

高分子安定化液晶ブルー相の三次元巨大秩序構造の解析 Structural analyses of 3D giant ordering in polymer-stabilized liquid crystal blue phase

菊池裕嗣¹, 樋口博紀¹, 伊是名省吾², 東口顕士¹, 東 若菜², 三谷 育恵², 望月 大剛², 佐々木園³, 増永啓康³

Hirotsugu KIKUCHI¹, Hiroki HIGUCHI¹, Shogo IZENA², Kenji HIGASHIGUCHI¹, Wakana HIGASHI², Ikue MITANI², Daigo MOCHIZUKI², Sono SASAKI³, Hiroyasu MASUNAGA³,

¹九大先導研・²九大院総理工・³JASRI

¹Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, ²Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, ³Japan Synchrotron Radiation Research Institute

三次元巨大秩序構造をもつ高分子安定化ブルー相の内部では、三次元的に規則的に配列したディスクリネーション内に高分子が選択的に濃縮されていると推測されてきたが、その凝集構造はほとんど明らかになっていない。本研究では、X線散乱能の高いヨウ素原子を高分子に導入し、高分子の凝集構造を放射光による小角X線散乱測定により測定した。その結果、高分子安定化ブルー相内において高分子はディスクリネーション配列と同じ構造である100 nmオーダーの周期をもつ巨大な体心立方格子を形成していることが初めて明らかとなった。

The stabilizing effect of the polymer-stabilized blue phases which exhibit extremely wide temperature range of the blue phase is thought to be due to a selective aggregation of polymers into disclination lines. However, there has been no report to clarify the spatial distribution of the polymers in the polymer-stabilized blue phases so far. Then, we introduced iodine into the monomer which is polymerized in blue phases, and prepared the polymer network with high X-ray scattering ability in blue phases. The three-dimensionally periodic structures of polymers on the order of 100 nm in blue phases were proved for the first time by the synchrotron small angle X-ray scattering measurements.

Keyword: Polymer-stabilized blue phase, Tagged polymer method, Small angle X-ray scattering, Giant lattice

背景と研究目的：ブルー相 (Blue Phase; BP) は、二重ねじれ構造を持つ三次元の特異な分子配列と、その内部に共存する線欠陥から形成される (Fig. 1)。この三次元周期の大きさは数 100 nm に及び、添加するカイラル剤濃度により変化する。また、欠陥の存在により相の熱力学的安定性が低下するため一般に BP の発現温度は狭い。著者らは、BP 中で高分子を形成することで狭い BP の温度範囲を拡大した高分子安定化ブルー相 (Polymer Stabilized Blue Phase; PSBP) を見出した¹⁾。これは高分子が線欠陥に選択的に濃縮することにより BP の安定化が達成されると考えられているが実験的な証拠が得られていなかった。そこで本研究では、高分子安定化ブルー相中での高分子鎖の凝集構造を調べるため、電子密度が高く X線散乱能の高いヨウ素を高分子に導入した高分子安定化ブルー相を調製し、小角 X線散乱測定を行った。また、高分子安定化ブルー相中の高分子構造の温度変化挙動、光重合中の凝集構造の変化も検討した。

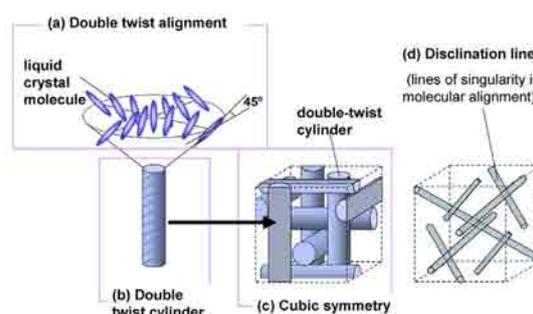


Fig. 1 Structure of blue phase I.

実験：ブルー相発現のための液晶は、ネマチック液晶混合物 (5CB/JC1041 (チソ)) に、カイラル剤 2,5-bis-[4'-(hexoxy)-phenyl-4-carbonyl]-1,4;3,6-dianhydride-D-sorbitol を加えたものを用いた。光重合性モノマーとして、これまで安定化に成功している n-dodecyl acrylate (Wako)、RM257 (Merck) および、合成したヨウ素導入モノマーを用いた。液晶相の同定は偏光顕微鏡観察により行ない、ブル

一相の格子定数は反射スペクトルのピークより算出した。高分子の凝集構造解析を小角 X 線散乱測定 (Beamline: BL40B2) により行った。等方相、キラルネマチック相で重合したサンプル、ヨウ素を導入していない高分子安定化ブルー相、ヨウ素を導入した高分子安定化ブルー相の比較を行った。温度変化挙動は、ヨウ素を導入したカイラル剤 7wt% の高分子安定化ブルー相を用いて、偏光顕微鏡観察で等方相と確認できた温度まで昇温後、X 線散乱測定を行い、昇温前と比較検討を行った。紫外光照射によるモノマーの重合過程の観察は、ヨウ素を導入したカイラル剤 7wt% の試料を用いて行った。

結果および考察：ヨウ素導入モノマーを用いてカイラル剤濃度 6、7、9wt% の五種のブルー相を安定化することができた。小角 X 線散乱測定において、ヨウ素を高分子鎖中に導入していない高分子安定化ブルー相では回折がほぼ見られなかったことに対し、ヨウ素を導入したサンプルでは明確なデバイリングが複数個観測された。Fig. 2 は、高分子をヨウ素でラベル化した複合系試料の小角 X 線散乱パターンである。

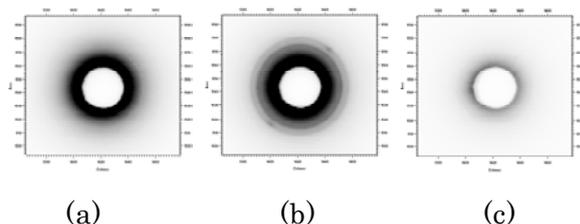


Fig. 2 SAXS images of I-labeled samples polymerized at temperature of chiral nematic phase(a), blue phase(b), isotropic phase(c).

ここで、(a)キラルネマチック相で重合、(b)ブルー相で重合（高分子安定化ブルー相、(c)等方相で重合、である。(a)キラルネマチック相で重合、および(c)等方相で重合を行った場合には明確な回折は観測されなかったが、(b)ブルー相で重合（高分子安定化ブルー相）を行った場合、回折による複数の同心円状のデバイリングが観測された。このことは、(a)、(c)では高分子の凝集構造は無秩序であるが、(b)において高分子が周期的な構造を形成していることを意味する。回折は小角側から少なくとも 4 つ確認でき、ブラッグの式から算出される d-スペーシングの比は小角より 1:0.88:0.66:0.49 であった。Fig. 1(d)の線欠陥の構造に基づき構造因子を計算した結果、回折

が起こるべき面は {211}, {220}, {321}, {422}・・・であり、その面間隔の比は、1:0.87:0.66:0.50 となる。この d-スペーシングの比は実験結果と計算値はよい一致を示した。

さらに Fig. 3 の結果では、デバイリングに加え {211}, {220} のリング上に明確なスポットが確認できた。このスポットの位置は Fig. 1(d)の構造の {110}面に垂直に X 線が入射したときに予想される回折の位置とよく一致した。

ブルー相の立方格子の格子定数は液晶分子のらせんピッチに対応する。したがって、ブルー相の格子定数はカイラル剤の濃度の増加とともに減少する。カイラル剤の濃度が 6, 7, 9wt%における高分子安定化ブルー相の {110}面からの光の選択反射波長に対して小角 X 線によって求めた {211}, {220}の面間隔をプロットしたところ、光の選択反射波長および {211}, {220}の面間隔がカイラル剤濃度の増大とともに減少したこと、およびこれらの間により直線関係があることがわかった。すなわち、ブルー相中の高分子の周期はブルー相の格子の大きさに応じて変化していることが明らかとなった。

以上より、高分子安定化ブルー相において高分子はブルー相の欠陥構造とよく合致する三次元周期構造を形成していることが実証され、ブルー相の線欠陥に濃縮されていることが強く示唆された。これまで、高分子によるブルー相の安定化のメカニズムとして、高分子がブルー相中の線欠陥に濃縮され、線欠陥構造が安定化されたためと解釈されていたが、今回の結果によりこの仮説が実験的に初めて実証された。

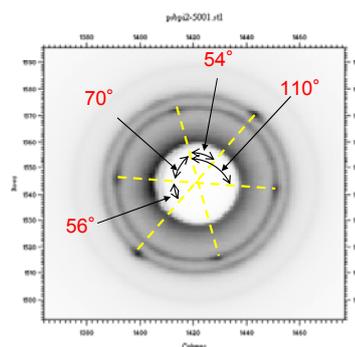


Fig. 3 SAXS images of I-labeled polymer-stabilized blue phase.

参考文献

- 1) H. Kikuchi, et al., *Nature Materials*, 1, 64-68 (2002).