

ポリマーブラシ付与共連続多孔膜内の液晶の電気光学特性

(¹京大化研、²エマオス京都、³東理大・経営)
 ○細谷友樹¹、黄瀬雄司¹、石塚紀生²、佐藤治³、辻井敬亙¹

[緒言] ポリマーマトリクス中に液晶の液滴を内包した複合材料であるポリマー分散型液晶 (polymer dispersed liquid crystal : PDLC) は、外場により液晶の配向を制御することで光透過率が変化する。界面近傍の液晶分子は界面との相互作用 (アンカリング力) によりその運動性がバルクの液晶分子に対して大きく制限される。そのため液晶-ポリマー界面の面積が非常に大きい PDLC では、その電気光学特性がアンカリングに強く依存することが予想される。本研究では、ポリマーマトリクスとして細孔と骨格がそれぞれ共連続構造をなすポリマーモノリス膜を使用し、細孔径すなわち液晶ドメインサイズを制御するとともに、細孔内表面に濃厚ポリマーブラシ (concentrated polymer brush : CPB) を付与することにより、異なるアンカリング特性を有する PDLC セルを作製し、それらの電気光学特性を調べ、PDLC 中の液晶分子の配向特性について考察した。

[実験] ポリマーモノリス合成と CPB 修飾 : アミン硬化剤 4,4-methylene bis(cyclo-hexylamine)、四官能性のエポキシモノマー 1,3-bis(*N,N'*-diglycidyl aminomethyl)cyclohexane、孔形成剤 poly(ethylene glycol) (PEG) を混合し加熱した。その後、孔形成剤を除去し、厚さ約 30–40 μm のモノリス膜を得た。モノリス膜の細孔内表面に原子移動ラジカル重合 (ATRP) 開始基 (2-bromoisobutryl 基) を固定化後、hexyl methacrylate (HMA) または methyl methacrylate (MMA) をグラフト重合した。なお、PHMA-CPB は極めて弱いアンカリング特性を、PMMA-CPB は PHMA に比して強いアンカリング特性を有することが報告されている[1,2]。PDLC セルの作製と電気光学特性評価 : CPB 修飾モノリス膜に液晶 4'-pentyl-4-biphenylcarbonitrile (5CB) を含浸後、ITO 塗装ガラスで挟み込み PDLC セルを作製した。これに所定の温度で電圧を印加した際の光透過率の応答性を評価した。

[結果・考察] CPB 付与モノリスの構造 : 図 1 に異なる反応条件で合成したモノリス膜断面の SEM 画像を示す。a–c は材料の混合比が全て等しく反応温度が c,b,a の順に高温であり、この順で細孔径が小さくなった。反応が高温であるほど、相分離速度に対して架橋速度が大きくなるためである。なお、d のみ他サンプルより PEG の割合を増やしたことで、粒子が連結した骨格構造を形成し空隙率が大きくなった。グラフト重合後の GPC 測定及び FT-IR 測定により $M_n = 9.54 \times 10^4$ の PMMA および $M_n = 1.45 \times 10^5$ の PHMA がそれぞれモノリス膜に付与されたことを確認した。電気光学特性評価 : 図 1 に示した a–d に PHMA を付与したモノリス膜の PDLC に対して、70 V の電圧を 1 分間印加後除去した過程の光透過率の変化を図 2 に示す。図 2 から、電場を除去した際の応答時間 τ_{off} を評価すると a–d で順に $\tau_{\text{off}} = 354, 298, 45, 403 \text{ ms}$ となった。a,b,c はこの順で τ_{off} が長かったが、これは細孔径が大きいほど液晶 / ポリマー界面面積が小さくなり、アンカリングの影響を強く受ける液晶分子が少ないためであると考えられる。また、d は他のサンプルと比較して、透過率変化が極端に小さいにも関わらず τ_{off} が長いという特異な応答を示しており、その原因については現在考察中である。なお PMMA 修飾モノリスでは PHMA 修飾モノリスに対して透過率変化が小さく応答時間が短い結果が得られ、この差異は先行研究[1,2]の CPB のアンカリング特性に一致する。本要旨に未記載の他サンプルの電圧印加試験結果及び考察を含めて、当日さらに詳細な議論を行う予定である。

[参考文献]

1) Sato, O., et al. *Liquid Crystals*, 42, 181-188 (2015). 2) Iwata, N., et al. *Liquid Crystals*, 46, 1881-1888 (2019).

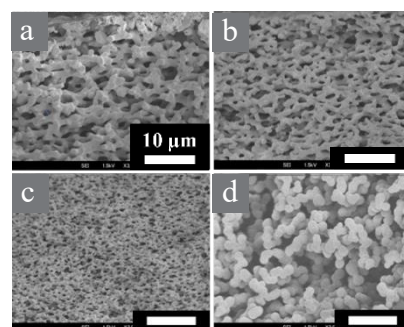


Fig.1 SEM images of polymer monolith membranes (a–d) prepared at different reaction conditions.

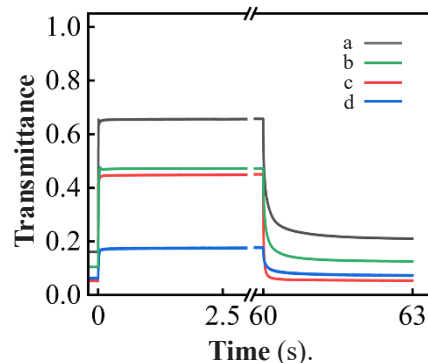


Fig.2 Light transmittance change of PDLC cells with PHMA-brush modified polymer monolith when the voltage of 70 V was applied for 1 minute and then removed. Symbols a–d correspond to those in Fig.1.

Electro-optical properties of liquid crystals in polymer-brush-modified co-continuous porous membranes; ¹Tomoki HOSOYA, ¹Yuji KINOSE, ²Norio ISHIZUKA, ³Osamu SATO, ¹Yoshinobu TSUJII; ¹Institute for Chemical Research, Kyoto University, ²Emaus Kyoto, Inc., ³School of Management, Tokyo University of Science; ¹Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011, Japan Tel: +81-774-38-3162, Fax: +81-774-38-3170, E-mail: tsujii@scl.kyoto-u.ac.jp