

リング上にメソゲンを有するポリロタキサンの合成と物性

伊藤研究室 46130 中 篤 隆夫

【背景・目的】

近年、位相幾何学的な拘束を伴った高分子鎖は大きな関心を集めてきた。その典型例として複数の環状分子が一本の線状高分子によって貫かれ、その両末端をかさ高い置換基で抜けないようにキャップした超分子ポリロタキサンが挙げられる。ポリロタキサン (PR) は環状分子である α -シクロデキストリン (α -CD) が線状高分子であるポリエチレングリコール (PEG) を自己組織的に包接した分子ネckレスである [1]。PR 上の CD は PEG 上をスライドすることが可能であるため、機能性分子として盛んに研究が行われている。また PR は、CD の OH 基に他の置換基を導入 (修飾) することにより、その物理化学的性質が大きく変化するため、現在様々な置換基の修飾が行われている。

本研究では、PR に電場応答性を持たせるために、剛直かつ大きな双極子を持つメソゲン分子 (本研究ではシアノビフェニル) を PR に修飾した (Fig. 1)。このメソゲン化 PR は、メソゲンがポリマー鎖に固定されている従来の側鎖型高分子液晶とは異なり、CD 上に導入されたメソゲンがポリマー鎖に沿ってスライド、またはポリマー鎖を軸に回転することが可能であると考えられる。これを利用し、外部電場の印加により、メソゲンの導入された CD をポリマー鎖に沿ってスライドまたは回転させることが出来れば、分子モーターとしての応用も期待できる。

一方、当研究室において PR の CD 間を化学架橋することにより開発された環動ゲル [2] は、架橋点がポリマー鎖に沿って移動可能なため、従来のゲルに比べ、伸張性や強度において優れた性質を示す。本研究で作製したメソゲン化ポリロタキサンは、低分子液晶との親和性が高くなるため、低分子液晶を溶媒として含む液晶性環動ゲルの作製が可能になる。この液晶性環動ゲルは、液晶の電場応答性や配向性とゲルのゴム弾性を併せ持つハイブリッド材料であり、外部電場に応答して伸縮するソフトアクチュエータとして応用が考えられる。

【試料の作製】

シアノビフェニルにアルキルスペーサーを導入し、スペーサー末端のカルボキシル基を塩化チオニルによって酸クロライドにした。これを PR と共に DMAc/LiCl に溶解し、24 時間攪拌することでメソゲンの修飾された PR (CNBP-PR) を合成した (Fig. 2)。Fig. 3 は CNBP-PR の NMR スペクトルである。6.8-8.0 ppm に未修飾の PR には見られないビフェニル由来のピークが見られ、PR がメソゲンで修飾されたことを示している。また UV 吸収検出器を用いた GPC 測定の結果からもメソゲンの修飾を確認した。

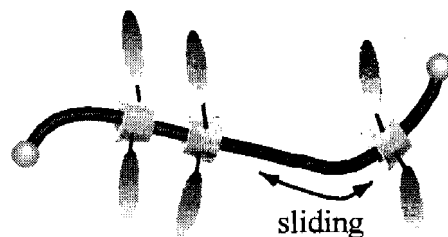


Fig. 1 Schematic illustration of mesogen-substituted polyrotaxane.

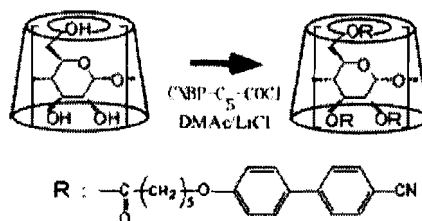


Fig. 2 Synthesis of mesogen-substituted polyrotaxane.

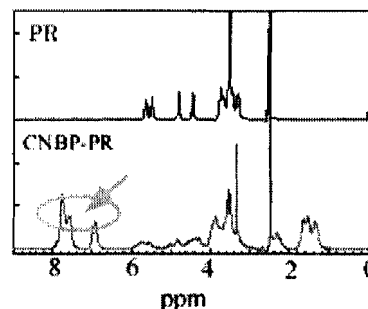


Fig. 3 NMR spectra of CNBP-PR and PR.

【実験】

合成したメソゲン化 PR の構造評価と相転移挙動を調べるために、偏光顕微鏡観察と DSC 測定、さらに広角 X 線散乱 (WAXS) 測定を行った。次にメソゲン化 PR の電場応答性を調べるために誘電緩和測定を行い、電場印加によるメソゲンまたはメソゲンが導入された CD の挙動を検証した。また、ソフトアクチュエータへの応用として液晶性環動ゲルの作製を行った。

【結果・考察】

【構造評価】

Fig. 4 は CNBP-PR の DSC 測定の結果である。昇温降温時に 50℃付近に PR では見られないガラス転移が見られ、また昇温時には吸熱の、降温時には発熱のブロードなピークが 130℃で見られる。CNBP-PR の偏光顕微鏡観察を行ったところ、150℃で熔融状態になり、その後降温時には 110℃で複屈折が現れ、昇温時に 130℃で複屈折が消えるという現象を繰り返した。Fig. 5 は CNBP-PR の偏光顕微鏡写真であるが、ネマチック相由来の複屈折の様相が見られる。これらの結果より次のことが言える。CNBP-PR は 50℃でガラス転移が起こり可動性が生じ、メソゲンが自発的に規則的な配置を取り液晶相を形成する。そして、130℃になると熱運動が活発になり、この規則的な配置が崩れ等方相になる。温度を下げていくと再びメソゲンが規則的な配置をとり液晶相を形成し、さらに温度を下げると結晶化はせず、液晶ガラスになる。

WAXS の結果 (Fig. 6) を見ると、液晶相またはガラス転移以下の温度では、30.0 Å ($2\theta=2.9^\circ$) に未修飾の PR には見られないピークが見られる。修飾したメソゲン (Fig. 2) は分子長は約 20 Åであり (シアノビフェニル基が約 10 Å、スペーサーであるアルキル鎖が約 10 Å)、この液晶相や液晶ガラス状態で形成される 30.0 Åの規則構造は、Fig. 7 のようなメソゲン分子の配列と考えられる。

【電気物性】

Fig. 8 は CNBP-PR と PR の誘電緩和測定の結果である。PR には 1 つの緩和が見られるのに対し、CNBP-PR には 2 つの緩和が見られる。フィッティングは、サンプル内のイオン伝導などによって生じる直流電導の影響を考慮した Havriliak-Negami の式、

$$\varepsilon^*(i\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{\left(1 + (i\omega\tau)^\beta\right)^\alpha} + \frac{\sigma}{i\omega}$$

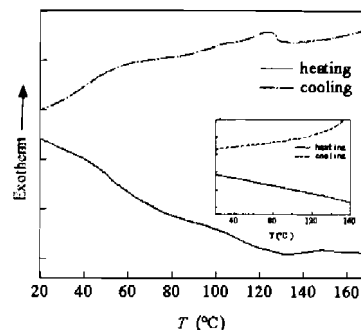


Fig. 4 DSC traces of CNBP-PR at a rate of 10 °C/min. The inset shows DSC traces of PR.

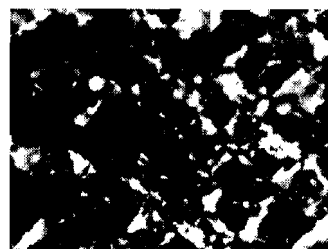


Fig. 5 Polarizing optical micrograph of CNBP-PR at 30 °C.

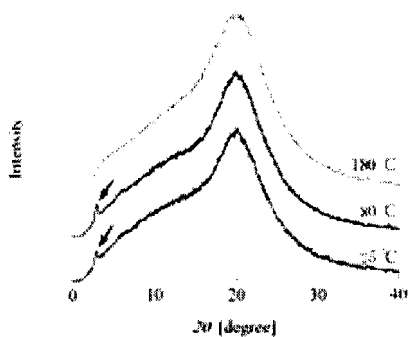


Fig. 6 WAXS spectra of CNBP-PR.

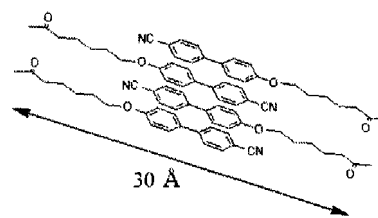


Fig. 7 Layer structure model.

を用いた。ここで τ は緩和時間、 $\Delta\epsilon$ は緩和強度、 σ は伝導度を示す ($0 < \alpha, \beta < 1$)。この式から得られた τ の温度依存性を Fig. 9 に示す。熱活性型の過程においては、緩和時間は活性化エネルギーを E とすると、 $\tau \propto \exp(E/k_B T)$ という Arrhenius 則で与えられる。よって Fig. 8 において $\ln \tau$ の $1/T$ に対するプロットが直線になることは、緩和挙動が活性化過程であることを示唆している。直線の傾きから得られる活性化エネルギーは、CNBP-PR において低周波側の緩和を α 、高周波側の緩和を β とすると E_α が 12 kcal/mol、 E_β が 6 kcal/mol、PR では E_{PR} が 14 kcal/mol となった。 $E_\alpha \approx E_{PR}$ より α 緩和は PR が本来持つ緩和、 β 緩和はメソゲンが付くことにより生じた緩和と考えられる。PEG は双極子を持たないが、CD はリングを貫く方向に双極子を持つ。よって外部電場を与えた際の CD の PEG に沿った移動、または PEG と CD が一体となって PEG 鎖が屈曲する運動が PR の緩和として現れていると考えられる。一方メソゲンが付くことにより生じた β 緩和は、電場によりメソゲンが回転運動すると同時に CD がメソゲンにつられて回転する運動であると考えられる。

[液晶性環動ゲル]

CNBP-PR は低分子液晶 5CB に溶解した。これは PR に導入されたメソゲンが 5CB と近い分子構造を持っており、5CB との親和性が向上したためである。このことにより 5CB を溶媒として含んだ液晶性環動ゲルを作製することが可能となった。THF に CNBP-PR と 5CB とを溶解し、架橋剤として CDI を加えて化学架橋を行った後、THF を揮発させることで液晶性環動ゲルを作製した。このゲルは 38℃ で液晶一等方相転移することが確認された。

【まとめ】

メソゲンを修飾した PR を合成した。CNBP-PR は温度に応じてガラス転移や液晶転移が起こり、液晶相や液晶ガラス状態では 30 Å の周期構造を持つことが分かった。誘電緩和測定より CNBP-PR には 2 つの緩和が見られた。このうち一方は CD の持つ双極子による緩和であり、他方はメソゲンが付くことにより生じる緩和モードであると考えられる。また CNBP-APR を用いて低分子液晶を溶媒として含む液晶性環動ゲルを作製した。現在電場印加によるゲルの変形実験を行っている。

参考文献

- [1] A. Harada et. Al., *Nature*, 356 (1992) 325.
- [2] Y. Okumura and K. Ito, *Adv. Mat.*, 13 (2001) 485

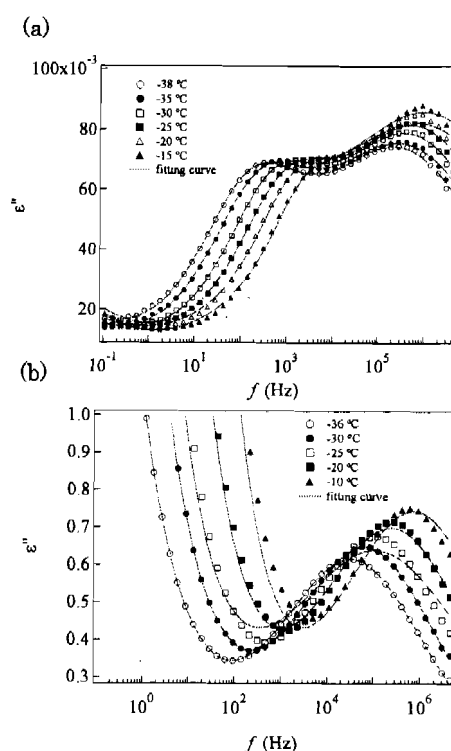


Fig. 8 Frequency dependence of ϵ'' of (a) CNBP-PR and (b) PR.

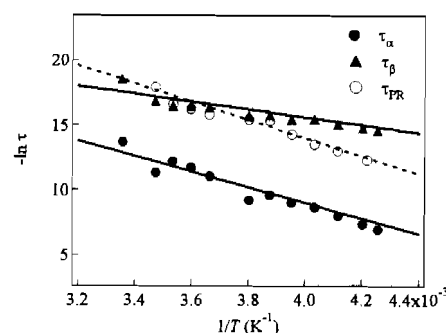


Fig. 9 Temperature dependence of relaxation time τ of CNBP-PR and PR.