について述べた。ロタキサンスイッチの合成は、エンドキャップ法と対アニオン交換法の二つの合成法で検討した。エンドキャップ法では、熱分解性対アニオンを有する二級アンモニウム塩型軸分子前駆体と輪成分から貫通型錯体を合成し、その軸末端エンドキャップによりロタキサンを得た。一方、対アニオン交換法では、いったん PF_6^- を対アニオンにもつ安定な二級アンモニウム塩型ロタキサンを合成し、アンモニウム塩部位を中和した後、カルボン酸を加えることで熱応答性ロタキサンスイッチを高収率で合成した。加熱によりロタキサンを分解させ、ロタキサン構造上のアンモニウム塩部位をアミンへと中性化すると輪成分がアンモニウム部位近傍からベンジルエステル部位近傍へ移動し、スイッチとして機能した。アンモニウム塩の価数によりこの分解温度が異なり、二級のロタキサンでは 63°C 、三級では 92°C からそれぞれ熱分解反応が進行した。その際の揮発性副生成物は系外へ排出されるため、得られる中性体ロタキサンは精製不要であった。また、そのロタキサンに再び酸を加えるとアンモニウム塩型に戻り、繰り返し使用可能でクリーンなスイッチとなることが分かった。このアンモニウム塩型ロタキサンの加熱による中和反応では、対アニオンのカルボキシレートが裸のアニオンとなりやすいほど低温で反応が進行し、その速度は二級のロタキサン、三級のロタキサン、二級のダンベル状分子、三級のダンベル状分子という順になった。また、他の電子吸引性基を有するカルボン酸誘導体についても加熱によるアンモニウム塩型ロタキサンの中性化を検討したところ、 $80\text{--}150^\circ\text{C}$ という温度で反応が進行することが分かった。

第3章「熱応答型ロタキサンスイッチのポリマーへの応用」では、第2章で開発した熱応答性ロタキサンスイッチ構造を液晶ポリマーへ導入する方法について述べた。ネマチック液晶を示すフェニルベンゾエート骨格を有するモノマーとクラウンエーテル/ジベンジル型アンモニウム塩構造からなるロタキサンモノマーを用いて、ロタキサン構造を有するポリマーの合成を行った。熱応答型ロタキサン構造の導入は対アニオン交換法と直接合成法により行った。対アニオン交換法では、中和体のポリロタキサンに酸を添加した後、加熱によりアンモニウム塩部位の中和を行った。ポリロタキサン系においても中和後の輪成分をステーション上に戻すことができるという結果が得られた。この方法を用いることでトリクロロ酢酸のような分解温度の低い対アニオンをもつロタキサ

ンでもスイッチとして働くことが分かった。一方、低分子の系の直接合成法の検討したところ、プロトンドナー性の高いヘキサフロロ-2-プロパノールで対アニオンを安定化させることで、擬ロタキサンモノマーを高収率で得ることができた。このモデル反応を参考に熱分解性対アニオンを有するロタキサンモノマーを用いて重合を行ったところ、ポリマー中に熱分解性ロタキサン構造を導入することができた。以上の結果から、高分子の系でも熱応答ロタキサンスイッチが可能であることが分かり、可逆的でクリーンなスイッチを達成した。また、その特性を評価したところ、加熱によりロタキサン部位の輪成分の運動性を高めることで、熱特性が変化することがわかった。

第4章「ロタキサン構造を有する主鎖型液晶ポリマーの合成と液晶特性」では、主鎖型液晶ポリマーに、ロタキサンコンポーネントを導入し、ロタキサン部位の輪成分の運動性の変化が液晶特性全体に与える影響について検討した結果を述べた。輪の運動性の違いを精査するために、熱分解反応を起こさない対アニオンをもつロタキサンモノマーと液晶性モノマーを共重合させポリマーを得た。また、ポリマーの中和反応を行うことでアミン構造(中性)のポリマーを得た。エン-チオール型の液晶ポリマーではロタキサン組成を増加させると、液晶相転移温度が低下することが分かった。また、ロタキサンがアンモニウム塩構造をとる場合では、輪成分はアンモニウム塩付近に局在するが、これを中和すると液晶ポリマー上を自由に並進運動することが分かった。その結果、液晶分子上に輪成分が軸成分上に広く分布し、液晶分子間の相互作用を減少させたと推測された。

第5章「ロタキサン構造を架橋点とする液晶エラストマーの合成と特性」では、ロタキサン架橋構造を導入した液晶エラストマーの合成と、その力学物性について述べた。動的粘弾性を測定した結果、ロタキサン架橋剤を用いた液晶エラストマーは、化学架橋よりも柔軟であることが分かった。また、力学物性を評価したところ、可動性輪成分を有する液晶エラストマーで応力をかけている途中で弾性率が上昇する結果が得られ、ロタキサン架橋部位でポリマー鎖がスライドしていることが示唆された。また、変形挙動を観察したところ、同等の架橋密度の化学架橋型液晶エラストマーよりも大きな変形を示すことがわかった。

第6章「総括」では、本研究の結果を総括し、今後の展望についてを述べた。

以上のように、本研究により、外部刺激に応答する新たな機能性液晶ポリマーの設計指針を示すことができた。さらに、液晶エラストマーへロタキサン架橋構造を応用すると非常に柔軟でよく変形する液晶エラストマーが得られることが分かった。