

高分子安定化ブルー相内の高分子凝集構造の解析と制御 Structural analyses and control of polymer aggregation in polymer-stabilized liquid crystal blue phases

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ことが、2007年A期の著者らの測定で明らかとなった。ブルー相の三次元構造は、構成分子の一つであるキラルドーパントの濃度や外部電場の影響により変化することが知られている。本研究では、種々のキラルドーパント濃度で調製された高分子安定化ブルー相中の高分子にX線散乱能の高いヨウ素原子を導入し、そ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。また、電場効果についても検討を行った。その結果、高分子安定化ブルー相内において高分子は巨大な体心立方格子を形成しており、その格子定数はキラルドーパントの濃度の増大とともに減少した。電場を印加しながら調製した高分子安定化ブルー相にて、本来消滅則で出現しない面からの回折が観測された。

The polymers are concentrated in disclinations, which form three-dimensional periodic lattice, in the polymer-stabilized blue phases. It is well-known that the three-dimensional structure is responsible for the concentration of a chiral dopant and an application of an electric field. In this study, The dependence of chiral dopant in the polymer-stabilized blue phase, in which iodine was introduced into the polymer to make X-ray scattering ability higher than other components, on the aggregation structure of polymers were investigated. The influence of an electric field was also examined. The three-dimensionally periodic structures of polymers on the order of 100 nm in blue phases were proved by the synchrotron small angle X-ray scattering measurements and the lattice constant was decreased with increasing the chiral dopant concentration. A new diffraction which should not appear due to extinction rule was observed in a sample which was prepared in an electric field.

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た。著者らは放射光小角 X 線散乱測定により、高分子安定化ブルー相のディスクリネ

ーション格子と同一の高分子構造が存在することを示し、高分子が線欠陥内に濃縮することを実証した。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キ

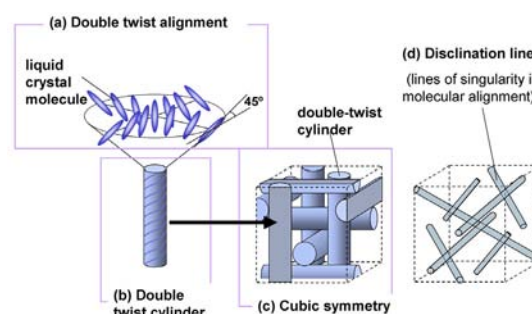


Fig. 1 Structure of blue phase I.

ラルドーパント濃度や電場印加などにより制御し、小角 X 線散乱測定を行った。

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 (チツソ)) 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、ブルー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、カイ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。カイラルドーパントの濃度を種々変化させた試料や電場を印加しながら光重合を行った試料を調製し、小角 X 線散乱測定を行った。

結果および考察：ヨウ素導入モノマーを用いてカイラルドーパント濃度 6~11wt% の高分子安定化ブルー相を調製した。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微弱だったことに対し、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高分子安定化ブルー相のカイラルドーパント 8Wt% の試料の小角 X 線散乱パターンと回折プロファイルである。

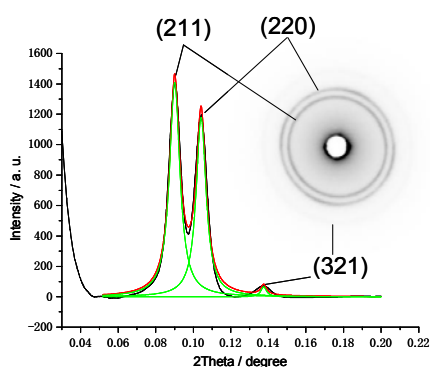


Fig. 2 SAXS image and profile of polymer-stabilized blue phase containing 8 wt% of chiral dopant.

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。Fig. 3 はカイラルドーパント濃度の逆数に対する各試料の{211}, {220}の面間隔である。カイラルドーパント濃度が高くなるほど各スペーシングは小さくなり光回折による解析の結果とよく一致した。ブルー相の格子定数は分子配列のらせんピッチにほぼ比例するため面間隔はカイラルドーパント濃度の逆数と直線関係にあることが予想されるが、実験結果では曲線となった。

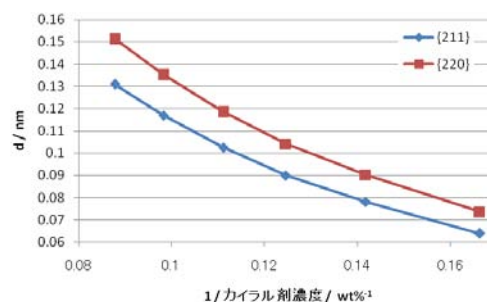


Fig. 3 Chiral dopant concentration dependence of observed d-spacing of polymerstabilized blue phases.

Fig. 4 は電場を印加しながら光重合することにより調製した高分子安定化ブルー相の回折プロファイルである。消滅則で消えるべき(110)からの回折が顕著に観察された。原因については検討中である。

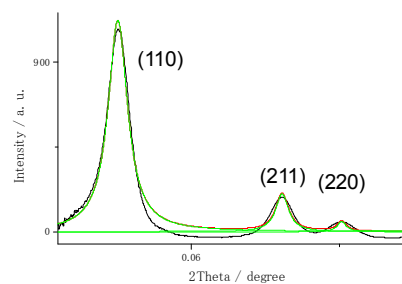


Fig. 4 SAXS profile of polymer-stabilized blue phase prepared under electric field.

以上より、高分子安定化ブルー相においてブルー相の欠陥構造とよく合致する高分子の三次元周期構造の存在が小角 X 線散乱測定によって明確となり、その構造はカイラルドーパントと電場の印加によって変化することが明らかとなった。

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