

第4章 結果・考察

4.1 合成の検証

4.1.1 メソゲン分子

合成したメソゲン分子のNMRの結果をTable 4.1とFig. 4.1にまとめる。溶媒としてDMSO- d_6 を使用した際の、2.5 ppmと3.3 ppmのピークはそれぞれDMSOと水によるもの、また溶媒としてCDCl₃を使用した際の1.5 ppmと7.3 ppmのピークはそれぞれ水とCHCl₃によるものである。CNBP(EO)₂COOH、CNBP(EO)₃COOHはIRの結果より1730 cm⁻¹にカルボキシル基のC=Oの伸縮によるピークが見られ、TEMPO酸化されていることを確認した。またDSC測定より、CNBP-C₅COOHは昇温時に162℃で溶融し、降温時に165℃でI-N転移をし122℃で結晶化することを確認した(Fig. 4.2)[20]。

	¹ H NMR, δ ppm	solvent
CNBP-C ₅ COOC ₂ H ₅	1.24 (3H), 1.52-1.84 (6H), 2.35 (2H), 4.00 (2H), 4.11 (2H), 6.97 (2H), 7.45-7.70 (6H)	CDCl ₃ - <i>d</i>
CNBP-C ₅ COOH	1.38-1.76 (6H), 2.23 (2H), 4.02 (2H), 7.00 (2H), 7.63-7.97 (6H)	DMSO- d_6
CNBP(EO) ₂ OH	2.13 (1H), 3.69-3.92 (6H), 4.20 (2H), 7.04 (2H), 7.53-7.71 (6H)	CDCl ₃ - <i>d</i>
CNBP(EO) ₂ COOH	4.00 (2H), 4.23 (2H), 4.28 (2H), 7.01 (2H), 7.53-7.71 (6H)	CDCl ₃ - <i>d</i>
CNBP(EO) ₃ OH	2.04 (1H), 3.63 (2H), 3.73 (6H), 3.90 (2H), 4.20 (2H), 7.03 (2H), 7.51-7.83 (6H)	CDCl ₃ - <i>d</i>
CNBP(EO) ₃ COOH	3.80-3.95 (6H), 4.11 (2H), 4.21 (2H), 7.03 (2H), 7.52-7.70 (6H)	CDCl ₃ - <i>d</i>

Table 4.1: NMR Data for Biphenyl Derivatives.

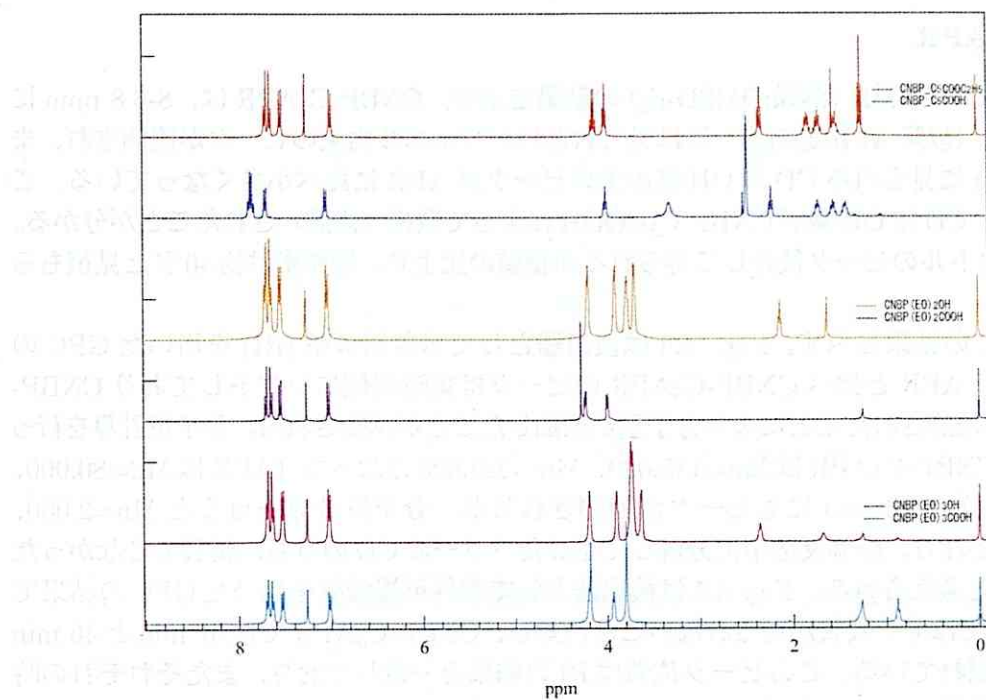


Fig. 4.1: ^1H NMR spectra of Biphenyl Derivatives.

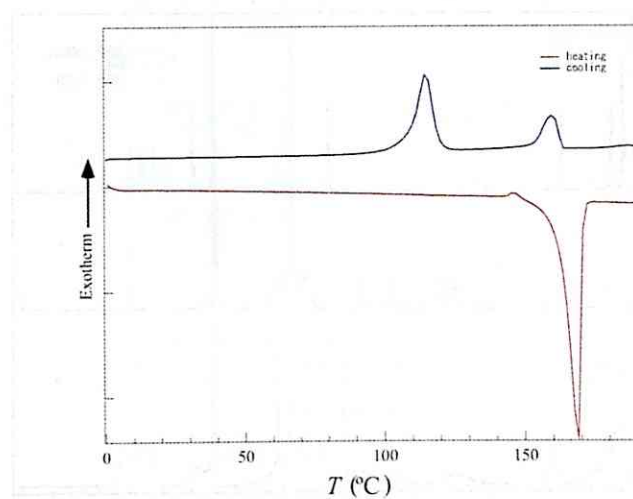


Fig. 4.2: DSC traces of CNBP- C_5COOH in the second heating and cooling cycles at a rate of $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.1.2 メソゲン化ポリロタキサン

CNBP-C₅APR

Fig. 4.3 に ^1H NMR (溶媒:DMSO- d_6) の結果を示す。CNBP-C₅APR は、8-6.8 ppm に未修飾 APR (以降 APR と略す) には見られないビフェニル由来のピークが観測され、また 6-4.2 ppm に見られる CD の OH 基由来のピークが APR に比べ小さくなっている。このことから、CD の OH 基が CNBP-C₅COOH によって置換 (修飾) されたことが分かる。NMR スペクトルのピーク積分して得られる面積値の比より、修飾率は約 40 % と見積もられる。

次に GPC の結果を示す。Fig. 4.4 は検出器として示差屈折率 (RI) を用いた GPC の結果である。APR と比べ CNBP-C₅APR のピークは短時間側にシフトしており CNBP-C₅COOH が修飾されたことにより分子量が増加したことが示唆される。分子量計算を行ったところ、CNBP-C₅APR は $M_n=135,000$ 、 $M_w=224,000$ となった (APR は $M_n=80,000$ 、 $M_w=118,000$)。46 min にもピークが観測されるが、分子量計算を行うと $M_n=2,000$ 、 $M_w=2,600$ となり、修飾反応中に分解して生じたフリーの CD のうち、精製できなかったものであると考えられる。Fig. 4.5 は検出器として紫外可視吸収を用いた GPC の結果である。APR では UV 吸収が見られないことに対し、CNBP-C₅APR では 37 min と 46 min にピークが現れている。このピーク位置は RI の結果と一致しており、またそれぞれの時間での UV 吸収スペクトル (Fig. 4.5, inset) は、どちらもビフェニルによる吸収スペクトルであった。これらのことから、37 min のピークは CNBP-C₅APR、46 min のピークはフリーの CD に CNBP-C₅COOH が修飾されたものであることが分かった。RI の結果では、CNBP-C₅APR に比べフリーの CD は少量ではあったが、今後この CD を取り除く精製法を検討する必要がある。

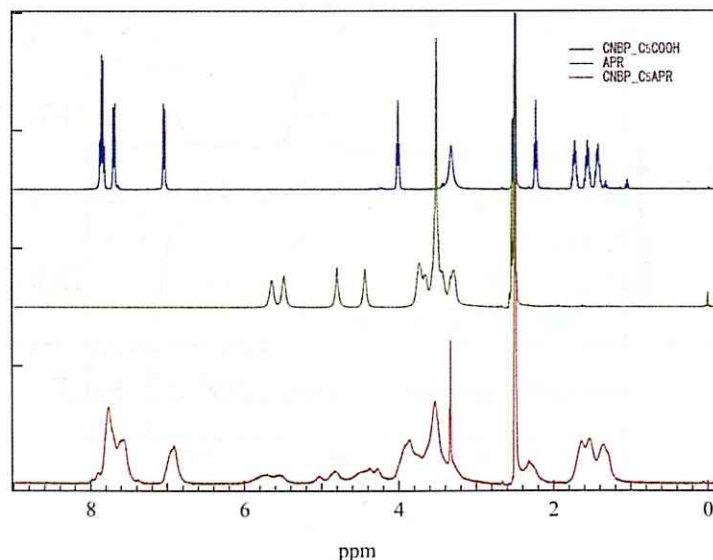


Fig. 4.3: ^1H NMR spectra of CNBP-C₅APR, APR and CNBP-C₅COOH.

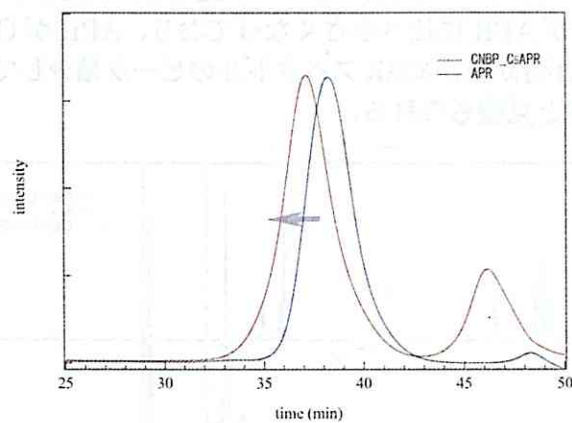


Fig. 4.4: GPC traces of CNBP-C₅APR and APR with RI detector.

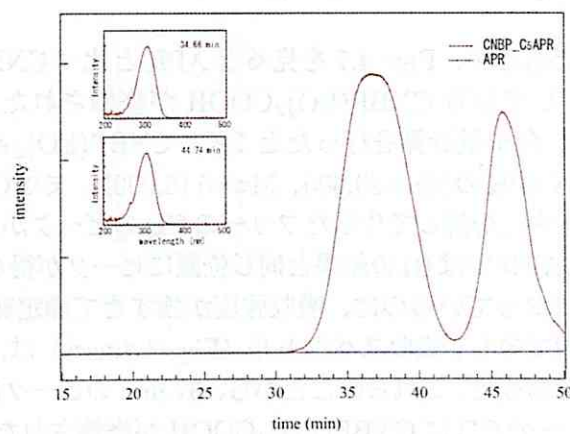


Fig. 4.5: GPC traces of CNBP-C₅APR and APR with PDA detector at the wavelength of 254 nm. The insets show UV-Vis absorption spectra at 34.66 min and 44.74 min.

CNBP(EO)₂APR

Fig. 4.6 に ¹H NMR (溶媒:DMSO-*d*₆) の結果を示す。CNBP(EO)₂APR は、7.8-6.8 ppm に APR には見られないビフェニル由来のピークが見られ、また 6-4.2 ppm に見られる CD の OH 基由来のピークが APR に比べ小さくなっており、APR が CNBP(EO)₂COOH によって修飾されたことが分かる。NMR スペクトルのピーク積分して得られる面積値の比より、修飾率は約 20 %と見積もられる。

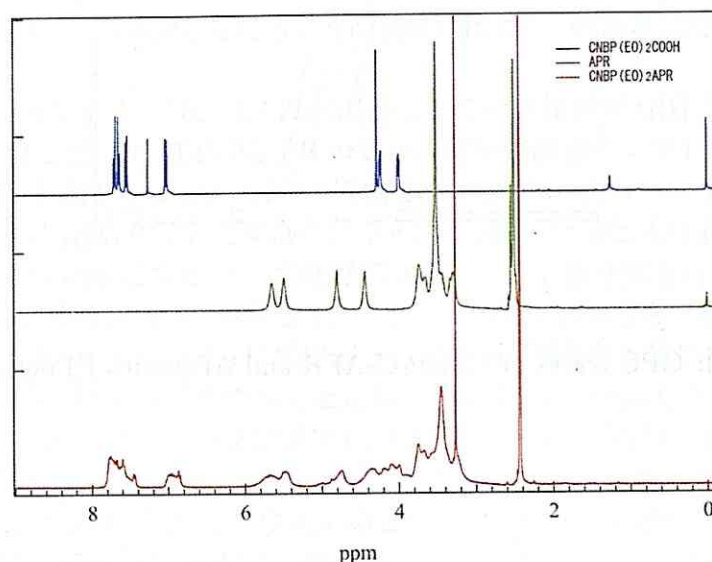


Fig. 4.6: ¹H NMR spectra of CNBP(EO)₂APR, APR and CNBP(EO)₂COOH.

つぎに GPC の結果であるが、Fig. 4.7 を見ると APR と比べ CNBP(EO)₂APR のピークは短時間側にシフトしており CNBP(EO)₂COOH が修飾されたことにより分子量が増加したことが分かる。分子量計算を行ったところ、CNBP(EO)₂APR は $M_n=106,000$ 、 $M_w=164,000$ となった (APR の $M_n=80,000$ 、 $M_w=118,000$)。また CNBP-C₅APR と同様に、低分子側に修飾反応中に分解して生じたフリーの CD のピークが見られる。UV の結果を見ると、CNBP(EO)₂APR では RI の結果と同じ位置にピークが得られた (Fig. 4.8)。37 min のピークが頭打ちになっているのは、吸収強度が強すぎて測定範囲を越えたためである。またそれぞれの時間での UV 吸収スペクトル (Fig. 4.8inset) は、どちらもビフェニルによる吸収スペクトルであった。これらのことから、37 min のピークは CNBP(EO)₂APR、46 min のピークはフリーの CD に CNBP(EO)₂COOH が修飾されたものであることが分かった。今後、この少量のフリーの CD を取り除く精製法を検討する必要がある。

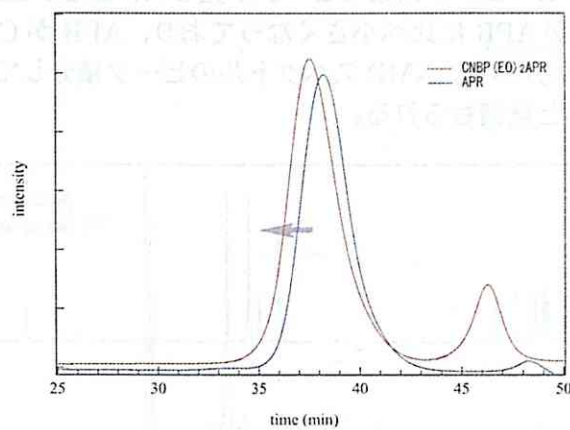


Fig. 4.7: GPC traces of CNBP(EO)₂APR and APR with RI detector.

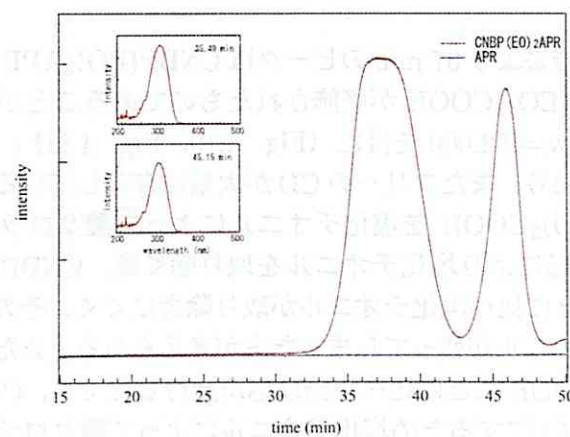


Fig. 4.8: GPC traces of CNBP(EO)₂APR and APR with PDA detector at the wavelength of 254 nm. The insets show UV-Vis absorption spectra at 35.49 min and 45.15 min.

CNBP(EO)₃APR

Fig. 4.9 に ^1H NMR (溶媒: $\text{DMSO-}d_6$) の結果を示す。CNBP(EO)₃APR は、7.9-6.8 ppm に APR には見られないビフェニル由来のピークが見られ、また 6-4.2 ppm に見られる CD の OH 基由来のピークが APR に比べ小さくなっており、APR が CNBP(EO)₃COOH によって修飾されたことが分かる。NMR スペクトルのピーク積分して得られる面積値の比より、修飾率は約 20 % と見積もられる。

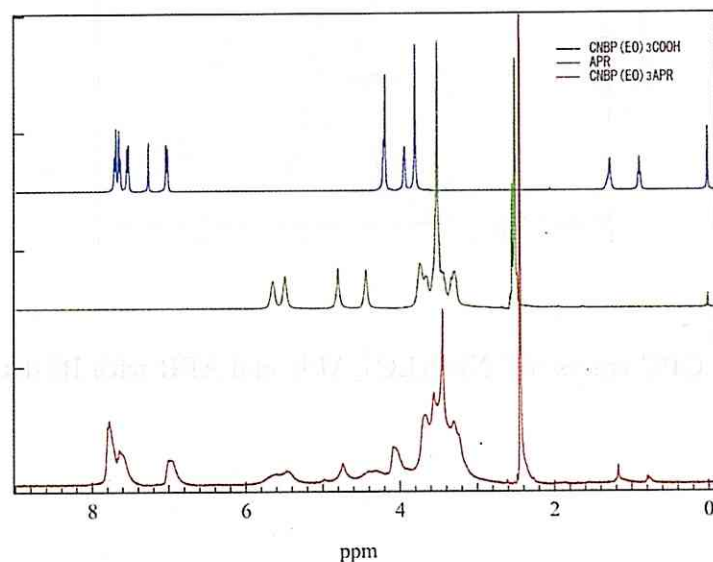


Fig. 4.9: ^1H NMR spectra of CNBP(EO)₃APR, APR and CNBP(EO)₃COOH.

GPC の RI と UV の結果より 37 min のピークは CNBP(EO)₃APR、46 min のピークはフリーの CD に CNBP(EO)₃COOH が修飾されたものであることが分かり、分子量計算により $M_n=64,000$ 、 $M_w=452,000$ を得た (Fig. 4.10, Fig. 4.11)。しかし、ピークの形が高分子側にゆがんでおり、またフリーの CD が大量に存在していることが分かる。この原因として、CNBP(EO)₃COOH を塩化チオニルによって酸クロライド化した後、エバポレーションと減圧乾燥により塩化チオニルを取り除く際、CNBP(EO)₃COOH の場合は CNBP-C₅COOH などに比べ塩化チオニルが取り除きにくく、その後 APR と DMAc 中で混合した際に塩化チオニルが残ってしまった事が考えられる。また CNBP(EO)₃COOH の場合は、CNBP-C₅COOH などに比べ修飾反応が進行しにくく、CNBP(EO)₃COOH を完全に CNBP(EO)₃COCl にするため塩化チオニルによって酸クロライドにする反応を通常の室温・3h から、90 °C・1day にしたことも原因として考えられる。

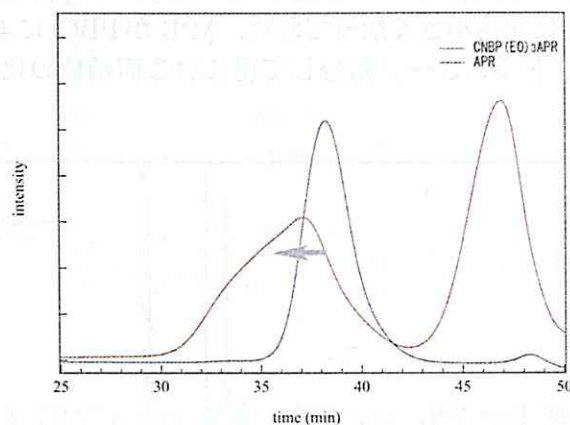


Fig. 4.10: GPC traces of CNBP(EO)₃APR and APR with RI detector.

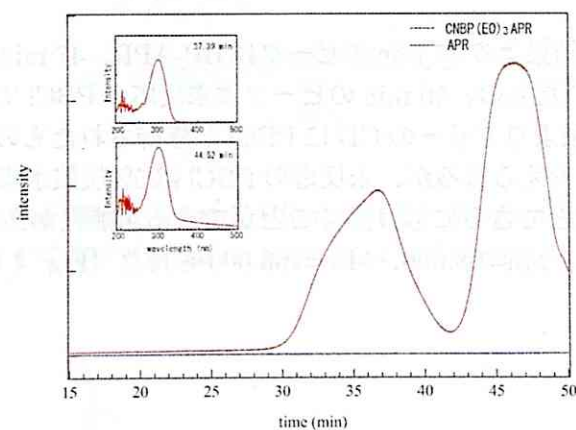


Fig. 4.11: GPC traces of CNBP(EO)₃APR and APR with PDA detector at the wavelength of 254 nm. The insets show UV-Vis absorption spectra at 37.39 min and 44.52 min.

BP-APR

Fig. 4.12に ^1H NMR (溶媒: $\text{DMSO-}d_6$)の結果を示す。BP-APRは、8.2-7.0 ppmにAPRには見られないビフェニル由来のピークが見られ、また6-4.2 ppmに見られるCDのOH基由来のピークがAPRに比べ小さくなっており、APRがPBClによって修飾されたことが分かる。NMR スペクトルのピーク積分して得られる面積値の比より、修飾率は約45%と見積もられる。

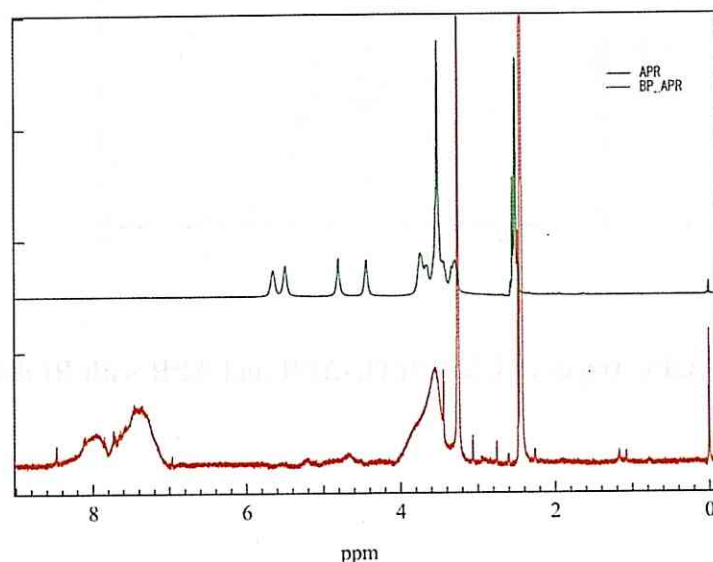


Fig. 4.12: ^1H NMR spectra of BP-APR and APR.

GPCのRIとUVの結果より37 minのピークはBP-APR、47 minのピークはフリーのCDにPBClが修飾されたもの、50 minのピークは未反応のPBClであることが分かった (Fig. 4.15)。RIの結果よりフリーのCDにPBClが修飾されたものや未反応のPBClは無視できる量であると考えられるが、未反応のPBClは5%炭酸水素ナトリウム水溶液での再沈殿を繰り返すことでさらに取り除くことができる可能性がある。BP-APRの分子量計算を行ったところ、 $M_n=98,000$ 、 $M_w=166,000$ を得た (Fig. 4.13、Fig. 4.14)。

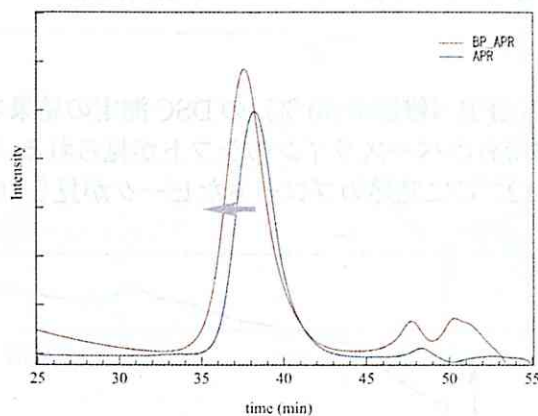


Fig. 4.13: GPC traces of BP-APR and APR with RI detector.

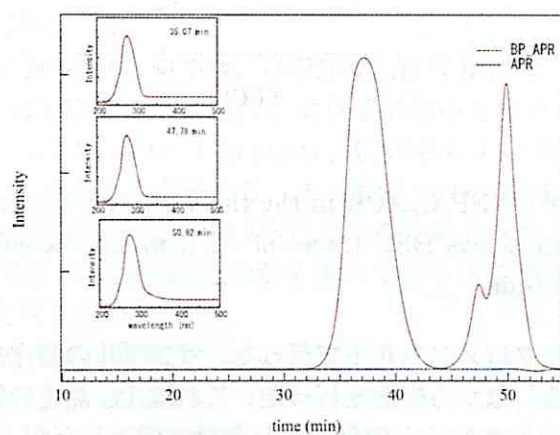


Fig. 4.14: GPC traces of BP-APR and APR with PDA detector at the wavelength of 254 nm. The insets show UV-Vis absorption spectra at 35.07 min, 47.78 min and 50.92 min.

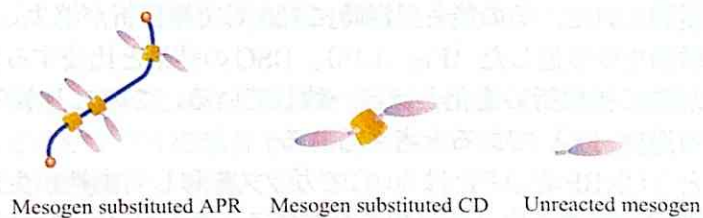


Fig. 4.15: Schematic illustrations of mesogen-substituted APR and by-product.

4.2 メソゲン化ポリロタキサンの相転移

CNBP-C₅APR

Fig. 4.16にCNBP-C₅APR（修飾率:40 %）のDSC測定の結果を示す。昇温、降温時に50℃付近にガラス転移特有のベースラインのシフトが見られる。また昇温時には130℃に吸熱の、降温時には127℃に発熱のブロードなピークが見られる。

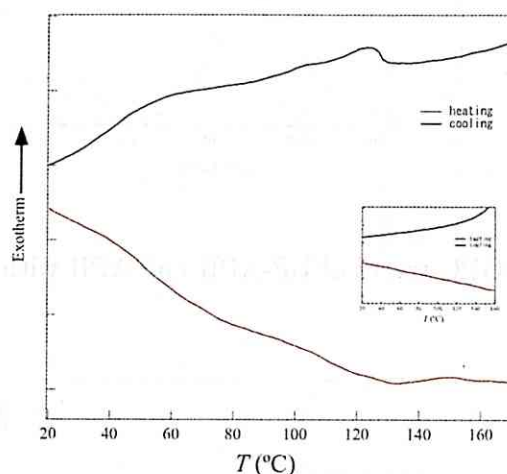


Fig. 4.16: DSC traces of CNBP-C₅APR in the third heating and cooling cycles at a rate of 10 °C/min. The inset shows DSC traces of APR in the second heating and cooling cycles at a rate of 10 °C/min.

次に偏光顕微鏡観察をクロスニコル下で行った。サンプルの酸化を防ぐためにホットステージ中にアルゴンを流しながら観測を行った。これはTG測定の結果により、大気中では150℃以上に温度を上昇させると酸化により質量が低下したが、N₂のような不活性ガスを流しながら測定を行うと150℃以上で質量の低下は見られず、酸化が抑制されていることが確認されたためである（Fig. 4.17）。まずはじめに温度を上昇させると、白い粉末であったCNBP-C₅APRは150℃で溶融し始め飴状になった。200℃に達した後、温度を下げると110℃付近で徐々に複屈折が現れた。室温まで下げた後、再び温度を上げると130℃付近から複屈折が徐々に消失した。200℃まで上げた後再び温度を下げると、110℃付近で複屈折が観測された。その後も昇温時に130℃で複屈折が消失し、降温時に110℃で現れるという挙動を繰り返した（Fig. 4.18）。DSCの結果と比較すると昇温降温時のブロードなピークがこの複屈折の変化とほぼ一致している。このことから、DSCのピークは等方相転移する温度（ T_i ）であると考えられる。

以上をまとめると、CNBP-C₅APRは50℃でガラス転移し可動性が生まれることにより、メソゲンが規則的な配置を取り液晶相を形成する。そして130℃になると熱運動が激しく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取り液晶相を形成し、さらに温度を下げると結晶化はせずにガラス状態（液晶ガラス）になると考えられる。液晶相または液晶ガラス状態の温度で見られる模様は、

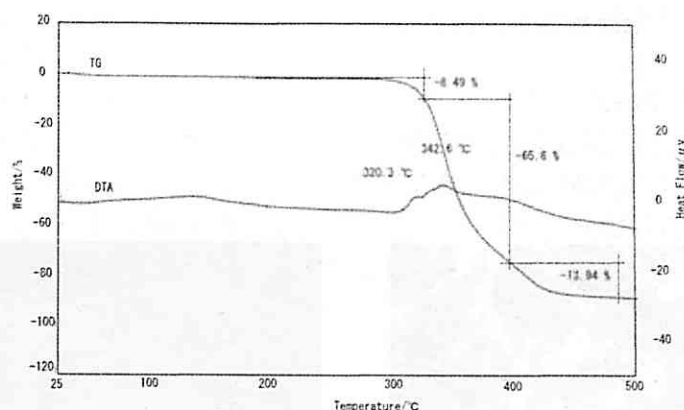


Fig. 4.17: TG trace of CNBP-C₅APR at a scanning rate of 5 °C/min under a flow of nitrogen.

ネマチック相特有のシュリーレン構造であり (Fig. 4.18)、CNBP-C₅APR はネマチック相をとっていると考えられる [25]。

ここで注目すべき点が2つある。1つは、CNBP-C₅APR がガラス転移や溶融をすることである。未修飾 APR は CD 間の水素結合により結晶構造をとり、200 °C まで上げてもガラス転移や溶融は起こらない (Fig. 4.16 inset)。CNBP-C₅COOH が修飾されることにより CD の OH 基が減少し水素結合が弱まり、また修飾された CNBP-C₅COOH が水素結合を阻害することで、APR の結晶化が妨げられていると考えられる。そのため加熱すると APR の主鎖である PEG に運動の自由度が生まれてガラス転移を起こし、水素結合が弱いため溶融も起こると考えられる。

注目すべきもう1つの点は、修飾する前の低分子 CNBP-C₅COOH の T_i (昇温時 155 °C、降温時 165 °C (Fig. 4.2)) と比較し CNBP-C₅APR の T_i (昇温時 130 °C、降温時 110 °C) はかなり低いということである。同様の T_i の低下はポリイソプレンの側鎖に CNBP-C₅COOH をつけたものでも報告されている [26]。 T_i の低下の理由として、CNBP-C₅COOH 同士のカルボキシル基間の水素結合が考えられる。CNBP-C₅COOH はこの水素結合により規則的な配置が安定化される。一方、APR に修飾されるとカルボキシル基は失われ、CNBP-C₅COOH 同士のカルボニル基の酸素と水素の水素結合はなくなり、規則的な配置の安定性が低下する。よって T_i が低下すると考えられる。また、主鎖である APR 分子の存在により CNBP-C₅COOH が規則的配置を取ることを妨げているということも理由として考えられる。

液晶相における構造を見るために、温度を変化させながら広角 X 線散乱 (WAXS) の測定を行った。ここではサンプルの都合上、修飾率が 80 % の CNBP-C₅APR を用いた。 Fig. 4.19、Fig. 4.20 に結果を示す。室温では、30.0 Å ($2\theta = 2.9^\circ$) にピークが見られ、4.4 Å ($2\theta = 20^\circ$) にブロードで大きなピークが見られる。4.4 Å のピークは APR の CD が作る構造によるものであるが、未修飾の APR に比べブロードになっている (Fig. 4.21)。また未修飾 APR で見られる $2\theta = 5 - 15^\circ$ のピークは観測されない。これらの結果から、

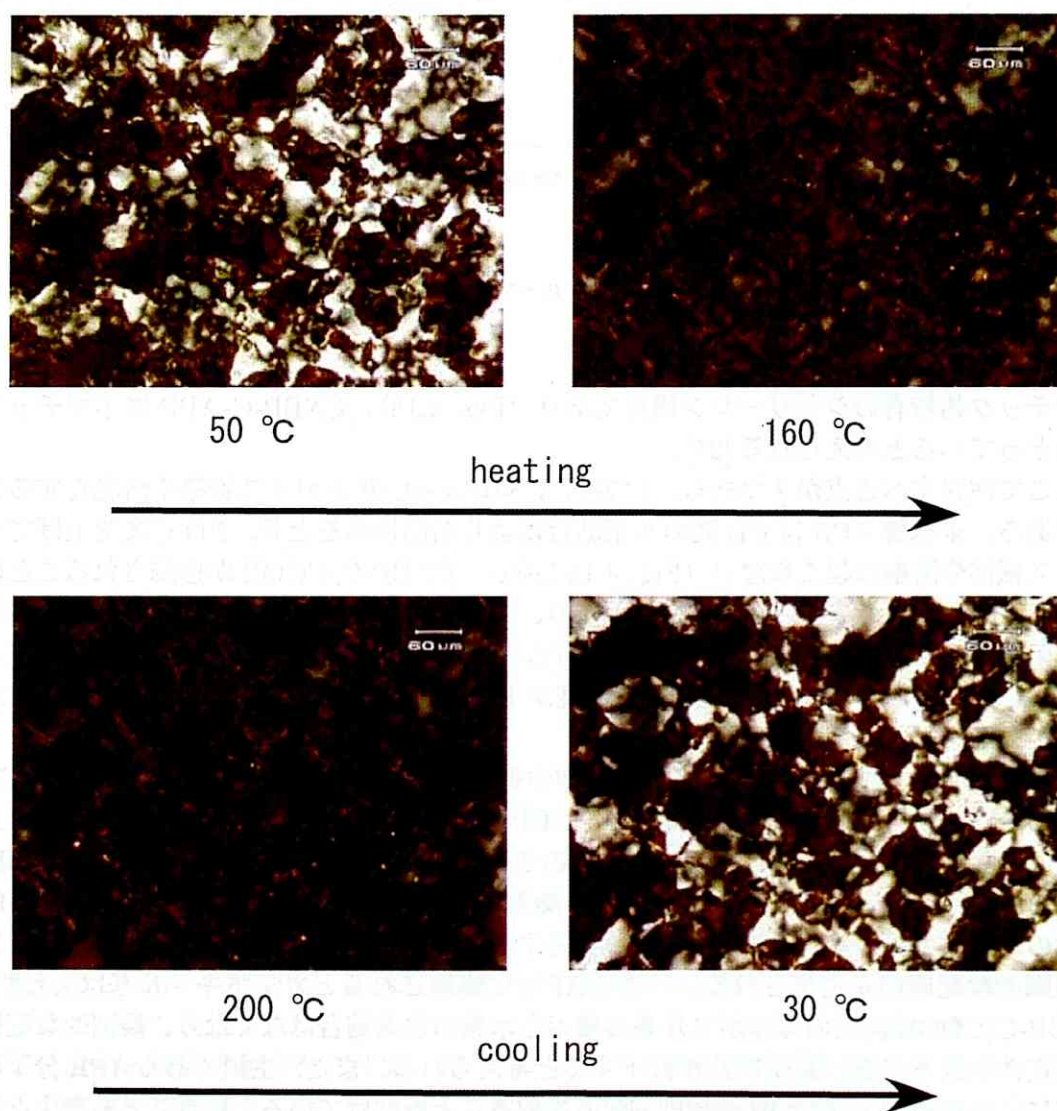


Fig. 4.18: Polarizing optical micrographs of CNBP-C₅APR.

CNBP- C_5 COOH が修飾されることで、APR が規則的な結晶構造をとることを阻害していると考えられる。

一方未修飾 APR には見られない 30.0 \AA ($2\theta = 2.9^\circ$) のピークは、 25°C 、 80°C では見られるが 180°C では見られない。先の DSC 測定と偏光顕微鏡観察の結果から、CNBP- C_5 APR は 25°C では液晶ガラス、 80°C ではネマチック液晶状態、 180°C では等方相であると解釈したが、WAXS 測定結果における 30.0 \AA のピーク変化はこのような液晶相の変化と一致していることが分かる。つまり液晶相や液晶ガラス状態では 30 \AA 程度の規則的な構造を持つが、温度が上昇し等方相になるとこの規則構造はなくなる。アルキル基が伸びきった際の CNBP- C_5 COOH の分子長は、MM2 計算により見積もるとおよそ 20 \AA であること、また CD の直径がおよそ 5 \AA であること、さらに CNBP- C_5 APR 中でアルキル基はおそらく伸びきっていないことを考慮すると、Fig. 4.22 のような構造のモデルが考えられる。今後更なる構造の解析が必要である。

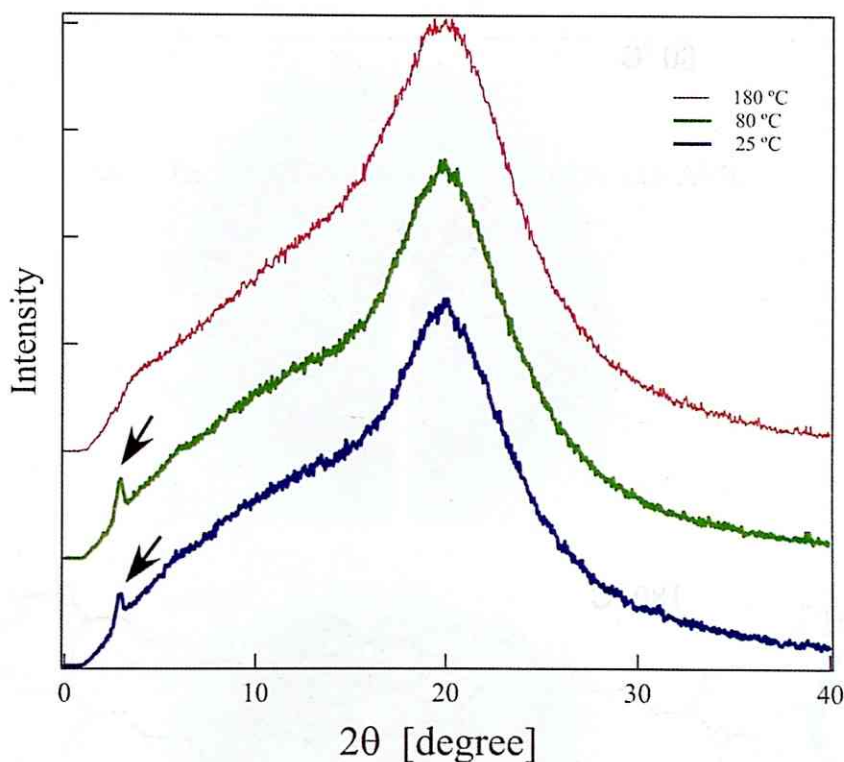


Fig. 4.19: WAXS patterns of CNBP- C_5 APR.

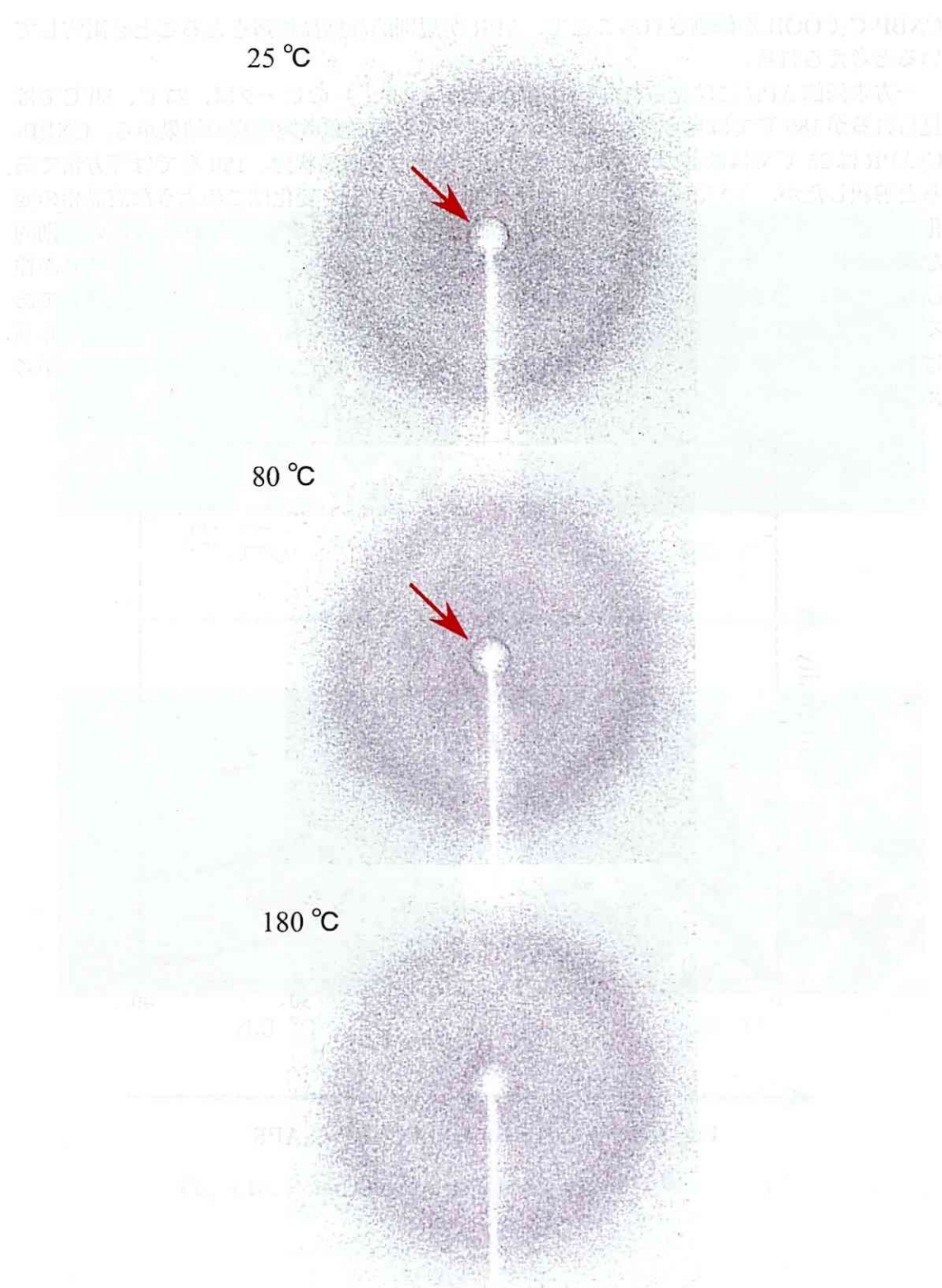
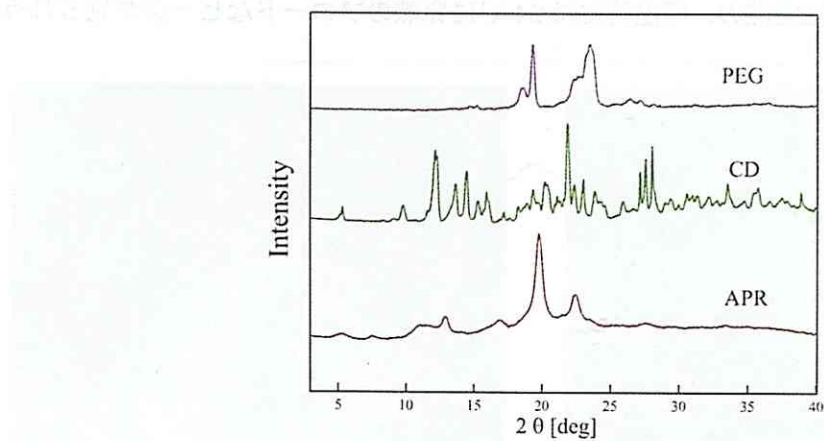
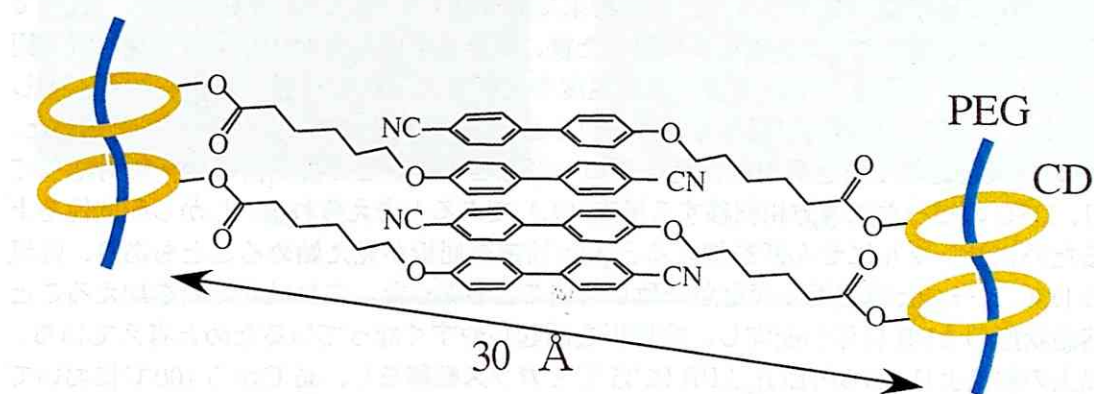


Fig. 4.20: WAXS images of CNBP-C₅APR at 25 °C, 80 °C and 180 °C.

Fig. 4.21: WAXS patterns of PEG, α -CD and APR.Fig. 4.22: Layer structure model of CNBP-C₅APR.

CNBP(EO)₂APR

CNBP(EO)₂APR の測定には、修飾率が70%のものを用いた。Fig. 4.23にDSCの結果を示す。昇温・降温時35℃付近にガラス転移特有のベースラインのシフトが見られる。また昇温時には103℃に吸熱の、降温時には94℃に発熱のブロードなピークが見られる。

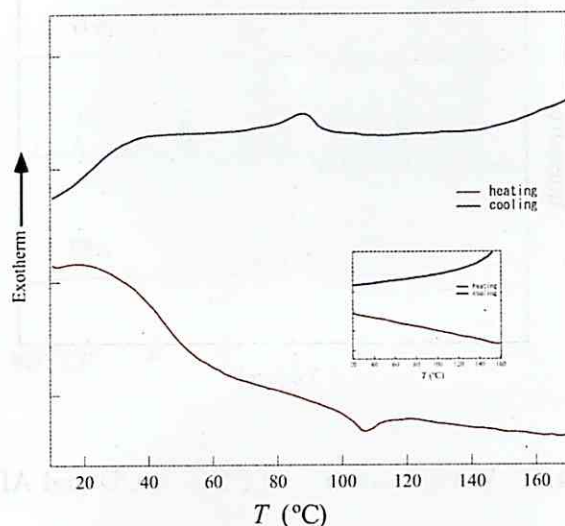
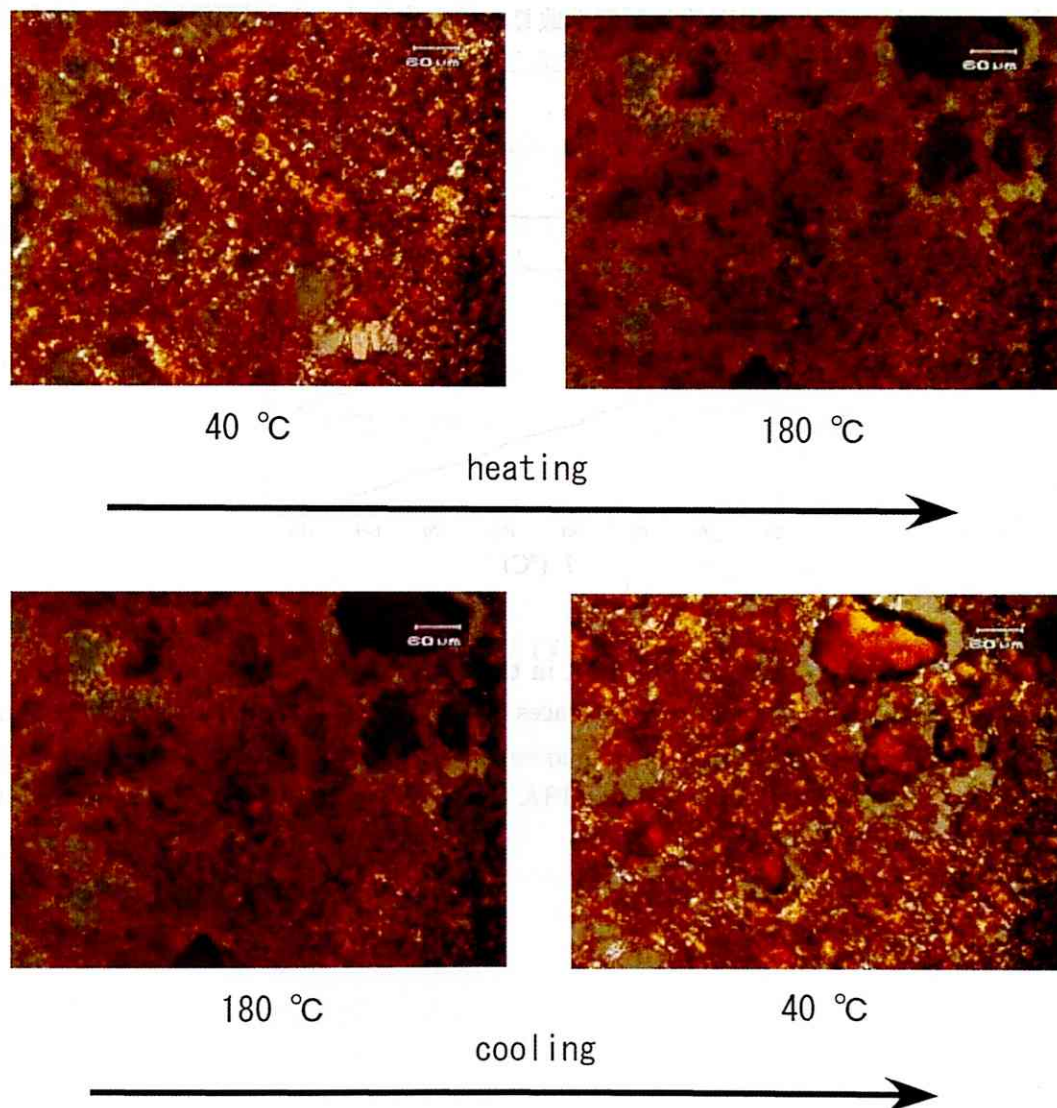


Fig. 4.23: DSC traces of CNBP(EO)₂APR in the second heating and cooling cycles at a rate of 10 °C/min. The inset shows DSC traces of APR in the second heating and cooling cycles at a rate of 10 °C/min.

Fig. 4.24に40℃と180℃での偏光顕微鏡写真を示す。偏光顕微鏡観察を行ったところ、まずはじめに温度を上げると、白い粉末であったCNBP(EO)₃APRは150℃近傍で溶融しはじめ飴状になった。200℃に達した後、温度を下げると110℃付近で複屈折が観察され始めた。室温まで下げた後、再び温度を上げると100℃付近から複屈折が消失した。200℃まで上げた後再び温度を下げてゆくと、110℃付近で複屈折が観察され始めた。DSCの結果と比較すると昇温降温時のブロードなピークがこの複屈折の変化に対応しており、DSCのピークは等方相転移する温度(T_i)であると考えられる。しかし配向性を上げるためにサンプルにせん断を加えると130℃で複屈折が見え始めることもあり、降温時のDSCピークと複屈折の変化が一致しないこともあった。これはせん断を加えることで溶融状態のAPR自体が配向し、複屈折を誘起しやすくなっているためと考えている。

以上の結果よりCNBP(EO)₂APRは35℃でガラス転移をし、35℃から100℃において中間相状態を取り、100℃付近で等方相転移していると考えられる。

Fig. 4.24: Polarizing optical micrographs of CNBP(EO)₂APR.

CNBP(EO)₃APR

CNBP(EO)₃APR（修飾率:20 %）のDSC測定を行ったところ、50℃付近にガラス転移が見られたが、等方相転移などのピークは見られず中間相をとらないことが分かった（Fig. 4.25）。これは、CNBP-C₅APRやCNBP(EO)₂APRと比較し、ビフェニルとCD間のスペーサー（ここではエチレンオキシド）が柔軟でかつ長いメソゲン基の剛直性が緩和され、メソゲン同士が規則的な配置を取りにくくなったことが原因と考えられる。

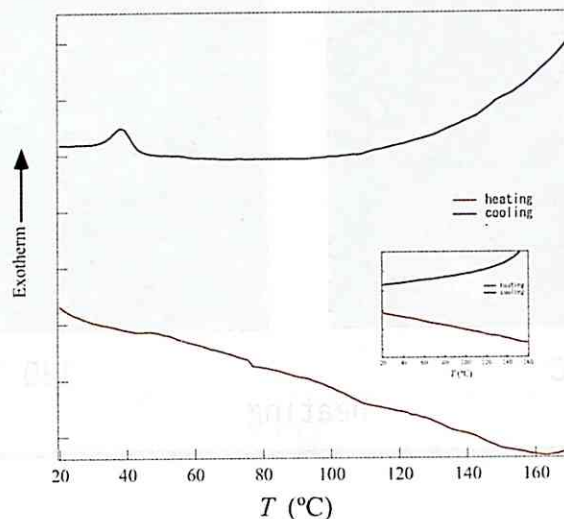


Fig. 4.25: DSC traces of CNBP(EO)₃APR in the second heating and cooling cycles at a rate of 10 °C/min. The inset shows DSC traces of APR in the second heating and cooling cycles at a rate of 10 °C/min.

BP-APR

BP-APR (修飾率:45 %) の DSC 測定を行ったところ 50 °C 付近にガラス転移が見られたが、等方相転移などのピークは見られず中間相をとらないことが分かった (Fig. 4.26)。これは先の CNBP(EO)₃APR とは逆に、ビフェニルと CD 間にスペーサーが存在しないため、ビフェニルがほぼ CD に固定されており、可動性がほとんどなく、規則的な配置を取るためにビフェニルが移動することが出来ないことが原因と考えられる。 T_g が CNBP-C₅APR や CNBP(EO)₂APR と比べて高い原因も、スペーサーが存在せず分子の剛直性が高いためであると考えられる。

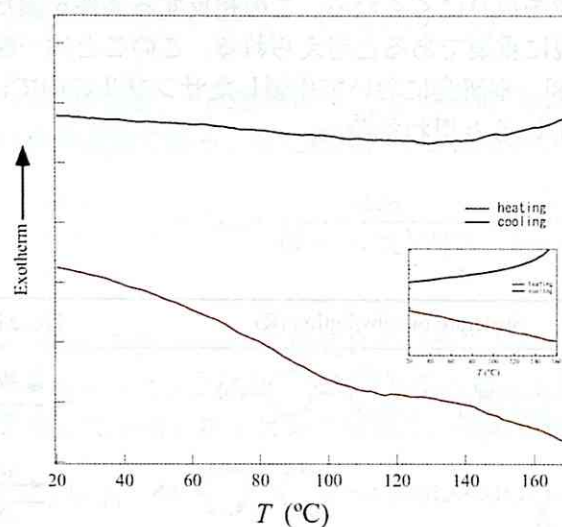


Fig. 4.26: DSC traces of BP-APR in the second heating and cooling cycles at a rate of 10 °C/min. The inset shows DSC traces of APR in the second heating and cooling cycles at a rate of 10 °C/min.

スペーサーと液晶相の有無との関係

今までに見てきたようにメソゲン化されたAPRは、メソゲンとCDとを結ぶスペーサーの有無、さらにはスペーサーの剛直性や長さが、液晶相や中間相の有無に関係している。CNBP-C₅APRやCNBP(EO)₂APRは液晶相を持つが、スペーサーが柔軟かつ比較的長いCNBP(EO)₃APRやスペーサーを持たないBP-APRは液晶相を持たない (Fig. 4.27)。

この結果より以下のことが分かる。メソゲンを修飾したAPRが液晶相を取るには、メソゲンにある程度の可動性が必要であり、スペーサーによって主鎖であるAPRとメソゲンの運動を分離する必要がある。しかしスペーサーの柔軟性が高すぎると、メソゲンの剛直性が緩和され規則的配置を取りにくくなる。この相反する条件を満たすようなスペーサーの選択が、液晶相の発現に重要であると考えられる。このことは一般の液晶ポリマーにも当てはまることである[8]。本研究において作製したサンプルの中では、CNBP-C₅APRが最もこの条件を満たしていると思われる。

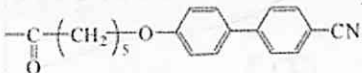
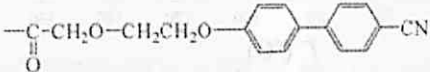
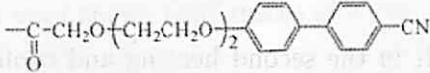
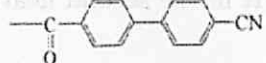
Compound	Structure of substitution (R)	Phase transition temperature
CNBP-C ₅ APR		g $\xrightleftharpoons[50^{\circ}\text{C}]{50^{\circ}\text{C}}$ M $\xrightleftharpoons[130^{\circ}\text{C}]{127^{\circ}\text{C}}$ I
CNBP(EO) ₂ APR		g $\xrightleftharpoons[35^{\circ}\text{C}]{35^{\circ}\text{C}}$ M $\xrightleftharpoons[103^{\circ}\text{C}]{94^{\circ}\text{C}}$ I
CNBP(EO) ₃ APR		g $\xrightleftharpoons[50^{\circ}\text{C}]{50^{\circ}\text{C}}$ I
BP-APR		g $\xrightleftharpoons[50^{\circ}\text{C}]{50^{\circ}\text{C}}$ I

Fig. 4.27: Thermal properties of Mesogen-substituted APR. The phase transition temperatures were determined by DSC (scan rate: $\pm 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$). M: mesophase, I: isotropic phase, g: grassy state.

4.3 メソゲン化ポリロタキサンの誘電緩和

メソゲン化ポリロタキサンの誘電緩和測定には、修飾率が40%のCNBP-C₅APRを用いた。未修飾APRの誘電緩和測定の結果をFig. 4.28に、CNBP-C₅APRの結果をFig. 4.29-4.32に示す。APRには1つの緩和が見られることに対し、CNBP-C₅APRでは緩和が2つ見られる。また、APRとCNBP-C₅APRで見られる緩和は、全て温度の上昇と共に高周波側へシフトしていることが分かる。フィッティングは電気伝導や電極分極・界面分極の効果を考慮したHavriliak-Negamiの式

$$\varepsilon^*(i\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau)^\beta)^\alpha} + \frac{A}{(i\omega)^\gamma} \quad (0 < \alpha, \beta < 1) \quad (4.1)$$

を用いた。ここで $\Delta\varepsilon$ は緩和強度、 τ は緩和時間、 ε_∞ は瞬時の応答である電子分極の寄与による誘電定数、 ω は角周波数である。また緩和が2つある場合は、

$$\varepsilon^*(i\omega) = \varepsilon_{1\infty} + \frac{\Delta\varepsilon_1}{(1 + (i\omega\tau_1)^{\beta_1})^{\alpha_1}} + \varepsilon_{2\infty} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{(1 + (i\omega\tau_2)^{\beta_2})^{\alpha_2}} + \frac{A}{(i\omega)^\gamma} \quad (0 < \alpha, \beta < 1) \quad (4.2)$$

として行った。

フィッティングを行ったところ、 $\beta = 1$ で精度良く行うことが出来、Cole-Coleの式に従うことが分かった。また $0 < \gamma < 1$ となり、サンプル内の電気伝導はホッピング伝導によるものであることを示唆している。ホッピング伝導は、複素導電率を σ^* とすると

$$\sigma^* \propto (i\omega)^s \quad (0 < s < 1) \quad (4.3)$$

と表すことが出来る。 σ^* は ε^* と

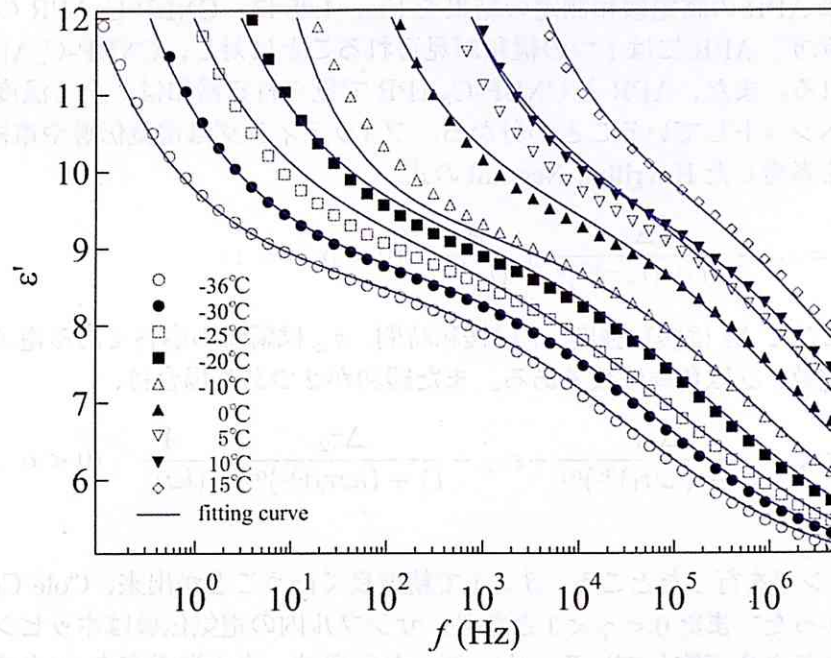
$$\varepsilon^* = \frac{\sigma^*}{i\omega}$$

の関係があるため $1 - s = \gamma$ とおくと、

$$\varepsilon^* \propto \frac{1}{(i\omega)^\gamma} \quad (0 < \gamma < 1)$$

となる。仮に(4.1)式や(4.2)式の最終項が直流電気伝導によるものであれば $\gamma = 1$ でなくてはならず、また電極分極や界面分極によるものであれば $\gamma > 1$ でなくてはならないため、ホッピング伝導によるものと考えた。

(a)



(b)

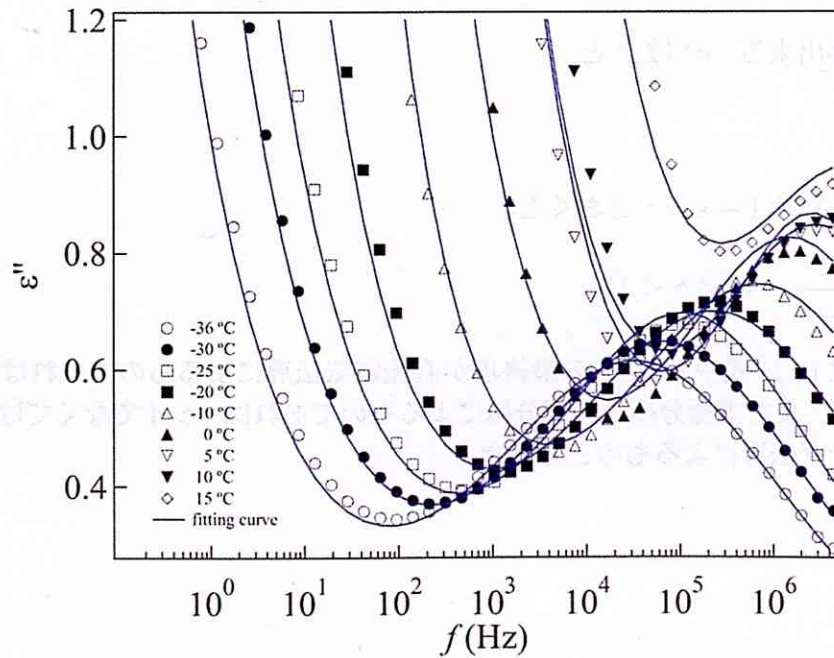


Fig. 4.28: Frequency dependence of (a) ϵ' and (b) ϵ'' of APR at -36°C – 15°C .

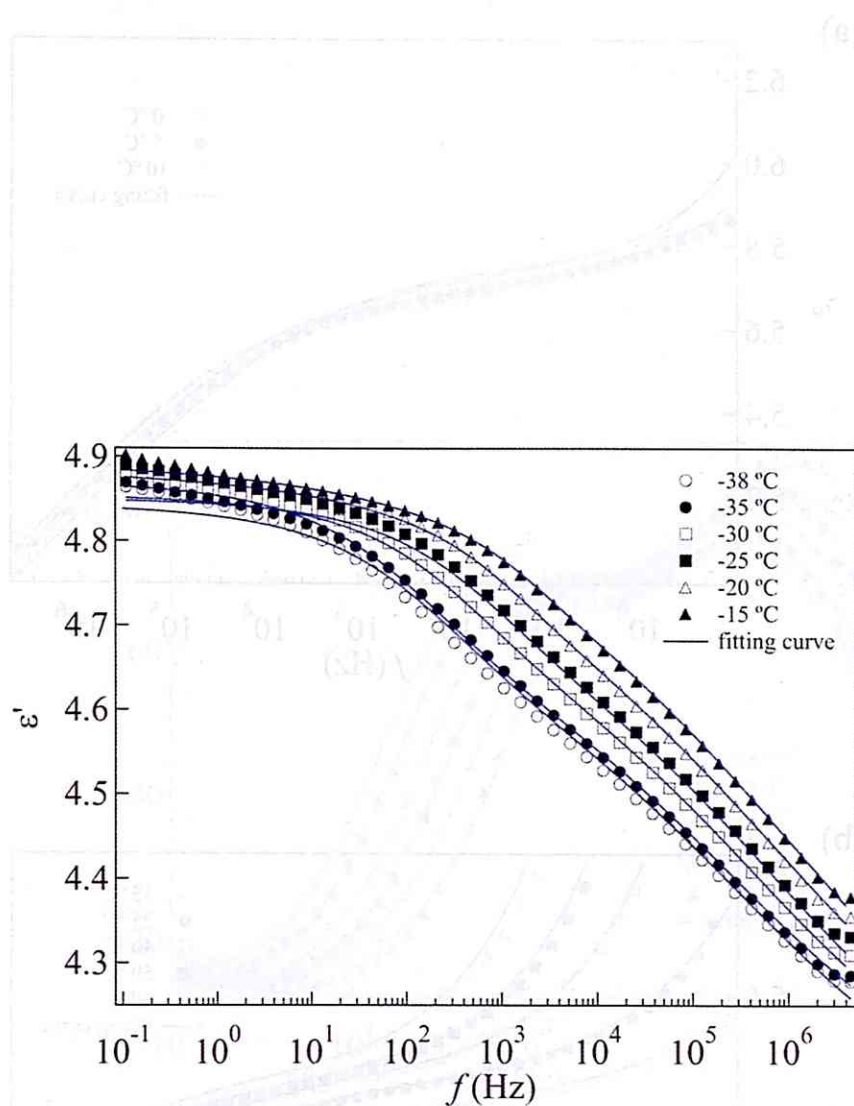


Fig. 4.29: Frequency dependence of ε' of CNBP-C₃APR at -38 °C – -15 °C.

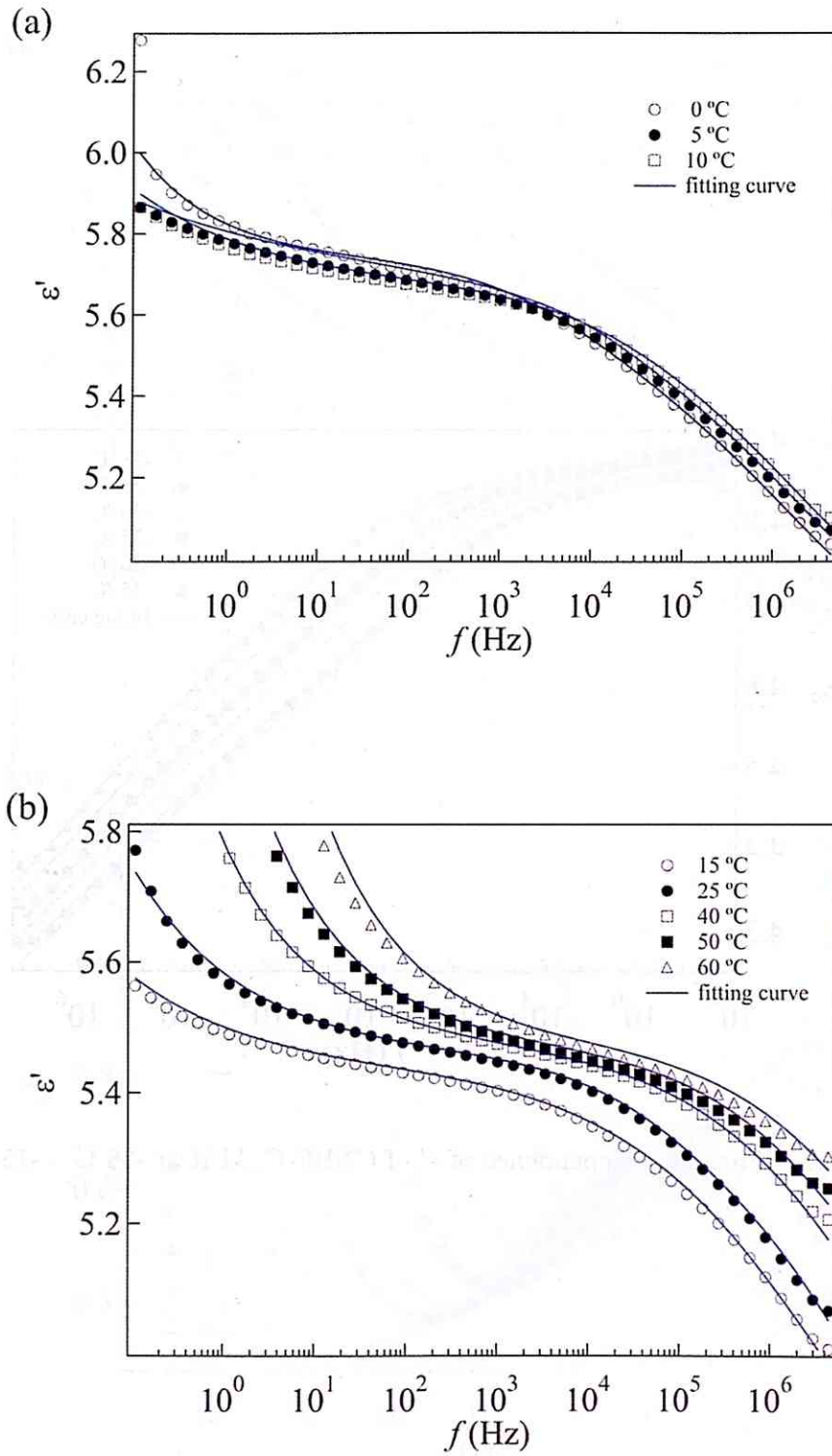


Fig. 4.30: Frequency dependence of ϵ' of CNBP-C₅APR at (a) 0 °C – 10 °C and (b) 15 °C – 60 °C.

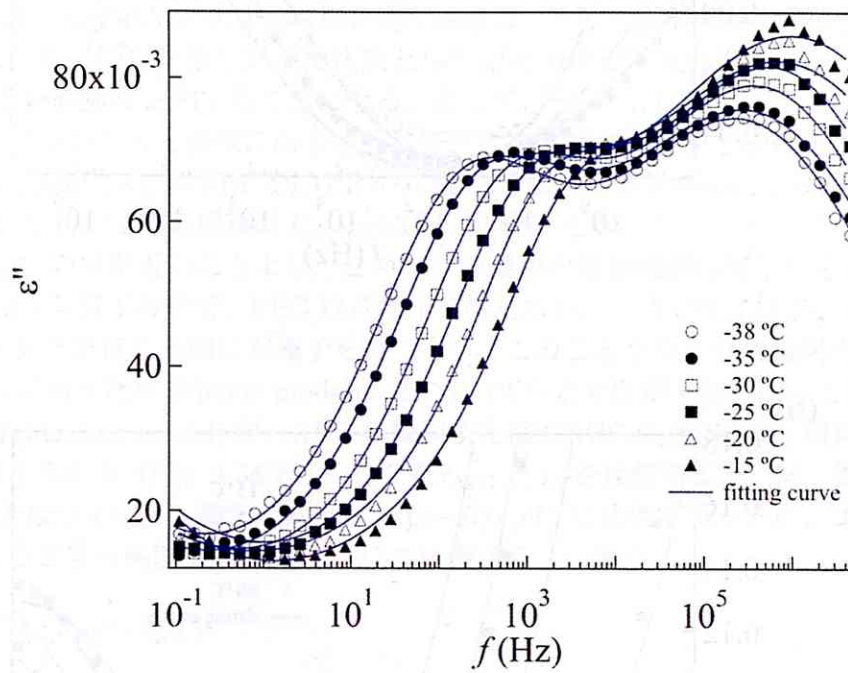


Fig. 4.31: Frequency dependence of ϵ'' of CNBP-C₅APR at -38 °C – -15 °C.

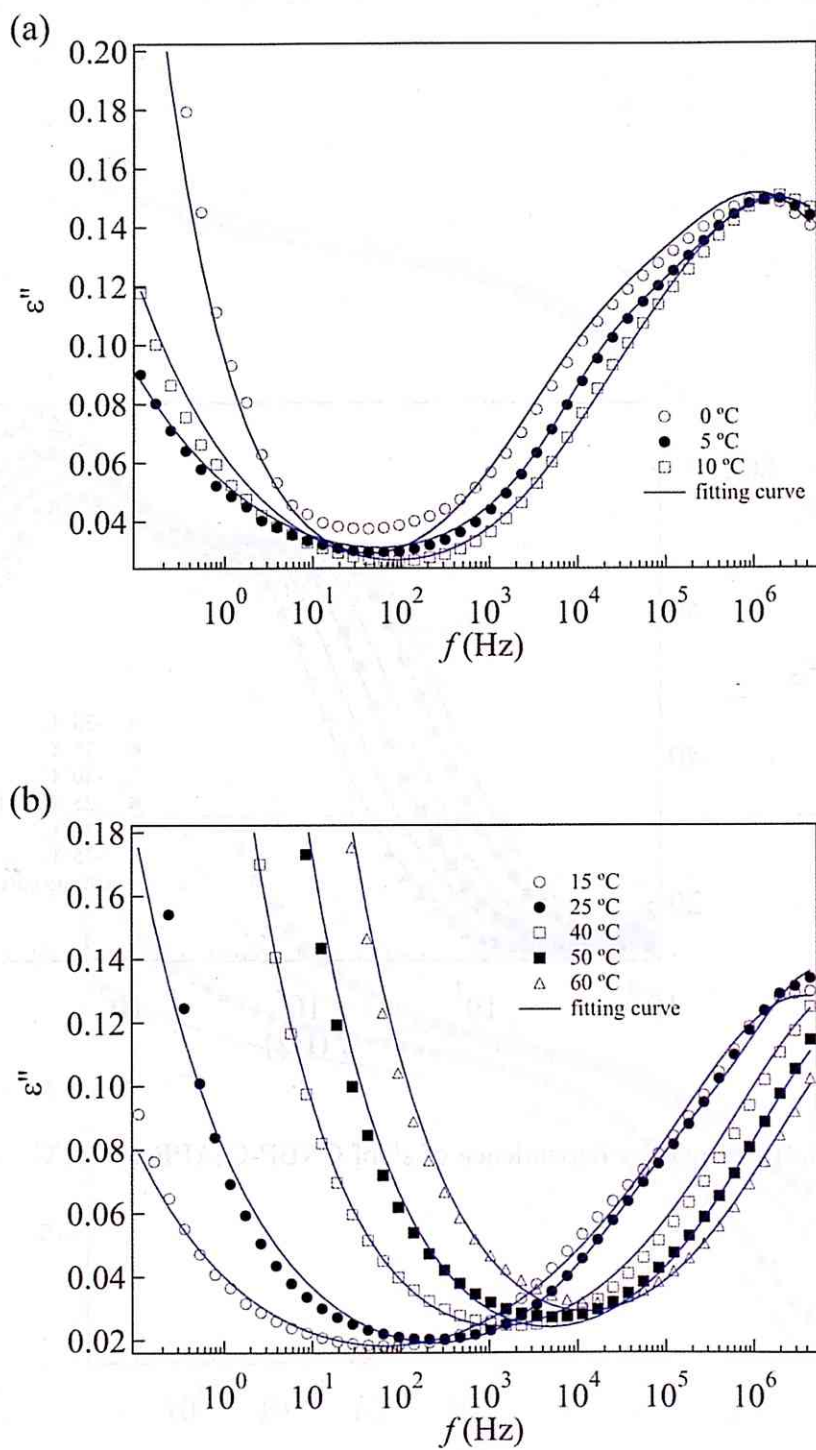


Fig. 4.32: Frequency dependence of ε'' of CNBP-C₅APR at (a) 0 °C – 10 °C and (b) 15 °C – 60 °C.

Fig. 4.33 に緩和時間 τ の温度依存性を示す。CNBP-C₅APR における 2 つの緩和は、低周波側を α 緩和、高周波側を β 緩和と呼ぶことにする。緩和時間の自然対数 $\ln \tau$ を $1/T$ に対してプロットすると、CNBP-C₅APR、APR 共に直線上にのることが分かり (Arrhenius プロット)、緩和過程が熱活性化過程であることを示唆している。

熱活性型の過程においては、その過程を特徴づける量 (ここでは τ) が $\exp(-E/k_B T)$ に比例する温度依存性を持つ。ここで E は活性化エネルギーである。これは、十分に大きな熱浴に接している系において、エネルギー E_1 、 E_2 の状態が実現する確率 p_1 、 p_2 が

$$\frac{p_1}{p_2} = \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{k_B T}\right) \quad (4.4)$$

という関係を満たすことに基づく。熱平衡状態にある系が活性化エネルギー E だけ熱活性化されて、異なる状態に変化する過程の進行速度は、活性状態が実現する確率に依存して決定される。その活性状態も熱平衡状態として記述できるものとする、その実現確率は、 $\exp(-E/k_B T)$ に比例することになる。よって、 $\tau \propto \exp(-E/k_B T)$ となり $\ln \tau$ は $1/T$ に対してプロットすると直線になる。そして、この直線の傾きから活性化エネルギー E を求めることが出来る。CNBP-C₅APR の α 緩和は $E_\alpha = 12.0$ kcal/mol、 β 緩和は $E_\beta = 6.0$ kcal/mol となり、APR の緩和は $E_{\text{APR}} = 13.9$ kcal/mol となった。

E_β と E_{APR} の値が近いことより、この 2 つの緩和の運動機構は等しいと考えられる。APR を構成する分子の中で、PEG は双極子を持たない。一方 CD には Fig. 4.34(a) に示すようにリングを貫く方向に双極子を持つ [27]。このことから、外部電場を与えた際の CD の PEG に沿った移動 (slide model)、または PEG と CD が一体となって PEG 鎖が屈曲する運動 (bending model) が、APR の緩和または CNBP-C₅APR の α 緩和として現れていると考えられる (Fig. 4.34(b))。ここで τ_{APR} と τ_α を比較すると、同一温度において $\tau_{\text{APR}} < \tau_\alpha$ となっている。緩和時間 τ は $\exp(-E/k_B T)$ に比例すると共に、エネルギー障壁を越えようとする頻度ファクター C にも比例する。つまり

$$\tau \propto C \exp(-E/k_B T) \quad (4.5)$$

となる。頻度ファクター C は微小振動や回転のしにくさを表し、運動単位の子を反映する。サイズが小さいものは C は小さく、サイズが大きいものは大きくなる。APR の CD と比較し、CNBP-C₅APR の CD はメソゲンが多く導入されているためサイズが大きくなっている。このため C も大きくなっており、 τ_{APR} よりも τ_α は一桁以上大きな値となっていると考えられる。

一方、CNBP-C₅APR の β 緩和はシアノビフェニルが導入されたことにより生じた緩和であると思われる。CD に導入されたシアノビフェニルが外部電場により回転運動すると同時に、CD がシアノビフェニルにつられて回転する運動 (rotation model) であると考えることが出来る (Fig. 4.34(c))。

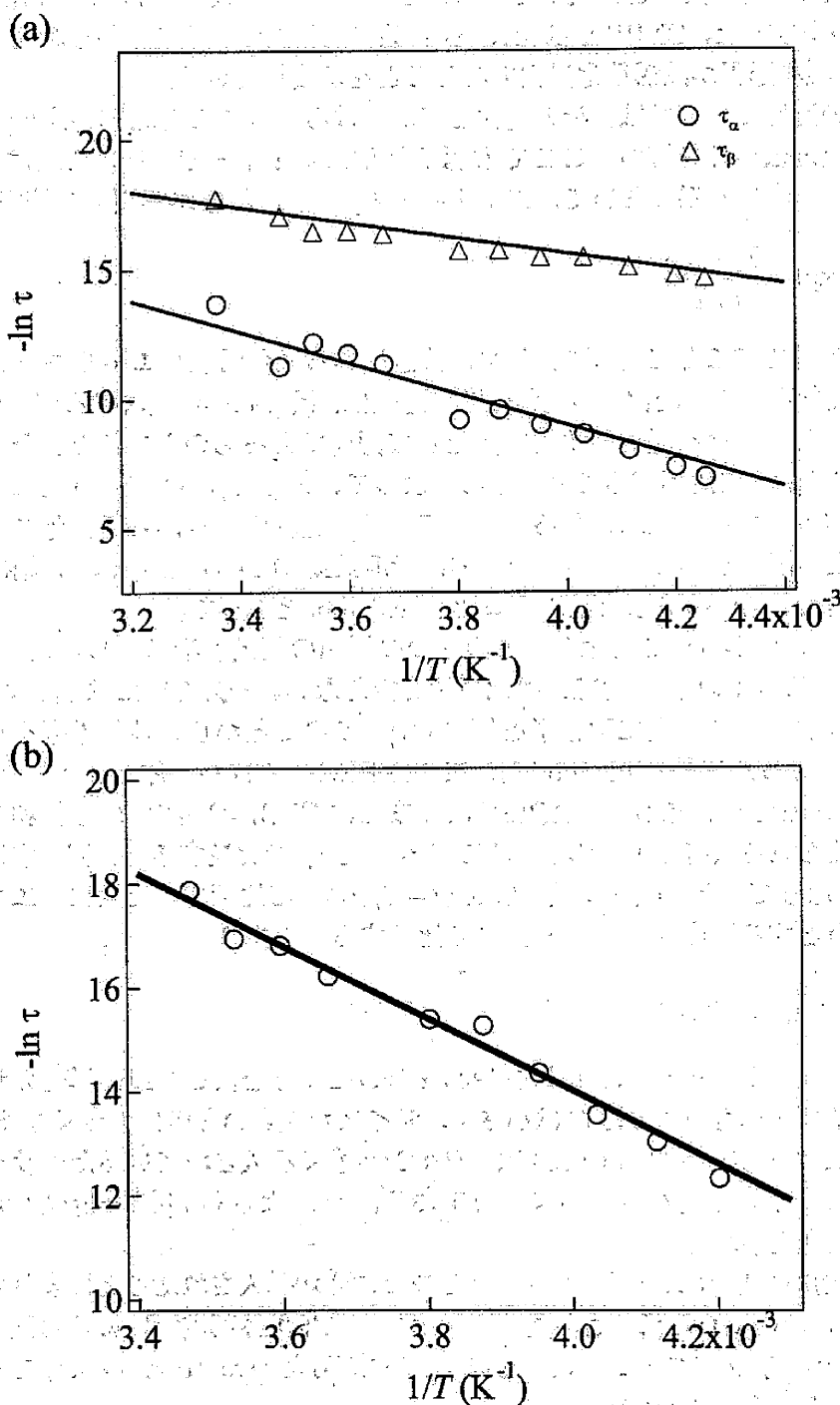


Fig. 4.33: Temperature dependence of relaxation time τ of (a) CNBP-C₅APR and (b) APR.

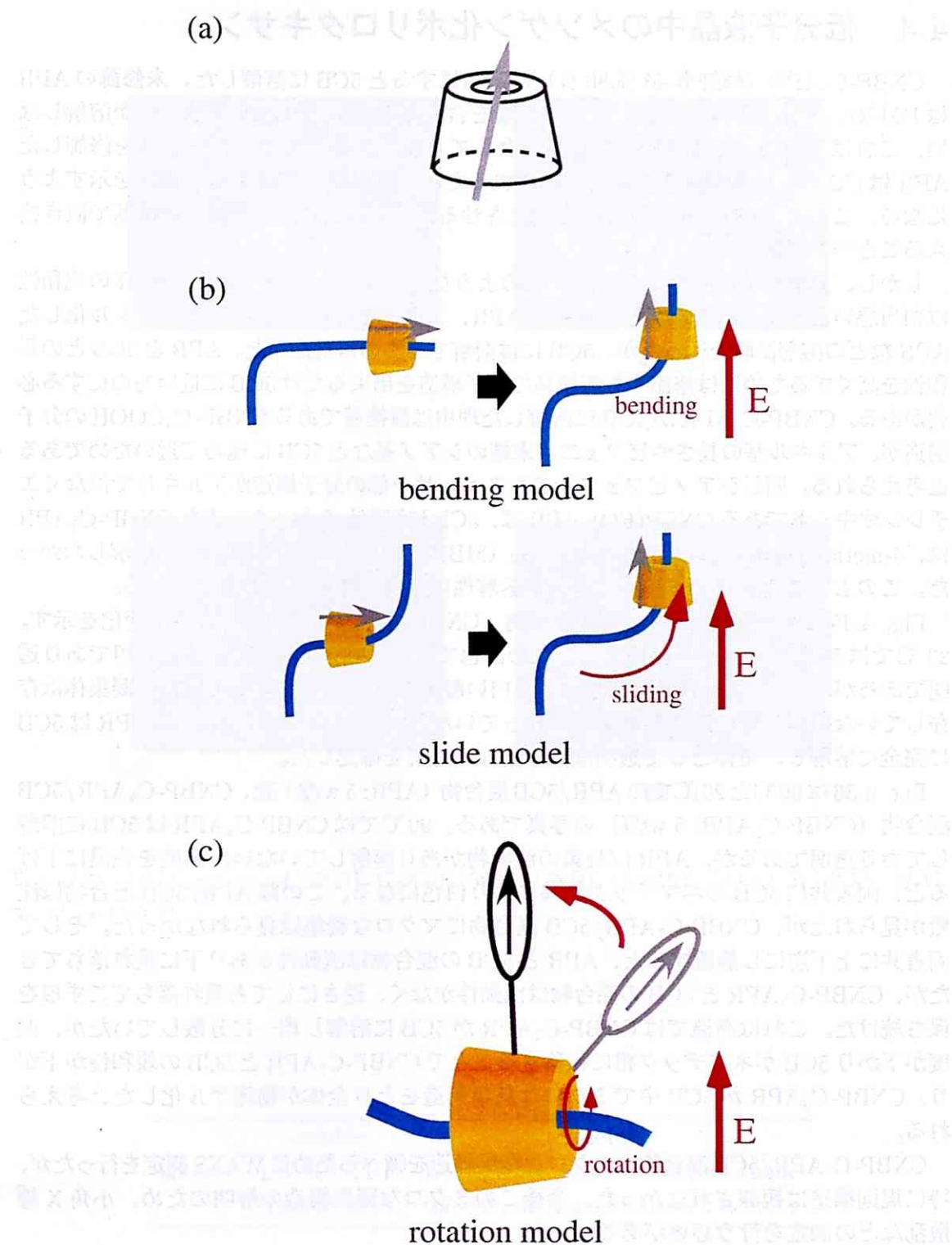


Fig. 4.34: (a) The dipole moment of α -CD. The arrows represent the dipole moment vector. (b) Relaxation process models of APR and α -relaxation of CNBP-C₅APR. (c) Relaxation process model of β -relaxation of CNBP-C₅APR.

4.4 低分子液晶中のメソゲン化ポリロタキサン

CNBP-C₅APR (修飾率:40 %,80 %)は高温にすると5CBに溶解した。未修飾のAPRはDMSO、アルカリ性水溶液、リチウム塩を含んだDMAcやDMF溶液にしか溶解しない。これはCD間のOH基同士が水素結合してしまうためである。メチル基を修飾したAPRはCDのOH基がメチル基で置換されるため、水素結合が減少し水溶性を示すようになる。このようにAPRの溶解性を変化させるためには、OH基を他の置換基で置き換えることが効果的である。

しかし、分子構造から考えても、5CBのようなビフェニルを持つ分子とAPRの親和性は相当悪いと考えられる。実際未修飾のAPR、メチル化したAPR、ヒドロキシル化したAPRなどの溶解試験を行ったが、5CBには溶解するものはなかった。APRと5CBとの親和性を高くするためには修飾する置換基の分子構造を出来るだけ5CBに近いものにする必要がある。CNBP-C₅APRが5CBに溶解した理由は置換基であるCNBP-C₅COOHの分子構造が、アルキル基の長さやビフェニル末端のシアノ基など5CBに極めて近いためであると考えられる。同じシアノビフェニルでもスペーサー部の分子構造がアルキルではなくエチレンオキシドであるCNBP(EO)₂APRは、5CBに溶解しなかった。またCNBP-C₅APRは、4-methoxybenzylidene-4'-butylaniline (MBBA)などの低分子液晶には溶解しなかった。このように微細な分子構造の違いが溶解性に大きく作用することが分かる。

Fig. 4.35にCNBP-C₅APR/5CB混合物(CNBP-C₅APR: 5 wt%)の温度変化を示す。23℃では5CBがネマチック相をとるため白色である。42℃では5CBは等方相であり透明であるが、CNBP-C₅APRは溶解せず、白い凝集体であった。55℃では白い凝集体は存在していないが、底に透明な凝集体が残っていた。90℃になるとCNBP-C₅APRは5CBに完全に溶解し、全体として透明な液体となり溶解を確認した。

Fig. 4.36は90℃と20℃でのAPR/5CB混合物(APR: 5 wt%)と、CNBP-C₅APR/5CB混合物(CNBP-C₅APR: 5 wt%)の写真である。90℃ではCNBP-C₅APRは5CBに溶解しており透明であるが、APRは凝集の沈殿物があり溶解していない。温度を室温に下げると、両者共に5CBのネマチック転移により白色になる。この際APR/5CB混合物は沈殿が見られたが、CNBP-C₅APR/5CB混合物にマクロな凝集は見られなかった。そして両者共に上下逆にし静置すると、APRと5CBの混合物は流動性があり下に垂れ落ちてきたが、CNBP-C₅APRと5CBの混合物は流動性がなく、逆さにしても垂れ落ちてこず形を保ち続けた。これは高温ではCNBP-C₅APRが5CBに溶解し均一に分散していたが、温度が下がり5CBがネマチック相に転移することでCNBP-C₅APRと5CBの親和性が下がり、CNBP-C₅APRが5CB中でミクロな凝集構造をとり全体が物理ゲル化したと考えられる。

CNBP-C₅APR/5CB混合物のミクロな凝集構造を調べるためにWAXS測定を行ったが、特に規則構造は観測されなかった。今後このミクロな凝集構造の解明のため、小角X線散乱などの測定を行う必要がある。

低分子液晶ではない、一般的な溶媒についてもCNBP-C₅APRの溶解性試験を行ったので以下に示す。DMSO、THF、DMAc/LiCl溶液にはCNBP-C₅APRは溶解したが、それ以外の溶媒(DMF、クロロホルム、塩化メチレン、トルエン、メタノール、エタノール、アセトン)には溶解しなかった。結果をTable 4.2にまとめる。

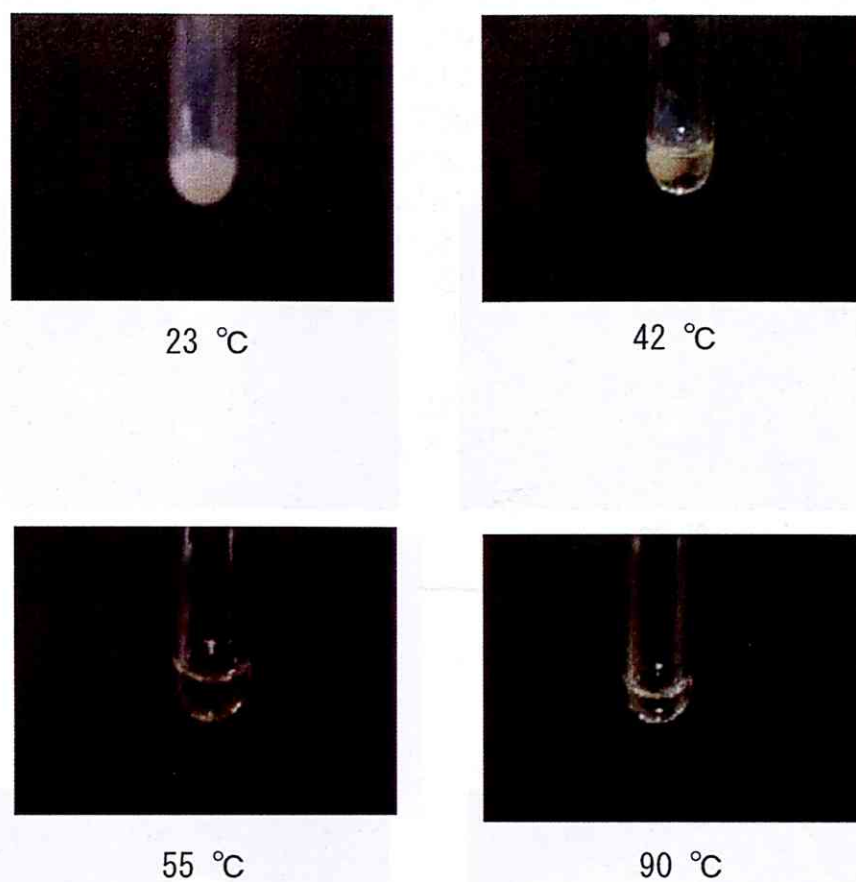


Fig. 4.35: Photographs of CNBP-C₅APR/5CB (CNBP-C₅APR: 5wt%) at 23 °C, 42 °C, 55 °C and 90 °C.

	soluble	insoluble
solvent	DMSO, THF DMAc/LiCl	DMF, chloroform, dichloromethane toluene, methanol, ethanol, acetone

Table 4.2: Solubility of CNBP-C₅APR.

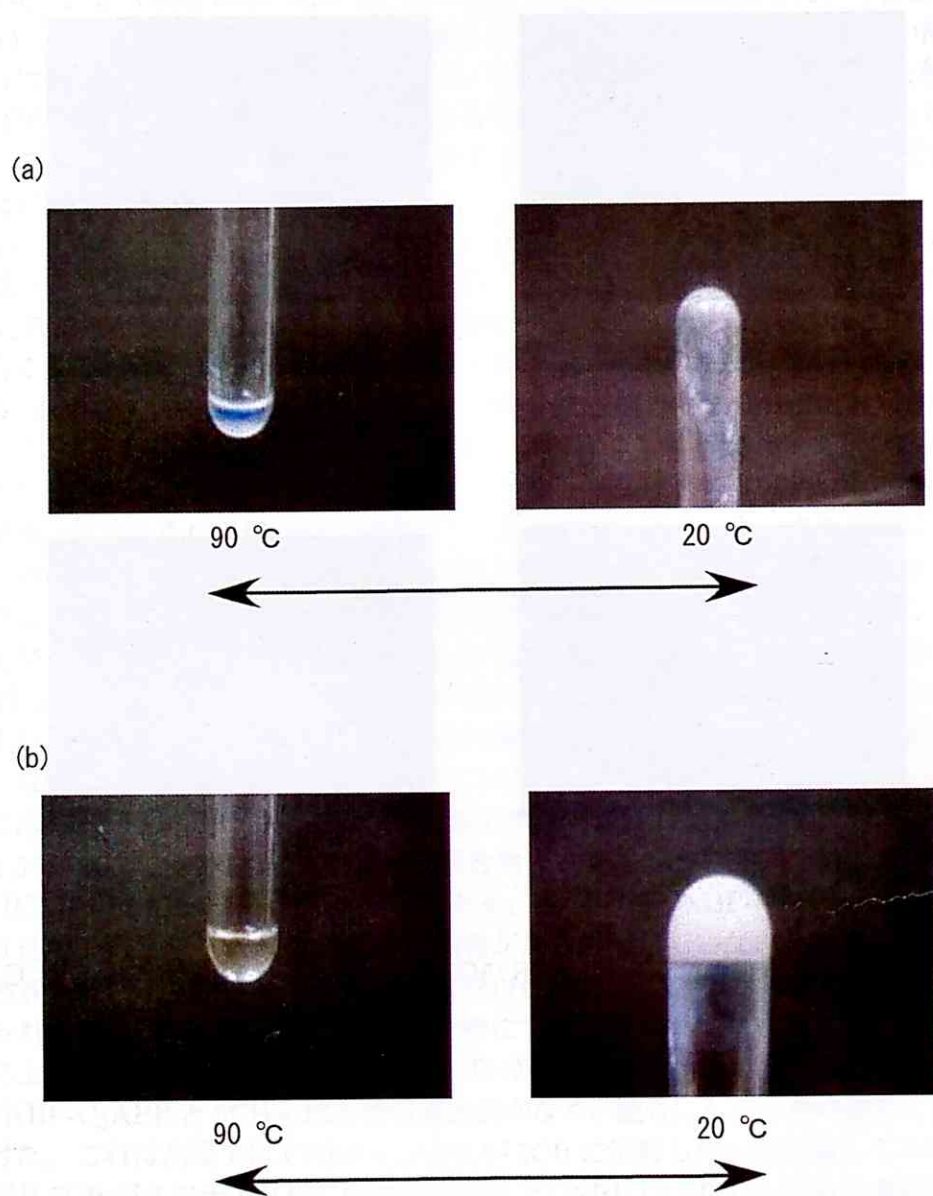


Fig. 4.36: Photographs of (a) APR/5CB mixture (APR: 5 wt%) and (b) CNBP-C₅APR/5CB mixture (CNBP-C₅APR: 5 wt%).

4.5 低分子液晶を含むメソゲン化ポリロタキサンフィルム

CNBP-C₅APR (修飾率:40 %) 10 mg と 5CB 100 μ l を 150 μ l の THF に溶解した後、スライドガラス上にキャストしたものを、50 $^{\circ}$ C のホットプレートに乗せ THF を揮発させることで CNBP-C₅APR と 5CB からなるフィルムを作製した。

このフィルムは室温では白色だが 37 $^{\circ}$ C で透明になり、温度を下げると再び白色に戻った。またこの変化は数秒以内に完了し、迅速な温度応答性を示した (Fig. 4.37)。このフィルムをクロスニコルの状態にした偏光板の間に挟み光の透過性を見たところ、室温では光は透過し、37 $^{\circ}$ C 以上では光は透過しなかった。このように温度変化により複屈折の有無が見られフィルムが液晶-等方相転移していることが分かる。5CB は 35 $^{\circ}$ C で等方相からネマチック相に転移する。よってこれらの変化は 5CB の液晶転移によって誘起されていると考えられる。

5CB の液晶転移による 5CB と CNBP-C₅APR との親和性の変化も、このフィルムの温度変化に寄与していると考えられるが、現段階ではこれ以上のことは判断できない。

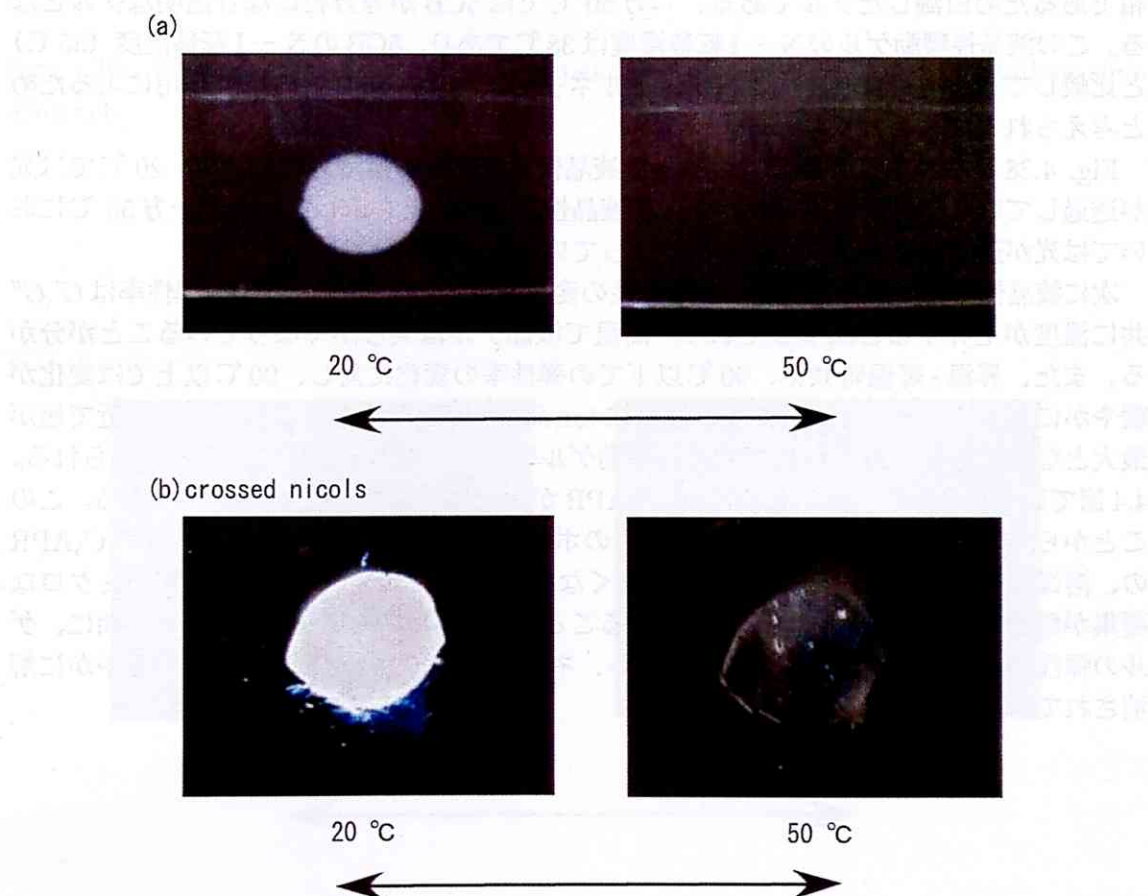


Fig. 4.37: (a) Photographs of CNBP-C₅APR/5CB film and (b) that of under crossed nicols at 20 $^{\circ}$ C and 50 $^{\circ}$ C.

4.6 液晶性環動ゲル

4.4 節において CNBP-C₅APR/5CB 混合物による物理ゲルについて述べた。本節では CNBP-C₅APR の CD 間を化学架橋することで作製した液晶性環動ゲルについて述べる。

作製法は、まず CNBP-C₅APR (修飾率:40 %) 20 mg を 80 °C で 1 時間減圧乾燥し、これをグローブボックス中で 5CB 100 μ l と共に 150 μ l の THF に溶解させた。減圧乾燥は、架橋剤として使用する CDI が水と反応してしまうことを防ぐためである。ここに CDI を 2.5 mg 加えて密閉した容器の中で、60 °C で 1 日静置し架橋反応を行った。その後ゲル化したサンプルを密閉容器から取り出し、60 °C で 2 日静置することで THF を揮発させ、溶媒として 5CB を含む液晶性環動ゲルを得た。修飾率が 80 % の CNBP-C₅APR は CDI による架橋が出来なかった。これは修飾率が高いため架橋できる OH 基の数が少ないことや、導入されたメソゲンが多いため OH 基の架橋を阻害していることが理由として考えられる。

Fig. 4.38 に液晶性環動ゲルの温度変化を示す。20 °C では溶媒である 5CB がネマチック相であるため白濁したゲルである。一方 50 °C では 5CB が等方相になり透明なゲルとなる。この液晶性環動ゲルの N-I 転移温度は 38 °C であり、5CB の N-I 転移温度 (35 °C) と比較して若干高くなった。これは、ゲルネットワークと 5CB との相互作用によるためと考えられる。

Fig. 4.38 にクロスニコル下で観察した液晶性環動ゲルの温度変化を示す。20 °C では光が透過している。この複屈折性はゲルが液晶性であることを示している。一方 50 °C においては光が透過せず、ゲルは等方相になっていることを示している。

次に液晶性環動ゲルの温度による粘弾性の変化を測定した (Fig. 4.40)。弾性率は G' , G'' 共に温度が上昇すると減少しており、高温で液晶ゲルは柔らかくなっていることが分かる。また、昇温・降温時共に、90 °C 以下での弾性率の変化に対し、90 °C 以上では変化が緩やかになっていることが分かる。同様に $\tan \delta$ の温度依存性を見ると、90 °C 付近で値が最大となっており、90 °C 付近で液晶性環動ゲルにおいて緩和が生じていると考えられる。4.4 節で述べたように、5CB に CNBP-C₅APR が完全に溶解する温度は 90 °C である。このことから 90 °C における緩和は、液晶ゲルのポリマーネットワークである CNBP-C₅APR の、溶媒である 5CB に対する相溶性が高くなり、液晶ゲル内でネットワークのミクロな凝集が解消されたことによるものと考えることが出来る。室温から 90 °C までの間に、ゲルの弾性率が徐々に低下していることから、ネットワークのミクロな凝集がゆるやかに解消されていることが考えられる。

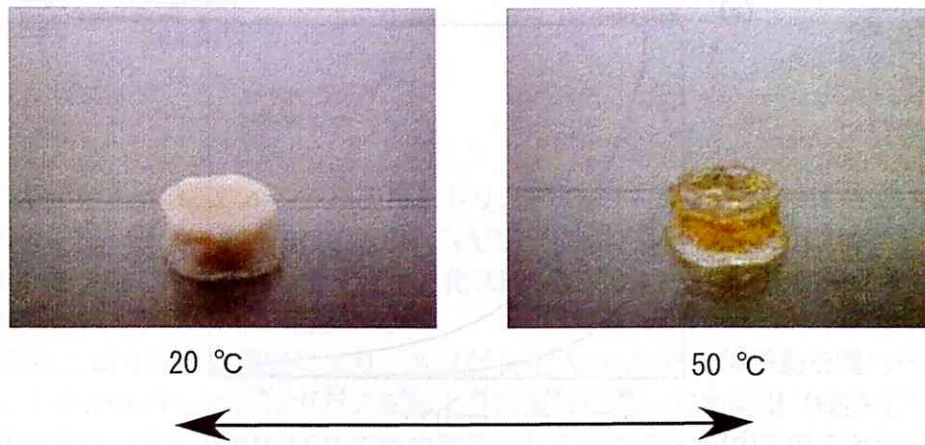


Fig. 4.38: Photographs of temperature-dependent alteration of liquid crystalline slide-ring gel.

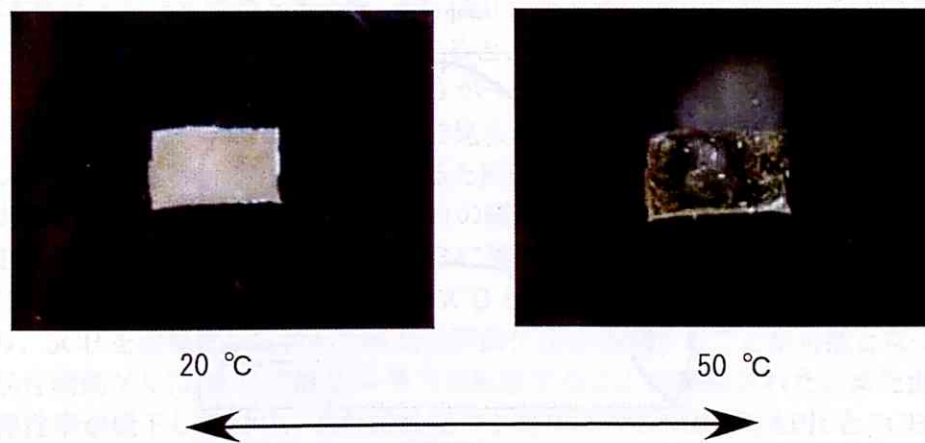


Fig. 4.39: Photographs of temperature-dependent alteration of liquid crystalline slide-ring gel under crossed nicols.

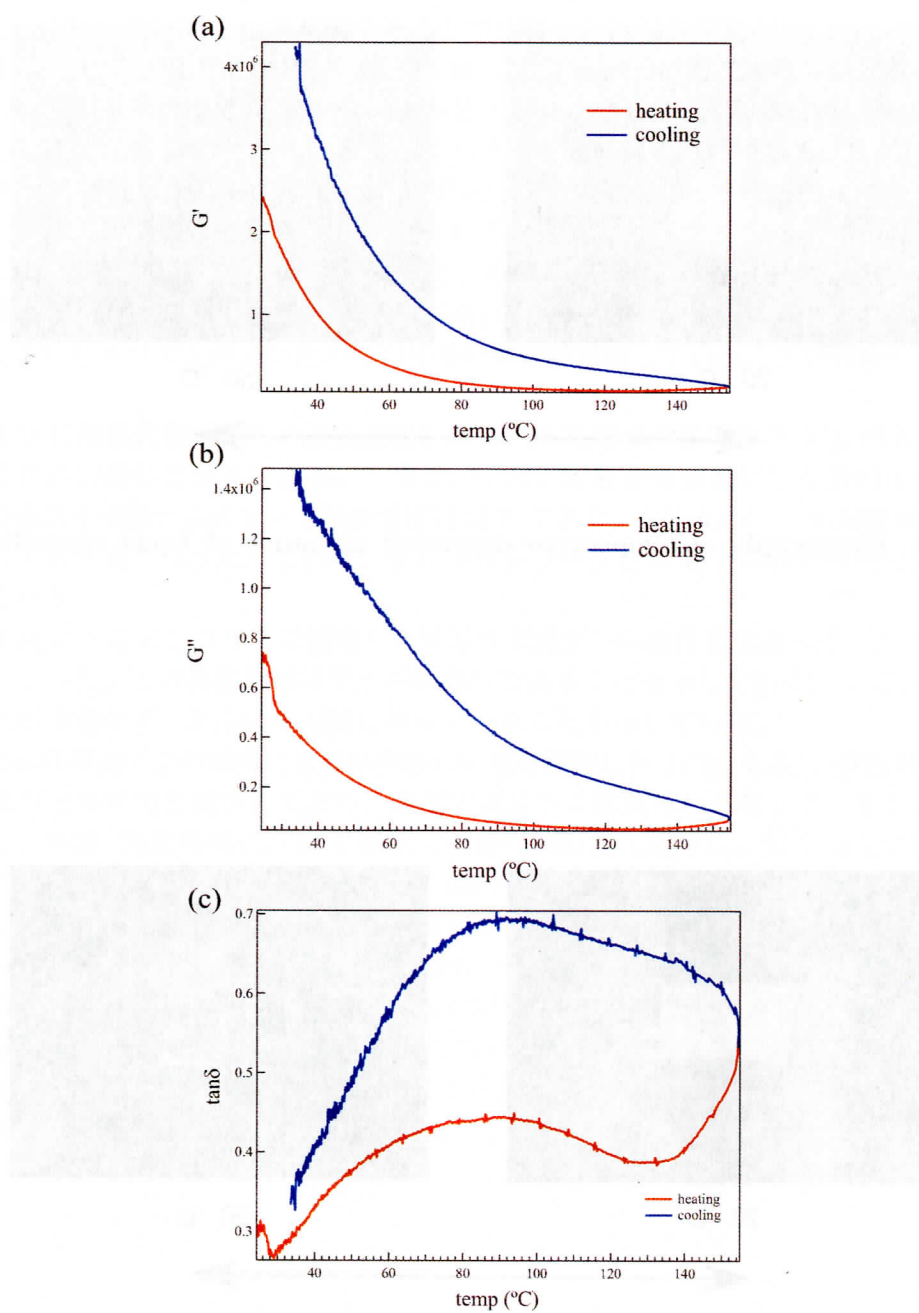


Fig. 4.40: Temperature dependence of viscoelastic modulus, (a) G' , (b) G'' and (c) $\tan \delta$ of liquid crystalline slide-ring gel.

第5章 結論

ポリロタキサン (APR) の α -シクロデキストリン (CD) に、シアノビフェニルなどのメソゲン基を導入したメソゲン化 APR (CNBP- C_5 APR、CNBP(EO) $_2$ APR、CNBP(EO) $_3$ APR、BP-APR) を合成した。合成したメソゲン化 APR は NMR 測定と GPC 測定により、メソゲンが修飾されていることを確認した。

DSC 測定と偏光顕微鏡観察により、メソゲン化 APR の熱転移挙動を調べた。CNBP- C_5 APR、CNBP(EO) $_2$ APR はガラス転移より高温域において中間相 (液晶相) をとったが、CNBP(EO) $_3$ APR と BP-APR では中間相は見られなかった。このことから、主鎖である APR とメソゲンとの運動を分離しながらも剛直性を出来るだけ損なわないという、相反する条件を満たすようなスペーサーの選択が、液晶相の発現に大きく寄与していると考えられる。また WAXS 測定により、CNBP- C_5 APR の中間相や液晶ガラス状態では、30 Å の周期構造が存在することが分かった。メソゲンの分子長や CD のサイズと比較すると、この構造はメソゲンの導入された CD の配列によるものと考えられる。

CNBP- C_5 APR の電場に対する応答性を調べるために誘電緩和測定を行ったところ、2 つの緩和が見られた。未修飾の APR では 1 つの緩和が見られ、Arrhenius プロットにより求めた活性化エネルギーを比較したところ、CNBP- C_5 APR で見られた低周波側の緩和とほぼ一致した。このことにより、CNBP- C_5 APR の 2 つの緩和のうち低周波側のものは APR が本来持っている緩和と考えた。CD はリングを貫く方向に双極子を持つこと、さらに PEG は双極子を持たないことを考慮すると、この緩和は、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 鎖が屈曲する運動によるものと考えられる。一方 CNBP- C_5 APR で見られた高周波側の緩和は、CD に導入されたメソゲンが電場に応答して回転運動をすると同時に、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。今後、それぞれの緩和機構を詳細に検討する必要がある。

CNBP- C_5 APR は低分子液晶である 5CB に溶解した。これは APR 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。作製した液晶性環動ゲルは 38 °C で液晶 - 等方相転移することが確認された。また温度の上昇と共に弾性率が低下しており、これは温度の上昇により CNBP- C_5 APR と 5CB との親和性が向上し、液晶性環動ゲルのネットワークである CNBP- C_5 APR のミクロな凝集が徐々に解消されているためであると考えられる。今後、このゲルの電場による変形挙動を検証してゆくことで、ソフトアクチュエータへの展開が期待される。

付 録 A リオトロピック液晶性環動ゲル

A.1 リオトロピック液晶

環動ゲル中での液晶の挙動についての知見を集めるために、リオトロピック液晶を含んだ環動ゲルを作製した。

リオトロピック液晶はサーモトロピック液晶とは異なり、水などの溶液中で液晶相を形成し、濃度と温度が液晶性を支配する。リオトロピック液晶には、分子内に親水部と疎水部とを持つ両親媒性分子、直線的で剛直な高分子、親水基で置換された多芳香族環構造を持つクロモニックなどがある。クロモニック液晶は水溶液中で、室温かつ低濃度でN相やM相をとり、温度変化によって相転移する。またラビング処理したセル中やせん断を加えることにより、均一配向することが知られている。これらの理由より、本研究ではクロモニック液晶を用いた。

本研究で用いたクロモニック液晶は、disodium cromoglycate (DSCG)[28]である。DSCGの分子構造をFig. A.1 (a)に示す。DSCGは板状の分子であり、大きなベンゼン環領域と水に溶解するためのイオン部位を持つ。水溶液中で分子間のベンゼン環がスタックすることにより、Fig. A.1 (b)のようにカラム構造をとる。そして、濃度によってこのカラム同士が配列し、液晶相であるN相やM相をとる (Fig. A.1 (c))。DSCG水溶液の濃度と温度に対する相図をFig. A.2に示す。

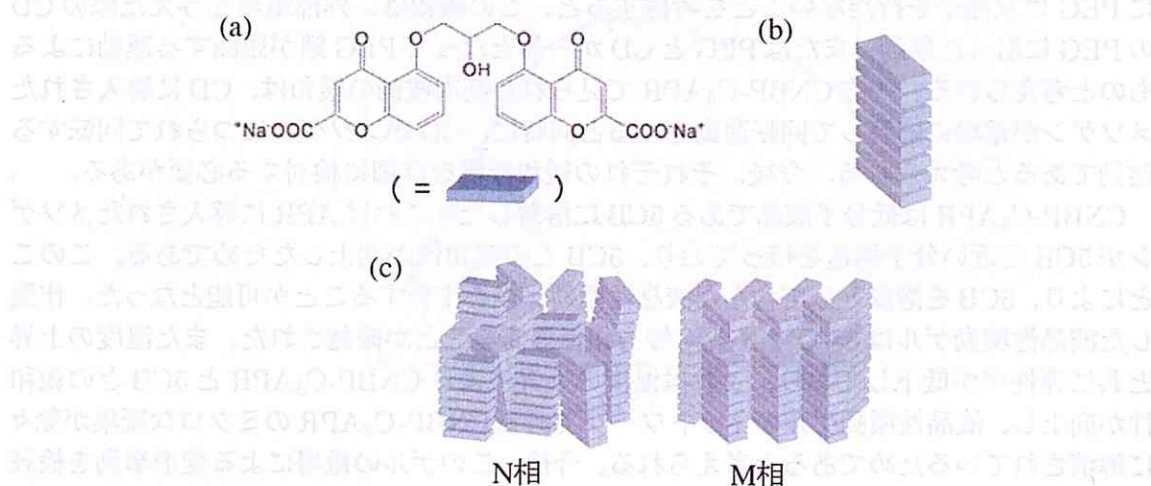


Fig. A.1: (a) Molecular structure of DSCG. (b) Columnar structure of DSCG. (c) Liquid crystalline structures of DSCG.

A.3 相転移

A.3.1 相転移

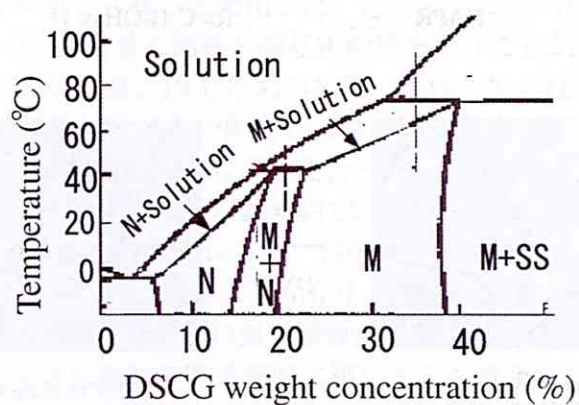


Fig. A.2: The phase diagram of the DSCG/water system.

A.2 合成法

未修飾の APR は水に溶解しないため、DSCG 水溶液中で未修飾の APR を架橋することは出来ない。そこでリオトロピック液晶性環動ゲル (DSCG 環動ゲル) の作製には、CD の OH 基をヒドロキシプロピル基で置換した、水に可溶な HAPR を用いた (Fig. A.3(a))。DSCG 15 wt% 環動ゲルの合成法を示す (Fig. A.3(b))。0.05 N の水酸化ナトリウム水溶液 1 ml に、HAPR 150 mg と DSCG 175 mg を溶解した。ここに架橋剤としてジビミルスルホン (DVS) を 20 μ l 加えて、攪拌し溶解させた。攪拌を停止した後、1 日静置することで架橋が完了し、リオトロピック液晶を溶媒として含んだ DSCG 環動ゲルが合成された (Fig. A.4)。

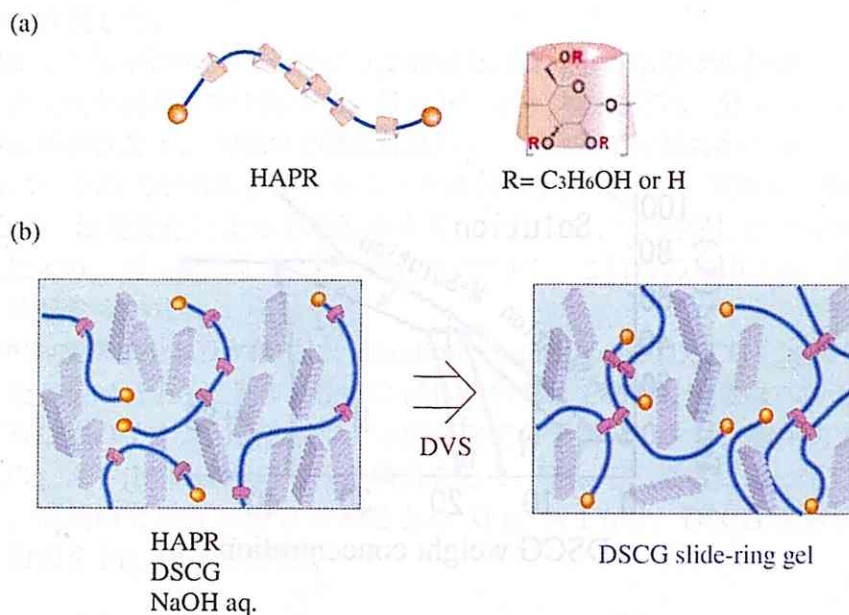


Fig. A.3: (a) HAPR. (b) The synthesis of DSCG slide-ring gel.



Fig. A.4: Photographs of DSCG slide-ring gel.

A.3 相転移

作製した DSCG 環動ゲルをクロスニコル下で観察すると、室温で複屈折が見られ、液晶相をとっていることがわかった。また温度変化によって N 相から等方相 (I 相) へと相転移し、昇温・降温に応じて N-I 転移を繰り返した (Fig. A.5)。

Fig. A.6 は 15 wt%DSCG 水溶液の偏光顕微鏡観察の結果である。観察は一方向にラビング処理したセル中で行った。20 °C では N 相特有の模様が見られ、27 °C で転移が開始した。そして温度上昇と共に徐々に等方相の領域 (黒い領域) が増加し、37 °C において完全に等方相になった。そこから温度を下げてゆくと徐々に等方相から N 相へと変化し、22 °C において一方向に均一配向した N 相が見られた。この転移挙動は、Fig. A.2 に示した相図と一致するものであった。

一方 Fig. A.7 はラビング処理したセル中における、15 wt%DSCG 環動ゲルの偏光顕微鏡観察の結果である。15 wt%DSCG 水溶液の結果と同様に、室温から温度を上げていくと、徐々に N 相から等方相に相転移し 43 °C で完全に等方相となった。そこから温度を下げていくと徐々に等方相から N 相へと変化した。このように 15 wt%DSCG 環動ゲル中の DSCG は、15 wt%DSCG 水溶液と同様の液晶相転移を行うことが分かった。しかし、15 wt%DSCG 環動ゲルにおいては、19 °C において均一配向していない。これは環動ゲルのポリマーネットワークが DSCG の均一配向を妨げているためと考えられる。

次に熱転移挙動を調べるために、DSC 測定を行った。HAPR 環動ゲル (溶媒は水のみで DSCG は含まない) は転移を示すピークは見られない (Fig. A.8(a))。一方、15 wt%DSCG 水溶液と 15 wt%DSCG 環動ゲルにおいては、ほぼ等しい位置に昇温時には吸熱の、降温時には発熱のピークが見られた (Fig. A.8(b)(c))。DSC 測定における昇温時の転移の終了点、降温時の転移開始点は、それぞれ偏光顕微鏡観察の昇温時における N-I 転移の終了温度と、降温時における I-N 転移の開始温度に相当すると考えられる。

以上、偏光顕微鏡観察と DSC 測定の結果から、DSCG 環動ゲル中での DSCG は、DSCG 水溶液と同様に N-I 液晶転移が起きていることが分かった。

crossed nicols



25 °C (N相)



50 °C (等方相)

Fig. A.5: Photographs of DSCG slide-ring gel under crossed nicols at 25 °C and 50 °C.

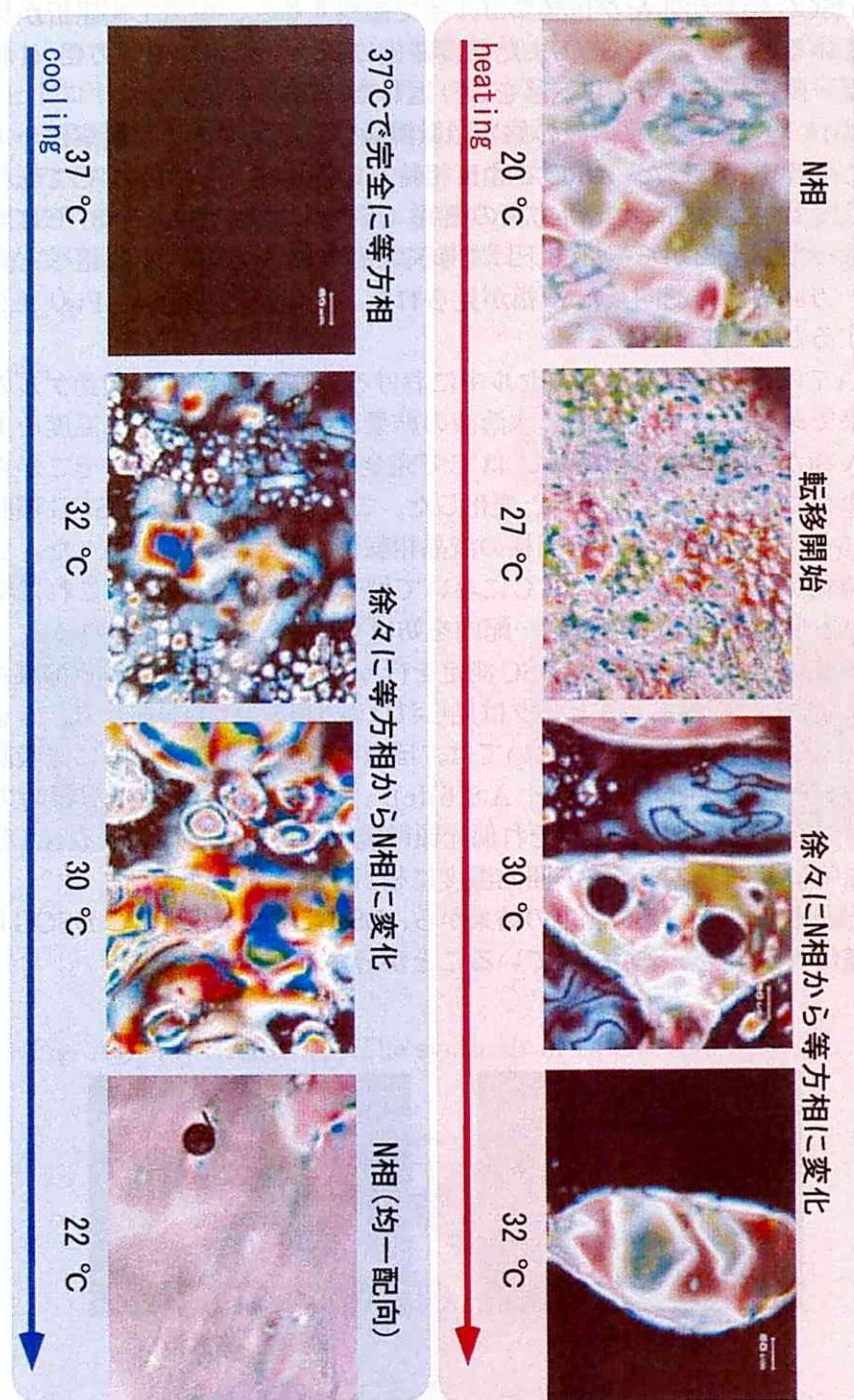


Fig. A.6: POM images of DSCG 15 wt% solution.

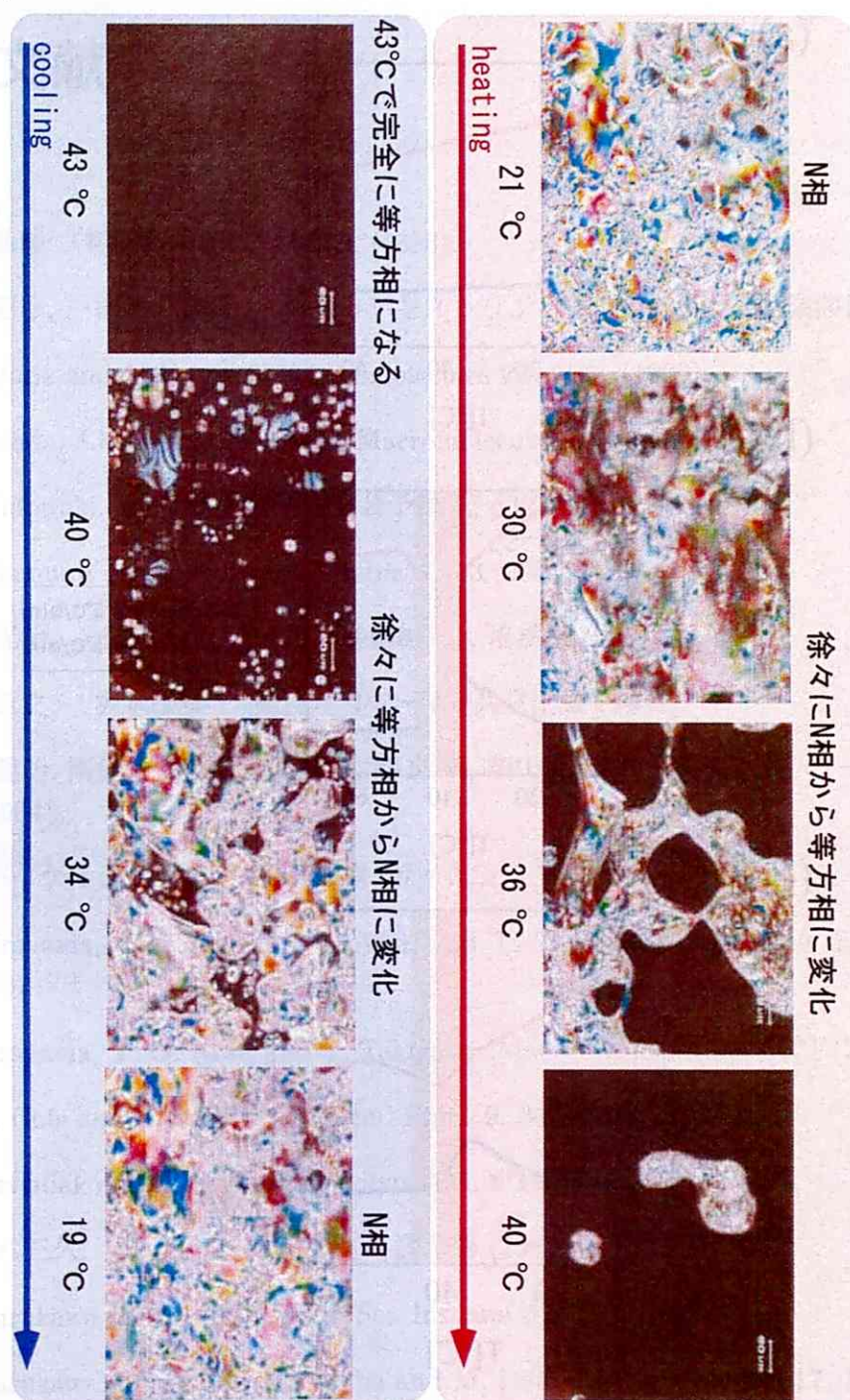


Fig. A.7: POM images of DSCG 15 wt% slide-ring gel.

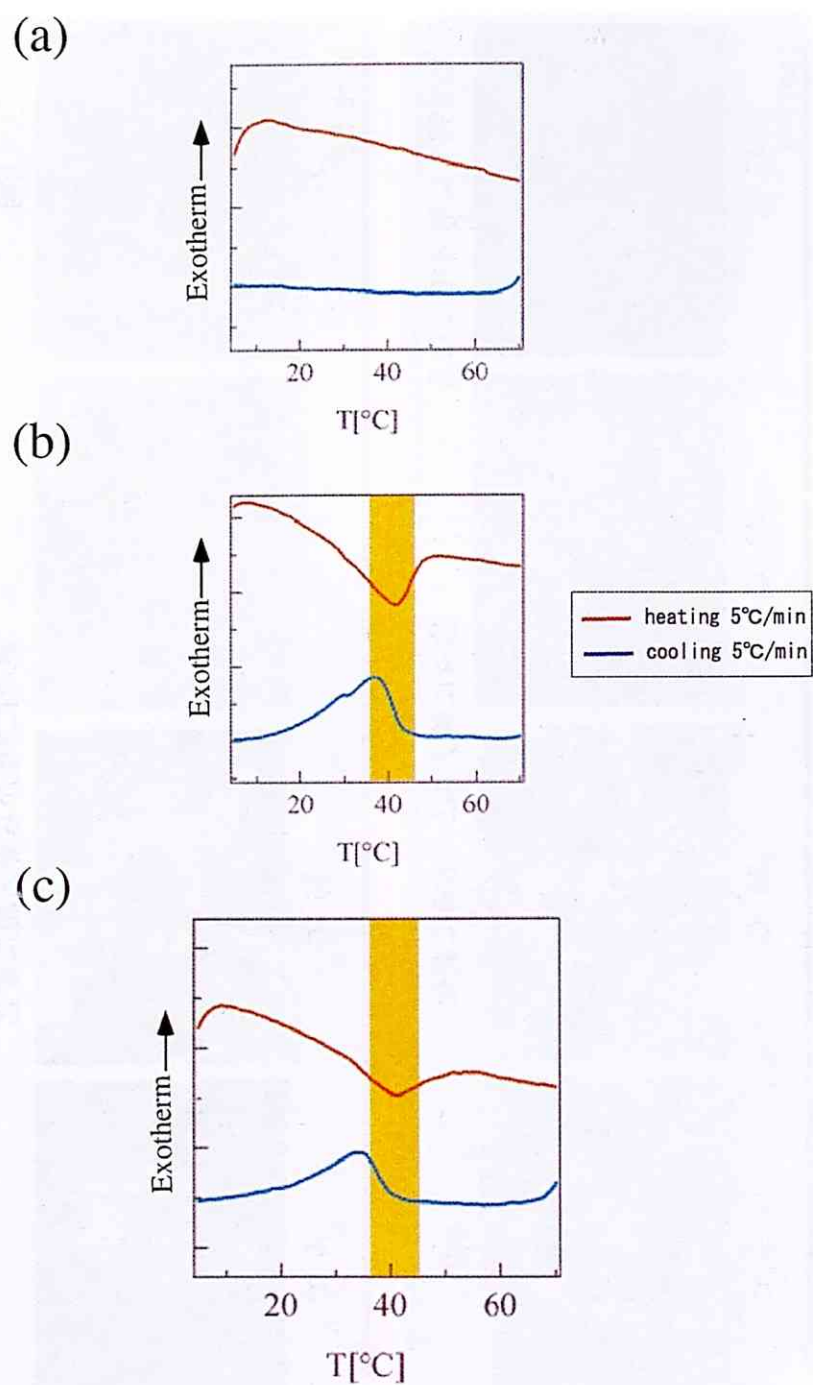


Fig. A.8: DSC traces of (a) HAPR slide-ring gel, (b) DSCG 15 wt% solution and (c) DSCG 15 wt% slide-ring gel.

参考文献

- [1] 堀越弘毅:「極限微生物」, 講談社 (1988).
- [2] 上野昭彦, 戸田不二緒編:「シクロデキストリン:基礎と応用」, 産業図書 (1995).
- [3] A.Harada and M.Kamachi :Macromolecules **23**, 2821 (1990).
- [4] A.Harada, J.Li and M.Kamachi :Macromolecules **27**, 4538 (1994).
- [5] M. Kidowaki, 第53回高分子討論会予稿集, p3975.
- [6] Y. Okumura and K.Ito, :Adv. Mater. **7**, 13 (2001).
- [7] 岡野光治, 小林駿介:「液晶(基礎編)」, 培風館 (1985).
- [8] 小出直之, 坂本国輔:「液晶ポリマー」, 共立出版 (1988).
- [9] 浦山健治, 高分子ゲルの最新動向, 第11章, 柴山充弘, 梶原莞爾監修, シーエムシー出版 (2004).
- [10] 岸良一, ゲルテクノロジー, 第5章, サイエンスフォーラム (1997).
- [11] K. Urayama, H. Kondo, Y. O. Arai, and T. Takigawa :Phys. Rev. E **71**, 051713 (2005).
- [12] K. Urayama, Y. O. Arai, and T. Takigawa :Macromolecules **38**, 5721 (2005).
- [13] K. S. Cole and R.H. Cole :J. Chem. Phys. **9**, 341 (1941).
- [14] S. Havriliak and S. Negami :J. Polym. Sci. **C14**, 99 (1966).
- [15] 和田八三久:「高分子の電気物性」, 裳華房 (1987).
- [16] T. Furukawa and M. Date :Rev. Sci. Instrum **57**, 285 (1986).
- [17] T. Furukawa, M. Ohuchi, A. Chiba and M. Date :Macromolecules **17**, 1384 (1984).
- [18] H. Sasabe, S. Saito, M. Asahina and H. Kakutani :J. Polym. Sci., A-2, **7**, 1405 (1969).
- [19] J. Araki, Chagming Zhao and K. Ito :Macromolecules **38**, 7524 (2005).
- [20] P. Cormack, B. Moore and D. Sherrington :J. Mater. chem. **7**, 1977 (1997).

- [21] H. Allcock and C. Kim :Macromolecules **23**, 3881 (1990).
- [22] E. Akiyama, Y. Nagase, N. Koide and K. Araki :Liq. Cryst. **26**, 1029 (1999).
- [23] J. Araki and K. Ito :J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **44**, 532 (2006).
- [24] M. Terbojevich, A. Csani, B. Focher, G. Gastaldi, W. Wu, E. Marsano and G. Conio :Cellulose **6**, 71 (1999).
- [25] 液晶便覧編集委員会 :「液晶便覧」, 丸善 (2000).
- [26] K. M. Lee and C. D. Han :Macromolecules **35**, 3145 (2002).
- [27] M. Kitagawa, H. Hoshi, M. Sakurai, Y. Inoue and R. Chujo :Carbohydr. Res. **163**, c1 (1987).
- [28] J. Lydon: Handbook of Liquid Crystals, edited by D. Demus, J. Goodby, G. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, vol. 2B, Chapter 18, Chromonics, Willey-VCH, p981-1007 (1998).

謝辞

本研究を行うに当たり、伊藤耕三教授には研究方針から実験結果の解釈、または論文作成にいたるまで多くのご指導をいただきました。深く感謝の意を表します。

東京農工大学の下村武史助教授には、誘電緩和測定において装置の使用法から実験結果の解釈にいたるまで、様々なご指導をいただきました。また私が修士1年のときは、伊藤研の助手として研究環境を整えていただきました。深く感謝申し上げます。

木戸脇匡俊助手には、研究方針から合成方法、学会等の発表など様々なご指導をいただきました。心から感謝申し上げます。

荒木潤研究員には実験に関する様々な指導やアドバイスをいただきました。深く感謝申し上げます。

酒井康博助手には研究生活を行う上での環境を整えていただき、また論文作成からコンピュータに関する事など親切にご指導いただきました。深く感謝申し上げます。

本研究室博士課程2年の片岡利介氏には装置の使い方から、実験結果の解釈、論文作成にいたるまで様々なご指導をいただきました。博士課程3年の佐光貞樹氏には研究方針などについてのアドバイスを、同2年の市原秀紀氏には研究生活全般のアドバイスをいただきました。深く感謝申し上げます。

産業技術総合研究所界面ナノアーキテクトニクス研究センターの南川博之氏にはWAXS測定装置を、雨宮研の方々にはDSC装置を、佐々木研の方々にはNMR装置を使わせていただきました。深くお礼申し上げます。

最後に伊藤研究室の方々をはじめ、私を支えてくださった全ての方々に心から感謝申し上げます。私がこうして研究を進めることが出来たのも皆様のおかげです。この場を借りて深くお礼申し上げて、感謝の言葉とさせていただきます。