

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔平成31年度（2019年度）研究進捗評価用〕

平成28年度採択分
平成31年3月13日現在

自由界面のトリガー効果に基づく高分子膜の増幅的変換
プロセスの創出

New polymer film processing based on the amplified
conversion triggered from the free surface

課題番号：16H06355

関 隆広 (Seki, Takahiro)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授



研究の概要（4行以内）

高分子膜の自由界面（空気側界面、表面）に焦点をあて、表面をトリガーとした高分子膜の光配向や物質移動の諸現象を扱った。自由界面側からの液晶高分子膜の光配向プロセスの多様化を行い、光誘起マランゴニ対流による表面形状誘起の提案など、高分子膜の新たな表面プロセッシング手法を開発した。物質移動現象の物理モデルの構築も進めた。

研究分野：高分子化学 液晶材料化学 光機能化学

キーワード：自由界面、高分子薄膜、液晶高分子、光配向、光物質移動

1. 研究開始当初の背景

この10年で液晶物質の光配向現象は、液晶ディスプレイ製造過程にも採用され、産業的にも重要なプロセスに成長した。当グループでは、高分子液晶薄膜において、空気側（自由界面）から光配向できる新たな光配向現象を見出すとともに、研究開始直前にて局所的にインクジェット印刷した高分子膜において、加熱にて物質移動が起こることを見出していた。本研究はこうした背景から、自由界面側からの増幅的に高分子膜を変化させる手法の体系化が必要であることを発案した。

2. 研究の目的

本研究はこれらの直前の成果に基づき、高分子膜の自由界面（空気側界面、表面）に焦点をあて、表面を起点（トリガー）とした増幅・増殖作用を伴って膜全体の構造、相状態、分子配向、表面形態が変化する諸現象の探索・理解と体系化をすすめることとした。本課題は、高分子化学系と高分子物理系の研究者が協働して研究を進め、液晶およびアモルファス高分子薄膜にかかる新たな変換・操作技術と光機能の創出を行う化学的なアプローチと、高分子膜の物理的アプローチの両面から進めた。

3. 研究の方法

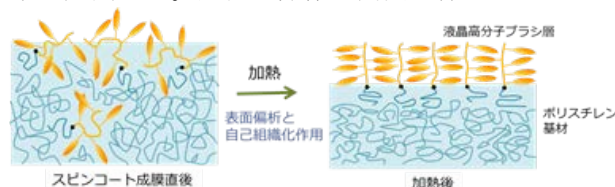
高分子膜の自由界面のトリガー効果に着眼した研究は国内外でほとんど研究がないため、この分野の学理を広げて研究展開を加速するためには、単独グループによる研

究では限界があるため、化学材料系として光配向材料を先導する兵庫県立大グループ（川月）と増殖系フォトポリマーを研究する東京理科大グループ（有光）が参画し、高分子膜の動的挙動の理解を深化させるために物理モデルやレオロジーを専門とする名古屋大応物グループ（増淵・山本）とともに研究を進めている。

4. これまでの成果

おもな成果を以下に列挙する。

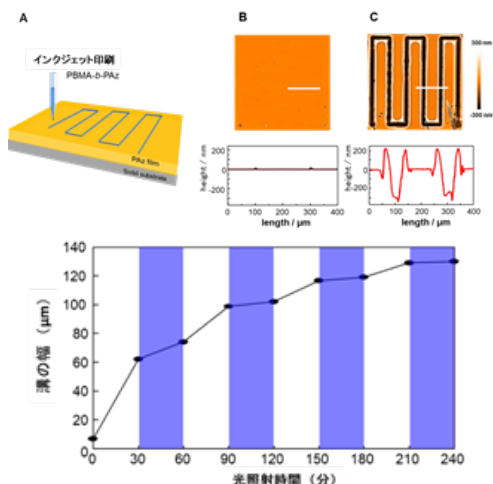
1) 自由界面への高分子偏析に関する研究途上で、側鎖型液晶高分子のブロック共重合体をアモルファス高分子膜から空気に偏析させると、側鎖メソゲンに膜に対して平行に配向し、高密度高分子ブラシが自己組織的に形成され、その表面偏析膜で高分子主鎖が伸びきり鎖の80%におよぶ高度に延伸される現象を見出した。簡便な操作で高度な伸びきり



に近い高分子鎖の形態実現できることから、表面高分子ブラシ研究の新たな展開が期待される。

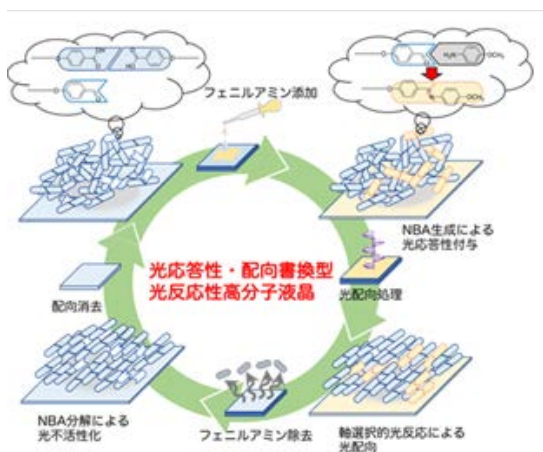
2) アゾベンゼンを有する光応答液晶高分子上にインクジェット描画を施し、紫外光を照射することで、描画部分を起点として素早い物質移動が誘起され、大きく溝が掘れる現象

を見出した。紫外光照射によって膜の粘性が大きく低下し、マランゴニ対流が発生したものと解釈される。紫外光と可視光の交互照射により、物質移動のオンオフ制御をすることができ、マランゴニ対流を光で制御できることを初めて示した。この現象の物理モデルを構築し、実験データの解釈を進めている。



3) 自由界面側から有機無機ハイブリッドの分子配向を制御する試みの研究過程で、薄膜中で湿度応答させてメソ構造を自在に可逆的に変化させ、任意のタイミングで光固定できる新たなメソ構造調製の手法を開発した。従来よく知られるゾルゲル法で固める系と異なり、膜中で自在に構造を相転移転換できる有機無機ハイブリッド材料を初めて提案した。

4) N-ベンジリデンアニリン (NBA) と安息香酸を側鎖にもつ共重合体では共重合体は、従来の材料と同様に空気界面側からの操作で光配向するだけでなく、配向後に加熱することで NBA の分解と低分子フェニルアミンの除去が誘起され、光不活性な配向フィルムを効率的に生成できることが示された。インクジェット法を用いて微細な配向パターンが作製でき、配向の書き換えやマルチ複屈折パターン化にも成功した。



5. 今後の計画

- 1) 表面偏析させた液晶高分子ブラシの新たな活用法を探索する。
- 2) SRG 形成における表面マランゴニ効果の役割を明確にする。
- 3) マランゴニ効果による物質移動の物理モデルを精密化し、実際の移動現象との理解を深める。
- 4) 当初の目的の一つである酸増殖反応を組み込んだフロントル重合の液晶系への展開を行う。
- 5) 自由界面からの液晶光配向プロセスをさらに高度化あるいは多様化し、実用化に向けた道筋をつける。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

- 1) Photoinitiated Marangoni flow morphing in a liquid crystalline polymer film directed by super-inkjet printing patterns, I. Kitamura, K. Oishi, M. Hara, *S. Nagano, *T. Seki, *Sci. Rep.*, **9**, 2556 (11 pages) (2019).
- 2) A High-Density Azobenzene Side Chain Polymer Brush for Azimuthal and Zenithal Orientational Photoswitching of a Nematic Liquid Crystal, K. Mukai, K. Imai, M. Hara, *S. Nagano, *T. Seki, *ChemPhotoChem*, early view (2019).
- 3) A Wide Array of Photoinduced Motions at Interfaces in Molecular and Macromolecular Assemblies *T. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **91**, 1026-1057 (2018). (Invited Review)
- 4) Humidity-Responsive Phase Transition and On-Demand UV-Curing in a Hygroscopic Polysiloxane-Surfactant Nanohybrid Film, M. Hara, T. Orito, S. Nagano, *T. Seki, *Chem. Commun.*, **54**, 1457-1460 (2018).
- 5) Birefringent pattern formation in photo-inactive liquid crystalline polymer films based on a photoalignment technique with top-coating of cinnamic acid derivatives via H-bonds, *N. Kawatsuki, R. Fujii, Y. Fujioka, S. Minami, M. Kondo, *Langmuir*, **33**, 2427-2432 (2017).
- 6) High-density liquid crystalline polymer brushes formed via surface segregation and self-assembly, K. Mukai, M. Hara, *S. Nagano, *T. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 14028-14032 (2016).
- 7) Light-directed alignment, surface morphing and related processes: recent trends, *T. Seki, *J. Mater. Chem. C*, **4**, 7895-7910 (2016). (Invited Review Article).
- 8) 関隆広, 文部科学大臣表彰科学技術賞 (研究部門) 2018年4月

7. ホームページ等

<http://www.chembio.nagoya-u.ac.jp/labhp/polymer3/index-j.html>