

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 (工学)
学生氏名： Student's Name	阿部 陽子		指導教員 (主)： Academic Advisor(main)	高田 十志和
			指導教員 (副)： Academic Advisor(sub)	大塚 英幸

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

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、本研究の背景となる研究を概観し、本研究の意義と目的について述べた。液晶ポリマー、ロタキサン構造を有する液晶ポリマーおよびロタキサンスイッチとそれらの構造変換に関するこれまでの研究をまとめ、本研究の意義を明らかにした。

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熱分解性ロタキサンの合成と固相中でのスイッチ挙動について述べた。熱分解性ロタキサンの合成では、エンドキャップ法と対アニオン交換法の二つの合成法を検討した。加熱により熱分解性対アニオンを分解させ、ロタキサン軸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ミン近傍から移動し、スイッチとして機能することが明らかとなった。熱分解性ロタキサンの分解温度はアンモニウム部位の構造により異なり、二級より三級の方が熱分解温度が高く、またアンモニウム塩部位にクラウンエーテルが配位することで分解反応温度が低下することが分かった。分解の副生成物は気体であるため、得られる中性のロタキサンの精製は不要であった。中性のロタキサンに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。また、他の電子吸引性基を有する酢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、80-150℃の温度で分解反応が進行し、対アニオンに電子吸引性置換基を有する酢酸誘導体を用いることで熱応答性ロタキサンスイッチが合成できることが分かった。

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ポリマーへ導入する方法について検討した。ネマチック液晶を示すフェニルベンゾエートをメソゲン骨格とする液晶モノマーと、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液晶ポリマーの合成を行った。その際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することで、トリクロロ酢酸のような低温分解性の対アニオンでもロタキサンスイッチを達成した。一方、直接合成法では、プロトドナー性の高いヘキサフルオロ-2-プロパノールで対アニオンを安定化させることで、ポリマーへの熱分解性対アニオンの導入を達成した。以上の結果から、高分子固相系でも熱応答ロタキサンスイッチが可能であることから、可逆的でクリーンなスイッチの開発に成功した。またその液晶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、液晶相転移温度が変わることを見いだした。

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存在とそ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。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ロタキサン構造を有するポリマーをエンチオール重合で合成し、中性のポリマーと比較した。まず、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を明らかにした。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化するが、これを中性化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。これらの結果は、輪成分がアンモニウム部位以外にも広く分布し、液晶分子間の相互作用を減らしたためと考えられる。

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を行い、その力学物性を評価した結果について述べた。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、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収縮率を示すことが明らかになった。このように、このロタキサン構造を有する可動性架橋剤を液晶エラストマーに応用することで、従来にない新たな材料となる可能性が示唆された。

第6章では、本論文の各章で得られた結果について総括し、今後の展望について述べた。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	（工学）
学生氏名： Student's Name	阿部 陽子		指導教員（主）： Academic Advisor(main)	高田 十志和	
			指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	大塚 英幸	

要旨（英文 300 語程度）

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Title of this thesis is “Synthesis and liquid crystalline properties of liquid crystalline polymer containing rotaxane moieties” with 6 chapters. Herein, the author has discussed the synthesis and effects of rotaxane moiety and its mobility on the properties of main chain-type liquid crystalline polymer containing rotaxane moieties. In Chapter 1 “Introduction”, the author described the stimuli-responsive properties and structural conversion of liquid crystalline polymer and polyrotaxane to reveal the purpose and meaning of this thesis.

In Chapter 2 “Synthesis of rotaxanes with a thermo-degradable counteranion and the evaluation of thermo-responsive switching properties in solid state”, the author described the procedure for preparing thermo-responsive rotaxane switch and the switching behavior in solid state. In Chapter 3 “Application of thermo-responsive rotaxane switch for polymer system”, the author elucidated the introduction of the thermo-responsive rotaxane switch incorporated into the liquid crystalline polymer. The phase transition temperature changed by heating due to the increase in mobility of the wheel component. In Chapter 4 “Synthesis and liquid crystalline properties of main chain-type liquid crystalline polymer containing rotaxane moiety”, the author revealed the effect of the mobility of the wheel component on the liquid crystalline polymer chain. It was found that thermal transition temperature T_{NI} decreased with increase in the rotaxane composition and mobility of the wheel component. The results suggested that liquid crystalline property depends upon the existence of the rotaxane moiety. In Chapter 5 “Synthesis and properties of liquid crystalline elastomer containing rotaxane cross-linker”, liquid crystalline elastomer containing a rotaxane-based cross-linker was synthesized. Comparison of the effect of rotaxane cross-linker on the mechanical property indicated that the rotaxane cross-linked polymer was flexible but mechanically strong similar to the chemically cross-linked one. Chapter 6 “Conclusion” summarized the results obtained in this work along with its future prospect.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).