

線状および星型ポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)濃厚溶液の リオトロピック液晶性

長谷川博一, 寺尾 憲, 佐藤尚弘(理学研究科高分子科学専攻)

ポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)は, 適切な金属触媒を使用した精密な反応制御により, 近年その様々な誘導体が合成されています. この高分子は主鎖が特殊ならせん構造を有することから, 不斉合成の触媒をはじめとした様々な機能材料への応用が期待されています. 最近, 我々はこの高分子の有機溶剤中における分子形態を調べ, 典型的な屈曲性高分子であるポリスチレンよりも 20 倍以上剛直な主鎖をもつことを報告しました[*Macromolecules* **48**, 7983 (2015)]. このような剛直な高分子の濃厚溶液は, ある濃度以上で高分子鎖が配列したリオトロピック液晶相となることが知られています. 多糖誘導体の液晶性について以前に報告したように[阪大化学熱学レポート No. 34 研究紹介 18(2013)], 線状の剛直鎖の液晶性についてはこれまでに多くの報告例があります.

高分子の特徴の一つとして, その分岐構造が挙げられます. 天然高分子では, 多分岐多糖のアミロペクチンを含むデンプンが代表的であり, 食料として, その分岐構造が食感や消化挙動に強い影響を与えることが知られています. 合成高分子では, 分岐構造は低密度ポリエチレンの低い結晶性や塗料の塗布性や硬化速度などの物性・機能を制御するのに利用されています. しかし, 分岐型の剛直性高分子のリオトロピック液晶性については, モデルとなる高分子試料合成が困難であり, これまでほとんど調べられてきませんでした.

最近, 精密に設計された 3 官能性の開始剤系を設計することによって, Fig. 1 に化学構造を示す 3 本腕星型ポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)の合成法が創出されました. この星型高分子の有機溶剤中における分子形態を精密に調べたところ, 3 本の側鎖の剛直性は線状鎖と変わらないが, 結節点付近では幾分曲がりやすくなっていることがわかりました[*Macromolecules* **50**, 7491 (2017)].

そこで, 本研究では線状および 3 本腕星型ポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)の濃厚溶液の液晶性を調べました. まず, 液晶相の構造を調べるために行った小角領域を含む X 線回折実験からは, 線状鎖と環状鎖について目立った違いは見られず, それぞれの液晶相の局所構造に顕著な違いが無いことがわかりました. 次に, 25 °C で高分子濃度を上昇させてゆくと, 相境界濃度 c_1 以上で溶液は濃度 c_1 の等方相と濃度 c_A の液晶相に相分離しました. Photo 1 は初濃度を c_1 と c_A の間に設定し, 一度 30 °C 程度で溶解させた後, 25 °C で完全に二相分離させた溶液の写真です. 左は通常の写真, 右は偏光方向を垂直に配置した 2 枚の偏光板の間に置いた溶液の透過光を観測したもので, 溶液が高い複屈折をもつ液晶相のみが明るく見えることがわかります.

Fig. 2 は線状鎖, 星型鎖の双方について決定した相境界濃度 c_1 と c_A を高分子の重量平均分子量 M_w に対してプロットしたものです. 線状鎖の相境界濃度にはあまり強い鎖長依存性は見られませんでした. この挙動は, 剛直な高分子濃厚溶液の Helmholtz エネルギーを説明するのに有用である尺度可変粒子理論によってほぼ定量的に再現できました. 他方で, 星型鎖の c_1 と c_A には強い鎖長依存性があり, 低分子量では星型鎖が液晶相を発現する濃度は線状鎖の 2 倍程度であるのに対し, 測定した最高分子量試料の相境界濃度は線状鎖とほとんど変わらなくなることがわかりました. この相図は液晶相中における分子形態に, ある仮定をすると線状鎖と同様の熱力学モ

デルで説明できることもわかりました。

本研究は京都大学の長田裕也助教、杉野目道紀教授との共同研究です。

発表

H. Hasegawa, K. Terao, T. Sato, Y. Nagata, and M. Suginome, *Macromolecules* **52**, 3158 (2019).

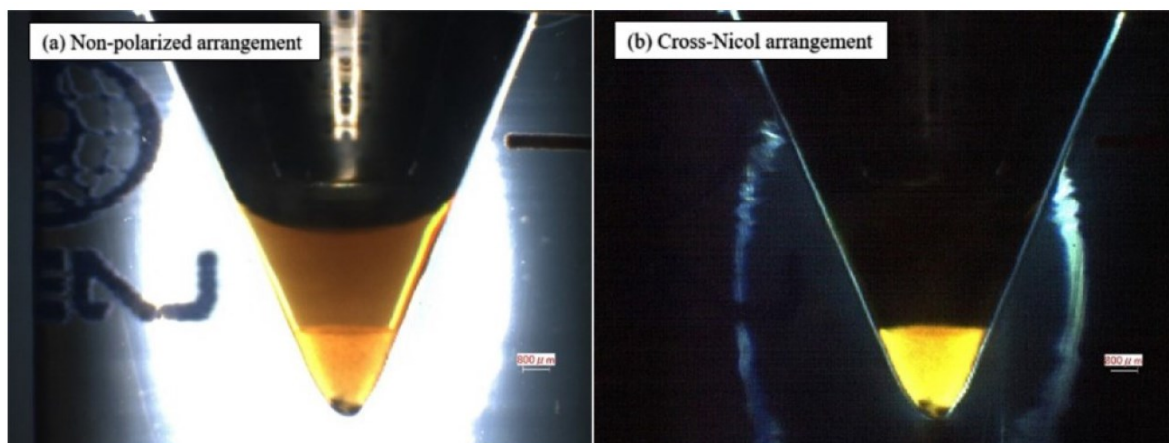


Photo 1. Photographs for coexistence phases of A3PQ-80 ($M_w = 89 \text{ kg mol}^{-1}$) in THF at 25 °C ($c_0 = 0.398 \text{ g cm}^{-3}$). (a) Nonpolarized image. (b) Crossed-Nicols image. Reprinted with permission from *Macromolecules* **52**, 3158 (2019). Copyright (2019) American Chemical Society.

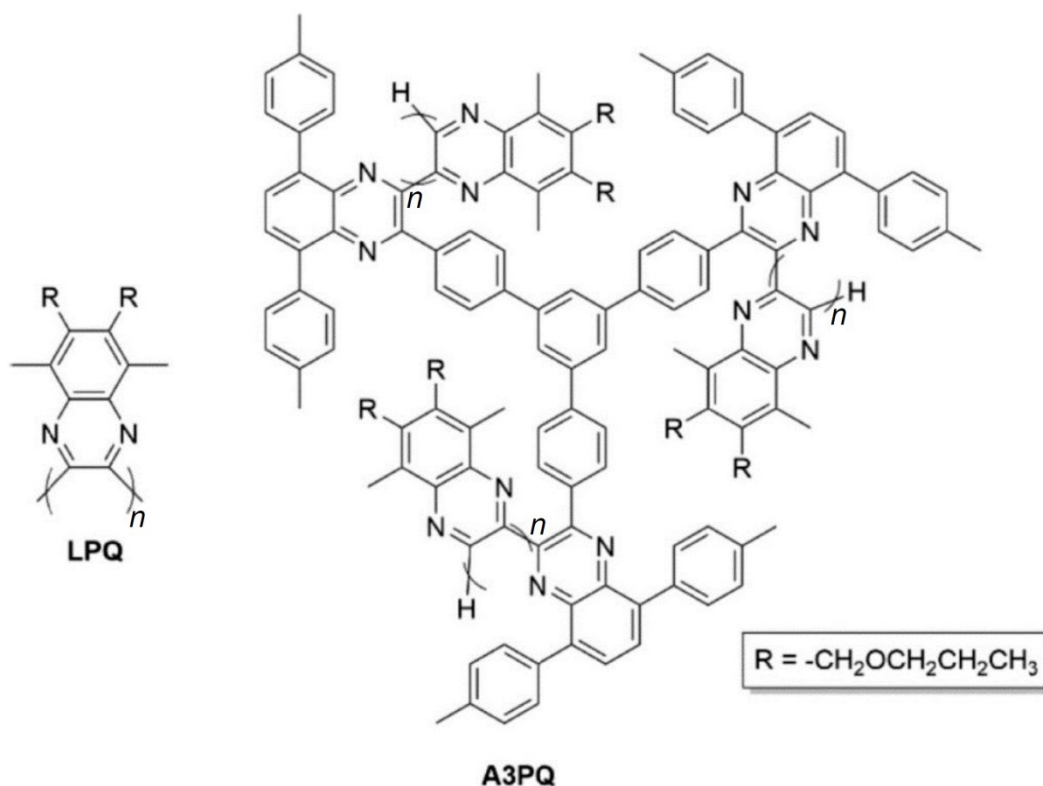


Fig. 1. Chemical Structures of Linear (LPQ) and star (A3PQ) poly(quinoxaline-2,3-diyl). Reprinted with permission from *Macromolecules* **52**, 3158 (2019). Copyright (2019) American Chemical Society.

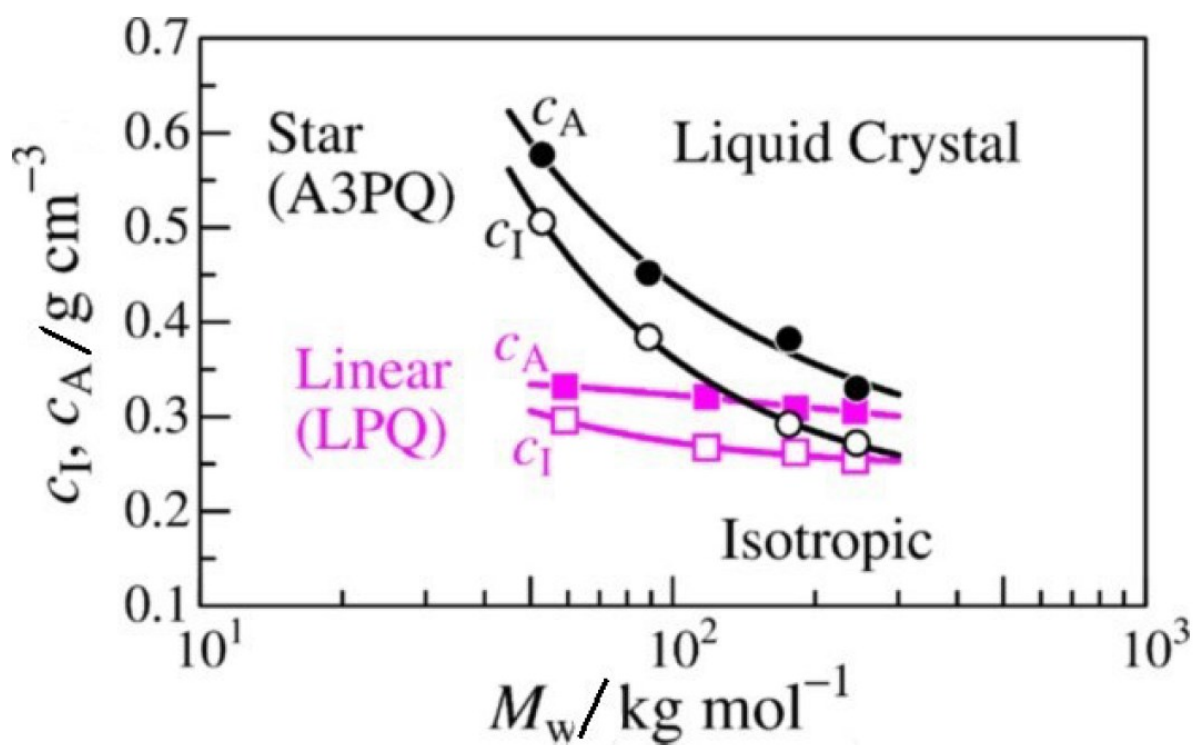


Fig. 2. M_w dependence of c_I (unfilled symbols) and c_A (filled symbols) for LPQ (squares) and A3PQ (circles) in THF at 25 °C. Reprinted with permission from *Macromolecules* **52**, 3158 (2019). Copyright (2019) American Chemical Society.