

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03866

研究課題名(和文) 低分子液晶ブルー相テンプレート法によるポリマーブラシ付与複合微粒子の結晶形成

研究課題名(英文) Crystal Formation of Polymer-Brush-Decorated Particles Using Blue-Phase Templates

研究代表者

大野 工司 (OHNO, KOHJI)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：00335217

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：シリカ微粒子表面にMMA、LMA、CBMAを用いて共重合体ブラシを付与し、その複合微粒子周辺の5CBの配向状態を偏光顕微鏡により観察した。P(MMA-r-LMA)ブラシを付与した微粒子は、Hexadecapolar colloidと呼ばれる配向構造が観察された。P(MMA-r-CBMA)ブラシを付与した微粒子では、ブラシ分子量が小さいときには、垂直配向を示すHedgehog defect、そして分子量が大きくなるに従い、Saturn ring defect、Hexadecapolar colloid、最終的には、Boojum defectが観察された。

研究成果の概要(英文)：A copolymer brush was applied to the surface of silica fine particles having a particle size of 5 microns using MMA, LMA, CBMA as monomers. The alignment state of 5CB around the composite fine particles was observed at room temperature under crossed-Nicol arrangement with a polarization microscope (POM). An oriented structure having Boojum defect and Saturn-ring defect at the same time (called Hexadecapolar colloid) was observed around the P(MMA-r-LMA)-brush-decorated fine particles. For fine particles with P(MMA-r-CBMA) brushes, Hedgehog defect showing strong vertical orientation was observed when the molecular weight of the brush is low, and with increasing the molecular weight, Saturn ring defect, Hexadecapolar colloid, ultimately, Boojum defect was observed. Similar molecular-weight dependence on 5CB alignment was observed with the P(LMA-r-CBMA)-brush-decorated fine particles, showing vertical to horizontal orientation change with increasing the molecular weight of the brush.

研究分野：高分子化学

キーワード：ポリマーブラシ 液晶 微粒子 コロイド リビングラジカル重合 コロイド結晶

1. 研究開始当初の背景

近年、液晶を分散媒としたコロイド系や、その応用に関する研究は多くの注目を集めている。例えば、ネマチック液晶中に微粒子を添加することで液晶と微粒子との相分離によって生成し、相転移によって傷や凹みが自発的に修復するコンポジットゲルや、ディスプレイ応用を目的とした Twisted-nematic 液晶中に金属・半導体微粒子を添加することにより、液晶の配向変化に必要な電圧閾値を低下させる研究などが行われている。また、ネマチック液晶中に限らず、コレステリック液晶系において、微粒子の添加により、1°C以下の狭い温度範囲においてのみ発現する、コレステリックブルー相の欠陥構造を安定化させ、発現温度範囲を拡大するといった研究も行われている。こういった液晶コロイド系の研究において、液晶中に添加した微粒子間には、等方性溶媒中における相互作用に加え、液晶中に特有の相互作用が働く。液晶中に添加した微粒子表面と液晶分子との相互作用（アンカリング）に依存して、微粒子の周囲で液晶が様々な配向構造をとる。この配向構造は微粒子表面に対する液晶分子の配向と、それによる系全体に対する液晶配向の歪みを安定化するために生成する配向欠陥によりいくつかの種類に分類される。特にネマチック液晶中では、液晶分子が微粒子表面に対して垂直に配向する場合、そのアンカリング強度に応じて、より強い場合は Hedgehog defect (Figure 1a)、弱い場合には Saturn ring defect (Figure 1b)と呼ばれる欠陥が生成し、前者を持つ微粒子は双極子的、後者を持つ微粒子は四極子的な微粒子間相互作用を示す。一方、液晶分子が微粒子表面に対して水平に配向する場合、Boojum defect (Figure 1c)と呼ばれる欠陥が生成し、この欠陥を持つ微粒子は四極子的な粒子間相互作用を示す。この液晶中に特有の微粒子間相互作用により、微粒子は、鎖状構造、二次元コロイド結晶等の様々な高次構造を形成する。また、この高次構造を利用した光学材料への応用を目指した研究等も行われている。しかし、微粒子の表面

構造を積極的に制御し、その液晶中における分散性や、形成する秩序構造を系統的に検討した研究は皆無に等しい。

2. 研究の目的

我々は、表面開始リビングラジカル重合により、微粒子表面に長さの揃ったポリマーが高密度にグラフトされた複合微粒子（ポリマーブラシ付与複合微粒子）の創成に成功している。この微粒子設計法は、コア微粒子の材質・形状・サイズや、ポリマーブラシの化学種・鎖長・密度等のパラメーターを独立かつ精密に制御できるという利点がある。本研究では、ネマチック液晶中にポリマーブラシ付与複合微粒子を添加し、微粒子表面においてポリマーブラシが液晶の配向に与える影響について評価することに加え、微粒子の表面構造と液晶中における分散性および形成する高次構造等との相関について検討することを企図した。

3. 研究の方法

粒径 5 μm のシリカ微粒子表面に、表面開始 ATRP により、側鎖にアルキル基を有する poly(methylmethacrylate) (PMMA) と poly(lauryl methacrylate) (PLMA)、メソゲン基を有する poly(6-((4'-cyano-[1,1'-biphenyl]-4yl)oxy)hexyl methacrylate) (PCBMA)、及びそれらのランダム共重合体を付与した複合微粒子を、鎖長、共重合比等の条件を系統的に変化させ合成した。THF と常温でネマチック相を発現する液晶である 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) の混合液に分散させ、THF を除去して約 0.5 wt % の複合微粒子の 5CB 分散液を調整した。観察用セルは、5CB が水平配向する様に、ラビング処理したスライドガラスとカバーガラスで約 125 μm のスペーサーを挟み作成した。このセルにサンプルを注入し、微粒子近傍の液晶の配向状態を偏光顕微鏡(POM)によりクロスニコル条件下で観察した。

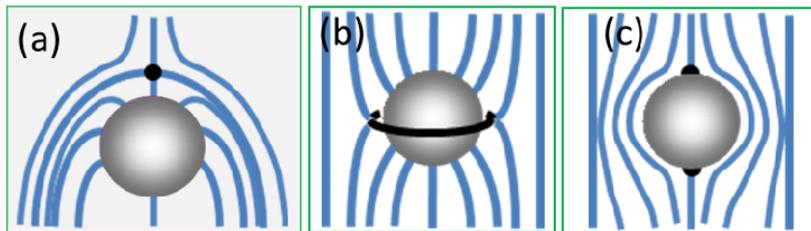


Figure 1. 微粒子近傍のネマチック液晶の配向状態

Table 1. Effect of Polymer Brush on 5CB Orientation

Polymer	M_n (粒子表面の液晶の配向)
PMMA	5000 (水平) → 97000 (水平)
PCBMA	12000 (ランダム) → 192000 (ランダム)
PLMA	80000 (垂直) → 296000 (垂直)
P(MMA- <i>r</i> -LMA)	90000 (斜入射) → 274000 (斜入射)
P(MMA- <i>r</i> -CBMA)	13000 (垂直) → 336000 (水平)
P(LMA- <i>r</i> -CBMA)	9000 (垂直) → 258000 (水平)

同様に、ポリマーブラシ付与蛍光標識シリカ微粒子(コア粒径=150 nm)と 5CB の混合液 (5 wt %)を調整した。これを、筒状のガラスセルに入れ、倒立型共焦点レーザー स्क্যান顕微鏡(CLSM)により分散液中の複合微粒子の分散状態をガラス底面より観察した。

さらに、P(LMA-*r*-CBMA)ブラシ付与シリカ微粒子(コア粒径=1.5 μ m)と 5CB の混合液(5 wt %)を調整した。観察用セルは、楕形電極付きスライドガラスとカバーガラスで約125 μ m のスペーサーを挟み作成した。このセルにサンプルを注入し、セルのラビング方向と垂直に電場を印加した。その時の微粒子近傍の液晶の配向状態及び微粒子の構造形成過程を POM によりクロスニコル条件下で観察した。

4. 研究成果

グラフトポリマーのキャラクタリゼーションを Table 1 に示す。PMMA ブラシを付与した微粒子の周囲では、Boojum defect が観察され、液晶が微粒子表面に対して水平に配向していることがわかった。また、PLMA ブラシを付与した微粒子の周囲では、Saturn ring defect が観察され、液晶が微粒子表面に対して垂直に配向していることがわかった。これにより、側鎖アルキル基の鎖長により、微粒子周囲での液晶配向構造が変化することがわかった。PLMA ブラシ付与微粒子では、最表面において、PLMA の長いアルキル側鎖の配向の効果により液晶が垂直配向したと考

えられる。また、PCBMA ブラシを付与した微粒子は、微粒子ごとに周囲の液晶の配向状態が異なり、定義できないランダムな配向が観察された。これは、側鎖メソゲン基が高密度にスタックした PCBMA が微粒子表面で結晶構造を形成し、5CB の配向がランダムに強く乱されたことによると考えられる。また、これらの微粒子では、周囲の液晶の配向構造はポリマーの分子量に関わらず種類ごとに同様の傾向を示した。

P(MMA-*r*-LMA)ブラシを付与した微粒子は、Hexadecapolar colloid と呼ばれる Boojum defect と Saturn ring defect を同時に有する特殊な配向構造が観察された。この配向構造については、未だ詳しいことはわかっていない。conic anchoring と呼ばれる円錐形アンカリングの性質が発現に関わっており、表面における液晶のアンカリング強度が非常に弱いことにより発現するとの報告もある。今回は、MMA と LMA の共重合により、低い T_g と、PLMA 側鎖による配向の影響を低減する効果が得られ、また、ブラシ構造により表面のアンカリング強度がより低減されたことにより発現したと考えられる。また、周囲の液晶の配向構造はポリマーの分子量に関わらず変化しなかった。

一方で、P(MMA-*r*-CBMA)ブラシを付与した微粒子では、上記のブラシを付与した微粒子とは異なり、ポリマーの分子量に応じて、微粒子周囲の液晶の配向構造が変化するという結果が得られた。ブラシの分子量が小さ

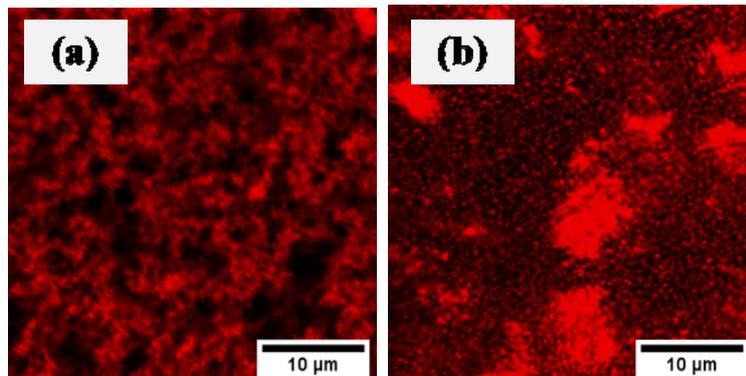


Figure 2. ポリマーブラシ付与複合微粒子の液晶中における分散状態

いときには、強い垂直配向を示す Hedgehog defect、そこから分子量を大きくしていくことに従って、順に、 Saturn ring defect、Hexadecapolar colloid、最終的には、表面に対して水平配向を示す Boojum defect が観察された。また、P(LMA-r-CBMA)ブラシを付与した微粒子でも、ポリマーの分子量に応じて、微粒子周囲の液晶の配向構造の変化が観察され、同様に分子量が大きくなるに従って、垂直配向から水平配向に変化した。また、P(MMA-r-CBMA)ブラシ付与微粒子と比較すると、より低い重合度で垂直配向から水平配向に変化した。

PMMA、PLMA、PCBMA のそれぞれのホモポリマーブラシを付与した微粒子の 5CB 分散液を観察すると、それぞれ、液晶溶媒のみが存在する黒い部分と、微粒子の赤い部分がはっきりと分かれており、微粒子が液晶中で凝集していることがわかった(Figure 2a)。また、微粒子周囲の配向構造にかかわらず、5CB ネマチック相と相溶性の低いホモポリマーを付与した系では微粒子は液晶中で凝集することがわかった。

P(MMA-r-LMA)ブラシ付与微粒子の 5CB 分散液を観察すると、液晶溶媒のみが存在する黒い部分と、微粒子の赤い部分がはっきりと分かれているが、ホモポリマーブラシ付与微粒子の凝集とは異なる高次構造が観察された。これは微粒子表面の Hexadecapolar colloid による高次構造形成によるものと思われる、また、表面の弱アンカリング特性が、微粒子の分散性を高め、液晶中における微粒子の凝集を抑制していると考えられる。一方 P(MMA-r-CBMA)ブラシ付与微粒子の系では、一部の凝集も見られるものの、大部分で微粒子が分散し、ブラウン運動している様子が観察された(Figure 2b)。また、この分散液は数日放置すると微粒子が凝集したが、加熱により等方相にし、ボルテックスによる攪拌によ

り再分散した。さらに、 $M_n=120000$ 程度のブラシを付与した微粒子は、より高い分散性を示し、数週間高い分散性が維持されたままであった。P(LMA-r-CBMA)ブラシ付与微粒子の系では、低分子量のポリマーをグラフトした系では、一部の凝集と、微粒子が分散し、ブラウン運動している様子が観察された。この微粒子は P(MMA-r-CBMA)ブラシ付与微粒子と比較して、微粒子の凝集の部分が多く観察された。分散液は数日放置すると微粒子が凝集した。また、鎖長を伸ばすと、微粒子が凝集とは異なる網目状の高次構造を形成している様子が観察された。

P(MMA-r-CBMA)ブラシ付与微粒子、P(LMA-r-CBMA)ブラシ付与微粒子の系では、微粒子表面において伸長したブラシの立体斥力と、運動性の高い側鎖メソゲン基をもつポリマーにより、微粒子の周囲の液晶の配向の歪みが軽減されたことにより、5CB ネマチック相中で微粒子が高い分散性を示したと考えられる。また、ポリマーの種類の違いによる分散性の違いについてはブラシの伸長度を含むポリマーの相溶性の違いに起因すると考えられる。また、短鎖のものと比較して長鎖の P(MMA-r-CBMA)ブラシ付与微粒子は非常に高い分散性を示した。これは、長鎖のブラシを付与したことにより、より微粒子による配向の歪みの影響を軽減できたことによるものと考えられる。

ガラスセルに注入した分散液中の P(LMA-r-CBMA)ブラシ付与微粒子は、Boojum defect 同士が反発するようにして、最近接の微粒子の中心を結んだ軸が液晶の director 方向に対して $\theta=30^\circ$ 程度ずれるように並んだ(Figure 3a)。director 方向と垂直に電場を印加すると、電場による配向の影響を受け、液晶の配向方向が変化することで画面が明るくなった。また、微粒子が Boojum defect 同士が結合するようにして鎖状に並ぶ様子

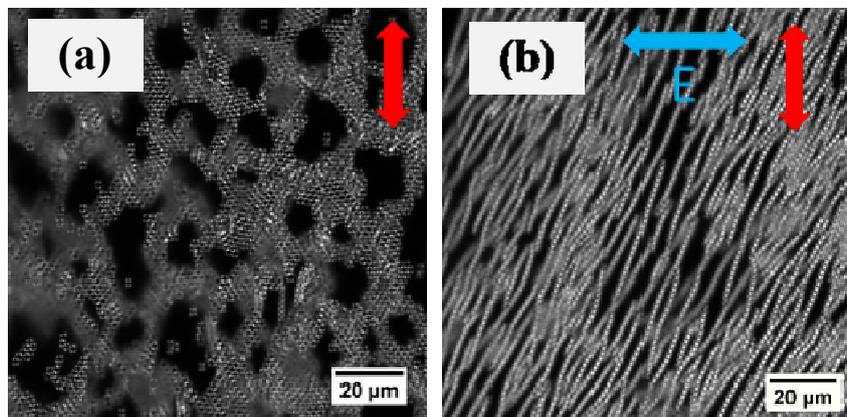


Figure 3. ポリマーブラシ付与複合微粒子の液晶中における高次構造形成

が観察された(Figure 3b)。さらに、電場を切ると、全体の液晶の配向はもとの配向方向に戻ったが、微粒子の鎖状構造と、その微粒子間の欠陥構造は維持されたままだった。また、粒子のサイズを変更しても同様に鎖状構造を形成できた。さらに、電場の ON/OFF を複数回切り替えることにより、形成した鎖状構造同士が結合し、より長鎖の鎖状構造が形成した。また、共重合比を変化させたもので、同様に Boojum defect を有する微粒子について同様に電場を印加し観察を行ったが、鎖状構造は形成できなかった。付与ポリマーブラシの相溶性による分散性の変化が鎖状構造形成に影響を与えていると考えられる。

一方、P(MMA-r-CBMA)ブラシ付与微粒子は、Boojum defect 同士が反発するようにして、最近接の微粒子の中心を結んだ軸が液晶の director 方向に対して $\theta=30^\circ$ 程度ずれるように並んだ。director 方向と垂直に電場を印加すると、微粒子は Boojum defect がずれた構造のまま微粒子が斜めに移動した。電場を切ると、元の配向構造に戻った。またごく一部では鎖状構造も観察された。

このような四極子的相互作用を示す微粒子による鎖状構造は、実験系ではコレステリック液晶中においてしか実現されていない。ネマチック液晶中において、Boojum defect を有する微粒子同士は director 方向に対して $\theta=45^\circ$ からの接近で引力が働き、 $\theta=0^\circ$ 、 $\theta=90^\circ$ からの接近では斥力が働くが、 $\theta=0^\circ$ において、エネルギー障壁を超えて一定以下の距離に接近すると、欠陥同士が横に反発しずれることによって引力が働き、Boojum defect が変形し、2本の欠陥となる。その欠陥を介して微粒子が鎖状に配列するというシミュレーションによる報告がある。この欠陥の周囲では微粒子の曲面に挟まれることにより、液晶がねじれるように配向しており、このねじれ配向の安定化が鎖状構造の安定性に大きく関わっているとも報告されている。我々のP(LMA-r-CBMA)ブラシ付与微粒子では、ブラシ構造のソフトな表面により、表面間のねじれ配向の安定化や最表面において液晶が再配向しやすいといった効果によると考えられる。また、ネマチック液晶中における微粒子の高い分散性も鎖状構造の形成に役立っていると考えられる。一方、P(MMA-r-CBMA)ブラシ付与微粒子でも、鎖状構造は確認されるものの、電場による構造形成は難しかった。もとの構造を維持したまま大きく微粒子が移動している様子が確認でき、微粒子の分散性が高すぎても電場による構造形成は難しい、もしくはP(LMA-r-CBMA)ブラシ構造が、よりねじれ配向の安定化に有効であるのではないかと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 12 件)

- ① K. Ohno, “Polymer-Brush-Decorated Hybrid Particles: Precise Synthesis and Self-Assembly”, 25th Polychar 2017 World Forum on Advanced Materials, Kuala Lumpur, Malaysia, 2017 年 10 月 10 日.
- ② K. Ohno, “Polymer-Brush-Decorated Particles: Precise Synthesis and Self-Assembly”, 2017 KIPS International Symposium, Kyoto, 2017 年 9 月 7 日.
- ③ K. Ohno, “Synthesis and Self-Assembly of Polymer-Brush-Decorated Fine Particles”, 254th ACS National Meeting & Exposition, USA, 2017 年 8 月 24 日.
- ④ K. Ohno, “Self-Organized of Polymer-Brush-Decorated Hybrid Particles”, IUMRS-ICAM 2017 (The 15th International Conference on Advanced Materials), Kyoto, 2017 年 8 月 31 日.
- ⑤ K. Ohno, “Self-Assembly of Polymer-Brush-Decorated Colloids, 91st ACS Colloid and Surface Science Symposium, USA, 2017 年 7 月 10 日.
- ⑥ K. Ohno, “Self-Assembly of Polymer-Brush-Decorated Particles Synthesized by Surface- Initiated Living Radical Polymerization”, International Workshop on The 2nd Japan-Tiwan Joint Workshop on Nanospace Materials, Ibaragi, 2016 年 12 月 17 日.
- ⑦ K. Ohno, “Polymer-Brush-Decorated Particles: Precision Synthesis and Applications”, CEMS Topical Meeting 2016, Saitama, 2016 年 9 月 7 日.
- ⑧ K. Ohno, “Polymer-Brush-Decorated Fine Particles: Precision Synthesis and Applications”, The 3rd Global Conference on Polymer and Composite Materials, China, 2016 年 5 月 22 日.
- ⑨ K. Ohno, “Self-Assembly of Polymer-Brush-Afforded Particles Synthesized by Surface-Initiated Living Radical Polymerization”, The Western Pacific Colloids 2015(WPC2015), Siem Reap, Cambodia , 2015 年 11 月 16 日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大野 工司 (OHNO, Kohji)
京都大学・化学研究所・准教授
研究者番号: 00335217