

液晶性共重合体ミクロスフィアの調製

范 星河*・上村 芳三**・吉澤 秀和***
板原 俊夫**・幡手 泰雄****

PREPARATION OF LIQUID CRYSTALLINE COPOLYMER MICROSPHERE

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 and suspension polymerization were carried out to obtain copolymer microspheres using the liquid crystal monomer and styrene monomer. The physical properties of the monomer and the copolymers were well characterized using ¹H nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC), polarizing optical microscopy, polarized light transmittance and scanning electron microscopy (SEM). Those copolymers showed liquid crystalline properties and low transition temperatures (mesophase to liquid phase).

Keywords: liquid crystal, copolymer, differential scanning calorimeter, polarizing optical microscope, polarized light transmittance, scanning electron microscope

1. 緒 言

新しい性能の発現を目的として素材を組み合わせて作られる複合材料の開発が目ざましい発展を遂げている。その素材開発の一つとして高分子材料に機能性を持たせる研究が盛んに行われている。機能性高分子の一つとして、液晶特有の性質を高分子に組み入れた液晶高分子が特に注目されている^[1-5]。液晶高分子は、構造上の分類から主鎖型液晶高分子と側鎖型液晶高分子に分けられる。液晶を示す基本単位が直鎖上に連なった主鎖型液晶高分子は、高強度、高弾性材料として市場に出回っている。一方、液晶を示す基本単位が直鎖上高分子の側鎖にある側鎖型液晶高分子は、電場や磁場を始めとする外部からの刺激によって分子の配列制御が容易にできる^[6]。この側鎖型液晶高分子の外部刺激応答性は、従来の高分子物質にさらに新しい特性を付与するものとして期待され

ている。

本研究では、側鎖型液晶モノマーとスチレンを分散重合及び懸濁重合により共重合させ、高分子ミクロスフィアを調製し、その高分子物質のキャラクタリゼーションを行なった。

2. 実 験

2.1. 原 料

反応原料である p-ヒドロキシ安息香酸、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、窒素雰囲気中で蒸留した。開始剤である 2, 2'-アゾビスイソブチロニトソル (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) とポリビニルアルコール (PVA, 重合度=2000) 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. モノマーの合成

4- [4' - (7-octeneloxy) benzoyloxy] benzoate-2-

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

***岡山大学環境理工学部環境物質工学科

****応用化学工学科

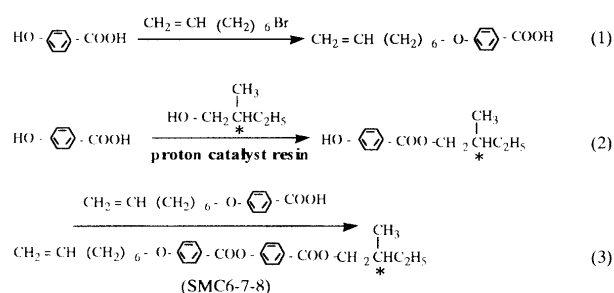


Fig. 1 Procedure for preparation for the side chain liquid crystalline monomer

methylbutylester (以下 SMC 6-7-8 と略す)の合成経路を Fig. 1 に示す。反応終了後、生成物の精製は薄層クロマトグラフ (TLC) で行った。

2.2.1 第1段階 (式(1))

p-ヒドロキシ安息香酸1.1050 gと8-ブromo-1オクテン1.6822 g, 触媒として水酸化カリウム0.4881 gをエタノール200mlに溶解させ, 24 h 還流させた。反応終了後, 減圧濃縮し, 1.0mol/lのHCl水溶液0.2ml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 によって分離した。

2.2.2 第2段階 (式(2))

p-ヒドロキシ安息香酸1.0003 gと, その1.5倍モルの (s) - (-) -2-メチル-1-ブタノール1.9002 g, 触媒としてCW-H2 (オオン交換樹脂) 10.0004 g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 によって分離した。

2.2.3 第3段階 (式(3))

7-オクテニルオキシ安息香酸1.9342 gをジクロロメタン15ml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1.7702 gをジクロロメタン15ml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24 h 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。

¹H核磁気共鳴装置 (¹H-NMR) とフーリエ変換赤外分光計 (FT-IR) を用いて, 合成した SMC 6-7-8 の構造を同定した。

2.3 共重合体マイクロスフィアの調製

合成した液晶モノマーとスチレンを, Fig. 2 に示す装置を用いて共重合させた。反応器は, 容積約200mlの恒

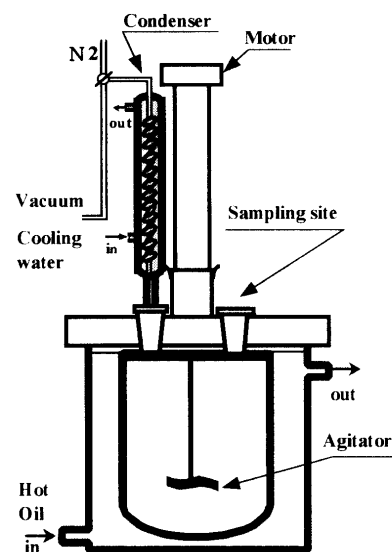


Fig. 2 Schematic diagram of polymerization reactor

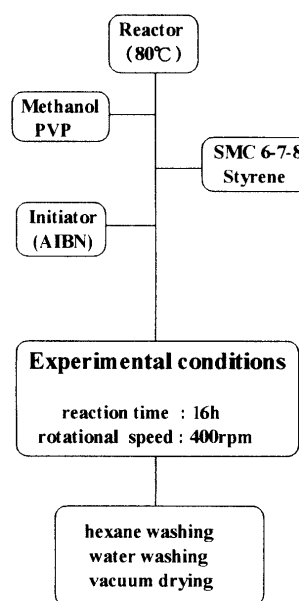


Fig. 3 Preparation procedure of poly (SMC 6-7-8-St) by dispersion polymerization

温ジャケット付きガラス製セバブルフラスコであった。また, 攪拌にはスクリー型2枚羽根を用いた。

2.3.1 分散重合による高分子マイクロスフィアの調製
分散重合による高分子マイクロスフィアの調製法を Fig. 3 に示す。反応器中で80℃のメタノール90mlに分散剤としてPVPを溶かし, 触媒としてAIBNを加えた。次に, 液晶モノマーとスチレンの混合物 (モル比で, 液晶:スチレン=10:0, 8:2, 6.7:3.3, 5:5, 2:8,

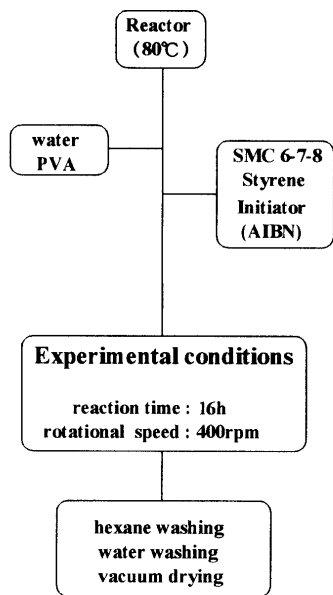


Fig. 4 Preparation procedure of poly (SMC 6-7-8-St) by suspension polymerization

3.3 : 6.7, 0 : 10) をすばやく反応器に入れ, 400rpm で攪拌した。そのまま16h 重合させた。重合終了後, 重合した液を遠心分離器によって分離し, ヘキサンで数回洗浄することによりポリマーを精製した。濾過したものを真空乾燥させた。

2.3.2 懸濁重合による高分子マイクロスフィアの調製

懸濁重合による高分子マイクロスフィアの調製法を Fig. 4 に示す。反応器中で80°Cの水90mlに分散剤としてPVAを溶かし,これを連続相とした。次に,液晶モノマーとスチレンの混合物(モル比で,液晶:スチレン=10:0, 8:2, 6.7:3.3, 5:5, 2:8, 3.3:6.7, 0:10)と触媒としてAIBNをすばやく反応器に入れ, 400rpmで攪拌した。そのまま16h重合させた。重合終了後, 重合した液を遠心分離器によって分離し,ヘキサンで数回洗浄することによりポリマーを精製した。濾過したものを真空乾燥させた。

2.4. 測定の方法

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¹HNMR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

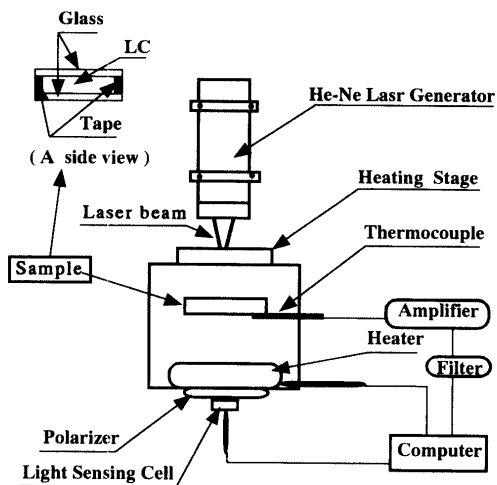


Fig. 5 Schematic diagram of apparatus for polarized light transmittance

た。調製したポリマーマイ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7~8mA,180s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。調製したモノマーとポリマーの光透過量の測定は, Fig. 5 に示す実験装置を用いて行なった。昇温もしくは降温速度は, 2°C/minであった。

3. 結果と考察

3.1 SMC 6-7-8の構造解析

合成したSMC 6-7-8のNMRチャートとFT-IRチャートをそのままFig. 6, 7に示す。この結果により,目的とするSMC 6-7-8が合成されたことが確認された。また,各段の収率はそれぞれ90.1%((1)式), 65.5%((2)式), 85.6%((3)式)であり,総収率は50.5%で

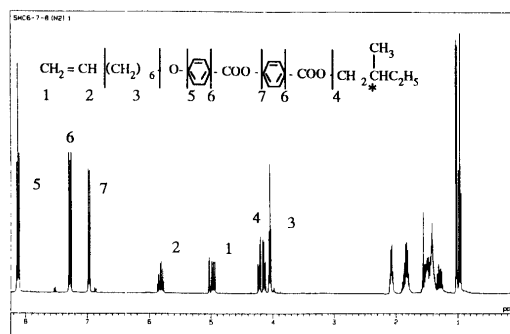


Fig. 6 NMR Spectrum of SMC 6-7-8

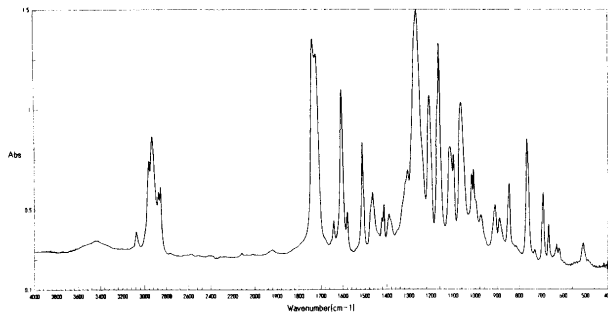


Fig. 7 FT-IR Spectrum of SMC 6-7-8

あった。

3.2 平均分子量と開始剤濃度の関係

Poly (SMC 6-7-8-St) の平均分子量と開始剤濃度との関係を Fig. 8 に示す。Fig. 8 により調製したポリマーの平均分子量は開始剤濃度の増加に伴い減少していることがわかった。また、平均分子量は開始剤濃度が 8 mol% 以下では開始剤濃度の -0.5 乗に比例していることと分かった。分散重合は懸濁重合に比べると分子量が小さくなることがわかった。

3.3 DSC 測定結果

合成した液晶モノマー SMC 6-7-8 の DSC チャートを Fig. 9 に示す。Fig. 9 に示したように、液晶 SMC 6-7-8 にはシャープな2つの吸熱ピークが観察された。第一の吸熱ピークはモノマーの融点になる温度に帰属され、第2の吸熱ピークはモノマーの液晶相から等方相への転移温度に帰属される。分散重合と懸濁重合により調製したポリマーミクロスフィアの T_m 及び T_i の測定結果を Fig. 10, 11 に示す。Fig. 10 に調製したポリマー平均分子量と T_m 及び T_i との関係を示す。平均分子量が

10,000以下では T_m 及び T_i は調製したポリマーの平均分子量の増加に伴い増加することがわかった。また、 T_m 及び T_i は平均分子量が10,000以上では T_m 及び T_i とポリマー平均分子量が関係なく、ほぼ一定の値であることが判った。Fig. 11 に液晶モノマーのモル%がポリマーミクロスフィアの転移温度に及ぼす影響を示す。調

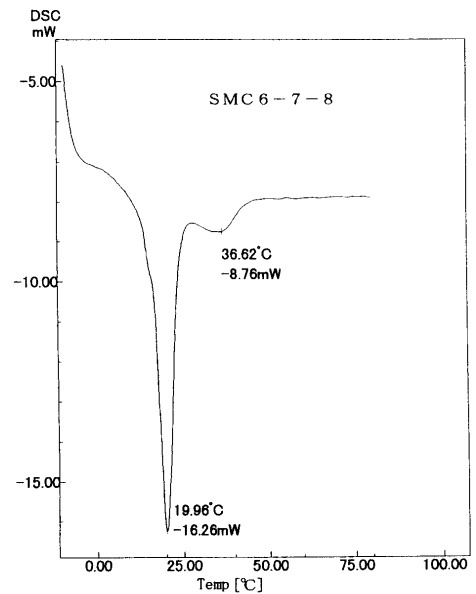
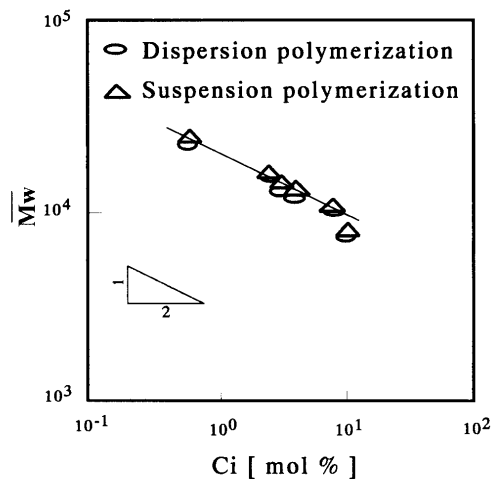
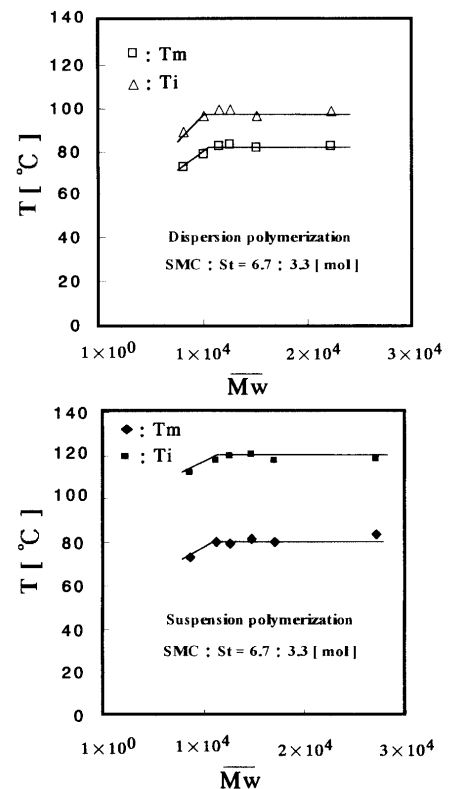


Fig. 9 DSC Spectrum of SMC 6-7-8

Fig. 8 Relation between C_i and \bar{M}_w Fig.10 Relation between \bar{M}_w and T_i , T_m

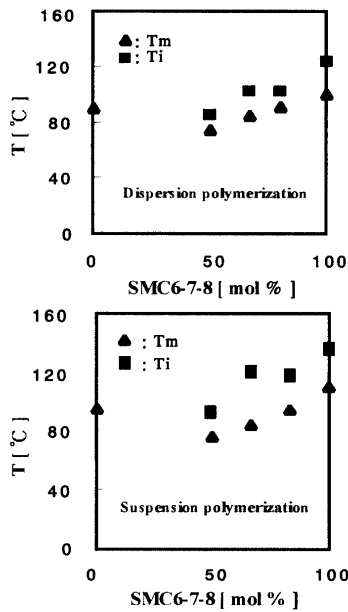


Fig.11 Effect of liquid crystal monomer content on Tm and Ti

製したポリマーの転移温度は液晶モノマーのモル%の増加に伴い増加することがわかった。

3.4 SEM による観察

Fig. 12 に分散重合 (a) と懸濁重合 (b) で調製した

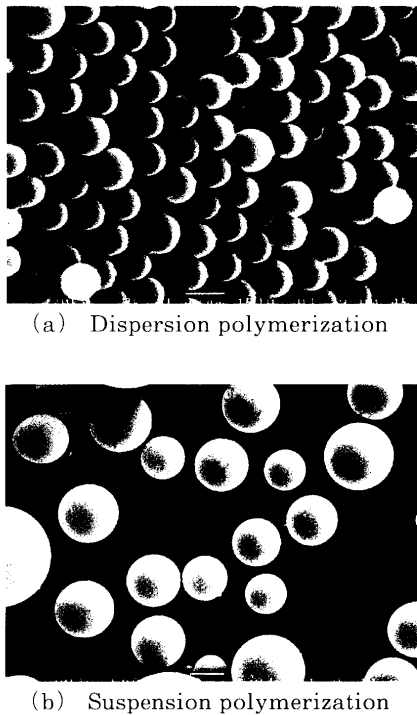
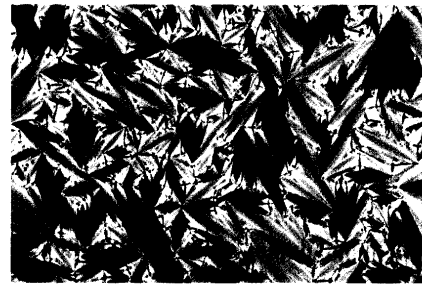
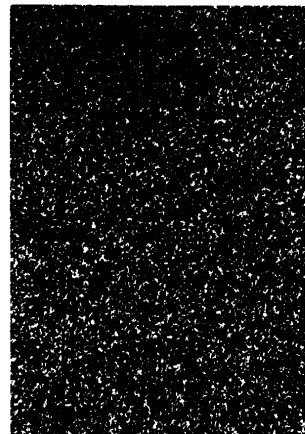


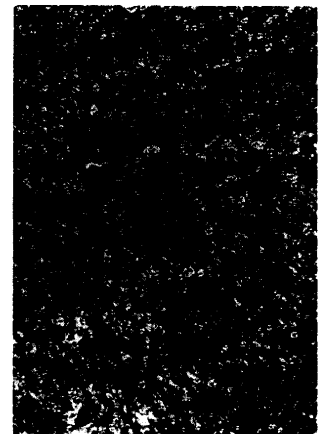
Fig.12 SEM photographs of poly (SMC 6-7-8-St) by dispersion polymerization and suspension polymerization



(a) Monomer



(b) Dispersion polymerization



(c) Suspension polymerization

Fig.13 Polarizing optical micrographs of monomer and polymer at room temperature, $\times 400$

ポリマーマイクロファイアのSEM写真を示す。分散重合と懸濁重合により調製したポリマーマイクロファイアをSEMで観察した結果、分散重合で調製したポリマーマイクロファイアの場合、約 $1.5\mu\text{m}$ の均一な粒子が出来て、懸濁重合で調製したポリマーマイクロファイアの場合、約 $45\mu\text{m}$ の均一な粒子が出来た。

3.5 POM による観察

分散重合と懸濁重合により調製した液晶モノマーとポリマーの偏光顕微鏡写真を Fig. 13 に示す。液晶モノマーとスチレンのモル比が10 : 0, 8 : 2, 6.7 : 3.3, 5 : 5のとき偏光能が確認された。しかし、液晶モノマーとスチレンのモル比が2 : 8, 3.3 : 6.7, 0 : 10の試料は偏光能を示さなかった。

3.6 光透過量測定結果

分散重合と懸濁重合により調製した液晶ポリマーの光透過量の測定結果を Fig. 14, 15 に示す。温度を上げていくとTmの付近から光透過量がわずかに増加し始め、Tiの数℃前で光透過量が最大になった。そして、その数℃上で急速に光透過量が減少した。次に自然冷却する

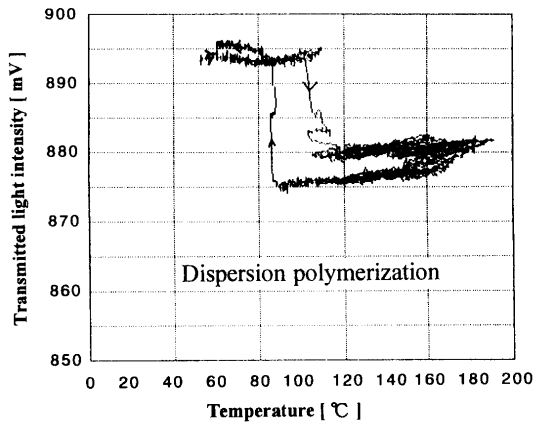


Fig.14 Effect of temperature on transitted light intensity

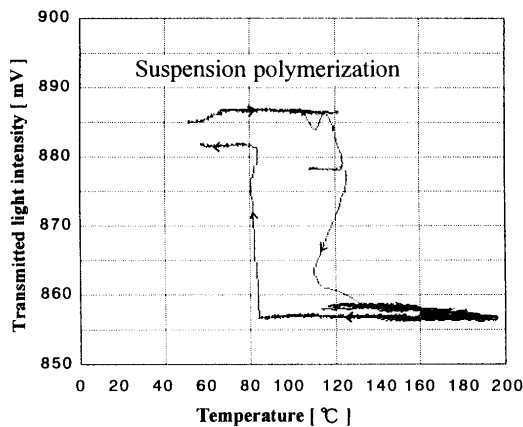


Fig.15 Effect of temperature on transitted light intensity

と T_m の近くで再び光透過量が急速に増加して、その後増加して一定になった。

4. 結 言

- a) 分散重合により液晶とスチレンを共重合させた結果、約 $1.5\mu\text{m}$ の均一な粒子が得られた。
- b) 懸濁重合により液晶とスチレンを共重合させた結果、約 $45\mu\text{m}$ の均一な粒子が得られた。
- c) 調製した液晶モノマーとポリマーの液晶性を DSC と POM により確認した。液晶モノマーとスチレンのモル比で 10 : 0, 8 : 2, 6.7 : 3.3, 5 : 5 のポリマーが液晶性を示した。
- d) 光透過量の測定により T_m 及び付近における光透過量の変化の様子が判かった。

使用記号

T_m : ポリマーの融点 [°C]

T_i : ポリマーの液晶相から等方相への転移温度 [°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. Phy.*, 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. Kitzrow, *Liq. Cryst.*, **16**, 1 (1994).
6. J. C. Gowpyng, K. Jenfeng and C. Chuhyung, *J. App. Poly. Sic*, Vol. **47**, 697 (1993).