

令和 3 年 6 月 4 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05229

研究課題名（和文）光学材料を内包する透明なナノカプセルの調製

研究課題名（英文）Preparation of Transparent Nanocapsules Encapsulating Optical Materials

研究代表者

谷口 竜王 (Taniguchi, Tatsuo)

千葉大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：30292444

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000 円

研究成果の概要（和文）：透明な外観を呈する数十nmの高分子微粒子は分散安定性が高く、様々な工業製品として利用されている。本研究では、転相温度乳化により得られるoil-in-water (O/W) 型エマルションモノマー油滴のミニエマルション重合により、高分子濃厚相の相分離現象（コアセルベーション）を誘起し、光学材料を内包するナノカプセルの作製について検討した。界面張力から算出される拡張係数に基づく理論的予測通りに、ナノカプセルを作製できることを実証した。また、紫外/可視光照射および電場印加に応答して色調や透過度を変化させるフォトクロミックおよび液晶性などの光機能性ナノカプセルの設計指針を確立することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、可逆的付加連鎖移動重合により合成した両親媒性ブロックコポリマーを用いて、温度変化だけで自発的にO/W型エマルションを生成する転相温度乳化とエマルションモノマー油滴のミニエマルション重合により誘起される高分子濃厚相の相分離（コアセルベーション）を利用して、フォトクロミック色素および液晶化合物を内包するナノカプセルを作製した。カプセル構造の形成と機能発現には、物理化学的な予測に基づく最適な物質選択と、内包する化合物との相互作用の調節が重要であることを明らかにし、ロールtoロール塗工製造に不可欠な光学材料をカプセル化した透明な外観を有するナノカプセルの設計指針を確立した。

研究成果の概要（英文）：Polymeric particles of several tens of nanometers in diameter with a transparent appearance have high dispersion stability and have used as various industrial products. In this study, we investigated the preparation of nanocapsules encapsulating optical materials by miniemulsion polymerization of oil-in-water (O/W) emulsion monomer droplets obtained by phase inversion temperature emulsification to induce phase separation phenomenon (coacervation) of the polymer condensed phase. It was demonstrated that the nanocapsules could be obtained as theoretically predicted based on the spreading coefficients calculated from the interfacial tensions. In addition, we established design guidelines for photochromic and liquid crystalline nanocapsules that change their color tone and transparency in response to UV/visible light irradiation and electric field application, respectively.

研究分野：高分子化学

キーワード：ナノカプセル 可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合 両親媒性ブロックコポリマー 転相温度 (PIT) 乳化 Oil-in-Water (O/W) 型エマルション コアセルベーション フォトクロミック 液晶

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

粒径が数十ナノメートルまでの oil-in-water(O/W)型エマルションは、散乱による白濁がなく、透明な外観を呈することから、可視光を利用するコロイド状光学材料の調製に有用であると考えられる。O/W 型エマルションを調製する有効な方法が模索され、転相温度(Phase Inversion Temperature: PIT)乳化法が有望であることが示されている。例えば、(i) Magdassi らによるノニオン性界面活性剤濃度によるサイズ制御 (50~120 nm) された poly(lauryl acrylate)微粒子の合成、(ii) Puig らのモノマー転化率および粒径の経時変化測定による hexyl methacrylate の重合機構解明、Sadtler らによる水溶性開始剤を用いた St 油滴の重合による単分散な高分子微粒子の合成、(iii) Suzuki らによる St 誘導体の粒径 21 nm の高分子微粒子の作製、などの報告がある。これらの研究では、乳化剤として低分子界面活性剤が用いられてきたが、化学構造を巧みに制御し、利用目的に応じた分子設計が可能な高分子界面活性剤を PIT 乳化の乳化剤として用いた報告例はない。我々は、PIT 乳化により得られた O/W 型ナノエマルションモノマー油滴のミニエマルション重合による高分子微粒子の作製において、乳化剤として使用したノニオン性親水部を有する楕形両親媒性ブロックポリマーが重要な役割を果たしていることを報告している。しかしながら、O/W 型エマルションモノマー油滴の重合によるカプセル調製は報告されておらず、高分子微粒子合成に適用した研究が行われたただけであった。

我々はミニエマルション重合など、様々な高分子微粒子合成法を検討してきたが、高分子材料との親和性が低い無機材料の多くは微粒子内部で排除されることに苦慮してきた。その際、同じ高分子でも組み合わせを変えたり、重合速度や相分離速度を適合させることにより、制御された相分離構造を誘起させることができれば、カプセル構造を与えることができるのではないかと考えた。また、数十 nm スケールのカプセルを作製することができれば、可視光の散乱が無視できる透明な光学材料用コロイド状分散材料を調製する新たな手法となると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、フォトクロミック色素や液晶化合物などの光学材料を内包する透明なナノカプセル(nanocapsules: NCs)の調製法を確立するため、次の項目について検討した。

- (1) ノニオン性親水部を有する楕形両親媒性ブロックポリマーを用いた PIT 乳化法による O/W 型ナノエマルションの調製 制御リビングラジカル重合の一種である可逆的付加開裂連鎖移動(Reversible Addition Fragmentation chain Transfer: RAFT)重合により、両親媒性ブロックコポリマーを合成し、表面張力測定や接触角測定などによる界面化学的特性の評価を行った。また、互いに混じり合わない 3 相が形成するモルフォロジーを拡張係数の観点から理論的に予測することとした。
- (2) 光学材料が溶解したモノマー油滴の重合により誘起されるポリマー濃厚相(コアセルベート)の油滴表面への相分離(コアセルベーション)を利用した NCs の調製 両親媒性ブロックコポリマーを乳化剤に用いた PIT 乳化法による O/W 型エマルションを調製した。また、予めモノマー油相に光学材料を溶解させることにより、光学材料を内包する NCs の作製を試みた。
- (3) NCs の構造ならびに光学特性の評価 透過型電子顕微鏡(TEM)により NCs のモルフォロジーを観察し、拡張係数による理論的予測との整合性について調査した。さらに、熱重量分析(TGA)および本研究で導入した示差走査熱量計(DSC)を用いて、カプセル化された光学材料の定量分析を行った。

3. 研究の方法

本研究の方法として、平成 30 年度、令和元年度(平成 31 年度)、および令和 2 年度の各年度で検討した「フォトクロミック色素溶液を内包する NCs の調製」、「液晶 NCs の作製」、「液晶 NCs への電気光学的応答性の付与」の項目に分けて、説明することにする。

3-1. フォトクロミック色素溶液を内包する NCs の調製

3-1-1. 両親媒性ブロックコポリマーの合成 1,4-dioxane 中で、RAFT 剤に 2-cyano-2-propyl dodecyl trithiocarbonate (CPDTC)、開始剤に 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) を用いた親水性モノマー oligo(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (OEGMA) の RAFT 重合により、macro RAFT 剤 POEGMA_m を合成した。続いて、疎水性モノマー styrene (St) の RAFT 重合を行った後、過剰量の AIBN を反応させ、RAFT 末端が除去された両親媒性ブロックコポリマー POEGMA_m-b-PSt_n を得た。poly(methyl methacrylate) (PMMA) を疎水部とするブロックコポリマー POEGMA_m-b-PMMA_n も同様に合成した。

3-1-2. Hansen 溶解度パラメータおよび拡張係数による物質選択と形態予測 Hansen 溶解度パラメータ (SP) を用いて、カプセル内の溶媒やブロックコポリマーの組成、カプセル壁物質の検討を行った。SP 値の異なる種々の溶媒に St, MMA, およびフォトクロミック色素である Aberchrome 670 をそれぞれ加え、溶解性を評価した。また、コアセルベーションの進行によりカプセル壁を形成させるため、コア物質、カプセル壁物質、および連続相それぞれの界面張力 (γ_{ij}) および接触角 (θ) から拡張係数 (S_x) を算出し、Young の式、Young-Owens の式、および拡張 Fowkes の式を適用し、NCs の形態を予測した。

3-1-3. フォトクロミック溶液を内包する NCs の作製 界面活性剤 (S) としてブロックコポリマー (60 mg), カプセル壁形成物質として MMA (60 mg), ポリマー濃厚相の生成を促進する架橋剤として ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA, 3 mg), 色素として Aberchrome 670 (600 µg) が溶解した dipropylene glycol methyl-*n*-propyl ether (DPMNP) 溶液を油相 (O) に用い, 水 (W, 6.0 g) との混合比を S/O/W=1/2/100 にして PIT まで昇温し, 10 min 攪拌した。その後, 25 °C で 10 min 攪拌することにより, 均一な O/W 型エマルジョンを調製した。水溶性開始剤 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride (VA-044, 9.7 mg) を加え, N₂ 脱気を行い, 50 °C で 6 h ミニエマルジョン重合を行うことにより, NCs を作製した。得られた NCs を遠心分離により精製し, DLS, TG-DTA, TEM などにより構造を分析した。

3-1-4. フォトクロミック溶液を内包する NCs のフォトクロミック挙動 NCs の水分散体, および NC が分散した poly(vinyl alcohol) (PVA) 薄膜を石英基板上に作製し, これらに紫外光 (1.40 mW/cm²) を照射して光定常状態に到達させた後に, 可視光 (2.16 mW/cm²) を照射した。吸収スペクトルの経時変化を測定し, Aberchrome 670 の THF 溶液および Aberchrome 670 が分散した PMMA 薄膜のフォトクロミック挙動を評価した。

3-2. 液晶 NCs の作製

3-2-1. 両親媒性ブロックコポリマーの合成 1,4-dioxane 中で, RAFT 剤に 4-cyano-4-[(dodecylsulfanylthiocarbonyl)sulfanyl]pentanoic acid (CSPA), 開始剤に AIBN を用いた疎水性モノマー MMA の RAFT 重合により, macro RAFT 剤 PMMA₁₉ を合成した。続いて, 親水性モノマー OEGMA の RAFT 重合を行い, 両親媒性ブロックコポリマー PMMA₁₉-*b*-POEGMA₃₆ を得た。

3-2-2. 液晶 NCs の作製 界面活性剤 (S) に PMMA₁₉-*b*-POEGMA₃₆, 油相 (O) に市販のフッ素系ネマチック液晶化合物である JD-5037XX (JNC 石油化学製), EGDMA が溶解した MMA を用い, 水 (W) との混合比 S/O/W=4/8/100 における PIT 乳化法により O/W 型エマルジョンを調製した。その後, 水溶性開始剤 VA-044 を加え, 窒素脱気した後, 40 °C, 15 h でミニエマルジョン重合を行い, 液晶 NCs を作製した。

3-2-3. 液晶 NCs の構造評価 動的光散乱 (DLS) により, 水媒体中に分散した NCs の流体力学的粒径 (D_h) を測定した。TEM 画像から NCs を無作為に抽出し, 粒径 (D_{TEM}) およびカプセル壁の厚みの平均値を決定した。NCs の TG 測定を行い, 界面活性剤である PMMA₁₉-*b*-POEGMA₃₆, カプセル壁の主成分である PMMA, 液晶化合物である JD-5037XX の TG 曲線の足し合わせによるフィッティングを行い, NCs に内包されている液晶化合物の含有率を算出した。また, JD-5037XX, PMMA, および NCs の DSC 測定を行い, JD-5037XX のネマチック-等方相転移温度 (T_{Ni}) と PMMA カプセル壁のガラス転移温度 (T_g) の観点から, コアセルベーションにより誘起されるカプセル構造の形成を評価した。

3-3. 液晶 NCs への電気光学的応答性の付与

3-3-1. 両親媒性ブロックコポリマーの合成 RAFT 剤として CSPA, 開始剤として AIBN を用いた疎水性モノマー 2-ethylhexyl methacrylate (EHMA) と親水性モノマー OEGMA との逐次的な RAFT 重合により, 両親媒性ブロックコポリマー PEHMA₁₅-*b*-POEGMA₃₆ を合成した。

3-3-2. 液晶 NCs の作製 界面活性剤 (S) に PEHMA₁₅-*b*-POEGMA₃₆, 油相 (O) にネマチック液晶 (JNC 製 JD-5037XX), MMA, EGDMA, フッ素含有モノマー 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate (TFEMA), の混合物を用いた PIT 乳化法により, O/W 型エマルジョンを調製した。その後, 水溶性開始剤 VA-044 を加えてミニエマルジョン重合を開始した。

3-3-3. 液晶 NCs の電気光学的応答性の評価 5 µm のスパーサー粒子を介して ITO 電極を貼り合わせて作製した液晶セルに, methanol に分散した液晶 NCs を注入した。液晶セルに三角波 (40 V/µm) を印加し, 偏光顕微鏡 (POM) 観察により液晶化合物の配向変化に起因する透過光強度変化により電場応答性を評価した。

4. 研究成果

4-1. フォトクロミック色素溶液を内包する NCs の調製

4-1-1. 両親媒性ブロックコポリマーの合成 ¹H NMR および GPC により決定した POEGMA_{*m*}-*b*-PMMA_{*n*} および POEGMA_{*m*}-*b*-PSt_{*n*} の分子量および分子量分布より, 単分散なブロックコポリマーが合成されたことが示された。表面張力測定より, 親水性 POEGMA 鎖の相対的な長さの増加とともに, 臨界ミセル濃度 (CMC) が上昇することがわかった。また, ブロックコポリマー水溶液の 670 nm における透過率測定により決定した曇点 (T_c) を PIT とした。

4-1-2. Hansen SP および拡張係数による物質選択および形態予測 分散成分 (δ_d), 極性成分 (δ_p), 水素結合同成分 (δ_h) を考慮した Hansen SP 値の 3 次元グラフ上に PSt, PMMA, Aberchrome 670 の溶解範囲を重ね合わせたところ, PSt と色素が diethyl ether ($\delta_d = 14.5, \delta_p = 2.9, \delta_h = 5.1, \delta_{total} = 15.6$) に溶解した一方で, PMMA は溶解しないことが示された。そこで, SP 値が近く ($\delta_d = 14.1, \delta_p = 2.7, \delta_h = 4.7, \delta_{total} = 15.1$), 沸点が高く (b.p. = 203 °C), 水への溶解性が低い (solubility in water = 2.5 g/100mL) DPMNP を溶媒に, PSt をブロックポリマー疎水部に, PMMA をカプセル壁に用いることにした。界面張力 (γ_{ij}) を用いて拡張係数 ($S_k = \gamma_{ij} - (\gamma_{jk} + \gamma_{ki})$) を算出したところ, 疎水性ブロックが PSt である POEGMA_{*m*}-*b*-PSt_{*n*} を用いた系において, カプセル構造の形成が予測され

た。

4-1-3. フォトクロミック溶液を内包する NCs の作製

ブロックコポリマー、MMA、EGDMA、および Aberchrome 670 が溶解した DPMNP 溶液に水を加え、PIT 乳化操作を行ったところ、透明な O/W 型エマルションが得られた。VA-044 を加えて O/W 型エマルション MMA 油滴を重合すると、拡張係数 (S_k) による予測通りに、POEGMA₃₁-*b*-PMMA₁₆ を用いた系ではカプセル壁が形成されず、POEGMA₃₁-*b*-PSt₁₅ では明瞭なカプセル構造が観察された。また、架橋構造の形成に起因するコアセルベーションの促進がカプセル構造に与える影響を検討したところ、5 wt% の EGDMA を添加することにより、明瞭なカプセル構造が形成されることがわかった。さらに、POEGMA_{*m*}-*b*-PSt_{*n*} におけるブロック組成がカプセルの形状に与える影響を検討したところ、親水ブロック POEGMA_{*m*} が大きすぎると形状が歪んでしまうものの、親水ブロック組成が増加にともなって、流体力学的粒径 ($d_{h,DLS}$) が 107 nm から 62 nm に減少したことから、NCs のサイズは O/W 型エマルション油滴表面におけるブロックコポリマーの疎水ブロックに対する親水ブロックの相対的な広がりにより決定されると考えられる。

4-1-4. フォトクロミック溶液を内包する NCs のフォトクロミック挙動

POEGMA₃₁-*b*-PSt₁₅ および POEGMA₂₈-*b*-PSt₁₀ を用いて調製した 2 種類の NCs 水分散液に紫外光照射して定常状態に到達させた後に可視光を照射し、フォトクロミック挙動を観察した。THF に溶解した Aberchrome 670 (30 s) と同等の 35 s で光異性化し、分散液は赤色から無色に変化した。POEGMA₂₈-*b*-PSt₁₀ と比較して POEGMA₂₈-*b*-PSt₁₀ を用いたサイズの小さなナノカプセルでは Rayleigh 散乱が抑えられ、濁度が低く、鮮やかに発色することがわかった。また、ナノカプセルが分散した poly(vinyl alcohol) のキャストフィルムでは 45 s で無色に変化したのに対し、Aberchrome 670 がドープされた PMMA フィルムでは 65 s を要した。したがって、コア部に色素溶液を内包するナノカプセルは、既存の色素分散フィルムと比較して高い光スイッチング速度を有していることが示された。以上の結果より、NCs はポリマー薄膜よりも高い光異性化速度を有しており、NCs 内部のコア溶媒がフォトクロミック色素の光異性化に適した溶液環境を提供していることが明らかになった (Figure 1)。

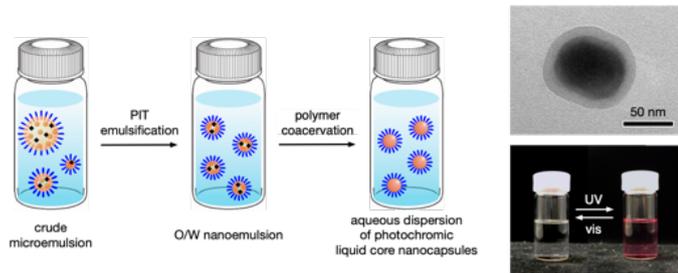


Figure 1. 界面活性剤に POEGMA₂₈-*b*-PSt₁₀ を用いた転相温度乳化法により調製した O/W 型エマルションのフォトクロミック色素 Aberchrome 670 が溶解した MMA 油滴のミニエマルション重合によるフォトクロミック溶液を内包するナノカプセル作製法 (左) . ナノカプセルの透過型電子顕微鏡写真 (右上) . UV/vis 照射によるナノカプセルのフォトクロミック特性.

4-2. 液晶 NCs の作製

4-2-1. 両親媒性ブロックコポリマーの合成

1,4-dioxane 中で、RAFT 剤に CSPA、開始剤に AIBN を用いた疎水性モノマー MMA と親水性モノマー OEGMA の逐次的な RAFT 重合により、両親媒性ブロックコポリマー PMMA₁₉-*b*-POEGMA₃₆ を得た。¹H NMR および GPC 測定により、単分散な PMMA₁₉-*b*-POEGMA₃₆ の合成を確認した ($M_w/M_n = 1.22$)。PMMA₁₉-*b*-POEGMA₃₆ 水溶液の表面張力測定により、臨界ミセル濃度 (CMC) が 1.20×10^{-2} g/100 mL、占有面積 (A) が $0.808 \text{ nm}^2/\text{molecule}$ となることがわかり、PMMA₁₉-*b*-POEGMA₃₆ が界面活性能を有していることが示された。さらに、PMMA₁₉-*b*-POEGMA₃₆ 水溶液の透過率測定を行ったところ、87 °C 付近で急激に透過率が低下し、白濁したことから、PIT を 87 °C に決定した。

4-2-2. 液晶 NCs の作製

コア液晶 (Phase-1) を市販のフッ素系ネマチック液晶化合物 JD-5037XX (JNC 石油化学製)、高分子カプセル壁 (Phase-2) を PMMA、連続水相 (Phase-3) を PMMA₁₉-*b*-POEGMA₃₆ 水溶液として、Young の式、Young-Owen の式、拡張 Fowkes の式を用いて決定される各界面張力 (γ_{12} , γ_{23} , γ_{31}) から各拡張係数 (S_1 , S_2 , S_3) を算出したところ、カプセル構造の形成が理論的に予測された。そこで、界面活性剤 (S) に PMMA₁₉-*b*-POEGMA₃₆、油相 (O) に JD-5037XX (JNC 石油化学製) と EGDMA が溶解した MMA を用い、水 (W) との混合比 S/O/W = 4/8/100 における PIT 乳化法により O/W 型エマルションを調製した。その後、水溶性開始剤 VA-044 を加え、窒素脱気した後、40 °C、15 h でミニエマルション重合を行い、液晶 NCs を作製した。

4-2-3. 液晶 NCs の構造評価

TEM 観察を行ったところ、液晶 NCs の形状は EGDMA 濃度 (0 ~ 10 wt%) に依存しており、架橋剤濃度 5 wt% のときに最も明瞭なカプセル構造が形成されていることがわかった (Figure 2)。この時のカプセルの粒径は約 90 nm、シェル厚は約 13 nm であった。続いて、液晶 NCs の TG 測定を行い、比較として測定した PMMA₁₉-*b*-POEGMA₃₆、PMMA および JD-5037XX の重量減少曲線の重ね合わせから、液晶含有率が約 62 wt% であ

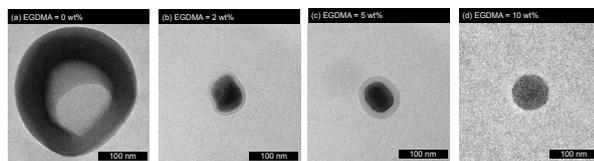


Figure 2. 界面活性剤に PMMA₁₉-*b*-POEGMA₃₆ を用いた転相温度乳化法により調製した O/W 型エマルション MMA モノマー油滴の重合により得られる重合生成物のカプセル構造形成に及ぼす架橋剤 EGDMA 濃度依存性.

ると算出した。また、DSC 測定を行ったところ、液晶 NCs には JD-5037XX のネマチック-等方相転移温度 (T_{NI}) とほぼ等しい吸熱ピーク出現した一方で、カプセル壁の主成分である PMMA のガラス転移温度 (T_g) に由来する吸熱ピークが消失していることがわかった。これらの結果は、液晶 NCs は EGDMA により架橋されたカプセル壁内に JD-5037XX が可溶化されることなく、理想的な状態で相分離した状態のカプセル構造が形成されていることを示しており、TEM 画像と一致する結果を得ることができた。最後に、ガラス基板上に滴下した液晶 NCs 水分散体を乾燥させて得られる液晶 NCs の堆積物に対して、昇温/降温サイクルを繰り返し、液晶 NCs の液晶性の発現を POM 画像により検討した。 T_{NI} 以下では液晶性に由来する光学模様が可逆的に観察されたことから、液晶 NCs 内にカプセル化された JD-5037XX がネマチック相/等方相で相転移することが示された (Figure 3)。

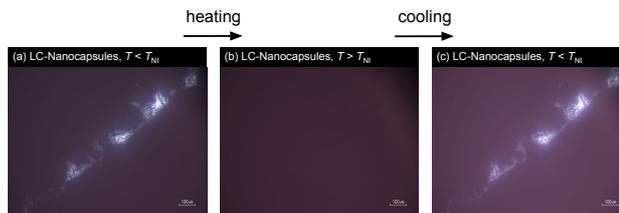


Figure 3. 液晶ナノカプセルの T_{NI} 以下および T_{NI} 以上における POM 観察画像。

4-3. 液晶 NCs への電場応答性の付与

4-3-1. 両親媒性ブロックコポリマーの合成 RAFT 剤として CSPA, 開始剤として AIBN を用いた疎水性モノマー 2-ethylhexyl methacrylate (EHMA) と親水性モノマー OEGMA との逐次的な RAFT 重合により、両親媒性ブロックコポリマー PEHMA₁₅-*b*-POEGMA₃₆ を合成した。¹H NMR および GPC 測定により、単分散な PEHMA₁₅-*b*-POEGMA₃₆ の合成を確認した。PEHMA₁₅-*b*-POEGMA₃₆ 水溶液の表面張力測定により、臨界ミセル濃度 (CMC) は 4.45×10^{-2} g/100 mL, 占有面積 (A) は $1.51 \text{ nm}^2/\text{molecule}$ であると決定した。PMMA₁₉-*b*-POEGMA₃₆ 水溶液の透過率測定により、PIT を 89 °C に決定した。

4-3-2. 液晶 NCs の作製 界面活性剤 (S) に PEHMA₁₅-*b*-POEGMA₃₆, 油相 (O) にネマチック液晶 (JNC 製 JD-5037XX), MMA, EGDMA, そして JD-5037XX との親和性が高いと考えられるフッ素含有モノマー 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate (TFEMA) の混合物を用いた PIT 乳化法により、O/W 型エマルションを調製することにした。そこで、コア液晶 (Phase-1) を JD-5037XX, 高分子カプセル壁 (Phase-2) を PMMA および PTFEMA, 連続水相 (Phase-3) を PEHMA₁₅-*b*-POEGMA₃₆ 水溶液として、Young の式, Young-Owen の式, 拡張 Fowkes の式を用いて決定される各界面張力 (γ_{12} , γ_{23} , γ_{31}) から各拡張係数 (S_1 , S_2 , S_3) を算出したところ、PMMA ではカプセル構造が形成される一方で、PTFEMA では形成されないことが理論的に予測された。そこで、界面活性剤 (S) に PEHMA₁₅-*b*-POEGMA₃₆, 油相 (O) に JD-5037XX と EGDMA が溶解したモノマーを用い、水 (W) との混合比 S/O/W = 4/8/100 における PIT 乳化法により O/W 型エマルションを調製した。この際、モノマー組成が液晶 NCs の形態を支配する因子を解明するために、モノマー組成 (MMA/TFEMA) を変えて検討することにした。その後、水溶性開始剤 VA-044 を加え、窒素脱気した後、40 °C, 15 h でミニエマルション重合を行い、液晶 NCs を作製した。

4-3-3. 液晶 NCs の電気光学的応答性の評価 O/W 型エマルションモノマー油滴のミニエマルション重合により得られた重合生成物の TEM 観察を行ったところ、拡張係数に基づく理論的な予測通り、MMA/TFEMA 組成が大きな場合にはカプセル構造が形成されるのに対し、小さい場合には不定型な生成物となった (Figure 4)。続いて、4-2-3 と同様に液晶 NCs の TG 測定および DSC 測定を行い、コアセルベーションに伴う理想的な相分離が進行し、TEM 観察結果と一致するカプセル構造が形成されていることが示された。そして、液晶 NCs の電気光学的な応答性について検討するために、methanol に分散した液晶 NCs を注入した液晶セルに三角波 (40 V/ μm) を印加し、偏光顕微鏡 (POM) 観察を行った。各印加電圧で観察される輝度を電場印加前の輝度で規格化すると、カプセル壁が PMMA だけから成る液晶 NCs では電気光学的応答性を示さなかったのに対し、MMA と TFEMA とのコポリマーから成る液晶 NCs では、JD-5037XX (0.40 V/ μm) よりも高い電圧 (1.0 V/ μm) を要するものの、可逆的に暗視野に変化しすることがわかった (Figure 5)。また、三角波電圧印加における誘導電流を測定すると、約 0.40 V/ μm にピークが確認できたことから、本研究で用いた JD-5037XX には強誘電性を有する分子が含まれており、分極反転ピークが現れたと考えられる。これらの結果は、カプセル壁にフッ素を導入することで、カプセル壁と液晶化合物との相互作用を抑制し、電気光学的応答性を示す液晶ナノカプセルの作製が可能であることを示している。

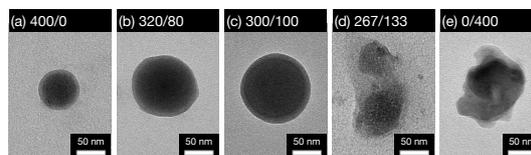


Figure 4. PEHMA₁₅-*b*-POEGMA₃₆ を用いて調製した JD-5037XX が溶解した O/W 型エマルションモノマー (MMA/TFEMA = (a) 400/0, (b) 320/80, (c) 300/100, (d) 267/133, (e) 0/400) 油滴のミニエマルション重合により得られた重合生成物の TEM 画像。

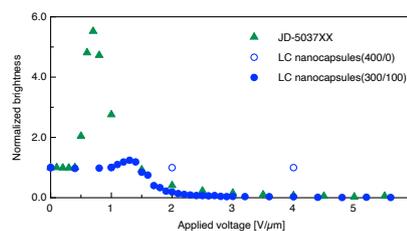


Figure 5. JD-5037XX (\blacktriangle), 液晶 NCs (MMA/TFEMA = 400/0 (\circ), 300/100 (\bullet)) の印加電圧に対する輝度。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 R. Kojima, S. Hidaka, M. Taira, M. Kohri, T. Taniguchi, K. Kishikawa, T. Karatsu, E. Okabe, and F. Kondo	4. 巻 563
2. 論文標題 Preparation of liquid crystal nanocapsules by polymerization of oil-in-water emulsion monomer droplets	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Colloid Interface Sci.	6. 最初と最後の頁 122-130
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcis.2019.12.050	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Ohno, N. Nagaoka, M. Kohri, T. Taniguchi, K. Kishikawa	4. 巻 48
2. 論文標題 A Polarity-adjustable columnar liquid crystalline compound by intermittent voltage application	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 315-318
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180982	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 M. Kohri, S. Irie, S. Yamazaki, K. Kohaku, T. Taniguchi, and K. Kishikawa	4. 巻 48
2. 論文標題 Acid-induced control of surface properties using a catecholic silane coupling reagent	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 551-554
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190138	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 M. Kohri, Y. Tamai, A. Kawamura, K. Jido, M. Yamamoto, T. Taniguchi, K. Kishikawa, S. Fujii, N. Teramoto, H. Ishii, and D. Nagao	4. 巻 35
2. 論文標題 Ellipsoidal artificial melanin particles as building blocks for biomimetic structural coloration	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 5574-5580
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.9b00400	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 C. Koga, M. Kohri, T. Taniguchi, and K. Kishikawa	4. 巻 123
2. 論文標題 Does introduction of a bent tail stabilize biaxiality and lateral switching behavior of smectic A liquid crystal phases of rodlike molecules?	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. B	6. 最初と最後の頁 4324-4332
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b00589	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yosuke Tsuru, Michinari Kohri, Tatsuo Taniguchi, Keiki Kishikawa, Takashi Karatsu, Masaki Hayashi	4. 巻 547
2. 論文標題 Preparation of photochromic liquid core nanocapsules based on theoretical design	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Colloid and Interface Science	6. 最初と最後の頁 318-329
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Reina Kojima, Michinari Kohri, Tatsuo Taniguchi, Keiki Kishikawa, Takashi Karatsu	4. 巻 -
2. 論文標題 Preparation of Electro-Optically Responsive Liquid Crystal Nanocapsules by Miniemulsion Polymerization of Oil-in-Water Emulsion Monomer Droplets	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 1件/うち国際学会 2件)

1. 発表者名 平口定嗣, 桑折道済, 谷口竜王, 岸川圭希, 唐津孝
2. 発表標題 O/W型エマルションモノマー油滴のミニエマルション重合による 内部構造が制御された磁性高分子微粒子の作製
3. 学会等名 第68回高分子年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 児島伶奈, 桑折道済, 谷口竜王, 岸川圭希, 唐津孝
2. 発表標題 両親媒性ブロックコポリマーを界面活性剤として用いたモノマー油滴の重合による液晶ナノカプセルの作製
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平野智也, 谷口竜王, 唐津孝
2. 発表標題 糖を有する両親媒性ブロックコポリマーの合成と界面化学特性の評価
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小野寺宥哉, 谷口竜王, 唐津孝
2. 発表標題 両親媒性ブロックコポリマーを用いた医療診断用ラテックス粒子の作製
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中川雅之, 谷口竜王, 唐津孝, 成田弘一, 元川竜平
2. 発表標題 トリアゾール基含有高分子ミセルを用いた白金族金属の分離回収
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tatsuo TANIGUCHI
2. 発表標題 Preparation of Functional Polymer Capsules by Miniemulsion Polymerization of O/W Emulsion Monomer Droplets
3. 学会等名 The First International Conference of Polymeric and Organic Materials in Yamagata University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Reina Kojima, Michinari Kohori, Tatsuo Taniguchi, Keiki Kishikawa, Takashi Karatsu, Eiji Okabe, Fumitaka Kondo
2. 発表標題 Preparation of Liquid Crystal nanocapsules Nanocapsules by Polymerization of Emulsion Monomer Droplets
3. 学会等名 The First International Conference of Polymeric and Organic Materials in Yamagata University (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 都留陽介, 桑折道済, 谷口竜王, 岸川圭希, 林昌樹
2. 発表標題 フォトクロミックナノカプセルの調製
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 児島伶奈, 桑折道済, 谷口竜王, 岸川圭希, 唐津孝
2. 発表標題 O/W型エマルションモノマー油滴の重合による電場応答性液晶ナノカプセルの作製
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 児島伶奈, 桑折道濟, 谷口竜王, 岸川圭希, 唐津孝
2. 発表標題 O/W型エマルションモノマー油滴のミニエマルション重合により作製した 液晶ナノカプセルの電場応答性
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 古川龍明, 谷口竜王, 唐津孝, 岸川圭希
2. 発表標題 電場応答性を示すナノカプセルに応用可能な新規液晶性モノマーの合成
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 古川龍明, 谷口竜王, 唐津孝, 岸川圭希
2. 発表標題 新規液晶性モノマーを用いた液晶ナノカプセルの作 製
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 松本章一	4. 発行年 2018年
2. 出版社 シーシーエム出版	5. 総ページ数 328
3. 書名 リビングラジカル重合 機能性高分子の合成と応用展開	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------