

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05257

研究課題名(和文)不均一光重合で誘起される液晶/高分子メゾ相分離と自律配向形成の機構解明

研究課題名(英文) Dynamics of meso-scale phase separation of liquid crystals/polymers with self-assembly orientation ordering induced by nonuniform-irradiated photopolymerization

研究代表者

垣内田 洋 (Kakiuchida, Hiroshi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・構造材料研究部門・主任研究員

研究者番号：40343660

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：我々は、一回限りの不均一露光法で、液晶(LC)/モノマー混合系を空間的に異なる速度で強制重合させて光重合誘起相分離(PPIPS)を引き起こし、均一照射では誘起され難い、様々なメソスケール相分離構造を有する高分子ネットワーク液晶(PNLC)を開発した。そして、液晶凝集ドメイン形状および滴内部の配向分布と散乱特性との関係を偏光顕微鏡や散乱プロファイル観測により解析し、光シミュレーションと対比させ、液晶分子の自律配向の機構を探った。本研究により様々な配向分布の作製技術を見出す知見が得られ、応用面では、我々がこれまで進めてきた熱応答型PNLC調光素子の性能向上と大面積化の技術に繋げた。

研究成果の概要(英文)：We have developed polymer network liquid crystals (PNLCs) possessing various meso-scale phase separation structures of orientation-ordered liquid crystals (LCs) and polymers. These structures could not be fabricated by conventional uniform irradiations and were achieved through photopolymerization-induced phase separation (PPIPS) conducted by one-time nonuniform irradiation. The relationship of the size of aggregated LCs and the distribution of LC molecular orientation order with light scattering properties was studied using polarizing optical microscopy and scattering profile observation. Furthermore, the results were compared with optical simulations, and then the dynamics of orientation ordering of LC molecules in PNLC structures was discussed. These knowledges were applied to thermoresponsive PNLC light attenuators improved regarding the magnitude of solar transmittance change and enlargement of devices.

研究分野：光波制御材料

キーワード：高分子ネットワーク液晶 光重合誘起相分離 不均一露光 ネマチック - 等方相転移 配向秩序 ホロ
グラフィック素子 熱応答型調光窓 スマートウィンドウ

1. 研究開始当初の背景

液晶/高分子のメゾ相分離構造(基本的に光波長に近いサブ μm ~ $10\mu\text{m}$ 程度の液晶と高分子の相分離ドメインを有する)は、高分子ネットワーク液晶(PNLC)と呼ばれ(液晶と高分子の濃度などによる構造の違いで呼び名は変わる)、相分離でできた光波長程度の液晶凝集ドメインが効率的に光伝播方向を変調し、光波変調制御材料への応用が期待できる。

我々は、電場を利用した応用(表示機器、光可変フィルター、レーザなど)と一線を描き、液晶の熱応答や偏光切り換えを利用した光波制御素子、例えばスマートウィンドウ、熱可視化シート、波長選択素子への応用を進めている。この実用化は、ディスプレイなどの情報端末に比べて、大面積化、低価格化、耐久性がより厳しく要求され、作製工程での自己組織化的な相分離ドメイン形成とドメイン内の分子配向の技術の革新が強く求められる。

我々は、不均一露光の手法を使って、液晶と高分子のメゾ相分離構造、また分子配向秩序分布を積極的に制御し、熱応答型の光波変調素子の開発を進めている。本手法は、限られた材料系で見出した初期的段階にあり、本技術を確立するためには、相分離でできる液晶ドメインの形成と液晶分子の自律配向の機構を深く探っていく必要がある。

2. 研究の目的

PNLCにおける液晶/高分子のメゾ相分離系では、幅広く構造を変えつつ液晶ドメインの形状と配向秩序の関係を定量化した報告はない。これは、実際に形成した相分離構造が必ずしも定量観測し易くなかったのが一要因である。

我々は、One-shot(一回限りの)不均一露光法で、液晶/モノマー混合系を空間的に異なる速度で強制重合させ、熱や均一照射では誘起され難い、様々な相分離構造を引き起こすことを第一の目的とする。次に、液晶凝集ドメインの形状と内部の配向を散乱プロファイルの観測などにより解析し、さらに光シミュレーションと対比させ、液晶分子の自律配向の機構を探ることを目指す。

本研究は、様々な配向分布の作製技術を見出す知見を創出し、応用面では、申請者らがこれまで進めてきた熱応答型のPNLC光制御素子の性能向上と大面積化の技術に繋げることを目的とする。

3. 研究の方法

one-shot 不均一露光法によりユニークな強度不均一パターン照射を行うことで、従来にない液晶/高分子メゾ相分離とそれに伴う自己組織化的な分子配向形成を試みる。この新しい相分離・配向秩序構造を、散乱プロファイルと偏光法で観測し、内部構造を解析する。光シミュレーションによる構造モデル化を行い、実験と比較する。 ~ によ

り、作製および評価の両面から、多様な構造を創製・解析し、前記載の研究目的を達成する。

4. 研究成果

様々な作製条件(不均一パターン、露光温度、原料組成)で、液晶と高分子のメゾ(サブミクロン~数ミクロンサイズ)相分離構造を形成した。また、作製した相分離のドメインサイズ、液晶相の分子配向秩序、そしてマクロな光学特性を調べた。光重合誘起相分離(PPIPS)の手法で、高分子ネットワーク液晶(PNLC)を作製する場合、原料組成と露光温度が、形成する構造に最も強く影響するが、用いるモノマーの官能基数も重要な要素となることが知られている。本研究で用いたモノマーは、主査型の反応性メソゲンと呼ばれ、液晶性の硬い骨格の両末端に官能基が着いた二官能性である。従来、官能基数の少ないモノマーでは、大きなドメインで相分離することが難しいとされ、図1(a)の偏光顕微像でも示すように、本研究の材料系でも同様の問題があった。今回、この不均一露光技術で、積極的にドメイン形成を誘起して、図1(b)に同様に示すように、ある程度、狙い通りのメゾ相分離を作製することができるようになった。さらに光拡散板によるレーザスペckル散乱を用いた不均一露光の強度パターンの大きさ等を変えることにより、効果的に相分離構造および配向秩序を制御した。本研究により、原料組成によっては相分離しない場合でも、作製条件を調整することでメゾ相分離構造形成を実現した。本研究では、PNLCに存在する液晶と反応性メソゲンの両者の分子配向秩序をPPIPS後に維持させることを応用上の目的としており、ここでは、従来技術である基板ラビング処理により、モノドメイン配向させることでそれを実現した。

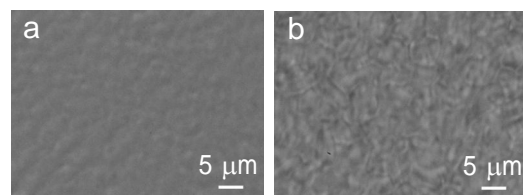


図1 作製試料の偏光顕微像(クロスニコル)。空間的に(a)ランダム、(b)周期的な不均一露光により作成。

我々は、この不均一露光によるPPIPS手法を用い、図2に示すように、「反転熱応答型調光PNLCを開発した。これはスマートウィンドウなどへの応用が期待される。ここでは、さらに、反転熱応答型PNLCを作製する基本技術を発展させ、高温の白濁時の光散乱特性を様々なデザインすることに重点的に取り組んだ。とくに光散乱を特徴づける二つの光学特性「ヘイズ」と「エネルギー遮蔽」を切り分けて評価する手法を確立し、この評価法で、エネルギー遮蔽の切り換え性能を高める相分離構造と複屈折率を含む光学特性に関

する設計指針を得た。一方、不均一露光下での PPIPS 進行にともなう分子配向の秩序化過程を詳細に調べ、反転熱応答型 PNLC の形成機構の解明に取り組み、本素子の作製技術により発展させる知見を得た。実際には、透明ガラス基板のラビング処理により、液晶と液晶高分子の混合原料は未照射時に既に高い配向秩序を有しており、不均一露光によって PPIPS が進行していても、その高い配向秩序が維持されている。一方で、ネマティック - 等方相転移 (NI 相転移) による配向秩序の変化は PPIPS の進行具合とともに変わることを見事に示した。

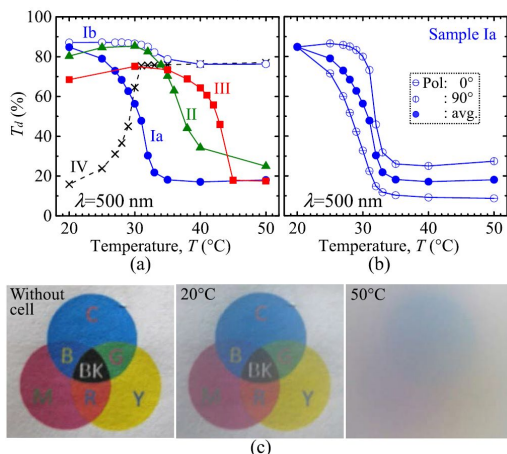


図 2 温度変化に伴う直進透過率(透明性)の振る舞い。(a)作製した様々な試料の直進透過率の温度依存性。(b)偏光別での直進透過率の温度依存性。(c)試料を通して見た図柄のスナップショット。左から試料無し、試料有りの 20、50 の写真。

熱応答型 PNLC の巨視的物性と微視的構造との関係を明らかにするため、光散乱特性と相分離ドメイン構造の観測を進めた。我々が開発を進める反転熱応答型調光 PNLC は、温度変化にともなう NI 相転移で、二相間の屈折率の一致 不一致が生じ、その結果、低温で透明、高温で白濁の状態に切り換わる。白濁状態では、入射した光が四方に散らされるが、散乱方向が相分離ドメインの大きさや屈折率の空間分布に依存することが明らかになってきた。従来の PNLC での白濁状態は、主に入射光が強く散乱されるが、その大部分が前方に集まり、その結果、ヘイズ(白濁度)は高いがエネルギー遮蔽(遮熱)は低いという特徴だった。我々は、ドメイン形状と散乱プロファイルを詳細に観察して、相分離形状および光学特性とエネルギー遮蔽の制御性との関わりを調べ、エネルギー遮蔽性能を向上が見込まれる知見を得た。

one-shot 不均一照射による PPIPS の技術として、ホログラフィック露光による回折型素子の作製にも取り組んだ。この手法で液晶と高分子を相分離させるとともに液晶相ドメイン内の液晶分子を基板配向処理するこ

となく自律的に配向分布させる技術を見出した。本構造は、液晶より高分子リッチであることから、ホログラフィック PDLC (HPDLC) と呼ばれることが多い。図 3 に、HPDLC の構造と機能の模式図等を示す。1 ミクロン程度の格子構造が形成されて Bragg 回折が生じ、回折光は波長、偏光、温度との関係で選択性を持たせることができる。本素子は、半自己組織化的に複雑な構造を作り込むことができ、これまでの波長選択や切換えなどの作製工程が複雑な素子に取って代わることが期待される。

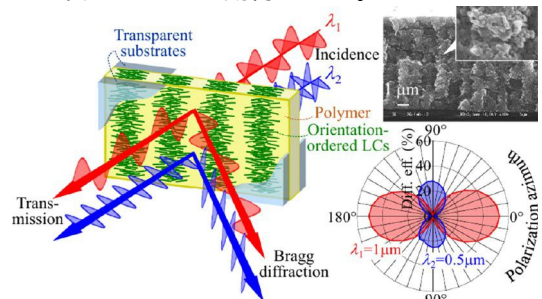


図 3 HPDLC の構造と回折挙動の模式図。写真は、SEM による断面像。円グラフは回折光強度の偏光特性で波長 1 μm と 0.5 μm で異なる偏光依存性を有している。

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)

[雑誌論文](計 5 件)

荻原昭文, 垣内田洋, Effects of anisotropic diffraction on micro-periodic structure composed of polymer and liquid crystal phases, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, 査読有, 40 巻, 2015, 421-424

荻原昭文, 垣内田洋, Thermally tunable light filter composed of cholesteric liquid crystals with different temperature dependence, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 査読有, 157 巻, 2016, 250-258

垣内田洋, 吉村和記, 田澤真人, 調光ミラー窓の導入による住宅建物の暖冷房負荷への熱的効果のシミュレーション, *太陽エネルギー*, 査読有, 43 号, 2017, 67-74

垣内田洋, 荻原昭文, 松山明彦, Multiple Bragg diffractions with different wavelengths and polarizations composed of liquid crystal/polymer periodic phases, *ACS Omega*, 査読有, 2 号, 2017, 6081-6090

垣内田洋, 荻原昭文, Reverse-mode thermoresponsive light attenuators produced by optical anisotropic composites of nematic liquid crystals

and reactive mesogens, Opt. Mater., 査読有, 78号, 2018, 273-278

〔学会発表〕(計 10 件)

垣内田洋, 荻原昭文, 松山明彦, 官能基数のないモノマーで作製した HPDLC の回折特性, 第 78 回 応用物理学会 秋季学術講演会, 2017/9/8 (福岡市)

垣内田洋, 荻原昭文, Photo-polymerization induced phase separation to fabricate elaborate Bragg diffractors composed of liquid crystal and polymer phases, RadTech Asia 2016, 2016/10/24 (東京都)

垣内田洋, 小林英一, 荻原昭文, Orientation (dis)ordering of liquid crystal/reactive mesogen mixture in photo-polymerization induced phase separation, The 8th Japanese-Italian Liquid Crystal Workshop (JILCW2016), 2016/7/6 (京都市)

垣内田洋, 荻原昭文, 液晶材料を使った次世代型建築窓材, 2016 年日本液晶学会討論会・液晶交流会, 2016/9/13 (大阪市)

垣内田洋, 小林英一, 荻原昭文, Thermo-operated optical attenuators using polymer dispersed liquid crystals for smart windows, 26th International Liquid Crystal Conference, 2016/7/31 (Kent, USA)

垣内田洋, 荻原昭文, 松山明彦, Various polarized Bragg diffractive devices with holographic polymer dispersed liquid crystals produced by one-step interferential exposure, 26th International Liquid Crystal Conference, 2016/7/31 (Ohio, USA)

垣内田洋, 光重合による液晶/高分子の相分離および配向秩序形成の制御, ラドテック研究会講演会, 2016/4/26 (東京都)

垣内田洋, 荻原昭文, 一回のホログラフィック露光で作製した高分子分散液晶による偏光制御型の波長切換え素子, 第 63 回 応用物理学会春季学術講演会, 2016/3/21 (東京都)

垣内田洋, 荻原昭文, 液晶/高分子の光重合メゾ相分離および配向秩序形成と熱応答型調光素子への展開, 2015 年日本液晶学会討論会, 2015/9/9 (東京都)

垣内田洋, 吉村和記, 荻原昭文, Photo-polymerization induced phase separation and orientation ordering of liquid crystal/reactive mesogen: toward thermo-operated optical attenuators, 2015/9/16 (Boulder, USA)

〔図書〕(計 3 件)

垣内田洋, 荻原昭文, 液晶のスマート

ウィンドウへの応用, 学会誌「液晶」, 22 巻(2), 2018, 101-107

垣内田洋, CRDS「研究開発の俯瞰報告書 環境・エネルギー分野(2017年)」分担執筆「遮熱」担当

垣内田洋, 液晶と高分子の複合材料による遮熱制御材料の開発, 化学工学誌, 80 巻(4), 2015, 223-226

6. 研究組織

(1) 研究代表者

垣内田 洋 (KAKIUCHIDA Hiroshi)
産業技術総合研究所・構造材料研究部門・主任研究員
研究者番号: 40343660

(2) 研究分担者

吉村 和記 (YOSHIMURA Kazuki)
産業技術総合研究所・構造材料研究部門・首席研究員
研究者番号: 50358347

(3) 連携研究者

小林 英一 (KOBAYASHI Eiichi)
佐賀県地域産業支援センター九州シンク
ロトロン光研究センター・主任研究員
研究者番号: 80319376