

# 強誘電性液晶能を有する 機能性高分子マイクロカプセルの開発

森 武史\* 吉田 昌弘\*\* 上村 芳三\*\* 幡手 泰雄\*\*

## DEVELOPMENT OF FERROELECTRIC LIQUID CRYSTALLINE MICROCAPSULES WITH ELECTROOPTICAL RESPONSE

Takeshi MORI, Masahiro YOSHIDA, Yoshimitsu UEMURA and Yasuo HATATE

A monomer containing carboxyl-p-benzoyloxybenzoate (the mesogenic core) and carboxyl-(s)-(-)-2-methylbutylester (the terminal group) was synthesized as a ferroelectric liquid crystalline monomer (OBBM). The monomer has a sensitive response for the outside stimulus such as an electric field, because it has the spontaneous polarization. In this study, functionalized microcapsules with an electrooptical response were prepared by a combined process of the interfacial polymerization and the solvent evaporation. The microcapsule immobilized the ferroelectric liquid crystal could be controlled the permeability of the L-tryptophan, which is used as an encapsulated core material, compared to that of the microcapsule without the monomer under the external intermittent electrical field.

**Keywords** : ferroelectric liquid crystalline monomer, liquid crystalline microcapsule , electro optical response, phase transition behavior

### 1. 緒言

一般的に多くの液体は等方性(分子がランダムに分布)を示している。しかし、液体の中には異方性(分子の向きが規則的にそろったもの)を示すものがあり、この異方性液体のことを液晶と呼んでいる。液晶は、Reinitzerにより発見されて以来、さまざまな研究がなされており、今なお、その応用範囲を広めつつある。液晶には高分子液晶と低分子液晶があるが、高分子液晶は、低分子液晶と類似の機能と高分子材料の有する成形加工性または構造材料としての特性を兼ね備えているため、新しい機能性材料としての研究もなされている。さらに、低

分子液晶では考えられなかった、液晶相の固定化が容易なために応用開発が期待されている新素材の 1 つである。<sup>1)</sup>

高分子液晶には主鎖自身が液晶構造をとる主鎖型高分子液晶と主鎖から横に伸びた側鎖が液晶構造をとる側鎖型高分子液晶の 2 種類がある。特に側鎖を形成する液晶形成基(メソゲン基)がスペーサーを介して主鎖に結合する構造が、熱・電場・磁場などの外部刺激に応じた配向制御が可能であることが知られている。このような分子配向を示す液晶高分子をマイクロカプセルに応用すれば、特異な徐放挙動を呈すると期待される。例えば、薬剤カプセルとして応用すれば、カプセル内の薬剤を外部からのコントロールで徐放、または停止することが可能であり、ドラッグデリバリーシステム(DDS)に新しい機能性を付加することができる。

2001 年 8 月 20 日受理

\* 博士前期課程応用化学工学専攻

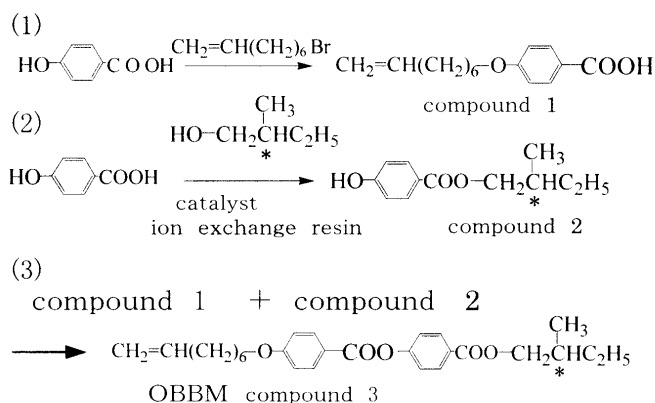
\*\* 応用化学工学科

著者らはこれまでに外部刺激に鋭敏に応答可能である、メソゲン基としてカルボキシル-p-ベンゾイルオキシ安息香酸エステル、さらに末端基としてカルボキシ-(s)-(-)-2-メチルブチルエステルを有する強誘電性液晶モノマー(OBBM)に着目した。著者らはこれまでに OBBM とスチレンの共重合を行いミクロスフェア化し温度や電場変化により、OBBM が高分子中でどのような挙動を示すかを明らかにしている。<sup>2)3)</sup>本研究では合成した液晶モノマーとスチレンポリマーを用い、界面重合法および液中乾燥法により高分子液晶マイクロカプセルの調製を行った。このようにして得られた高分子液晶マイクロカプセルに一定温度において電場をかけたときの徐放挙動を調査したので報告する。

## 2.実験

### 2.1 強誘電性液晶モノマー(OBBM)の合成

目的とする液晶モノマー 4-[4'-(7-octeneloxy)benzoyloxy]benzoate-2-methylbutylester (OBBM)は3段階の反応を経て合成を行った。合成経路を(1)-(3)に示す。



#### 2.1.1 第1段階 (式(1))

p-ヒドロキシ安息香酸 1.11gと 8-ブロモ-1 オクテン 1.68g, 触媒として水酸化カリウム 0.489gをエタノール 200 ml に溶解させ、24h還流させた。反応終了後、減圧濃縮し、1.0 mol/l の HCl 水溶液 0.2 ml を加え、反応液を塩酸酸性とした後、析出したものをろ過し、真空乾

燥させた。生成物を TLC(展開溶媒:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> /CH<sub>3</sub>OH (体積比 97:3)) によって分離した。合成された反応中間体である 7-オクテンルオキシ安息香酸の収量は、1.71g (収率 92%)であった。

#### 2.1.2 第2段階 (式(2))

p-ヒドロキシ安息香酸 1.00gと、その 1.5 倍モルの (s)-(-)-2-メチル-1-ブタノール 1.90g、触媒として CW-H2 (イオン交換樹脂) 10.0gをトルエン 200 ml に投入し、還流下で 3 日間反応させた。反応終了後の反応液をろ過して触媒を除き、ろ液をロータリーエバポレーターにて減圧濃縮し、生成物を TLC(展開溶媒:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> /CH<sub>3</sub>OH(体積比 97:3)) によって分離した。合成された反応中間体である 2-メチル-1-ブチル-p-ヒドロキシ安息香酸の収量は、1.32g (収率 96%)であった。

#### 2.1.3 第3段階 (式(3))

7-オクテンルオキシ安息香酸 1.93gをジクロロメタン 15 ml に溶解させた。p-ヒドロキシ安息香酸 2-メチル-1-ブチルエステル 1.77gをジクロロメタン 15 ml に溶解させた。これら 2 つの溶液を混合し、室温にて攪拌下 24h 反応させた。反応終了後の反応液をろ過水洗し、ろ液をロータリーエバポレーターにて減圧濃縮し、生成物を TLC によって分離した。目的とする最終生成物である 4-[4'-(7-オクテンルオキシ)ベンゾイルオキシ]安息香酸-2-メチルブチルエステルの収量は、3.40g (収率 80%)であった。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ; ppm)分析結果: 0.90-1.00 (m, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 1.25-1.30 (m, -COO-CH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>); 1.51-1.60(m, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 1.80-1.90(m, -COO-CH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>); 2.00-2.10 (m, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-); 3.98-4.08 (m, -CH<sub>2</sub>-O-ph-); 4.04-4.25 (m, -COO-CH<sub>2</sub>CH); 4.92-5.03 (m, CH<sub>2</sub>=CH-); 5.75-5.88 (m, CH<sub>2</sub>=CH-); 6.92-7.00, 7.25-7.30, 8.10-8.15 (m, 芳香族プロトン)  
FT-IR 分析結果: 1717cm<sup>-1</sup>(カルボニル基); 1250cm<sup>-1</sup>と 1050cm<sup>-1</sup>(エステル); 2962-2854cm<sup>-1</sup>(メチレン基とメチル基); 1507cm<sup>-1</sup>と 1607cm<sup>-1</sup>(ビニル基)

## 2.2 強誘導性液晶高分子マイクロカプセルの調製

高分子液晶マイクロカプセルは、界面重合法及び液中乾燥法により、以下の手順で調製した。まず、蒸留水 180 ml に分散安定剤としてのアラビアゴム(AG)を 2 wt% 溶解させた。次に分散相としてのジクロロメタン(DCC) 4 ml にポリスチレン(PSt)を 4 wt%、強誘電性液晶モノマー(OBBM)を 4 wt%、油溶性の界面重合モノマーセバコイルクロリドを 1.6mmol及び重合架橋剤としてのトリメソイルクロリドを 0.12mmol溶解させた。連続相となる上記水相を重合反応器に加えた。さらに上で調製した分散相となるジクロロメタン溶液を徐々に加え、直径 5 cm のスクリー型二枚羽根を用いて、10 °C 下 250 rpm で 2 分間攪拌して O/W エマルジョンを調製した。引き続き、水溶性モノマーであるエチレンジアミン 1.6mmolを加えた水酸化ナトリウム水溶液を徐々に加え、10 分間攪拌することで界面重合を行った。

その後、モデル芯物質として 10mM L-Trpを溶解させた pH7 リン酸緩衝液 100mlに移し、攪拌しながら 40°Cで 2 時間かけてポリスチレンをジクロロメタンの蒸発とともに、芯物質の交換をおこなった。このようにして芯物質としてL-トリプトファン(L-Trp)を包括する強誘電性液晶高分子マイクロカプセルを調製した。調製スキームを図 1 に示す。

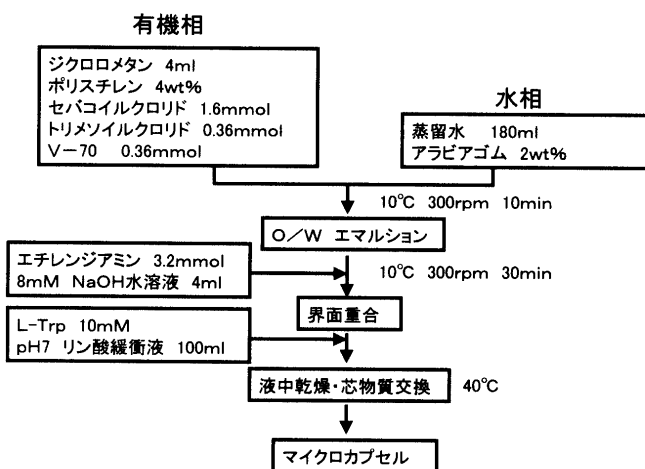


図 1 液晶高分子マイクロカプセル調製スキーム

## 2.3 徐放実験

上記の方法で調製したカプセル 1gを 50mlのpH7 リン酸緩衝液に入れ、徐放実験を行った。15 分おきに 10 Vの電圧のOn-Offを繰り返し、時間ごとのリン酸緩衝液をサンプリングし、徐放されたL-Trp濃度をUV/VIS分光光度計で分析した。また、比較のために電圧をかけずに同じ条件で放置したものについても同様の操作を行った。装置図を図 2 に示す。また、徐放概念図を図 3 に示す。

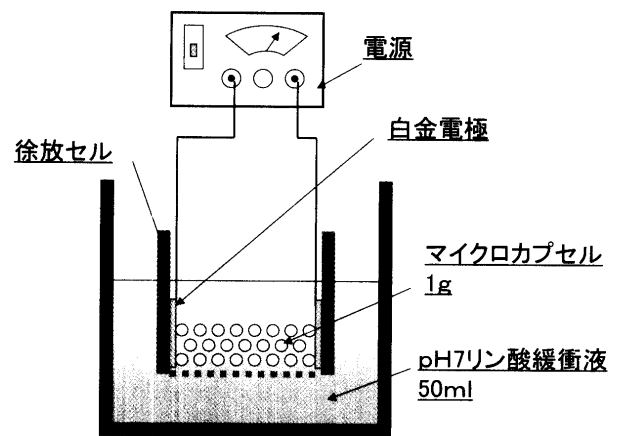


図 2 徐放実験装置

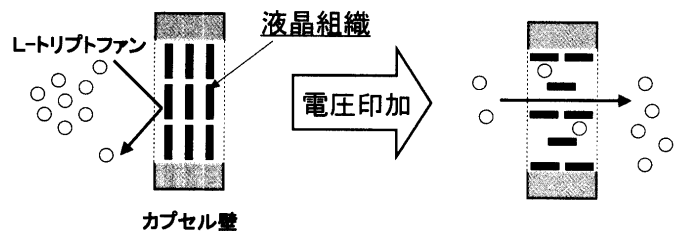


図 3 徐放概念図

## 3.結果と考察

### 3.1 偏光顕微鏡観察

合成した液晶モノマーの偏光顕微鏡写真を図 4 に示す。図より液晶モノマーは、スメクチック\**C* 相を示すことが確認できた。よって合成した液晶モノマーは強誘電性液晶モノマーであることを確認した。

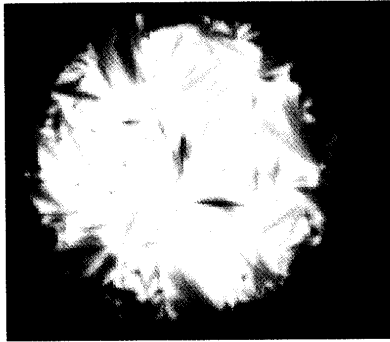


図4 OBBM

### 3.2 液晶高分子マイクロカプセルの調製

調製した液晶高分子マイクロカプセルの顕微鏡写真を図5に示す。カプセルの直径は約150-200 $\mu\text{m}$ であった。

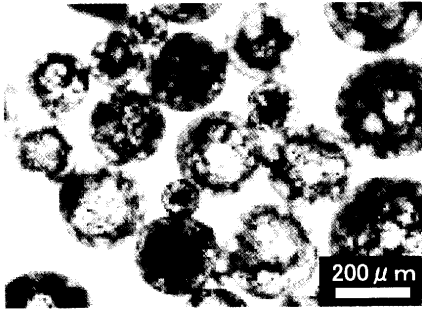


図5 液晶高分子マイクロカプセル

### 3.3 徐放実験結果

徐放実験の結果を図6に示す。今回、液晶モノマーOBBMを加えて調製したマイクロカプセルと壁材質のみのマイクロカプセル(ポリスチレンマイクロカプセル)の2つの系のマイクロカプセルを調製した。OBBMを含むマイクロカプセル及びポリスチレンマイクロカプセルは、15分ごとに10Vの電圧をOn-Offし、L-Trpの徐放挙動を評価した。さらに、参照実験として、それぞれのマイクロカプセルに電圧を印加しない状態でのL-Trpの徐放挙動も評価した。電圧を加えた場合のOBBMを含むマイクロカプセル及びポリスチレンマイクロカプセルの徐放挙動を比較すると、明らかにOBBMを加えたマイクロカプセルは、効果的に徐放が促進されていることが分かる。さらに、OBBMを含むマイクロカプセルは、電圧を印加しない場合、全く徐放をしなかった。このことは、マイクロカプセルの壁材中に存在するOBBMが自然徐放することを遮断していることになる。つまり、徐放は電圧を印加

したときのみ促進されるということがわかる。一方、ポリスチレンマイクロカプセルは、電圧の印加あり、印加なしであっても、ほぼ同様な徐放挙動を示した。結果として、カプセル壁材中に電場に応答可能な素子があることにより、徐放のコントロールが可能となることが確認できた。しかし、OBBMを含むマイクロカプセルは、On-Offの連続操作をおこなったにも関わらずOnの状態とOFFの状態での徐放速度に変化が観察できなかった。これは、印加電圧が10Vと若干高かったものと考察される。Onの状態とOffの状態での徐放コントロールは、今より印加電圧を低くすることで可能となることが推察される。

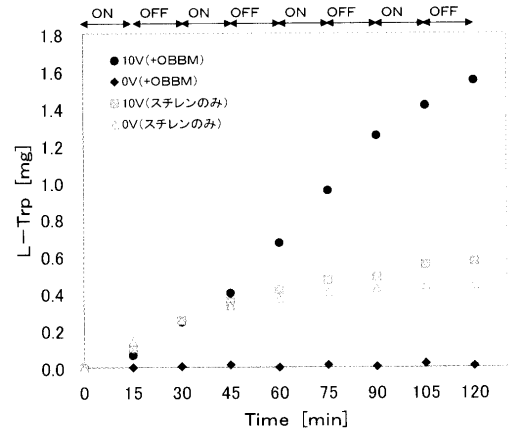


図6 徐放実験

## 4. 結言

強誘電性液晶モノマー(OBBM)を合成し、そのモノマーを用いて強誘電性液晶高分子マイクロカプセルの調製に成功した。調製した強誘電性液晶高分子マイクロカプセルは電圧に対して応答性があり、芯物質の徐放をコントロールできることが分かった。

### 【参考文献】

- 1) I.Terrien, M.F.Achard, G.Felix, F.Hardounin, *J.Chromatogra.*, **810**,19 (1998)
- 2) M. Yoshida, X.Fan, H. Yoshizawa, T. Itahara, Y. Kawano, Y. Uemura, Y.Hatate, *Chem. Eng. Commun.*, **185**,183 (2001)
- 3) M.Yoshida, X.Fan, Y.Uemura, Y.Hatate, *J.Appl.Polym.Sci.*, in press (2001)