

側鎖型強誘電性液晶ポリマーの合成と そのキャラクタリゼーション

范 星河*・上村芳三**・吉澤秀和***
板原俊夫**・幡手泰雄****

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SIDE CHAIN FERROELECTRIC LIQUID CRYSTALLINE POLYMER

Xinghe FAN, Yoshimitsu UEMURA, Hidekazu YOSHIKAWA
Toshio ITAHARA and Yasuo HATATE

A monomer containing carboxyl p-benzoyloxybenzoate (the mesogenic core) and carboxyl (s)-(-)-2-methylbutylester (the terminal group) was synthesized as a liquid crystal monomer (SMC 6-7-8). Dispersion polymerization was carried out to obtain liquid crystalline polymer using the liquid crystal monomer. The physical characteristics of the monomer and the polymers were well characterized using ¹H nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC), particle diameter analysis (PDA), polarizing optical microscopy (POM) and scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: liquid crystalline polymer, synthesis, differential scanning calorimeter, polarizing optical microscope, scanning electron microscope

1. 緒言

側鎖型液晶ポリマーは従来のポリマーの性質と低分子液晶が持つ液晶としての性質を併せ持つが、この液晶としての性質を併せ持つということが特異な性質をポリマーに付与することになるので、機能性材料として期待されている^[1-5]。

我々は、カルボキシ (S) - (-) - 2 - メチルブチルエステルを末端基とするモノマーを含有する強誘電性側鎖型液晶ポリマー (PSMC 6 - 7 - 8) を合成した。この種類のポリマーにおいて、トリカーバイド基 (- CH₃ C * H -) は電子受容体で、オキシアルキル基 (- OR -) は電子供与体として、フェニル環と合わせて、低位基π - 電子システムを形成する。このシステムは電荷が輸送でき、双極子モーメントが高い性質を持っている^[6]。本研

究では、分散重合方法で強誘電性側鎖型液晶ポリマー (PSMC 6 - 7 - 8) を調製し、そのポリマーの特性と液晶性質を検討した。

2. 実験

2.1. 原料

反応原料である p-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸メチル、8-ブロモ-1-オクテンと (s) - (-) -2-メチル-1-ブタノールとしては和光純薬社製の特級を用いた。トルエンはナトリウム存在下で還流した後、窒素雰囲気蒸留した。開始剤である2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) としては和光純薬社製の一級を用いた。分散安定剤であるポリビニルピロリドン (PVP K - 30, 分子量40,00) としては和光純薬社製の特級を用いた。AIBNはメタノールで再結晶したものを、他の試薬は精製せずそのまま用いた。

2.2. モノマーの調製

液晶モノマー (SMC 6 - 7 - 8) の合成経路を含めた側鎖型液晶ポリマー (PSMC 6 - 7 - 8) の調製経路を Fig.1 に示す。反応終了後、生成物の精製は薄層クロマ

平成11年5月31日受理

*物質生産専攻博士後期課程

**生体工学科

***岡山大学環境工学部環境物質工学科

****応用化学工学科

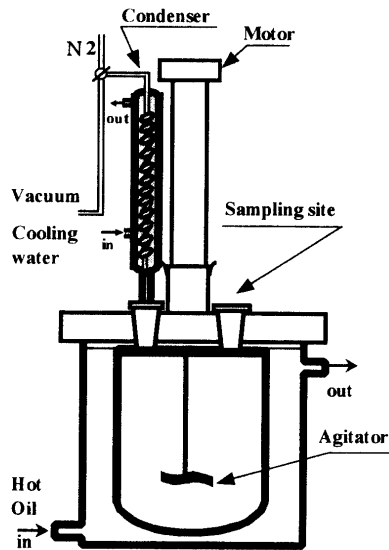


Fig. 2 Schematic diagram of polymerization reactor

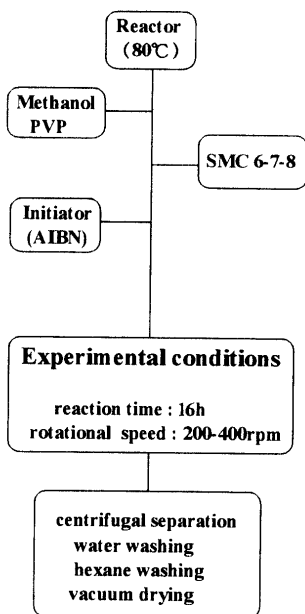


Fig. 3 Preparation procedure of poly (SMC 6-7-8) by dispersion polymerization

透クロマトグラフィー (GPC) を用い、測定した。

2.4. キャラクタリゼーション

調製したモノマーの化学構造を FT-IR により分析した。FT-IR 分析装置には日本分光の FT/IR - 410 を使用した。分析方法として KBr 錠剤法を用いた。調製したモノマーの化学構造を ¹H-NMR により分析した。NMR 分析装置には JEOL DATUM の GSX-400 を使用した。調製したポリマーの相転移温度を DSC (SHIMADZU DSC - 60) で測定した。サンプルはアルミニウムセルの

底に一層になるように入れた。また、リファレンスは空とした。調製したポリマーミクロスフィアの粒径及び表面状態を SEM (日立 H7010A) により観察した。なお、試料の蒸着にはエイコーエンジニアリング(株)の「イオンコータ IB-2」を使用し、電流 7~8 mA, 180 s の条件下で行った。調製したポリマーの平均分子量を GPC (カラム: AD-800-P AD-80-M/S80-M/S SHODEX, 検出器: RI SE-51 SHODEX) により測定した。調製したポリマーの液晶の光学組織を偏光顕微鏡で観察した。調製したポリマー粒子の粒径は、メタノールに分散させた後、COULTER LS 130 (日科機(株)製) により測定した。

3. 結果と考察

3.1 モノマーのキャラクタリゼーション

Fig. 1 に中間化合物、モノマーと側鎖型ポリマー調製のための各反応を示す。Table 1 にステップ 1 から 5 までの化学反応 (Fig. 1) の操作条件と各ステップの収率を示す。良い収率を得るため、触媒、反応物質のモル比、反応時間と反応温度を変化させた実験を行った。収率に及ぼす触媒量、反応物質のモル比、反応時間と反応温度の影響を Fig. 4 に示す。

Table 1 Monomer synthesis

Reactions in Fig. 1	A:B [mole ratio]	Cat. [wt%]	Temp. [°C]	Time [h]	Yield [%]
(1)	1:1.0	50.0	85	20	98
(2)	---	2.0	100	7.5	92
(3)	1:2.0	2.0	100	14	54
(4)	1:1.2	4.0	110	72	94
(5)	1:1.4	2.5	110	10	92

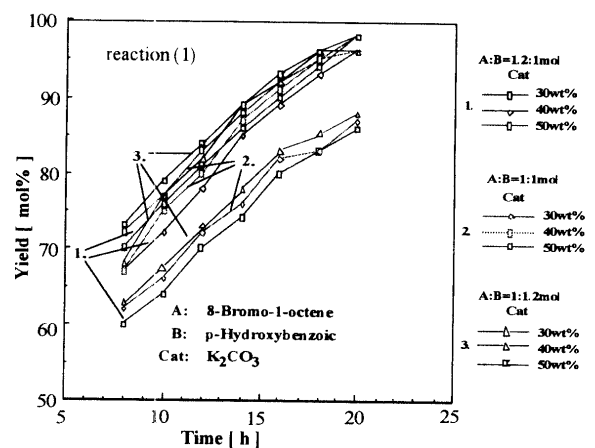


Fig.4-1 Effect of the amount of catalyst, mole ratio of monomers, reaction time and temperature on yield

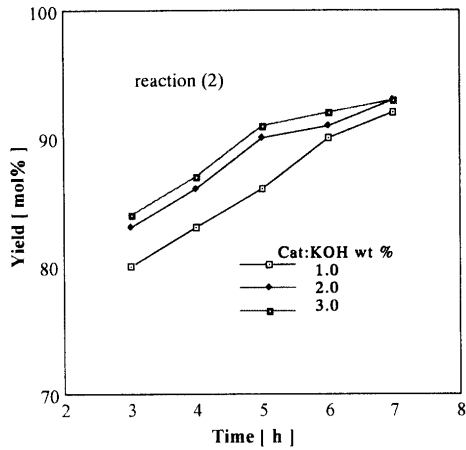


Fig.4-2 Effect of the amount of catalyst, mole ratio of monomers, reaction time and temperature on yield

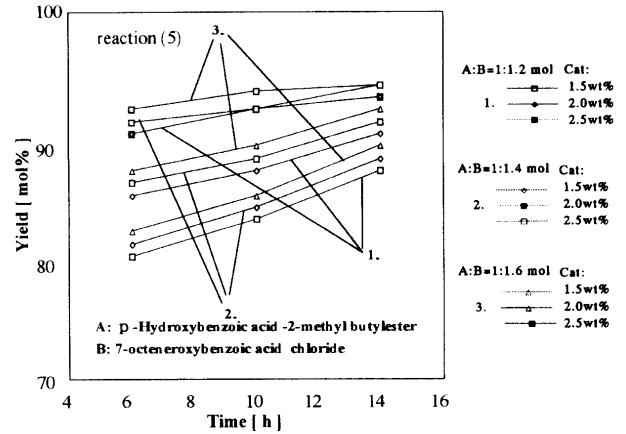


Fig.4-5 Effect of the amount of catalyst, mole ratio of monomers, reaction time and temperature on yield

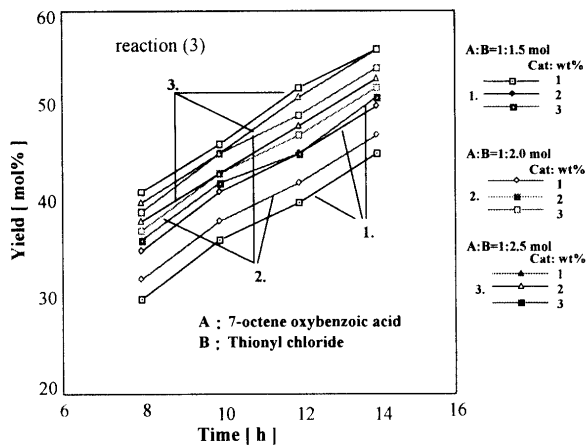


Fig.4-3 Effect of the amount of catalyst, mole ratio of monomers, reaction time and temperature on yield

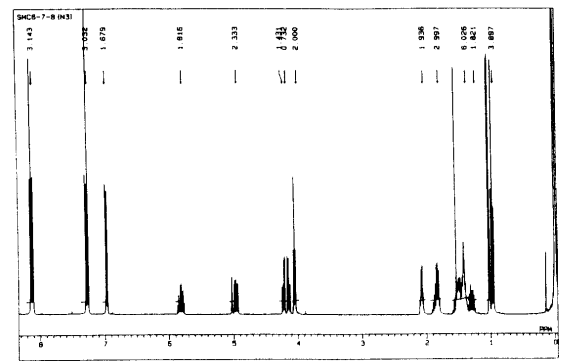


Fig. 5 NMR Spectrum of SMC 6-7-8

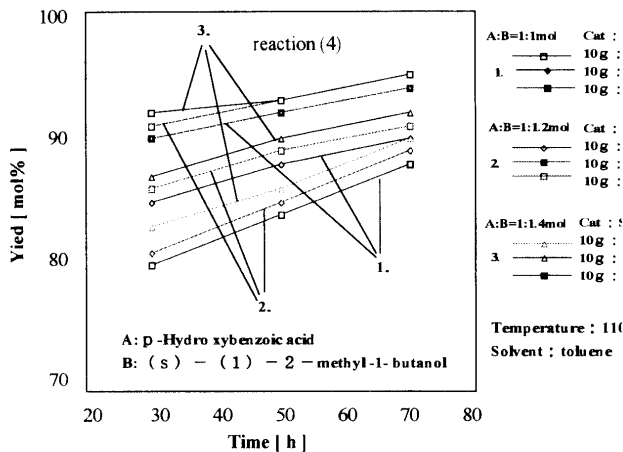


Fig.4-4 Effect of the amount of catalyst, mole ratio of monomers, reaction time and temperature on yield

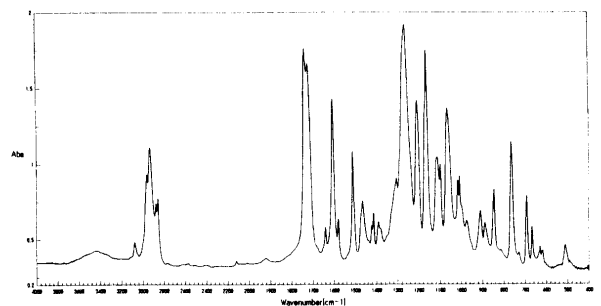


Fig. 6 FT-IR Spectrum of SMC 6-7-8

モノマー-SMC 6-7-8の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを Fig. 5 に示す。4.90~5.08ppm のピークは $\text{CH}_2=\text{CH}-$ に、5.78~5.88ppm のピークは $\text{CH}_2=\text{CH}-$ に、6.95~8.18 ppm のピークは芳香族プロトンに、4.10~4.25ppm のピークは $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ph}-$ に、4.02~4.07のピークは $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-$ に帰属される。モノマー SMC 6-7-8のFT-IR スペクトルを Fig. 6 に示す。1735 cm^{-1} での広いバン

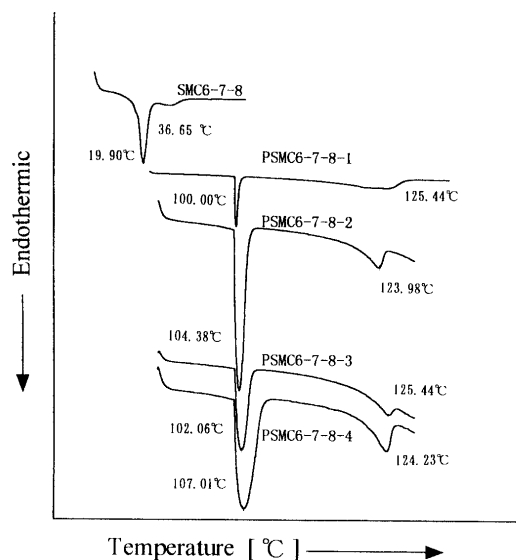


Fig. 7 DSC Spectra of SMC 6-7-8 and PSMC 6-7-8

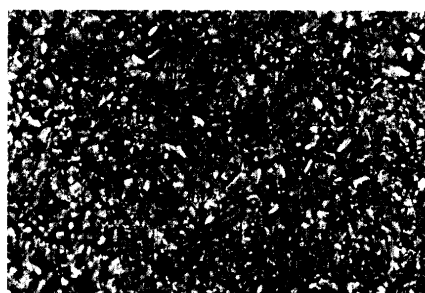
Table 2 Results of Tm and Ti

	Ci [mol%]	Mw	Tm [°C]	Ti [°C]
SMC 6-7-8			20	37
PSMC 6-7-8-1	1.5	1.20×10^4	100	125
PSMC 6-7-8-2	1.2	1.41×10^4	102	124
PSMC 6-7-8-3	0.8	1.63×10^4	105	125
PSMC 6-7-8-4	0.4	1.74×10^4	107	124

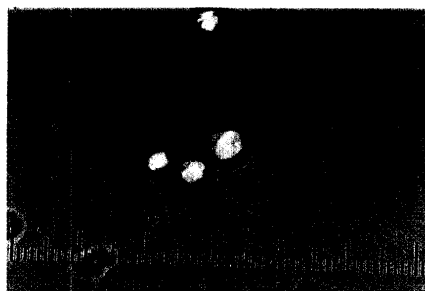
ドはエステルの伸縮振動で、 1717cm^{-1} はカルボキシル基 (C=O) で、 1250cm^{-1} と 1050cm^{-1} はエーテル (COC) で、 $2962\sim 2854\text{cm}^{-1}$ はメチレン (CH_2) とメチル (CH_3) である。 $1507\text{cm}^{-1}\sim 1607\text{cm}^{-1}$ のバンドはビニルの伸縮振動に帰属される。この結果より、目的とするモノマーが合成されたことが確認された。

3.2 熱的性質

モノマーとポリマーの相転移温度を DSC で検討した。固体から中間相への転移温度及び中間相から等方性液体への転移温度を測定した。結果を Fig. 7 に示す。低温側のピークが固相/液晶相転移、高温側のピークが液晶相/等方相転移にそれぞれ対応しているものと思われる。強誘電性液晶ポリマー-PSMC 6-7-8 の DSC スペクトルは 100.0°C のところで第一の吸熱ピークを示した。これは固体から中間相への転移に対応していると考えられる。 125.4°C における第二の吸熱ピークは液晶から等方性状態への転移に対応していると考えられる。モノマーとポリマーの転移温度を Table 2 にまとめる。平均分子量 $10,000$ 以上の時、 T_m 及び T_i はポリマー平均分子量に関係なくほぼ一定の値であることが判った。

Fig. 8 Polarizing optical micrograph of monomer at room temperature, $\times 400$ 

(a) Non-solvent



(b) Suspended in water

Fig. 9 Polarizing optical micrographs of polymer prepared by dispersion polymerization at room temperature, $\times 400$

3.3 偏光顕微鏡観察

偏光顕微鏡を用い、モノマー (SMC 6-7-8) とポリマー (PSMC 6-7-8) の光学的性質を調べた。モノマー (SMC 6-7-8) の偏光顕微鏡写真を Fig. 8, ポリマー (PSMC 6-7-8) の偏光顕微鏡写真を Fig. 9 に示す。一般的に、スペーサーが短いとネマチック液晶、スペーサーが長くなるとスメクチック液晶になりやすい。PSMC 6-7-8 は比較的長いスペーサー [$(\text{CH}_2)_9$] を持つ。Fig. 8 と Fig. 9 に示す中間相の組織は違っていた。モノマーはスメクチック_Aを示し、ポリマーはスメクチックのような組織を示した。

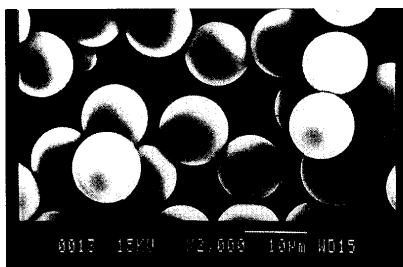


Fig.10 SEM photograph of poly (SMC 6-7-8) by dispersion polymerization

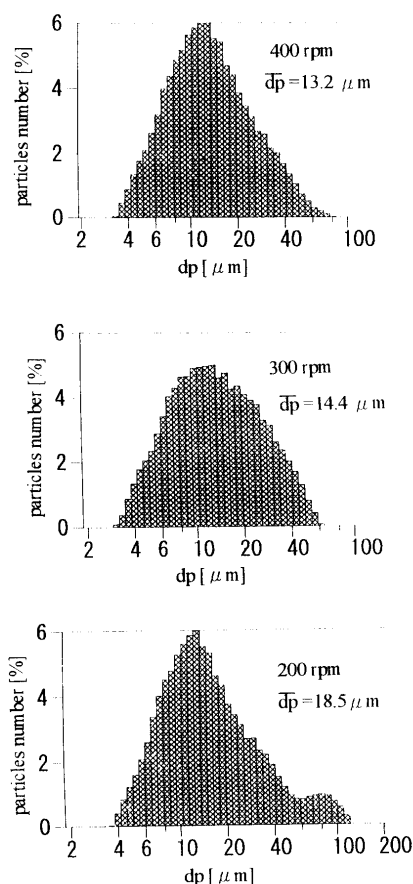


Fig.11 Effect of agitation speed on particle size of poly (SMC 6-7-8)

3.4 SEMによるPSMC 6-7-8形態の観察

PSMC 6-7-8の表面形態をSEMで観察した。その写真をFig. 10に示す。この写真から合成したポリマーの粒子直径は約 $10\mu\text{m}$ であることがわかった。ポリマーは球状で、穴もなく、なめらかな表面を持っていた。

3.5 攪拌速度が粒子径に及ぼす影響

Fig. 11に攪拌速度が粒子径に及ぼす影響を示す。調製したポリマーの粒子径は攪拌速度の増加に伴い減少することがわかった。

4. 結 言

本研究で得られた結果を以下にまとめる。

- 1) 強誘電性液晶モノマーである (SMC 6-7-8) を合成し、分散重合により液晶ポリマー (PSMC 6-7-8) を調製した。平均直径約 $10\mu\text{m}$ の球状ポリマー粒子が調製できた。
- 2) 調製したSMC 6-7-8モノマー及びポリマー (PSMC 6-7-8) をDSCと偏光顕微鏡により確認した結果、固相 \leftrightarrow 液晶相 \leftrightarrow 等方相に対応する相転移挙動が認められた。SMC 6-7-8モノマー及びポリマー (PSMC 6-7-8) の光学的性質からスメクチック組織であることが推察された。

使用記号

T_m : ポリマーの融点 [$^{\circ}\text{C}$]

T_i : ポリマーの液晶相から等方相への転移温度 [$^{\circ}\text{C}$]

M_w : ポリマーの平均分子量

C_i : 触媒の濃度 [mol%]

参 考 文 献

1. H. GingHo, T. Iguchi, A. Hirao and J. Watanabe, *J. Poly. Sic: Part B: Poly. Phys.*, Vol. 34, 555 (1996).
2. K. Yonetake, A.J. Leadbetter and E.K. Norris, *J. Poly. Sic: Part A: Poly. Chem.*, Vol. 36, 413 (1998).
3. T. Oryu and J. C. Son, *Polym. J.*, 21, 977 (1989).
4. D. Lacey, A.H. Windle, C. Viney and R. Golombok, *J. Liq. Cryst.*, 2, 573 (1987).
5. H. S. Kitzerow, *Liq. Cryst.*, 16, 1 (1994).
6. J. C. Gowpyng, K. Jenfeng and C. Chuhyung, *J. App. Poly. Sic*, Vol.47, 697 (1993).
7. H. Ringsdorf and H. Schneller, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 3, 557 (1982).