

コレステロールを含む液晶性分子溶液の キャラクタリゼーション

平成 23 年度 修士論文

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 分子素材工学専攻

有機素材化学研究室

岡田 康紀

目次

第1章 緒言

第2章 実験

2-1 試料の合成

2-1-1 ChBH の合成

2-1-1-1 試料及び試薬

2-1-1-2 手順

2-1-2 ChMLH の合成

2-1-2-1 試料及び試薬

2-1-2-2 合成手順

2-2 溶媒の適性

2-2-1 試料

2-2-2 サンプル調製及び観察

2-3 相の状態観察

2-3-1 試料

2-3-2 サンプル調製

2-3-3 可視観察その1

2-3-4 可視観察その2

2-4 レオロジー測定

2-4-1 ChMLH 溶液のレオロジー測定

2-4-1-1 試料及び装置

2-4-1-2 サンプル調製

2-4-1-3 測定

2-4-2 PChMLH 溶液のレオロジー測定

2-4-2-1 試料及び装置

2-4-2-2 サンプル調製

2-4-2-3 測定

第3章 結果と考察

3-1 溶媒の適性

3-2 相の状態観察

3-2-1 サンプル調製

3-2-2 可視観察その1

3-2-3 可視観察その2

3-3 レオロジー測定

3-3-1 ChMLH 溶液のレオロジー測定

3-3-2 PChMLH 溶液のレオロジー測定

3-3-2-1 溶液調製

3-3-2-2 測定

第4章 総括及び今後の展望

参考文献

謝辞

第1章 緒言

100 年以上前に低分子液晶が Reinizer と Lehmann により発見されて以来、液晶性分子に関して多くの研究が報告されている。

物質の状態は大別すると固体 (結晶)、液体、気体と 3 つである。これは物質の三態と言われている状態である。液晶とは物質の状態であり、結晶と液体の中間に存在する。温度を上昇させ結晶から等方性液体になる際に、ある温度で分子の配向、配列のどちらかが乱れ、その後さらに上の温度でもう一方が乱れた等方性液体となる。配向、配列の一方が乱れた状態を中間相といい、その中でも先に配列が乱れ、後に配向が乱れ等方性液体になる中間相を液晶状態と呼び、物質の配列が乱れる温度を液晶転移点という。液晶性物質は現在、表示材料や構造用材料などとして、私たちの私生活に非常に身近なものとなっている。

液晶相にはスメクチック相、ネマチック相、コレステリック相といった配向の種類があり、それぞれ異なった特性を示す。3 種の相の中でもコレステリック相に関しては様々な研究がされているが、その明確な特性はまだ未知な部分も多く確かではない。液晶相が発現する要因は、熱、電場、せん断など様々である。せん断場での液晶の研究において、特にコレステリック相の系では液晶相にせん断を加え構造を壊す研究が多く、逆にせん断による液晶転移に関する研究は多くない。また、近年液晶は機能性向上のため高分子化される事があり、その特性の研究にはメソゲンの性質が大きく関係する。

本研究ではコレステロールを含み液晶性を示す、ポリコレステリル 6 メタクリロイロオキシヘキサノエイト (PChMLH)、そのモノマーであるコレステリル 6 メタクリロイロオキシヘキサノエイト (ChMLH) を合成し、試料とした。当研究室ではすでにバルクでの熱分析は行われていた為、本研究では溶液中での ChMLH の挙動に着目し、相の状態の観察、レオロジー挙動を観察した。

第2章 実験

2-1 試料の合成

試料には、コレステリック液晶を示す液晶性分子、またポリコレステリル 6-メタクリロイロオキシヘキサノエイト (PChMLH) のモノマーであるコレステリル 6-メタクリロイロオキシヘキサノエイト (ChMLH) を使用した。この合成は Scheme 1 に示す 2 段階の反応で得た。実験 2-2、2-3、2-4 にはエタノールで数回再結晶したものを使用した。

2-1-1 ChBH の合成

2-1-1-1 試料及び試薬

コレステロール (東京化成工業株式会社製)

エタノール (ナカライテスク株式会社製)

ジクロロメタン (和光純薬工業株式会社製)

6-ブロモヘキサノイルクロリド (東京化成株式会社製)

トリエチルアミン (TEA) (和光純薬工業株式会社製)

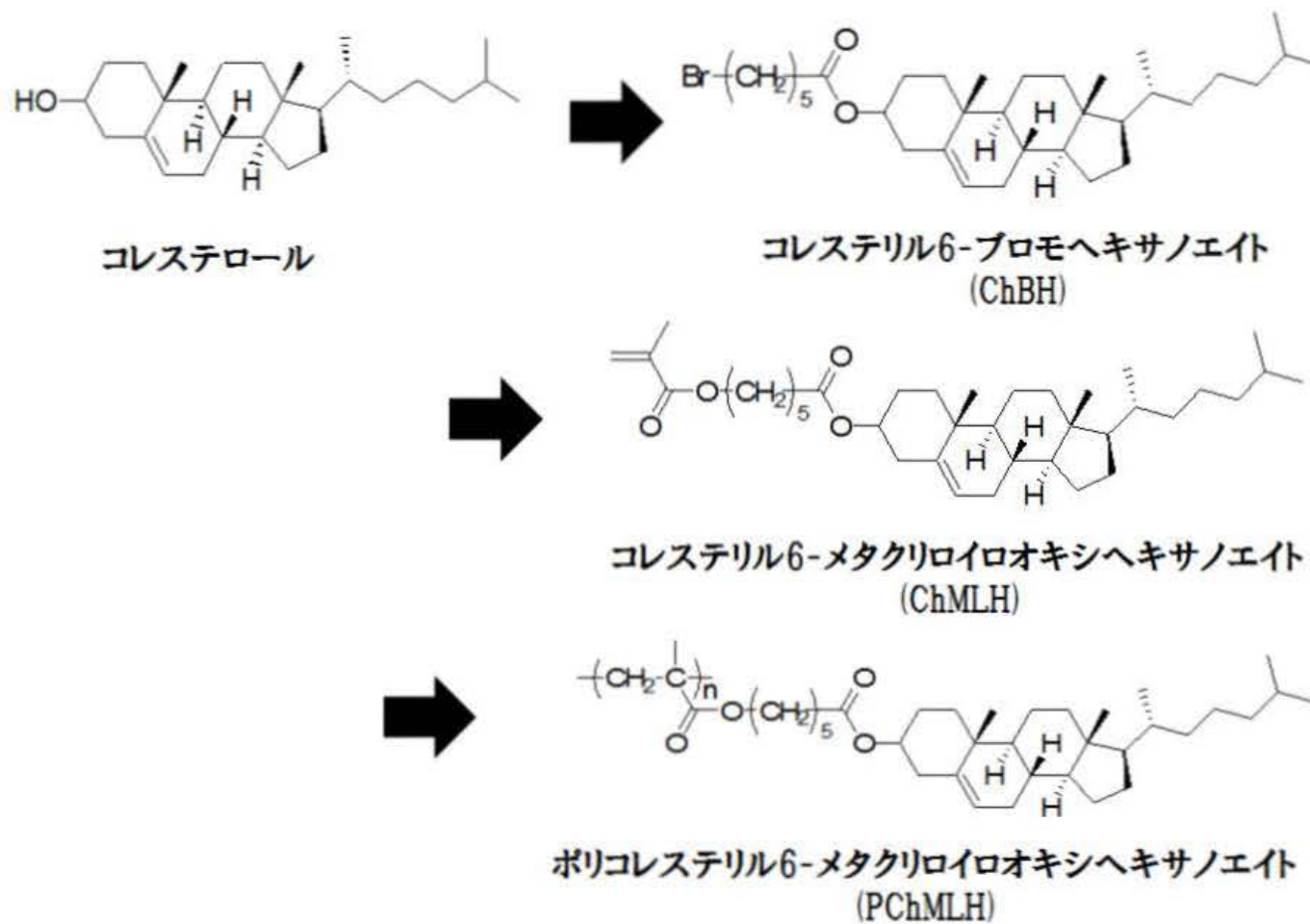
炭酸水素ナトリウム (ナカライテスク株式会社製)

脱イオン水

無水硫酸マグネシウム (ナカライテスク株式会社製)

12 モリブド (VI) リン酸 n 水和物 (ナカライテスク株式会社製)

精製用シリカ (ナカライテスク株式会社製)



Scheme 1.合成プロセス

2-1-1-2 手順

1) コレステロール 100 g を多量のエタノールに加熱溶解させ、室温に戻した後冷蔵庫内にて一晩静置した。ヌッチェを用いて吸引ろ過することにより再結晶したコレステロールを回収した。その後、真空乾燥を行い完全にエタノールを取り除いた。

2) テフロン製スターラーチップの入った三ッロフラスコに再結晶したコレステロール 15.44 g (40 mmol) を入れ 2.5 時間窒素置換を行った後、メスシリンダーで量り取ったジクロロメタン 100 ml、6-ブromoヘキサノイルクロリド 10.22 g (48 mmol) を加え 1 時間攪拌した。その後、氷浴中で攪拌しながらシリンジを用いてゆっくりと TEA 7.0 ml (50 mmol) を滴下し、室温に戻してから 16 時間攪拌した。

3) 反応を止め、分液ロートを用いて炭酸水素ナトリウム飽和水溶液 70 ml で洗浄を 3 回行った。次に、脱イオン水 100 ml で洗浄を 1 回行った。

4) 有機相に残在する水を取り除くために、無水硫酸マグネシウム 15 g を加え 3 時間攪拌した。

5) 自然ろ過を行い、硫酸マグネシウムを取り除いた。溶媒回収装置(ヤマト科学株式会社)を取り付けたロータリーエバポレーターで溶媒であるジクロロメタンを減圧留去し、粗生成物を得た。

6) 少量の粗生成物をジクロロメタンに溶解させ、薄層クロマトグラフィーを行うことにより ChBH 以外のものが含まれていないかを確認した。薄層クロマトグ

ラフィーは展開液をジクロロメタンとし、12 モリブド (VI) リン酸 n 水和物をエタノールに溶解させ 2%とした試験薬に浸すことにより試料成分の可視化を行った。

7) 薄層クロマトグラフィーにより、粗生成物には ChBH 以外の物質も含まれている事が分かったため、粗生成物をジクロロメタンに溶解させカラムクロマトグラフィーを行う事により ChBH 成分を分取した。充填剤にはシリカゲルを用い、展開液にはジクロロメタンを使用した。

8) ジクロロメタンを減圧留去した後、真空乾燥でジクロロメタンを完全に取り除き ChBH 6.62 g (収率 29.4 %)を得た。構造は ^1H NMR より確認した。

^1H NMR δ (ppm), in CDCl_3

2.15~2.35 (t, 2H)

3.42~3.60 (t, 2H)

4.53~4.70 (q, 1H)

5.30~5.42 (d, 1H)

2-1-2 ChMLH の合成

2-1-2-1 試料及び試薬

ChBH

メタクリル酸 (和光純薬工業株式会社製)

炭酸水素カリウム (ナカライテスク株式会社製)

2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール (和光純薬工業株式会社製)

N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) (ナカライテスク株式会社製)

脱イオン水

ジクロロメタン (和光純薬工業株式会社製)

水酸化ナトリウム (ナカライテスク株式会社製)

無水硫酸マグネシウム (ナカライテスク株式会社製)

12 モリブド (VI) リン酸 *n* 水和物 (ナカライテスク株式会社製)

精製用シリカ (ナカライテスク株式会社製)

エタノール (ナカライテスク株式会社製)

2-1-2-2 合成手順

1) テフロン製スターラーチップの入った三ッロフラスコにメタクリル酸 1.72 g (20 mmol) を入れ 1 時間窒素置換を行った後、炭酸水素カリウム 2.0 g (20 mmol) を加え攪拌したが、スターラーの回転が止まった為、DMF 50 ml を加え 25 分間攪拌した。

2) ChBH 10.14 g (18 mmol)、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール 0.22 g (1.0 mmol)、DMF 100 ml を順に加えた後、100°C に加熱することにより反応を開始さ

せ、16 時間攪拌した。

3) 系内に脱イオン水御入れ、氷冷につけ反応を止め、ジクロロメタン 50 ml で抽出を 3 回行った後、脱イオン水 100 ml、5 %水酸化ナトリウム水溶液 100 ml、脱イオン水 100 ml の順でそれぞれ洗浄を 2 回ずつ行った。

4) 有機相にに残在する水を取り除くために、無水硫酸マグネシウム 30 g を加え 2 時間攪拌した。

5) 硫酸マグネシウムを取り除いた後に、エバポレーターで溶媒であるジクロロメタンを減圧留去し、粗生成物を得た。

6) 粗生成物をジクロロメタンに溶解させカラムクロマトグラフィーを行うことにより精製した。充填剤にはシリカゲルを用い、展開液にはジクロロメタンを使用した。

7) ジクロロメタンを減圧留去した後エタノールに加熱溶解させ、室温に冷ましてから冷蔵庫で一晩静置した。吸引ろ過により回収後、真空乾燥でエタノールを完全に取り除き ChMLH 6.42 g (収率 65.5%) を得た。構造は ^1H NMR により確認した。

^1H NMR δ (ppm), in CDCl_3

2.25~2.35 (t, 2H)

4.10~4.19 (t, 1H)

5.50~5.57 (s, 2H)

6.07~6.10 (s, 2H)

2-2 溶媒の適性

2-2-1 試料

ChMLH

PChMLH

トルエン (ナカライテスク株式会社製)

酢酸エチル (ナカライテスク株式会社製)

クロロホルム (ナカライテスク株式会社製)

ジクロロメタン (ナカライテスク株式会社製)

炭酸ジエチル (ナカライテスク株式会社製)

ヘキサン (ナカライテスク株式会社製)

トリクロロエチレン (ナカライテスク株式会社製)

プロピオン酸 (ナカライテスク株式会社製)

マロン酸エチル (ナカライテスク株式会社製)

シクロヘキサン (ナカライテスク株式会社製)

クロロベンゼン (ナカライテスク株式会社製)

2-2-2 サンプル調製及び観察

少量のサンプル (ChMLH、PChMLH) をサンプル瓶に入れ、多量の溶媒で溶解を試みた。溶解したものはその後、温度を一定に保ち溶媒を自然揮発させ、サンプルが析出または固化するまで状態の観察を行った。

2-3 相の状態観察

2-3-1 試料

ChMLH

トルエン (ナカライテスク株式会社製)

2-3-2 サンプル調製

サンプル瓶に ChMLH を 0.1g をはかり取り、トルエンを目視で完全に溶解するまで加え、溶液を作成。溶液を安定させるため、一晚静置、その後、作成した溶液を徐々に自然揮発させ濃度を上げた。最終的な濃度は、重さを量り、計算により求めた。

2-3-3 可視観察その1

調製したサンプルを蓋の上からテフロンシーリングし、完全に密閉して、温度一定に保った恒温水槽内に完全に沈め、一時間静置し、その後観察 (撮影) した。温度を変化させ、温度が安定した後、再度一時間静置、観察した。これを繰り返し、20℃～30℃まで2℃刻みで行った。加えて25℃でも行い、計7つの温度で観察を行った。なお全ての観察が終了後、重量を量り、系内部の濃度が変化していないことを確認した。

2-3-4 可視観察その2

調製した溶液のなかで高濃度なものをいくつかの恒温水槽内に完全に沈め、15℃～4℃の範囲で徐々に昇温、降温し可視観察を行った。観察は繰り返し行った。なお全ての観察が終了後、重量を量り、系内部の濃度が変化していない

ことを確認した。

2-4 レオロジー測定

2-4-1 ChMLH 溶液のレオロジー測定

2-4-1-1 試料及び装置

ChMLH

トルエン (ナカライテスク株式会社製)

Paar PHYSICA MCR-300

2-4-1-2 サンプル調製

ChMLH をサンプル瓶に約 3.0 g 量り取り、トルエンを目視で完全に溶解するまで加え蓋をし、溶液安定のため一晩静置。静置後蓋を開放し、ホコリなど混入を防ぐためにカバーをかけ、トルエンを自然揮発させる。定期的に重量を量り約 79.0 wt%になるよう調製した。調製後、蓋、シーリングをして冷蔵庫内にて 7 日間静置した。測定一時間前にはサンプルを冷蔵庫から取り出し、室温とした。

2-4-1-3 測定

測定温度は 25 °C と 10 °C、GAP は 0.050 mm、プレートは CP25-1 を使用した。25 °C ではせん断速度は 0.1、1.0、10、100、1000 s^{-1} で行い、1000-0.1 s^{-1} に各せん断速度 180 s で段階的に下げて測定した。10 °C では 25 °C の範囲に加えて 300、600 s^{-1} も行い、各せん断速度で 450 s 間定常流を測定した。

2-4-2 PChMLH 溶液のレオロジー測定

2-4-2-1 試料及び装置

PChMLH original ($M_w=1.44\times 10^5$ SLS in シクロヘキサン $M_w/M_n=1.80$ GPC in THF)

シクロヘキサン (ナカライテスク株式会社製)

トルエン (ナカライテスク株式会社製)

Paar PHYSICA MCR-300

2-4-2-2 溶液の調製

シクロヘキサン 6.8549g と PChMLH original 0.8002g を用いて 10.45wt% の溶液を調製した。トルエン系においては、トルエン 17.2720g と PChMLH original 0.9771g を用いて 5.35wt% の溶液を調製した。調製した溶液は最低でも 10 日以上 25 °C 恒温槽にて静置してから測定に用いた。

2-4-2-3 測定

測定温度は 25 °C、GAP は 0.050 mm、プレートは CP25-1 を使用した。せん断速度は 0.1、1.0、10、100、1000 s^{-1} で行い、0.1-1000 s^{-1} に各せん断速度 300 s で段階的に上げて測定した。

第3章 結果と考察

3-1 溶媒の適性

少量のサンプル (ChMLH、PChMLH) をサンプル瓶に入れ、多量の溶媒で溶解を試みた。溶解したものはその後、温度を一定に保ち溶媒を自然揮発させ、サンプルが析出または固化するまで状態の観察を行った。結果は Table.1 と Table.2 にまとめた。

Table.1 室温での各溶媒に対する ChMLH の溶媒試験

溶媒	沸点(℃)	溶解性	液晶性
※ジオキサン	101.32	溶解しにくい	×
トルエン	110.625	溶解する	×
※酢酸イソブチル	118	溶解する	×
クロロホルム	61.2	溶解する	×
※THF	66	溶解する	○
酢酸エチル	77.114	溶解する	○
ジクロロメタン	39.75	溶解する	○

※は Ref.7)

モノマーChMLH は上記の溶媒全てで溶解することができた。しかし、ジオキサンは他のものに比べ明らかに溶解性が悪かった。溶媒を揮発させていき濃度を高めていくと、トルエン、クロロホルムは析出し、固化した。酢酸エチル、ジクロロメタンは濃厚状態になると目視で透明な溶液が色のついた虹色の溶液に見え、おそらく液晶状態になったことが観察できた。

Table.2 室温における各溶媒に対する PChMLH の溶媒試験

溶媒	沸点(℃)	溶解性	液晶性
炭酸ジエチル	126.0	ほとんど溶解しない	×
ヘキサン	69.0	溶解しにくい	×
トリクロロエチレン	87.0	溶解する	×
プロピオン酸	140.83	ほとんど溶解しない	×
マロン酸エチル	199.3	ほとんど溶解しない	×
クロロホルム	61.2	溶解する	×
トルエン	110.625	溶解する	×
シクロヘキサン	80.74	溶解する	×
クロロベンゼン	131.687	溶解する	×

モノマーにおいてジクロロメタン、酢酸エチルを溶媒に用いた時、液晶性が確認できた為、それらの溶媒に近い極性をもつ溶剤、またモノマー、酢酸エチルはエステル系であるためエステル系溶媒である事などに着目し Table.2 に示す溶剤を試験した。

ポリマーPChMLH においては、炭酸ジエチル、プロピオン酸、マロン酸エチルでは溶解している様子はほとんど見られなかった。ヘキサン、トリクロロエチレン、クロロホルム、トルエン、シクロヘキサン、クロロベンゼンには溶解したが、ヘキサンでは他より溶解性が悪かった。

溶媒の適性でいくつかの溶媒を用いたが、その後のレオロジー測定にはトルエンを使用することに決定した。これは測定を行っていく中で調製した溶液が揮発により濃度が変化したりする事を防ぐため、沸点が高く少しでも揮発しに

くく、モノマーChMLH、ポリマーPChMLHの両方を溶解することができるという点から選択した結果である。

3-2 相の状態観察

3-2-1 サンプル調製

サンプル瓶に ChMLH を 0.1g をはかり取り、トルエンを目視で完全に溶解するまで加え、溶液を作成。溶液を安定させるため、一晚静置、その後、作成した溶液を徐々に自然揮発させ濃度を上げた。最終的な濃度は、重さを量り、計算により求めた。仕込みは 20 本行った。(Table.3)

Table.3 ChMLH/toluene の仕込み組成

No.	サンプル瓶 (g)	ChMLH (g)	全量 (g)	濃度 (wt%)
1	2.9228	0.1083	-----	
2	2.8964	0.0967	-----	
3	2.9038	0.1054	3.0488	72.7
4	2.9170	0.0968	3.0512	72.1
5	2.9149	0.1059	-----	
6	2.9301	0.1029	-----	
7	2.9128	0.1011	-----	
8	2.9000	0.0997	3.0607	62.0
9	2.9147	0.0988	3.0402	78.7
10	2.9010	0.0929	3.0462	64.0
11	2.9780	0.1067	3.1274	71.4
12	2.8943	0.0927	3.0137	77.6
13	2.9312	0.1062	3.0972	64.0
14	2.8619	0.1047	-----	
15	2.9716	0.1011	3.1068	74.8
16	2.8794	0.1061	3.0492	62.5
17	2.9401	0.1052	-----	
18	2.9814	0.0965	3.1118	74.0
19	2.9273	0.0956	3.0940	57.3
20	2.9263	0.0953	-----	

全量の欄が点線のものは調製の段階でホコリの混入、溶媒の量の不適などが見られ調製できなかったもの。最終的に調製できたのは、78.7 wt%~57.3 wt% の範囲で 12 本である。これらを濃度の順に並べたものが Table.4 である。

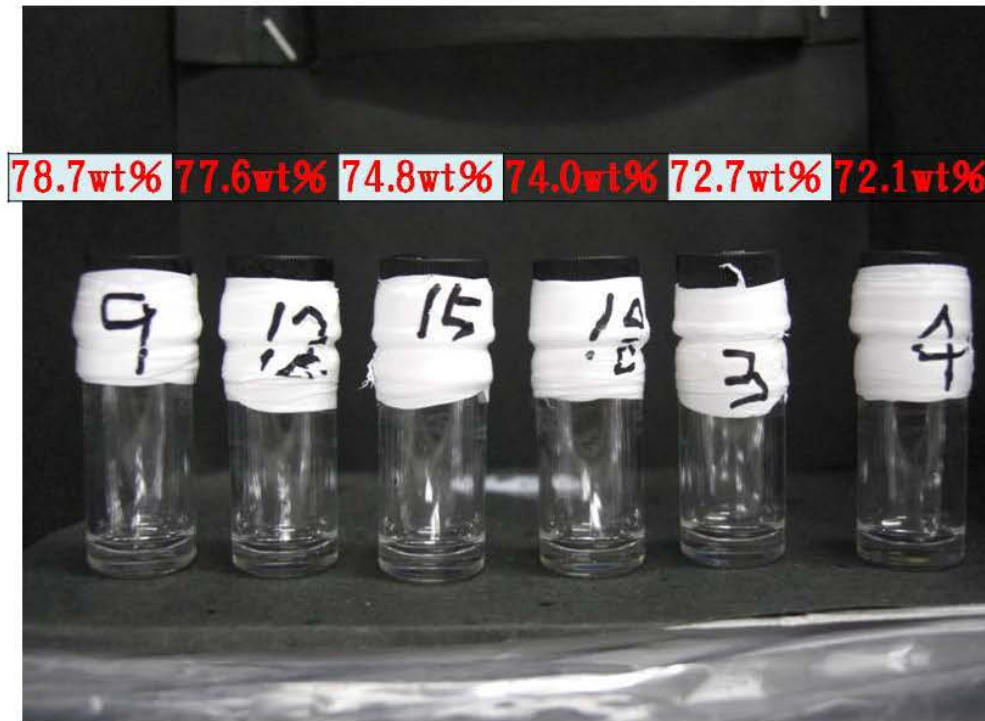
Table.4 実際に使用した ChMLH/toluene

No.	濃度 (wt%)
9	78.7
12	77.6
15	74.8
18	74.0
3	72.7
4	72.1
11	71.4
10	64.0
13	64.0
16	62.5
8	62.0
19	57.3

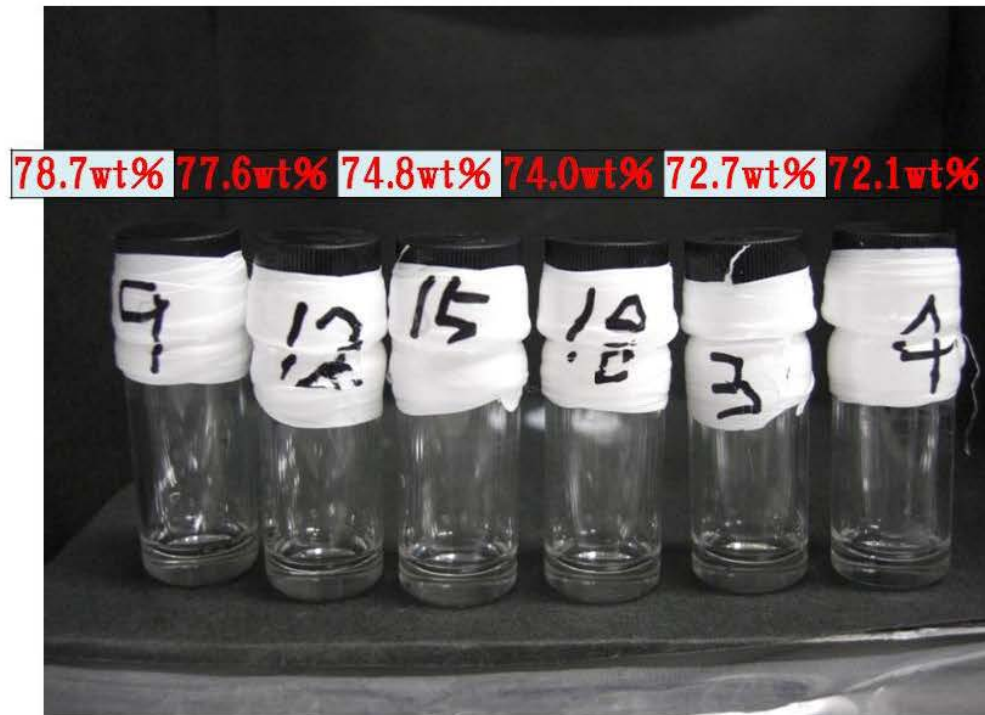
3-2-2 可視観察その1

調製したサンプルを蓋の上からテフロンシーリングし、完全に密閉して、温度一定に保った恒温水槽内に完全に沈め、一時間静置し、その後観察(撮影)した。温度を変化させ、温度が安定した後、再度一時間静置、観察。これを繰り返し、20℃～30℃まで2℃刻みで行った。加えて25℃でも行い、計7つの温度で観察を行った。なお全ての観察が終了後、重量を量り、系内部の濃度が変化していないことを確認した。

20.0 °C



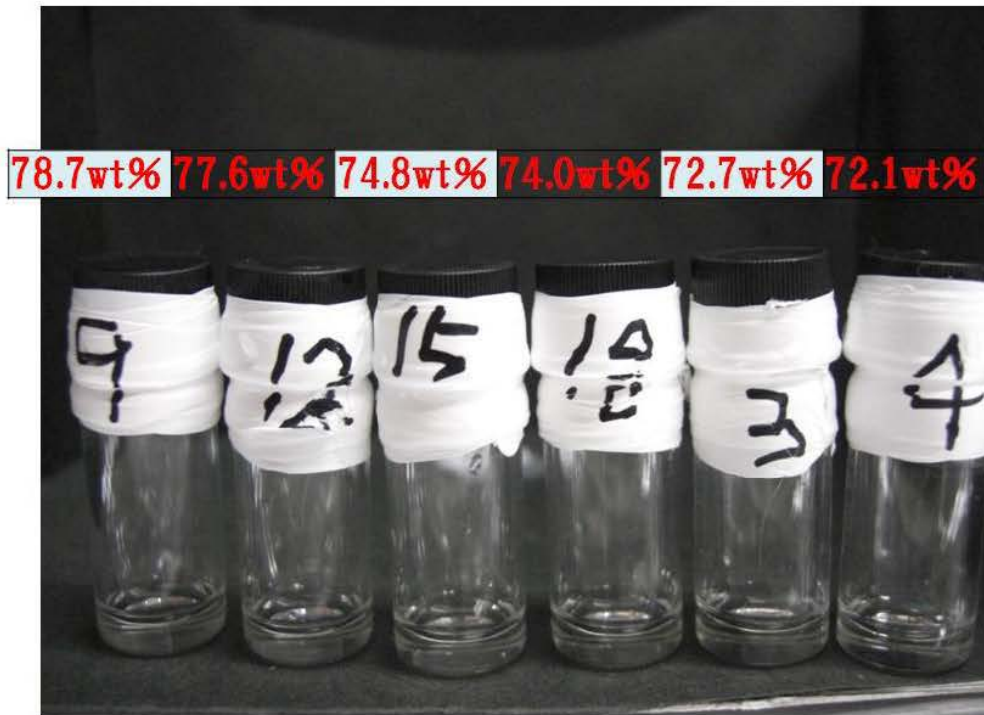
22.0 °C



24.0 °C



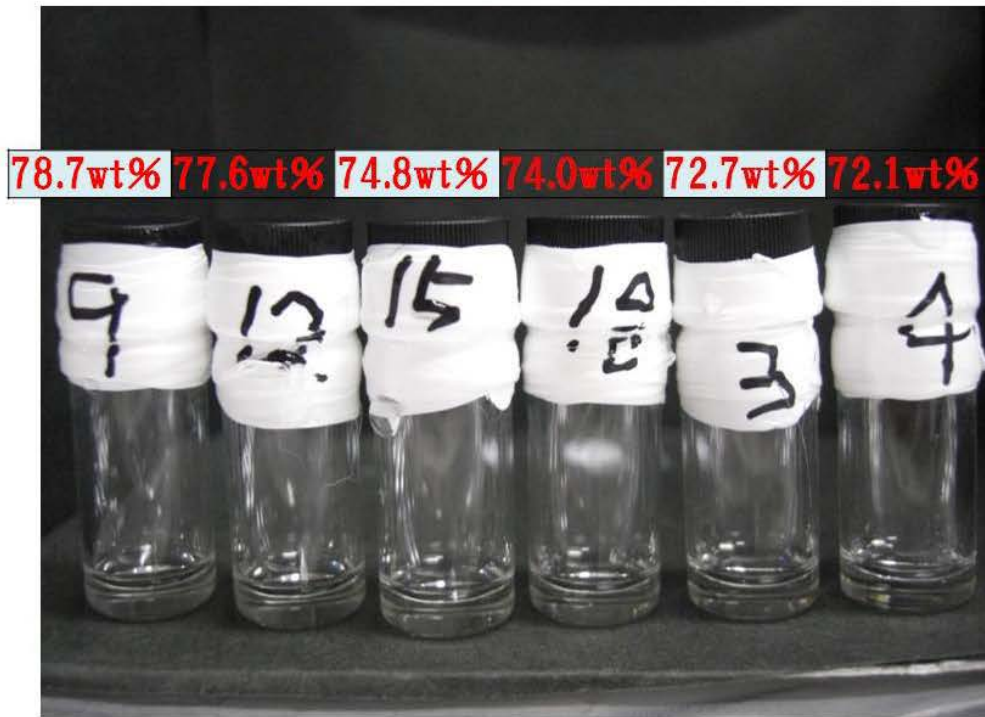
25.0 °C



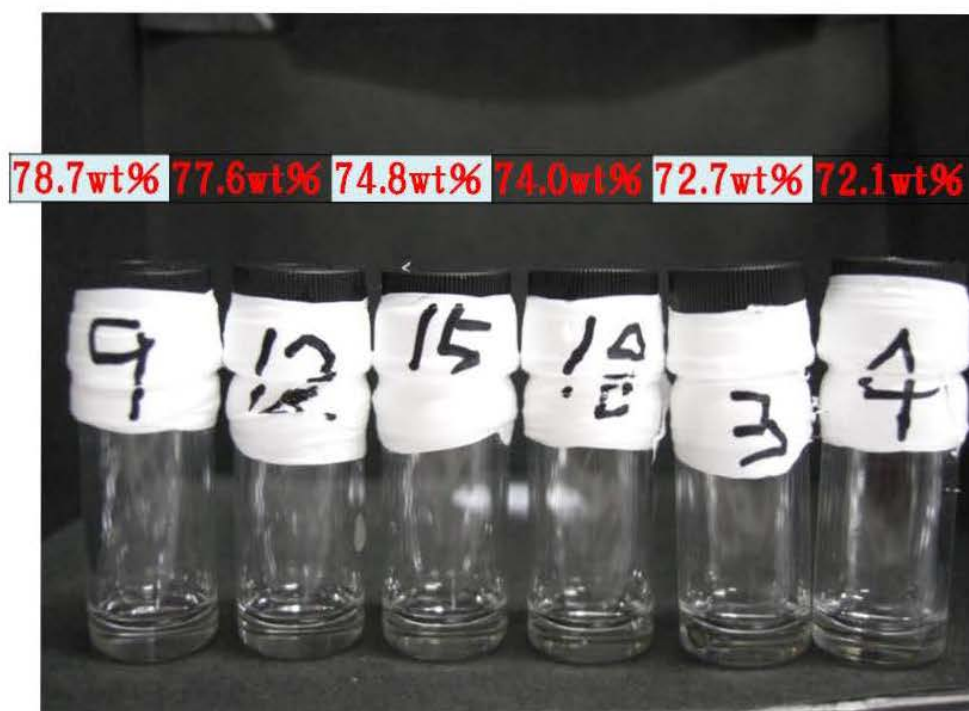
26.0 °C



28.0 °C



30.0 °C



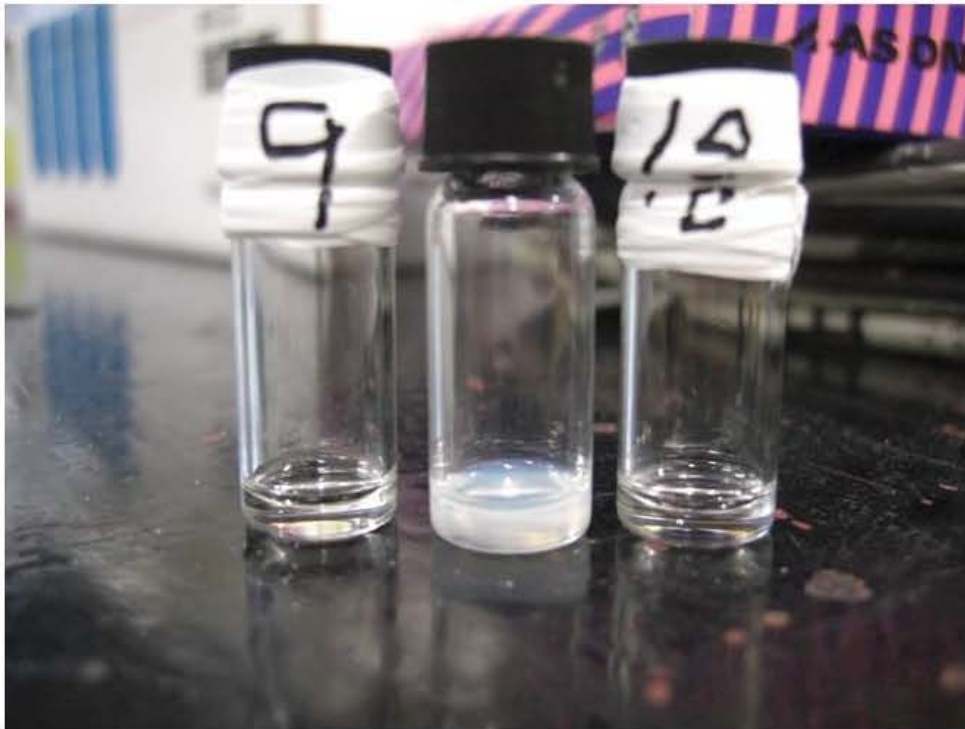
観察は、ChMLH/tol の 57.3 wt%~78.7 wt%の濃度の溶液を用いて、30 °Cから 20 °Cの範囲で行った。この温度範囲では溶液は全ての濃度でクリア (透明) であり、可視観察では濁り、色の変化などの液晶性を示す様子は見られなかった。

観察に用いなかった No.20 の溶液において、10 日ほど室温で静置しておいたところ、透明な溶液は濁り、状態の変化が見受けられた。重量から濃度を算出すると、64 wt%のままであった。この濁りは湯浴で 30 °Cほどに加熱するとクリアになり、湯浴から取り出すとまたすぐに濁った。この変化は繰り返し観察できた。気温が低い季節であった為、低温に転移温度があるのではないかと考え、いくつかの濃度のサンプルを冷蔵庫で観察することにした。

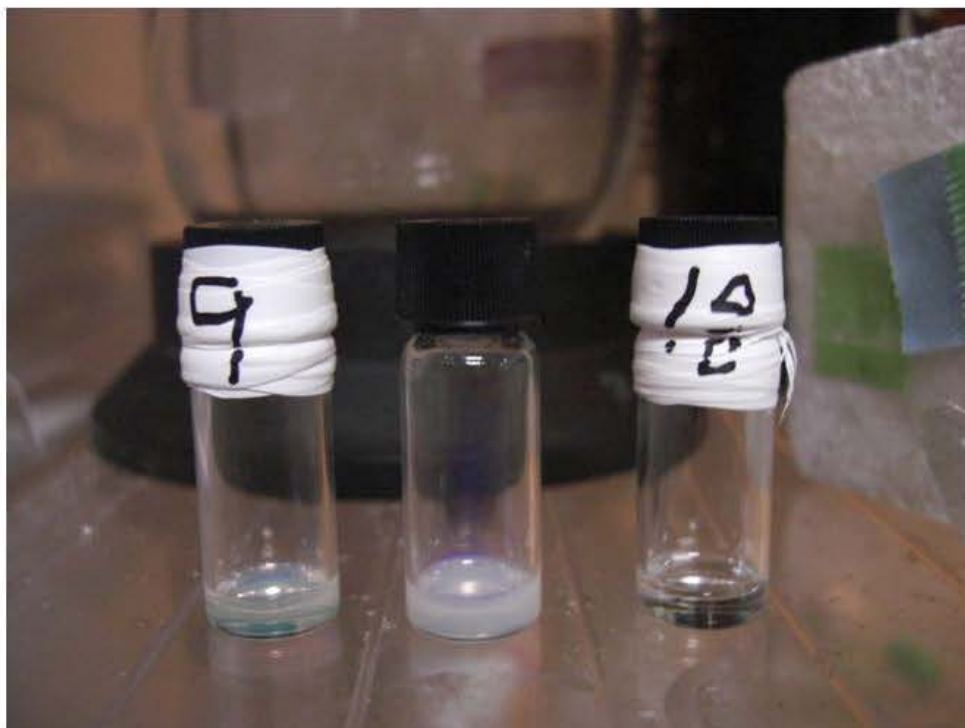
冷蔵庫内に静置し、観察を行ったサンプルは、78.7 wt%、74.0 wt%、上記で報告した変化の見られた 64.0 wt%の溶液である。静置後 1~3 日はどのサンプルも静置前との変化は見られなかったが、7~10 日後では 78.7 wt%は濁り、64.0 wt%はさらに濁り目視でもかなり粘性が上がっている事が確認できた。64.0 wt%の他のサンプルにおいては透明なままで変化は見られず、またより高濃度である 74 wt%でも状態の変化が見られないことから、64.0 wt%で液晶性を示したことは、はっきりした原因は分からないが、おそらくサンプル調製の段階でなにか混入がしてしまった為、それが転移の引きがねになり、状態の変化が起こったと考えられる。78.7 wt%のサンプルの濁りは、冷蔵庫から取り出すとすぐにクリアになり、再び冷蔵庫に入れるとすぐに濁り始めた。これは繰り返し何度も確認できた。最初の濁りを観察するまでに 10 日ほど必要としたが、その後は素早い繰り返しの変化が観察された。これは以下の事が考えられる。冷蔵庫に入れた時つまり降温時に分子の運動性は徐々に失われ、ランダムに存在していた

分子は配向性に導かれゆっくり配向し濁る。冷蔵庫から取り出した時、温度は少し上昇し、分子の運動性が増し配向が乱されクリアになる。この配向が乱されクリアになる際に、温度差があまり大きくないので分子の運動性も低く完全にランダムに戻らないため、1度濁れば、大きく温度を上昇させたりしない限りは繰り返し観察できると考えられる。

室温



冷蔵庫内



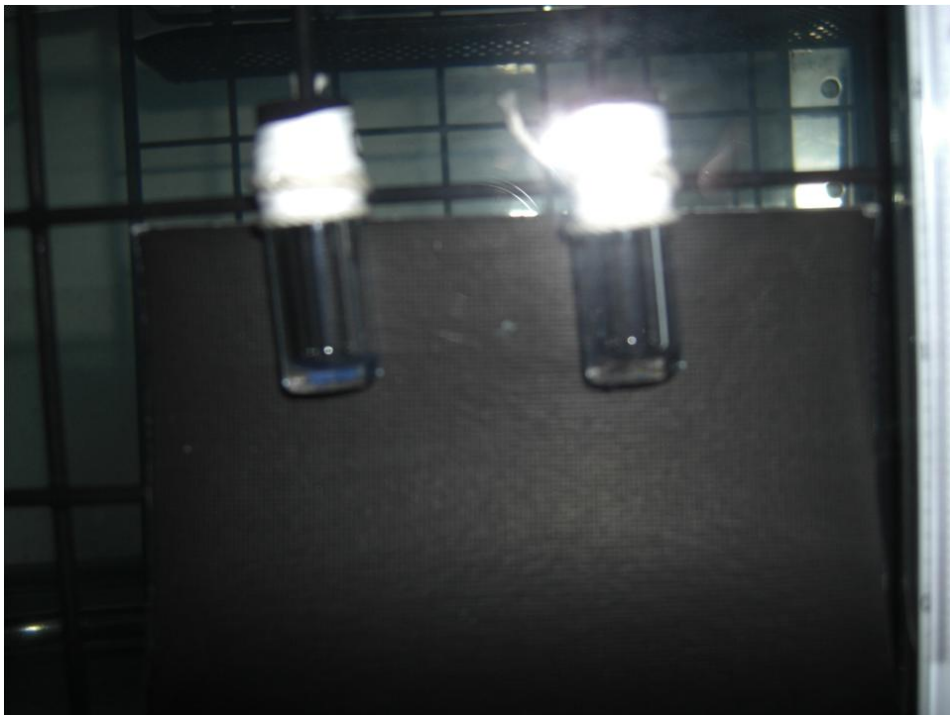
3-2-3 可視観察その2

冷蔵庫内では正確な温度が分からない為、78.7 wt%と74.0 wt%の溶液を恒温水層を用いて15 °C~5 °Cの範囲での状態の観察を行った。74.0 wt%では今回の実験の全ての条件で変化は見られなかった。78.7 wt%では降温時8.5 °C付近で変化が観察でき、5 °Cでは完全に相が変化していた。また昇温時には8.5°C付近で完全に濁りはクリアになった。これは繰り返し何度も観察できた。しかし、同濃度でも異なる調製方法をしたものからはこれらの結果は観察できなかった。

15.0 °C



8.5 °C



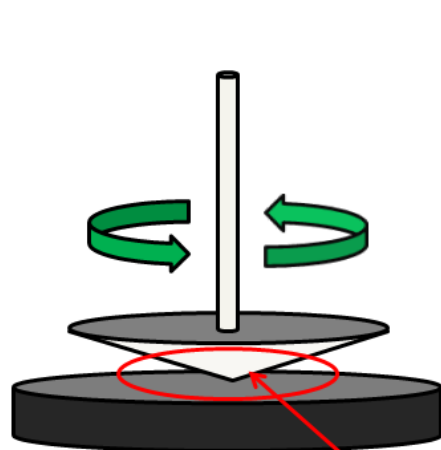
5.0 °C



3-3 レオロジー測定

<レオロジー測定条件>

Paar PHYSICA MCR-300



温度	25 °C、10 °C
GAP	0.050mm
プレート	CP25-1

※サンプルの蒸発を防ぐために ソルベントトラップを用いた

sample

レオロジー装置簡略図

3-3-1 ChMLH 溶液のレオロジー測定

78.7 wt%ChMLH/tol 溶液において静止場では 20 °C から 30 °C の温度範囲においては状態の変化は見られなかった。そこで ChMLH/tol 溶液へのせん断の影響を確認するべく、静止場では変化の見られない 25 °C、また分子運動の低下を考え低温とし 10 °C を選択しレオロジー測定を行った。なおレオロジー測定に用いたサンプルはあらかじめ 10 °C より低温である冷蔵庫内で 7 日間静置しておき状態の変化が見られなかったものを使用した。

測定温度は室温 25 °C と 10 °C、GAP は 0.050 mm、プレートは CP25-1 を使用した。測定は定常流粘性測定をせん断速度を変えて行った。25 °C、10 °C ではせん断速度を段階的に変化させ 0.1、1.0、10、100、1000 s⁻¹ で測定を行った。(Fig.1

Fig.2) また、10 °Cにおいて明らかに非ニュートン挙動であったため 1000、600、300、100、10 s^{-1} の各せん断速度で 450 s 間定常流を行った。(Fig.3)

低せん断域 0.1 s^{-1} と 1 s^{-1} においては装置の測定限界で安定した値が得られなかったため、データは 10 s^{-1} から 1000 s^{-1} とした。

Fig.4 には Fig.1 (25 °C) Fig.3 (10 °C) の各せん断速度での最終点 (25 °C においては 36 ポイントずつ段階的に測定したので、それぞれのせん断速度の 36 点目、10 °C においては 450 s の時の値) のプロットである。25 °C ではせん断速度に対して応力が原点を通るように比例関係であるニュートン流体のような挙動が観察された。しかし 10 °C では、明らかに非ニュートン流体であった。25 °C と 10 °C では明らかに異なる挙動を示した。

Fig.3 は 10 °C における各せん断速度での定常流粘性測定の結果である。10 s^{-1} から 1000 s^{-1} の範囲においてはどのせん断でも急激に応力が高くなるポイントが観察できた (ストレスオーバーシュート)。各測定で測定前と測定後のサンプルの状態が目視でも分かるように変化していることから、このポイント前後で何らかの構造変化があると考えられる。

定常流粘性測定の結果を応力-ひずみ曲線に書いたものを Fig.5 に示す。各せん断速度での応力の最大値がほぼ 10^3 Pa で一定となっていることから、せん断によって作られる構造はせん断速度に関係なく同じものであることが考えられる。応力が最大値を迎えた後の減少はせん断により作られた構造が破壊されていると考えられる。また、構造の変化はある一定のひずみで起こり始めるのではなく、せん断の環境、つまりせん断速度により構造変化が開始されるのに必要なひずみが違うことが分かった。

また、10 °C における測定前と測定後ではサンプルの状態が目視でも分かるように変化が見られた。



Fig.1

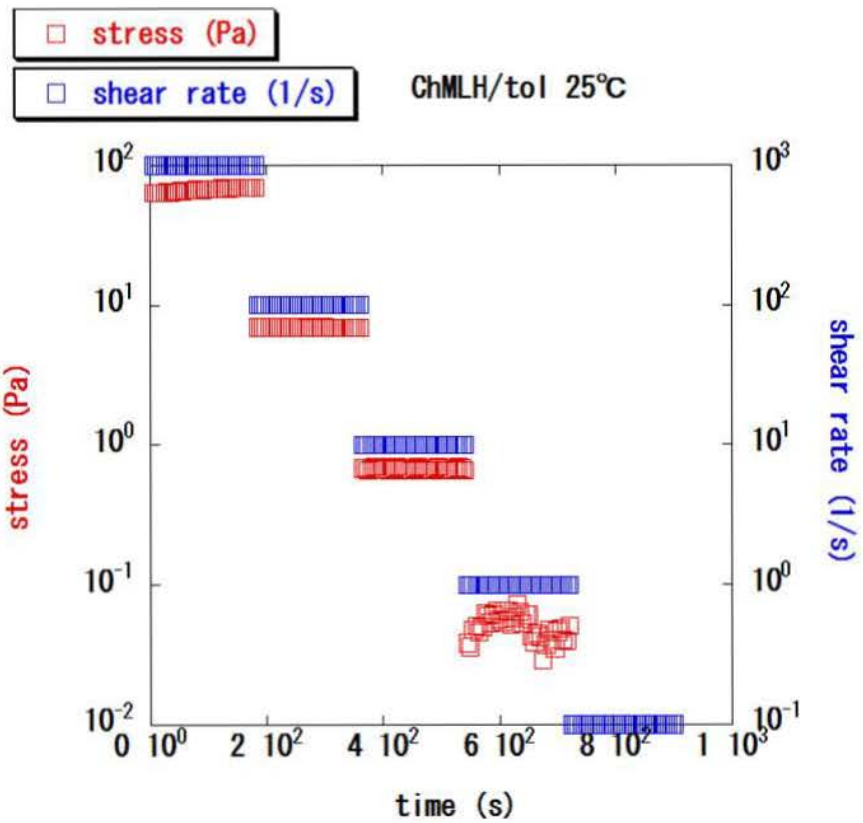


Fig.2

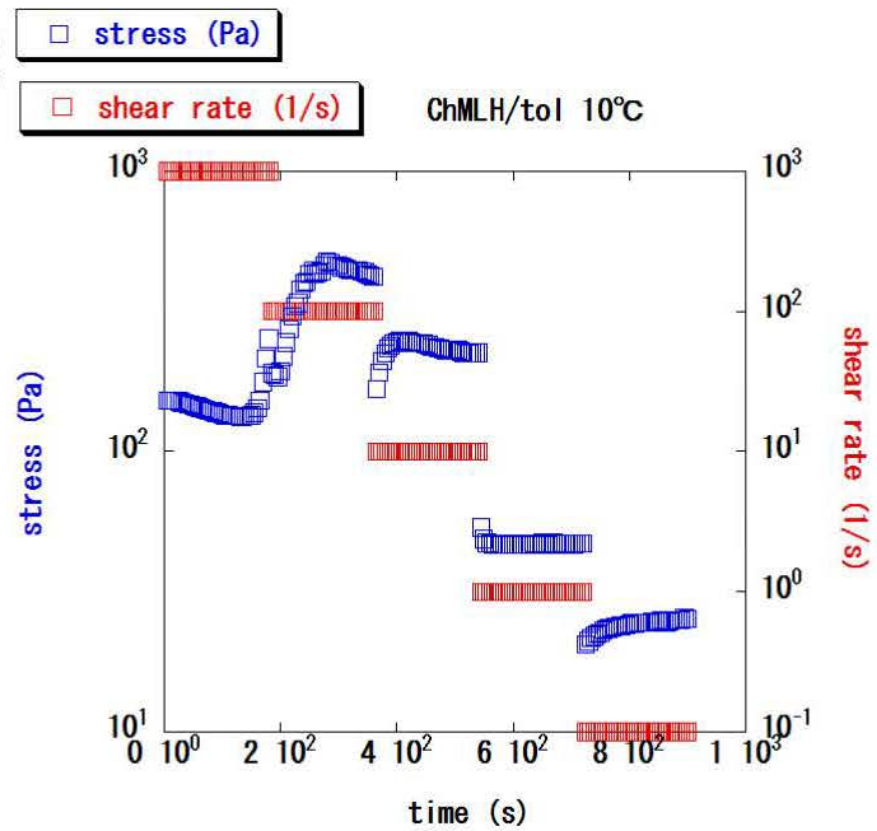


Fig.3

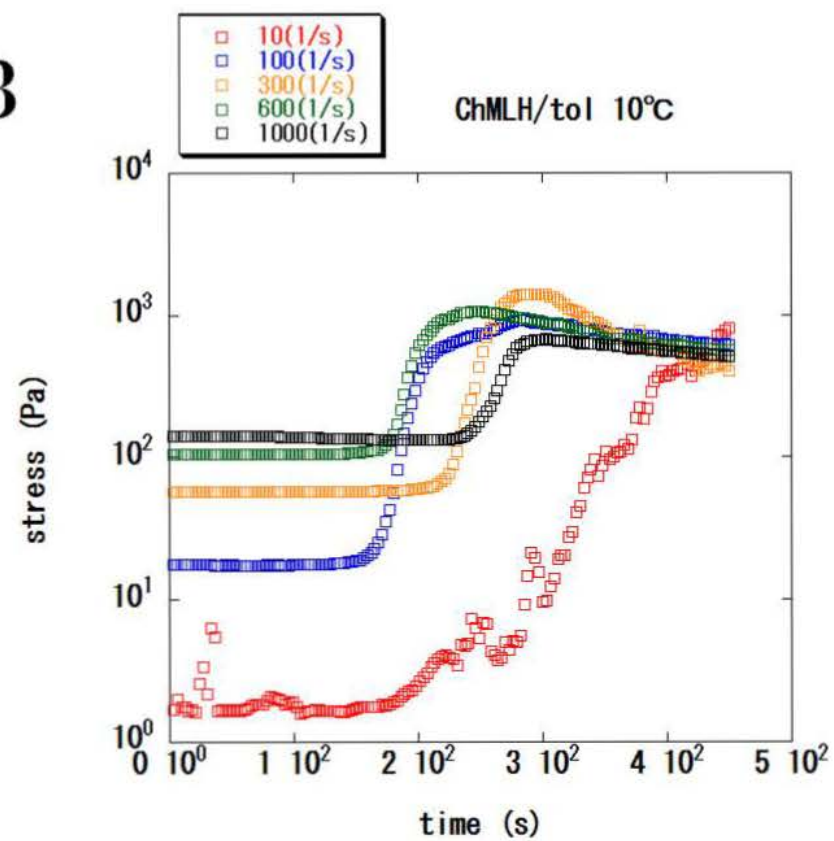


Fig.4

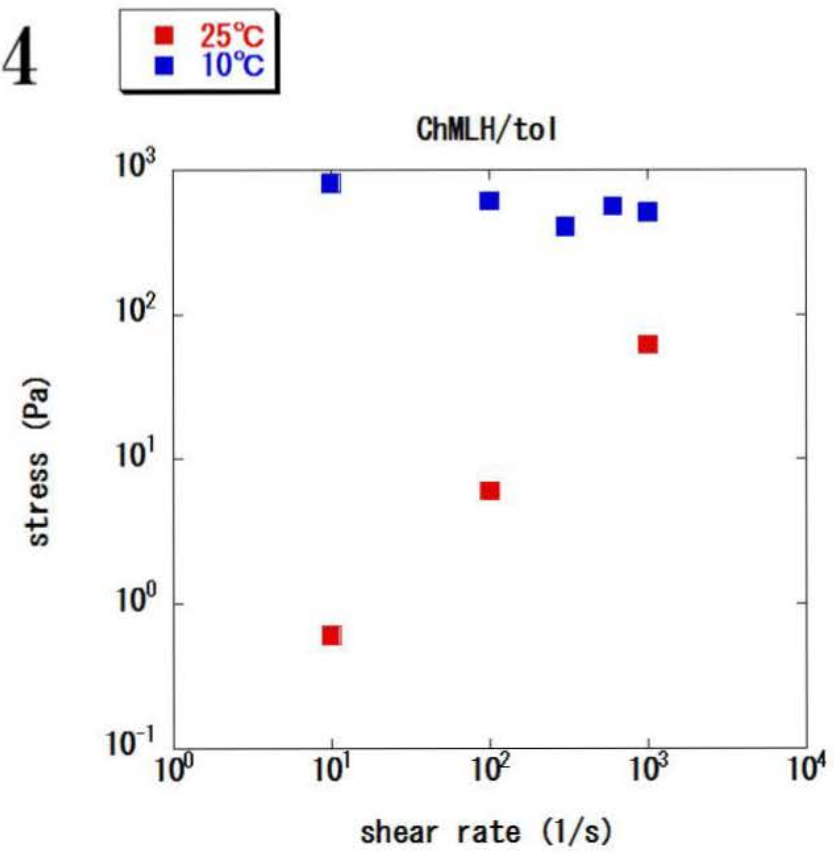
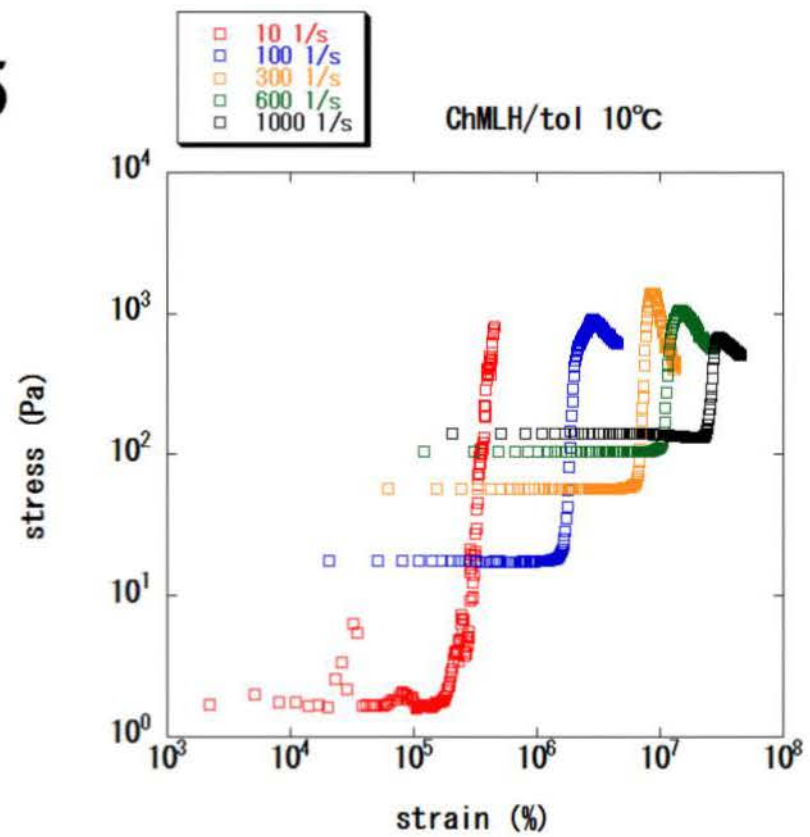


Fig.5



3-3-2 PChMLH 溶液のレオロジー測定

3-3-2-1 溶液の調製

静的光散乱の結果からシクロヘキサン中での PChMLH original の回転半径は、 $R_g=19.42$ nm であることが報告されていたので (Ref.6)、そこから重なり合い濃度 (C^*) を算出し、溶液調製の参考とし、シクロヘキサン 6.8549 g と PChMLH original 0.8002 g を用いて 10.45 wt% の溶液を調製した。トルエン系においては、トルエンはシクロヘキサンより良溶媒であるため、その溶液中での回転半径もより大きい事が分かっていたので (Ref.6)、トルエン 17.2720 g と PChMLH original 0.9771 g を用いて 5.35 wt% の溶液を調製した。

3-3-2-2 測定

調製した溶液を 25 °C 恒温槽で最低 10 日以上静置し、Paar PHYSICA MCR-300 でレオロジー測定した。測定温度は 25 °C、GAP は 0.050 mm、プレートは CP25-1 を使用した。Fig.7 にはトルエンの系での 5 分間隔でせん断速度を変化させた段階的な定常流粘性測定の各せん断速度における最終点のプロットである。せん断速度を上げるにつれて粘度が下降する傾向が見られた。Fig.6 はシクロヘキサンの系での 5 分間隔での段階的な定常流粘性測定の各せん断速度における最終点のプロットである。せん断速度を上げるにつれて下降し、定値に落ち着いた様にも見えなくはないが、 1 s^{-1} より低いせん断速度ではブレが大きいため断定はできない。一般的に絡み合い濃度より高い濃度のポリマー溶液は非ニュートン挙動であり、液晶転移すると粘性が上がると思われるので、二つの系で液晶転移が起こった可能性は極めて低い。

Fig.6

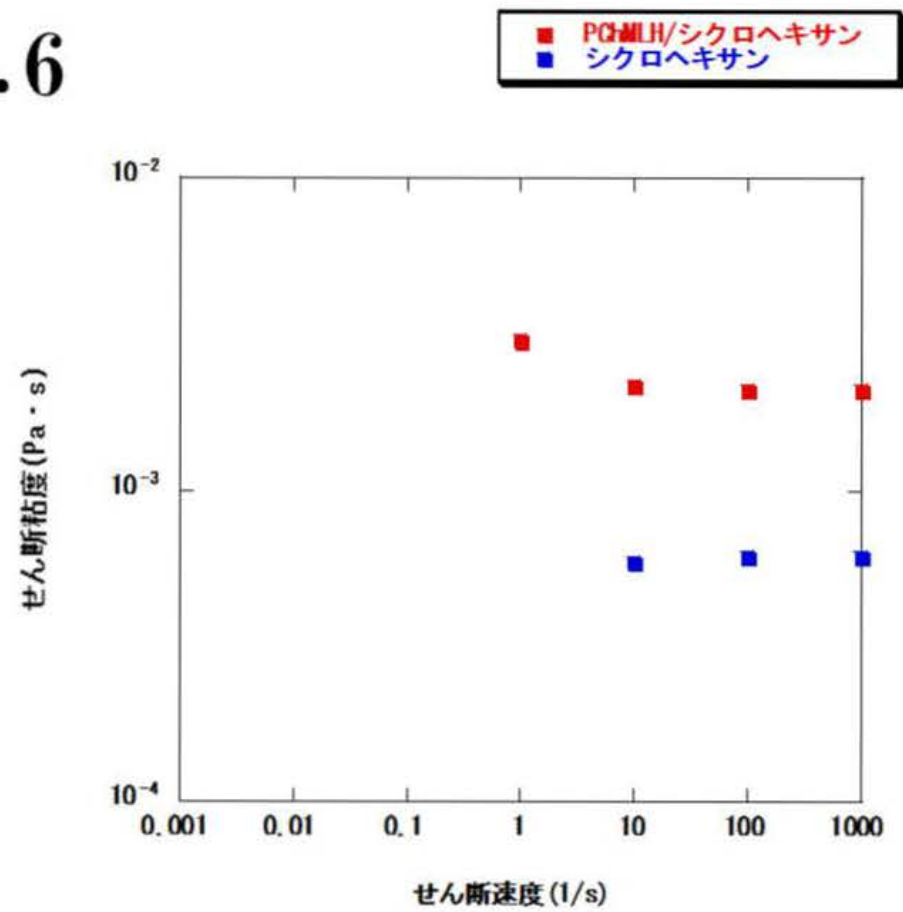
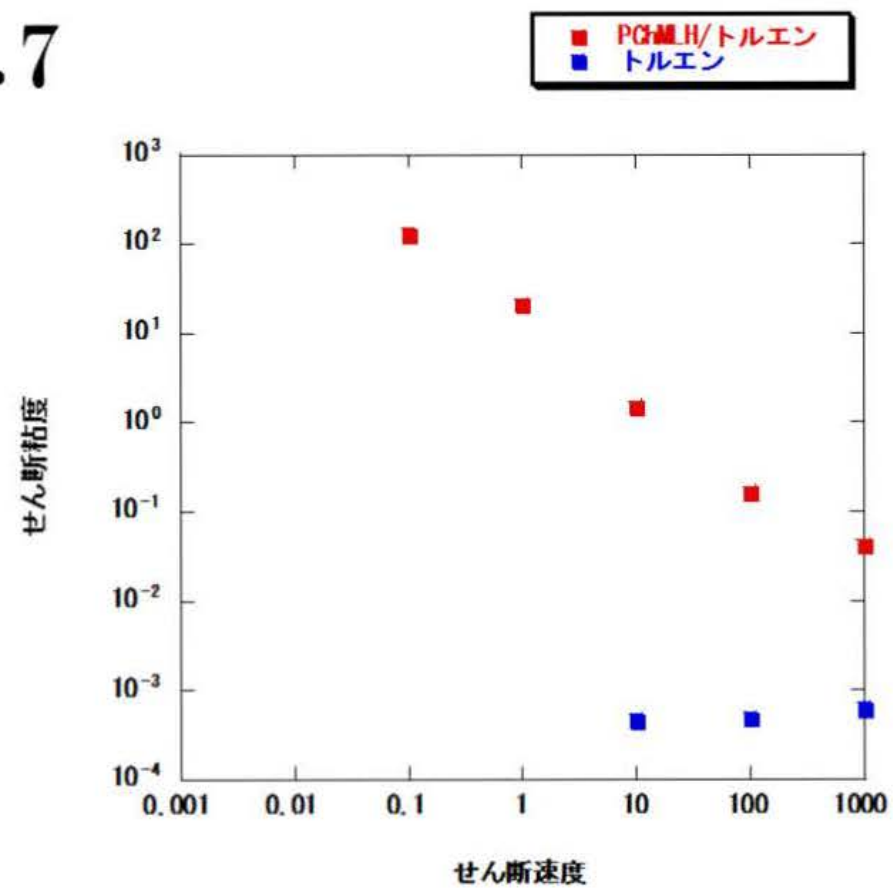


Fig.7



第4章 総括及び今後の展望

コレステロールを出発原料として、二度のエステル化反応により液晶性分子コレステリル 6-メタクリロイロオキシヘキサノエイト (ChMLH) が得られた。

ChMLH、PChMLH の溶媒試験によりいくつか溶媒の溶解性の高低を理解できた。

せん断場においては 25 °C ではニュートン流体の様な挙動を示し、10 °C では非ニュートン流体の様な挙動である事が分かり、さらに静止場では変化の見られない 10 °C においてせん断による影響での急激な応力の上昇が観察でき、明らかに構造変化している事が分かった。この構造変化はせん断速度に関係なく同じ構造を作るが、せん断速度によって異なるひずみを必要とする。

PChMLH の溶液は非ニュートン挙動であった。しかし、今回測定した濃度での特異的な挙動、液晶転移している様な挙動は観察できなかった。

今後の展望として、高濃度での静止場における観察、せん断場において 25 °C と 10 °C の間の温度での実験などにより、濃度依存、温度依存などからしきい値の発見、またせん断中のサンプル状態を同時観察できる、CCD カメラ付きレオメーターレオスコープ、RheoSALS や流動複屈折などを用いて、せん断による構造変化の更なる追及などにより、より詳しい ChMLH のトルエン溶液中の挙動が明らかになるのではないかと期待する。

参考文献

- 1) *Takanari Yamaguti, Takatoshi Hayashi and Naotaka Nakamura, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters Vol. 5 (1), pp. 23-28*
- 2) *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 37, 47-58 (1999)*
- 3) *Rheologica Acta, Vol. 37, 46-53 (1998)*
- 4) *M. Regina Alcantara, E.G. 76 Fernandes Jr. : Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 177 (2001) 75-82*
- 5) *M.R. Alcantara, L.C Fonseca Dias/Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 136 (1998) 155-158*
- 6) 西谷 理恵子 平成 21 年度 修士論文
- 7) 西谷 理恵子 平成 19 年度 卒業論文

謝辞

本研究を進めていくにあたり、ご指導頂いた川口正美教授、野村伸志助教には本当に感謝しています。特に野村助教には、研究テーマに関してや、今後の方向性など一緒に考えて頂きました。また山本みどりさんには実験を行なっていく上での注意事項、工夫など細やかな御指導を頂き、鳥飼直也准教授には報告会などでのご指摘、アドバイス等を頂きとても助かりました。本当にありがとうございます。