

線状および星形ポリキノキサリン(2,3-ジイル)の希薄溶液中における分子形態
と濃厚溶液の液晶構造Molecular Conformation in Dilute Solution and Liquid Crystal Structure of Linear and
Star Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s寺尾 憲^{1,*}, 長谷川 博一^{1,2}大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻、〒560-0043 豊中市待兼山町 1-1
(株)東レリサーチセンター材料物性研究部、〒520-8567 大津市園山 3-3-7Ken Terao^{1,*} and Hirokazu Hasegawa^{1,2}Department of Macromolecular Science, Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka,
560-0043, JapanMaterials Characterization Laboratories, Toray Research Center, Inc., 3-3-7, Sonoyama, Otsu, 520-
8567, Japan

1 はじめに

剛直な高分子は、その局所構造と高分子全体の分子形態が密接に関係している。剛直な高分子の濃厚溶液は液晶性を示すことから、古くから多くの系について研究されてきた。ただし、これらの研究は比較的合成が容易な線状鎖に限られており、分岐構造が明確な長鎖分岐高分子の研究は極めて少ない。

ポリキノキサリン (2,3-ジイル) は適切な系を選択することによって、鎖長およびその分布を精密に制御できる剛直な高分子である。適切な開始剤を開発することにより、精密に制御された分岐高分子の合成が可能になった。しかし、これらの高分子の溶液中における分子形態を正確に決定した研究はこれまではなかった。そこで、本研究では、図 1 に化学構造を示す線状ポリキノキサリン (2,3-ジイル)

(LPQ) のテトラヒドロフラン (THF) 中における分子形態を決定し、その剛直性と局所らせん構造を決定した[1]。同様に図 1 に化学構造を示す 3 本腕星形鎖 (A3PQ) を調製し、同様に THF 中における分子形態を決定した[2]。さらに、LPQ、A3PQ 双方の濃厚溶液の液晶相について、小角 X 線散乱測定を行い、液晶相中の構造情報を得た[3]。これらの結果は前述の論文のほか、博士論文[4]としても報告した。本レポートではこれらについて概説する。

2 実験

LPQ、A3PQ 共にリビング重合法を用いて合成し、鎖長の異なる LPQ 10 試料 (LPQ-20、LPQ-30、LPQ-60、LPQ-100、LPQ-200、LPQ-400、LPQ-600、LPQ-800、LPQ-1000、LPQ-high) と A3PQ 6 試料 (A3PQ-10、A3PQ-20、A3PQ-40、A3PQ-80、A3PQ-160、A3PQ-240) を本研究に用いた。試料名の最後の数字は LPQ については主鎖の重合度、A3PQ については腕鎖の重合度に対応する。光散乱検出器と粘度検出器を直列につないだサイズ排除クロマトグラフィーを用いて各試料の重量平均モル質

量 M_w 、固有粘度 $[\eta]$ 、そして分子量分散度 D を決定した。ただし、溶媒にはテトラヒドロフラン (THF) を用いた。比較的分子量分布の広い LPQ-high の D が 1.33 であったのに対し、そのほかの試料の D は決定法にも依存するが 1.01 から 1.2 の間であった。また、高分子量試料 (LPQ-600、LPQ-800、LPQ-1000、LPQ-high、A3PQ-160、A3PQ-240) については平均二乗回転半径 (S^2) も決定した。

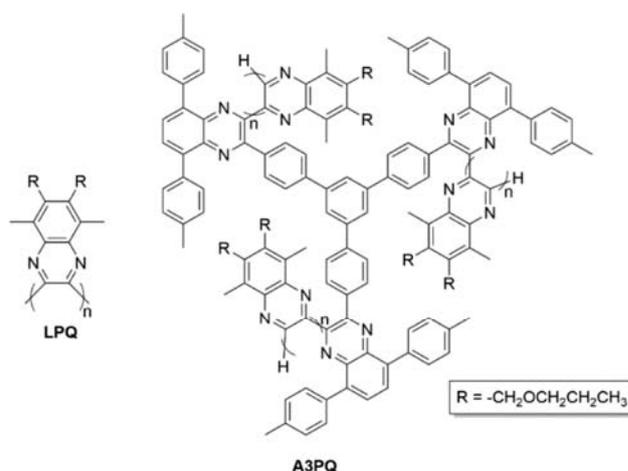


Figure 1. Chemical structures of LPQ and A3PQ. Reprinted with permission from ref [3]. Copyright (2019) American Chemical Society.

他方、分子量の低い LPQ 5 試料 (LPQ-20、LPQ-30、LPQ-60、LPQ-100、LPQ-200) については、異なる 4 つの濃度の THF 溶液について KEK-PF のビームライン BL-10C にて小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行い、 $\langle S^2 \rangle$ と粒子散乱関数 $P(q)$ を決定した。 q は散乱ベクトルの絶対値である。A3PQ-240 を除く A3PQ 5 試料についても同様の測定を SPring-8 の BL40B2 ビームラインにて行った。さらに、LPQ-200、LPQ-400、LPQ-600、LPQ-800、A3PQ-40、A3PQ-80、A3PQ-160、A3PQ-240 については THF 濃厚溶液の等

方—液晶相図と液晶相からの X 線回折測定を KEK-PF の BL-6A ビームラインと SPring-8 の BL40B2 ビームラインにて行った。

3 結果および考察

図 2 に SAXS 測定より決定した LPQ の還元 Holtzer プロットを示す。高角側に広い水平領域が現れることからそれぞれの鎖の経路長、そして、繰り返し単位当たりのらせんのピッチ h が正確に決まることがわかる。得られた $h = 0.19 \text{ nm}$ は内部回転ポテンシャルが最も低くなるコンホメーションと一致しており、図 3 に示す局所らせん構造を溶液中で取っていることが明らかになった。他方、これらの $P(q)$ は全領域ではほぼ完全に剛直な棒の散乱関数に近く、剛直性を決めることはできない。さらに高い M_w の試料からの $\langle S^2 \rangle$ や $[\eta]$ を含めて解析することにより、鎖の剛直性パラメータである Kuhn の統計セグメント長は 43 nm と決定された。この値は屈曲性高分子であるポリスチレンより 20 倍程度大きく、典型的な半屈曲性高分子として広く知られているポリ (n -ヘキシルイソシアナート) に近い[5-6]。

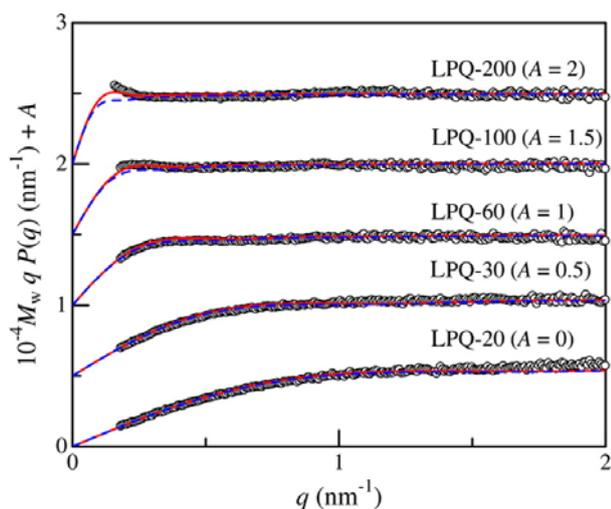


Figure 2. Reduced Holtzer plots for indicated LPQ samples in THF at 25 °C. Solid red curves and dashed blue curves denote the theoretical values for the wormlike chain and the rigid rod. The ordinate values are shifted by A for clarity. Reprinted with permission from ref [1]. Copyright (2015) American Chemical Society.

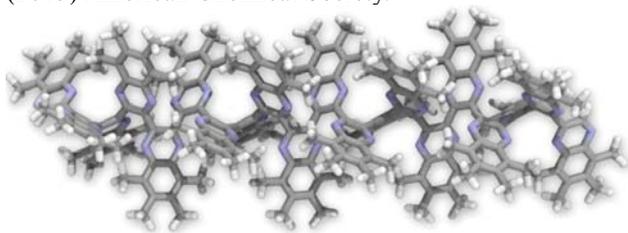


Figure 3. Plausible helical conformation of LPQ. Alkoxy side chains were omitted for clarity. Reprinted with permission from ref [1]. Copyright (2015) American Chemical Society.

図 4 に星形鎖 (A3PQ) 試料の還元 Holtzer プロットを示す。高角側の挙動は LPQ とほとんど変わらず、また縦軸の絶対値も非常に近い。すなわち、星形鎖を構成する腕鎖のコンホメーションは本質的に線状鎖と同じであることを示す。低角側の $P(q)$ は 3 本の腕鎖がお互いにもっとも離れた結合角 120° として計算した、図中の赤の一点鎖線では再現できず、結合を自由連結とした青線により正確に再現できる。 M_w が大きくなると一本の側鎖の曲がりの影響が無視できなくなるため、腕鎖の剛直性パラメータを線状鎖と同じ 43 nm とした青の破線は実験値を最もよく再現する。高分子鎖の結合部分に関する情報は他の方法で定量的に見積もることは難しく SAXS などの散乱法が唯一の手法になる。ただし、最低分子量の A3PQ-10 の $P(q)$ は前述の理論値では再現できない。図 1 からわかるように星形鎖の結合部の構造が比較的大きいこと、そして、腕鎖が短いために腕鎖の長さ分布が大きいことが原因として挙げられる。

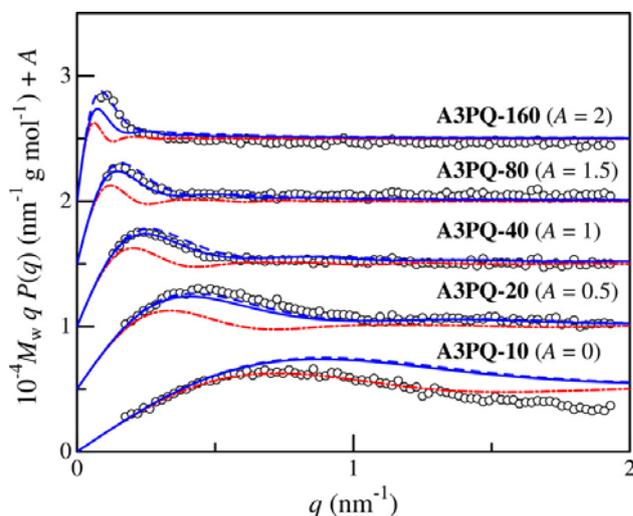


Figure 4. Reduced Holtzer plots for the indicated A3PQ samples in THF at 25 °C. Solid and dashed blue curves denote the theoretical values for the rigid and wormlike broken star, respectively. The dot-dashed red curves represent the theoretical values of the fixed star. The ordinate values are shifted by A for clarity. Reprinted with permission from ref [2]. Copyright (2017) American Chemical Society.

次に THF 濃厚溶液が作る液晶について述べる。図 5 は系全体が液晶相となる質量濃度 c (具体的な値は図の説明文を参照) で測定した X 線回折強度を $qc^{-1/2}$ に対してプロットしたものである。高分子鎖が少なくとも局所的にはある面に対して垂直な方向に配向しており、同様のパッキング構造 (六方細密充填など) をもっていれば同様の位置に回折が出現するはずである。図からわかるように線状鎖、星形鎖共に同じ箇所にピークが出現することから、局所的な液晶構造に大きな違いはないことがわかる。次に、さ

らに低角 (q の小さい) 領域での散乱について一部のデータを図 6 にまとめる。LPQ-800 など、この q の領域には回折が見られない試料もあったが、図中に示す LPQ-200 と LPQ-400 にはかなり明確なピークがみられ、また 2 次以降のピークは 1 次ピークの整数倍の箇所に現れた。さらに、その面間隔 D は希薄溶液中で決定した高分子鎖の経路長 L よりも幾分大きいがかかなり近い値であることがわかる。これらの結果は、非常に高い濃度でスメクチック相が現れることを示唆している。ただし、このスメクチック相はより低濃度の c_A (二相共存領域と液晶相の相境界濃度) 付近ではほとんど存在しないとも推察される。同様のピークは弱いながらも星形鎖の A3PQ-40 と A3PQ-80 にもみられる。ピーク位置は、腕鎖の長さに対応しており、液晶相中で星形鎖が一軸方向に伸ばした形状をしていることが示唆される。

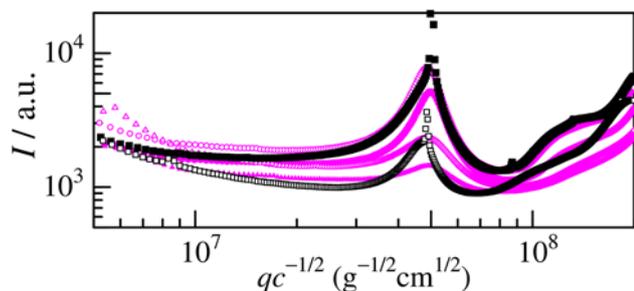


Figure 5. Plots of scattering intensity I versus $q c^{-1/2}$ for LPQ-200 (unfilled circles, $c = 0.402 \text{ g cm}^{-3}$), LPQ-400 (filled circles, $c = 0.374 \text{ g cm}^{-3}$), LPQ-600 (unfilled triangles, $c = 0.325 \text{ g cm}^{-3}$), LPQ-800 (filled triangles, $c = 0.318 \text{ g cm}^{-3}$), A3PQ-40 (unfilled squares, $c = 0.580 \text{ g cm}^{-3}$), and A3PQ-80 (filled squares, $c = 0.458 \text{ g cm}^{-3}$) all in THF at 25 °C. Reprinted with permission from ref [3]. Copyright (2019) American Chemical Society.

図 7 に相図を示す。線状鎖の相境界濃度が鎖長にあまりよらないことは、みみず鎖に対する可変尺度粒子理論 (SPT) によりほぼ定量的に説明された。他方、星形鎖の二相共存領域は低分子量側では線状鎖と大きく乖離しているが、分子量の増加と共に急激に減少し、高分子量側では線状鎖に非常に近くなる。液晶相中で星形鎖が一軸方向に伸ばされた図 7 右上のような構造を仮定した拡張 SPT により、星形鎖の相図も説明ができた。

4 まとめ

星形剛直鎖はその合成が容易でないため研究例は非常に少ない。したがって、濃厚溶液の液晶性に関しても本研究が定量的な議論を行ったはじめての研究である。本研究で提案した液晶相中で星形鎖が希薄溶液中と異なった構造をとることは、様々な材料として長鎖分岐をもつ剛直鎖を合成する際の機能や物性を予測する際の指針となることが期待される。

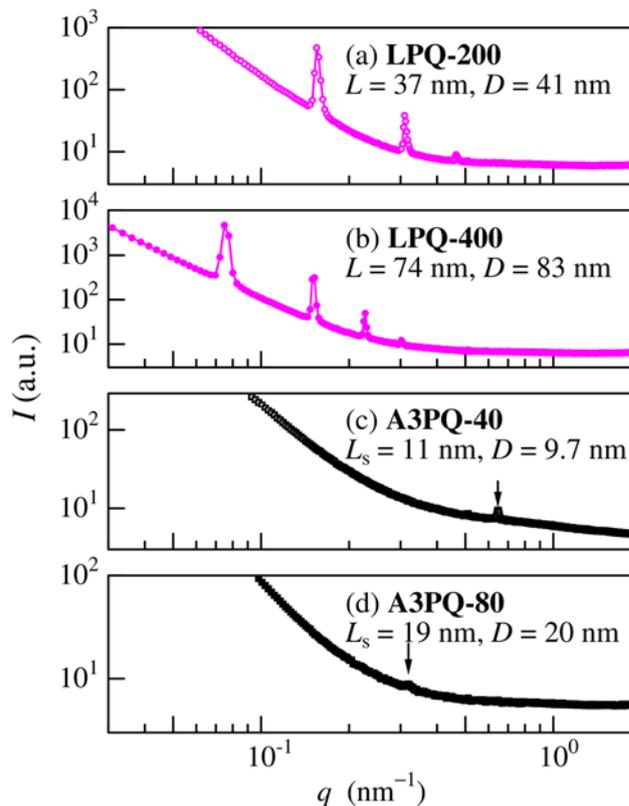


Figure 6. q dependence of I for (a) LPQ-200 ($c = 0.402 \text{ g cm}^{-3}$), LPQ-400 ($c = 0.374 \text{ g cm}^{-3}$), A3PQ-40 ($c = 0.580 \text{ g cm}^{-3}$), and A3PQ-80 ($c = 0.458 \text{ g cm}^{-3}$) all in THF at 25 °C. Reprinted with permission from ref [3]. Copyright (2019) American Chemical Society.

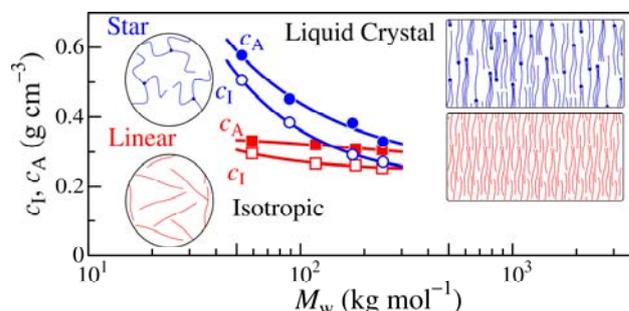


Figure 7. M_w dependence of phase boundary concentrations between isotropic and biphasic regions (c_l , unfilled symbols) and between biphasic and anisotropic regions (c_A , filled symbols) for LPQ (squares) and A3PQ (circles) samples in THF at 25 °C with schematic representation of chain orientation both for isotropic and anisotropic phases. Reprinted with permission from ref [3]. Copyright (2019) American Chemical Society.

謝辞

SAXS の測定は PF のスタッフの協力の下で行われた。また、理論解析について有益な議論をしていただいた大阪大学の佐藤尚弘教授、LPQ および A3PQ 試料の合成、特性決定、そして結果の議論を

していただいた京都大学の長田裕也博士および杉野目道紀教授に感謝する。

* kterao@chem.sci.osaka-u.ac.jp

参考文献

- [1] Y. Nagata; H. Hasegawa; K. Terao; M. Suginome *Macromolecules* **48**, 7983-7989, (2015).
- [2] H. Hasegawa; Y. Nagata; K. Terao; M. Suginome *Macromolecules* **50**, 7491-7497, (2017).
- [3] H. Hasegawa; K. Terao; T. Sato; Y. Nagata; M. Suginome *Macromolecules* **52**, 3158-3164, (2019).
- [4] H. Hasegawa, Ph.D.thesis, Osaka University, 2018.
- [5] T. Norisuye *Prog. Polym. Sci.* **18**, 543-584, (1993).
- [6] 寺尾憲; 佐藤尚弘 *液晶* **18**, 108-117, (2014).