

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目： 基盤研究(B)
 研究期間： 2007 ～ 2009
 課題番号： 19350056
 研究課題名(和文) 特異分子配向特性を持つ高分子薄膜による光応答表面の創成
 研究課題名(英文) Creation of polymer thin films possessing unique molecular orientations and photoresponsive properties

研究代表者

関 隆広 (Takahiro Seki)
 名古屋大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号： 40163084

研究成果の概要(和文)： 高分子薄膜において分子配向はその特性や機能に大きな影響を及ぼす。本研究では、アゾベンゼン液晶高分子を基板表面から高密度に重合させる手法を開発し、液晶性高分子薄膜としては従来にない分子配向と液晶構造を持つ薄膜を作成した。このアゾベンゼンメソゲンに基板に平行な分子配向に、一方、スメクチック層構造は基板に対して垂直に配向した。その特異な配向性から、光反応は効率よく進行し、直線偏光による面内配向は従来のスピコート膜では得られない高いレベルを達成した。

研究成果の概要(英文)： Liquid crystalline (LC) polymer brushes containing an azobenzene (Az) mesogenic moiety on a quartz or silicon substrate are prepared by surface initiated atom transfer radical polymerization (ATRP). The grafted chain film adopted a smectic LC phase and the molecular orientation of Az mesogens in the grafted chain was parallel to the substrate plane. Highly ordered in-plane photoalignment of Az mesogens in the grafted chain was readily provided by the irradiation with linearly polarized visible light due to the effective light absorption of the Az mesogens aligned parallel to the substrate.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2008 年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
2009 年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学 ・ 高分子化学

キーワード：表面グラフト・アゾベンゼン・高分子液晶膜・分子配向・光配向

1. 研究開始当初の背景

当グループでは、液晶高分子膜にて、高感度な光誘起物質移動現象を見出し、多くの研究を進めてきた。高感度な移動には液晶の協同的な光誘起相変化や分子配向が重要にかか

わっていることがわかってきた。これまでの知見に基づき、

また、液晶性のアゾベンゼンブロック共重合体を対象として光レリーフ形成を行ったところ、そのレリーフ形状に依存したマイクロ

相分離構造の配向の誘起、すなわち光により階層的な構造物が形成できることを見出した。これにより、単純な平膜では達成できない階層的で特異な分子配向を光で誘起させたとも言える。特異な分子配向を実現できる系として、ごく最近になり、アゾベンゼン液晶高分子の一方を基板に共有結合させたグラフト薄膜にて、単純なスピノコート膜とは全く異なるスメクチック層が垂直に配向した液晶膜が形成されるとする予備的な検討結果を得ている。

一方、ポリマーブラシ系は近年の高分子化学において国内外にて急激に発展している領域であり、その重要性がますます強く認識されている。わが国では福田教授・辻井教授(京大化研)の原子移動ラジカル重合を利用した高密度高分子ブラシの構築とその特性評価に関する仕事が傑出している。

研究開始時点では、液晶高分子をグラフトした研究例はほとんど行われていなかった。このような背景において、当グループでは、固体基板表面にアゾベンゼンの液晶高分子をグラフトさせる研究を開始した。グラフトされた液晶高分子の構造・特性評価は未開拓領域であり、緊急に詳細かつ系統的な解明を進めていく必要がある。特異な分子配向から、特異的な光応答が発現することも期待される。

2. 研究の目的

研究開始時点では、液晶高分子をグラフトした研究例はほとんど行われていなかった。このような背景において、当グループでは、固体基板表面にアゾベンゼンの液晶高分子をグラフトさせる研究を開始した。グラフトされた液晶高分子の構造・特性評価は未開拓領域であり、詳細かつ系統的な解明を進めていく必要がある。特異な分子配向から、特異的な光応答が発現することも期待される。

本研究では、表面グラフト化の手法を中心に特異な分子配向制御を実現し、光反応性と分子配向特性を究明するとともに、光物質移動現象等の分子配向と関連する光機能高分子薄膜に関する研究を進めた。

3. 研究の方法

表面グラフト型の高分子薄膜は、末端に臭素を有する開始剤分子をシランカップリング剤利用して導入しておき、銅錯体をドーマントとしてアゾベンゼンを有するメタクリレートを用いて原子移動ラジカル重合法

(ATRP)によりグラフト鎖を導入した。同じモノマーを別途 ATRP により重合し、参照ポリマーとした。表面グラフト膜とスピノキャスト膜の構造特性と光応答機能について比較検討した。

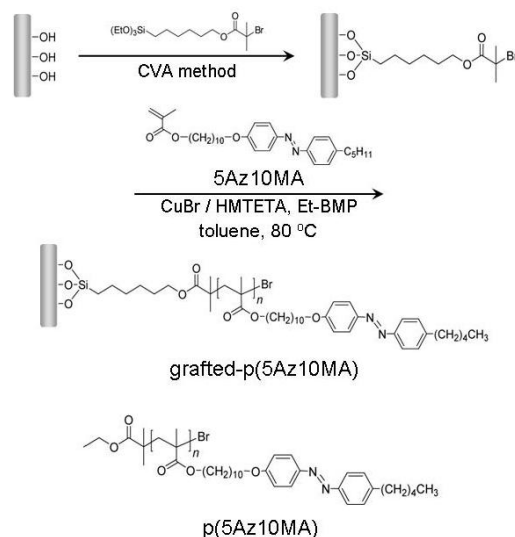


図1 ポリマーの化学式

4. 研究成果

表面グラフト鎖の鎖長はアゾベンゼンモノマーの初期濃度を変化させることで制御することができた。典型的には膜厚が 20 nm のものを用いた。図2に 436 nm の直線偏光を照射した際に得られる偏光紫外可視吸収スペクトルを示した。a は表面グラフト膜、b は同一の参照高分子のスピノキャスト膜である。直線偏光照射によって、アゾベンゼン側鎖は偏光ベクトルの垂直方向に再配向す

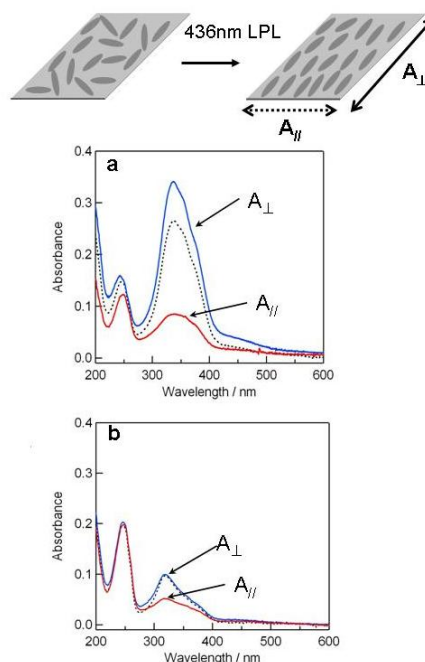


図2 直線偏光照射によって誘起されるアゾベンゼン膜の二色性。a: 表面グラフト膜、b: スピノキャスト膜

る。表面グラフト膜では配向パラメータで 0.56 に達する大きな二色性が得られるが、スピネクヤスト膜では 0.24 程度に留まった。

スメクチック液晶の相構造は斜入射 X 線測定により評価した。装置は Rigaku NANO viewer を用いた。

紫外可視吸収スペクトルで観測される二色性に対応して、層構造にも明確な面内異性が観測された。

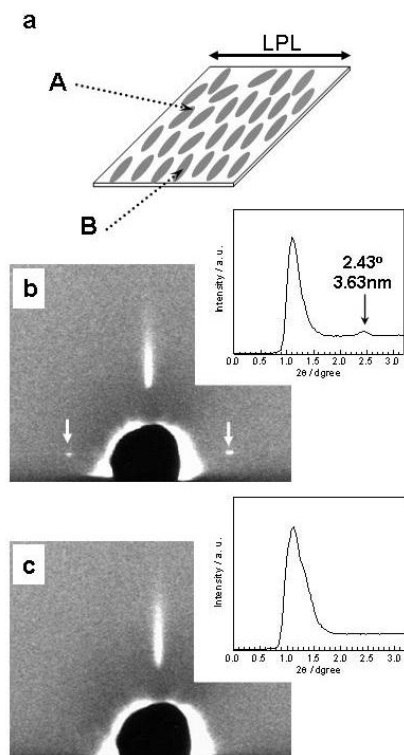


図 3 表面グラフト膜を直線偏光にて光配向させた際の X 線による液晶構造評価

図 3 は a のスキームの A 方向と B 方向からの入射 X 線によって得られるイメージングプレート図である。A 方向で観測した際のみ面内方向に散乱スポット (矢印) が観測され (b)、B 方向ではそのようなスポットは観測されなかった (c)。面間隔は 3.6 nm であり、スピネクヤスト膜の層間隔に近い値であった。

分子配向および液晶の層構造ともに強い面内異性が観測された。スピネクヤスト膜では層構造は基板平面に対して水平に配向するのに対して、表面グラフト膜では垂直に配向した。このような配向を有する高分子液晶配向膜は従来報告されていない特異なものである。光配向の模式図は図 4 に示した。

こうした特異な分子配向から、ネマチック低分子液晶の配向膜としての特性に興味を持たれる。従来のスピネクヤストで得られるアゾベンゼン系液晶配向膜では、トランス体のときにホメオトロピック (垂直) 配向、シ

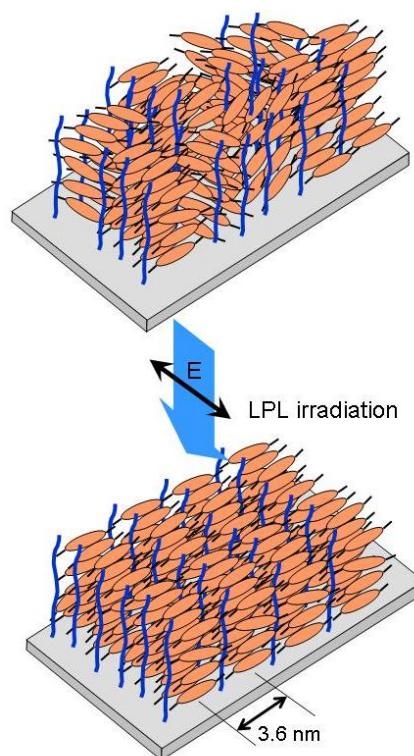


図 4 表面グラフト液晶膜の直線偏光による光配向の模式図

ス体の時には平行配向をとることが知られている。今回開発された表面グラフト膜では、全くその逆の挙動を示すことがわかり、分子配向情報がそのままネマチック液晶の配向に反映されることが明らかとなった。偏光を用いた面内配向膜としても極めて良好な光応答機能を有することもわかった。

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 10 件)

- 1) J. Isayama, S. Nagano, T. Seki, Photo-triggered Mass Migrating Motions in Liquid Crystalline Azobenzene Polymer Films with Systematically Varied Thermal Properties, *Macromolecules*, in press (2010). [査読有]
- 2) T. Uekusa, S. Nagano, T. Seki, Highly Ordered In-Plane Photoalignment Attained by the Brush Architecture of Liquid Crystalline Azobenzene Polymer, *Macromolecules*, **42**(1), 312-318 (2009). [査読有]
- 3) K. Nishizawa, S. Nagano, T. Seki, Novel Liquid Crystalline Organic-Inorganic Hybrid for Highly Sensitive Photoinscriptions, *Chem. Mater.*, **21**(13), 2624-2631 (2009). [査読有]

- 4) W. Li, S. Nagano, T. Seki, Photocrosslinkable liquid-crystalline azo-polymer for surface relief gratings and persistent fixation, *New J. Chem.*, **33**, 1343-1348 (2009). [査読有]
- 5) M. Sato, S. Nagano, T. Seki, Photoresponsive Liquid Crystal Based on (1-Cyclohexenyl)phenyldiazene as a Close Analogue of Azobenzene, *Chem. Commun.*, 3792-3794 (2009). [査読有]
- 6) K. Nishizawa, S. Nagano, T. Seki, Micropatterning of Titanium Oxide via Phototactic Motions, *J. Mater. Chem.*, **19(39)**, 7191 – 7194 (2009). [査読有]
- 7) N. Zettsu, T. Ogasawara, N. Mizoshita, S. Nagano, T. Ubukata, T. Seki, Photo-triggered Surface Relief Gratings in Supramolecular Liquid Crystalline Polymer System with Detachable Azobenzene unit, *Adv. Mater.*, **20(3)**, 516-531 (2008). [査読有]
- 8) M. Hara, S. Nagano, N. Kawatsuki, T. Seki, Photoalignment and Patterning of Chromonic/Silica Nanohybrid on Photocrosslinkable Polymer Thin Film, *J. Mater. Chem.*, **18(27)**, 3259-3263 (2008). [査読有]
- 9) C. Ohe, H. K. Ito, T. Seki(7人中7番目)ら, Interaction Between a Liquid Crystalline Molecule (5CB) and a Poly(vinyl alcohol) Derivative Containing Azobenzene Group at the Air-Water Interface—Sum Frequency Generation Spectroscopic Study, *J. Phys. Chem. C*, **112(16)**, 6359-6365 (2008). [査読有]
- 10) S. Nagano, S. Kodama, T. Seki, Ideal Spread Monolayers and Multilayers Formation of Fully Hydrophobic Polythiophenes via Liquid Crystal Hybridization on Water, *Langmuir*, **24(18)**, 10498-10504 (2008). [査読有]

[学会発表] (計 5 件)

- 1) T. Seki, “New Strategies in Photo-triggered Surface Relief Formation,” 10th International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-10), 2010/1/26-29, Nagoya University
- 2) T. Seki, “Dynamic Meso- and Micro-fabrication and alignment in Thin Films by Photochemical Strategy,” 2nd Nagoya Univ-Tsinghua Univ-Toyota Coop Joint Symposium, 2009/12/9-12, Hainan Island, China
- 3) T. Seki, M. Hara, H. Fukumoto, S. Nagano, “Surface-Mediated Photoalignment of Organic/Inorganic Nanohybrids,” SPIE's

International Symposium on Optics & Photonics 2008 (Liquid Crystals XI), 2008/8/10-14, San Diego Convention Center USA

- 4) T. Seki, “Photoresponsive liquid crystals for tuning and aligning nanostructures,” 22nd International Liquid Crystal Conference (ILCC 2008), 2008/6/29-7/4, Jeju Korea
- 5) T. Seki, “Photoreactive polymer thin films for controlling nanostructures,” RadTech UV&EB Expo and Conference 2008, 2008/5/5-7, Chicago McCormick Place USA

[図書] (計 3 件)

- 1) T. Seki, Light-responsive 2D Motions and manipulations in Azobenzene-containing Liquid Crystalline Polymer Materials, Smart Light-Responsive Materials (Y. Zhao and T. Ikeda eds.), Wiley, chapter 8, pp. 273-302 (2009).
- 2) 原 光生, 永野 修作, 関 隆広, 有機無機メソ組織体の光配向制御, 光配向テクノロジーの開発動向 (市村國宏監修) 第 4 編 第 2 章, シーエムシー出版, pp.102-115 (2009).
- 3) 永野 修作, 関 隆広, 高分子超薄膜とナノ構造の光配向制御, 光配向テクノロジーの開発動向 (市村國宏監修) 第 3 編 第 2 章, シーエムシー出版, pp. 68-77 (2009).

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)
- [その他]

ホームページ URL: <http://www.apchem.nagoya-u.ac.jp/06-BS-2/sekilabo/index-j.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

関 隆広 (Takahiro Seki)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：40163084

(2)研究分担者

竹岡 敬和 (Yukikazu Takeoka)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：20303084
永野 修作 (Shusaku Nagano)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：40362264