

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名	阿部 陽子	
論文審査 審査員		氏名		職名	氏名	職名
	主査	高田十志和		教授	戸木田雅利	准教授
	審査員	大塚 英幸		教授		
		芹澤 武		教授		
斎藤 礼子			准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「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」と題し、全6章から構成されている。

第1章「緒論」では、本研究の背景となる研究、特に液晶ポリマー、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概観し、本研究の目的と意義を明らかにしている。

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ている。熱分解性ロタキサンの合成は、エンドキャップ法と対アニオン交換法の二つの合成法を検討している。加熱により熱分解性対アニオンを分解させ、ロタキサン構造中のアンモニウム塩部位をアミン部位へと中性化すると輪成分がアミン部位近傍から移動し、熱応答性スイッチとして機能することを報告している。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依存し、二級より三級で熱分解温度が高く、またアンモニウム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を見いだしている。分解の副生成物は気体であるため、得られる中和体ロタキサンは精製不要であること、並びに中和体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を明らかにしている。さらに、他の電子吸引性基を有する酢酸誘導体を用いてアンモニウム塩型ロタキサンを合成し、加熱による中性化を検討したところ、80-150℃という温度で反応が進行することを見いだしている。このように、対アニオンにおいて電子吸引性の異なる置換基を選択することで、スイッチ温度の異なる熱応答性ロタキサンスイッチが合成できると結論している。

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ている。ネマチック液晶を示すフェニルベンゾエート系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を基盤とす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主鎖型液晶ポリマーの合成を行っている。この際、熱応答型ロタキサン構造の導入は二つの方法により行っている。対アニオン交換法では、中和体ポリマーに酸を直接添加することで、トリクロロ酢酸のような分解温度の低い対アニオンでもロタキサンスイッチシステムが合成できることを見いだしている。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、重合反応で直接熱分解性ロタキサン構造の導入を達成している。得られた結果から、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、それが可逆的でクリーンなポリマースイッチ系になることを明らかにしている。またその液晶特性を評価し、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ている。

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部位を導入し、その輪成分の存在と運動性の変化が液晶特性全体に与える影響について述べている。輪の運動性の違いを精査するために、エン-チオール重合で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合成し、中和体のポリマーと比較している。その結果、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見いだしている。また、ロタキサンがアンモニウム塩構造をとる場合輪成分はアンモニウム部位に局在するが、これを中和体に変換すると輪成分は液晶ポリマー上に自由と並進運動することを明らかにしている。中和体では輪成分が液晶ポリマー上に広く分布し、液晶分子間の相互作用を減らし、相転移温度が低下する結果になったと推論している。

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を合成し、その力学物性を評価した結果について述べている。二官能性の架橋剤を用いて合成した架橋ポリマーの動的粘弾性を測定した結果、ロタキサン架橋型の液晶エラストマーは、化学架橋型のものよりも柔軟であると報告している。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を見いだしている。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ある」と論じている。

第6章では、本論文の各章で得られた結果を総括し、今後の展望について述べている。

これを要するに本論文は、スイッチ機能を有するクラウンエーテル型ロタキサンを基本骨格とする分子システムを液晶系に展開し、その効率的な合成法と高度な構造制御法を開発したものであり、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士（工学）の学位論文として十分な価値があるものと認められる。