

令和 5 年 5 月 5 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K19000

研究課題名（和文）自由界面からの高分子グラフト鎖作製法の開拓

研究課題名（英文）Synthesis of grafted polymer chains initiated from the free surface

研究代表者

関 隆広（Seki, Takahiro）

名古屋大学・工学研究科・名誉教授

研究者番号：40163084

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：基板表面へ高分子鎖を結合させる操作は基板の表面修飾において頻繁に行われる。中でも、表面開始グラフト重合は高密度ブラシ鎖を形成させることができ、コンフォメーションと配向に固有な特性と機能が発現する。本研究は、通常行われている固体基板表面からのグラフト重合ではなく、モノマー膜の空気側の自由界面から開始する重合反応を行う新たな高分子合成の手法開発を試みた。イリジウム錯体の光電子移動剤を組み込んだ可逆的付加開裂連鎖移動（RAFT）重合系にて本提案を検証することを目的として研究を進め、フッ素を含むRAFT剤を用いて液晶モノマーの薄膜の自由面からの重合を実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液晶分子の表面光配向制御は、基板表面の光反応を用いるのが一般的であるが、最近申請者は、側鎖型液晶高分子の薄膜にて、空気側（自由界面）から光配向操作が可能であることを見出した。これまでは、予め液晶高分子を合成しておき製膜し、光配向に行う操作である。本課題は、一步段階を進め、モノマー膜を作製しておき、空気側から、自由界面グラフト重合とも呼べる高分子合成の新たなプラットフォームを構築できるのではないかとこの着想の研究である。高分子薄膜での重合プロセスにおける新たな手法提案となるとともに、高分子表面加工法が開発される可能性もある。

研究成果の概要（英文）： Attaching the polymer chain to the substrate surface is frequently performed in the surface-initiated process from the substrate. Such surface-initiated graft polymerization can form dense brush chains, which leads to characteristic conformation and alignment nature. This approach is usually carried out from the surface of a solid substrate.

In the present research, a new polymerization process that performs the reaction starting from the free surface (on the air side of the monomer film) is proposed, aiming at proposing a platform for new polymer synthesis. We conducted research to verify this proposal using a reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization system incorporating a photoelectron transfer agent of an iridium complex whose polymerization is not easily inhibited even in the presence of oxygen.

研究分野：高分子化学

キーワード：自由界面 光電子移動RAFT重合 液晶

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

基板表面の重合開始点から高分子を合成する Grafted-from 法は多く研究されている。申請者も石英等の基板上アゾベンゼンの液晶モノマーを表面開始原子移動ラジカル重合 ( ATRP ) ( *Macromolecules*, 42, 312 (2009); *Macromolecules*, 45, 6095 (2012) ) あるいは開環メタセシス重合法 ( ROMP ) ( *Langmuir*, 29, 7571 (2013)) によって高密度ブラシを形成させると、スピんキャスト等の通常の薄膜とはメソゲン配向挙動が全く異なり、メソゲンが基板に平行になり高分子主鎖が垂直に配向することを報告した。この独特の配向により、アゾベンゼンの光反応や偏光を用いた光分子配向操作が効率的に進行する大きな利点がある。一方、液晶分子の表面光配向制御は、基板表面の光反応を用いるのが一般的であるが、最近当研究者らは、側鎖型液晶高分子の薄膜にて、空気側 (自由界面) から光配向操作が可能であることを見出した ( *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 5988 (2013); *Nat. Commun.*, 5, 3320 (2014); *Langmuir*, 32, 909 (2016) )。また、高分子膜の自由界面への表面偏析と自己組織化を介した高密度液晶ブラシ構造の形成と光配向も報告した ( *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 14028 (2016) )。これらの研究は、すべて予め液晶高分子を合成しておき製膜し、光配向に行う操作である。こうした背景から、これまでの高分子膜を用いるのではなく一歩段階を進め、モノマー膜を作製しておき、空気側から、自由界面グラフト重合とも呼べる高分子合成の新たなプラットフォームを構築できるのではないかと期待した。

### 2. 研究の目的

基板表面へ高分子鎖を結合させる操作は基板の表面修飾において頻繁に行われる。中でも、表面開始グラフト重合は高密度ブラシ鎖を形成させることができ、コンフォメーションと配向に固有な特性と機能が発現する。本研究は、通常行われている固体基板表面からのグラフト重合ではなく、モノマー膜の空気側の自由界面から開始する重合反応を行う新たな高分子合成のプラットフォームを構築する。具体的には酸素存在下でも重合が阻害されにくいイリジウム錯体の光電子移動剤を組み込んだ可逆的付加開裂連鎖移動 ( RAFT ) 重合系にて本提案を検証する。

空気側の自由に物質が動きうる界面 (自由界面) からの重合が可能かどうか、可能であるとすれば高密度ブラシのような構造形成ができるのか等の興味を持たれる。液晶系であれば、偏光照射にて表面形態に異方性ができる可能性もある。光表面形態 (レリーフ) 形成についても空気側の界面が極めて重要な役割を果たしていることから ( *Sci. Rep.*, 9, 2556 (2019); *Sci. Rep.*, 10, 12664 (2020) )、特異な表面形態の誘起やそれを利用した高分子表面加工法が開発される可能性もあり、本研究を開始した。

### 3. 研究の方法

#### (1) バルク状態での検討

光電子移動 ( Photoinduced Electron Transfer ) 剤としてイリジウム錯体 ( fac-[Ir(ppy)<sub>3</sub>] ) 用いた際には酸素に阻害されにくい RAFT 重合が進行することが報告されている。製膜時に、イリジウム錯体と RAFT 剤を混合しておき、450 nm 付近の青色光の照射で重合を開始させる。これまでは溶液重合の報告しかないため、このような半固体状態で、PET-RAFT 重合が進行するかどうかの検証が必要である。

#### (2) 自由界面からの重合開始の検証

不揮発性モノマー膜を作製し、イリジウム錯体 ( PET 剤 ) と RAFT 剤のみを膜表面スキン層

に配置する。その後、450 nm 付近の青色光を照射して重合を開始させる。この PET-RAFT 重合は光照射を中止すると重合も停止するので、照射時間を変えながら重合度等の変化、膜の形態の変化などの状態変化を GPC 測定や表面形状測定などで綿密に検証することができる。

### (3) 液晶膜系への適用

上記によって条件等の検討が進めば、機能材料への適用としてシアノビフェニルあるいはアゾベンゼンの液晶モノマー、さらにその混合膜を対象として自由界面からの光誘起重合挙動を観測する。アゾベンゼンを有するモノマーを用いることで、直線偏光の照射で光重合制御と光配向制御を同時に行うことができると期待される。

## 4. 研究成果

計画では研究開始の試みとして不揮発性のモノマーとして市販のドデシルメタクリレートを用いる計画であったが、次のステップを意識して液晶高分子膜形成を最初から行うこととし、シアノビフェニルを有するメタクリレートモノマーの合成から開始した。このモノマーの膜に対して自由表面からの RAFT 重合開始系の構築を試みた。

令和3年度では、基板にモノマーを挟むことなく、片面を空気へ露出させた状況で安定した薄膜を得て、市販の RAFT 剤にフッ素部位を導入し、この RAFT 剤をモノマー分子に少量混合させることにより表面偏析させ、イリジウム錯体の光触媒の存在下、重合させる条件を種々検討した。フッ素化 RAFT 剤が熱処理により表面に偏析することを XPS 測定により確認した。RAFT 剤とイリジウム錯体の濃度、光照射強度、膜厚変化等、種々の条件で検討を行った結果、数 100 nm 程度のモノマー膜の膜厚において適切に空気側から重合を進行させることに成功した。また、RAFT 剤を表面偏析したのちにイリジウム光触媒をトップコートする手法が有効であることもわかった。当初空気存在下での重合が進行することを期待したが、結果として窒素雰囲気下にてより良好に重合が進行することが確認された。

令和4年では、加熱下での重合によって、膜の平滑性が失われる課題がありこれを検討した。種々の基板表面の修飾を試みた結果、シアノビフェニル液晶高分子を単分子膜レベルの超薄膜を作成しておき、その後モノマー膜をスピコートにて形成させることで、膜のハネが抑制できることがわかった。モノマー中に予めポリマーを混入させて膜を安定化させることも想定したが、基板界面の修飾によって特にその必要はないことがわかった。結果、分子量約 90000、分子量分布 1.4 の液晶ポリマーが再現よく得られることがわかった。このポリマーはスメクチック液晶構造を有することを斜入射 X 線測定により明らかにした。照射する光の強度を大きくすることで重合がより速く進み、平滑な膜を形成しやすいこともわかった。RAFT 剤が自由界面に存在することは明白であり、自由界面からのグラフト重合プロセスの開発に成功したといえる。今後は、パターン露光などの手法で平面方向の構造を入れた高分子膜の検討も進めていきたい。

### <参考：研究期間内と直後での受賞>

- 1) 光化学協会 JPA Special Lectureship Award 2021、業績題目：New strategies for photoalignment and surface morphing in photoresponsive liquid crystalline polymer films、2021 年 9 月 14 日
- 2) 関 隆広、2021 年日本化学会賞、業績題目：分子集合に基づく光応答ソフトマテリアル構築の新手法の開発、2022 年 3 月 24 日
- 3) 関 隆広、2022 年光化学協会業績賞、業績題目：ソフトマテリアルにおける多様な光応答機

能の創出」、2022年9月14日

- 4) 関 隆広、2022年高分子学会功績賞、業績題目：界面での分子協同作用に基づく光機能高分子システムの研究、2023年5月25日

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 9件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Mina Han, Ikue Abe, Jihun Oh, Jaehoon Jung, Young Ji Son, Jaegeun Noh, Mitsuo Hara, Takahiro Seki	4. 巻 2
2. 論文標題 Solvent- and light-sensitive AIEE-active azo dye: From spherical to 1D and 2D assemblies	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of Molecular Sciences	6. 最初と最後の頁 965 (16 pages)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ijms23020965	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Mitsuo Hara, Ryota Oguri, Shingo, Sarkar, Shusaku Nagano, Takahiro Seki	4. 巻 95
2. 論文標題 Cryatallization-Induced Uniform Nanodots Formation of Titanium Dioxide Films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 216-220
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210391	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Dongyu Zhang, Danqing Liu, Takashi Ubukata, Takahiro Seki	4. 巻 95
2. 論文標題 Unconventional Approaches to Photo-assisted Dynamic Surface Morphing on Polymer Films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 138-162
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210348	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 関 隆広	4. 巻 65
2. 論文標題 高分子と液晶と界面--データ駆動型手法への期待	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 表面と真空	6. 最初と最後の頁 27-32
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 関 隆広	4. 巻 25
2. 論文標題 先人の偉業と雑感	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 液晶	6. 最初と最後の頁 202-203
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mitsuo Hara, Ayaka Masuda, Shusaku Nagano, Takahiro Seki	4. 巻 13
2. 論文標題 Photoalignment and Photofixation of Chromonic Mesophase in Ionic Linear Polysiloxanes Using a Dual Irradiation System	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 326 (11 pages)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst13020326	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Chikara Kawakami, Mitsuo Hara, Shusaku Nagano, Takahiro Seki	4. 巻 39
2. 論文標題 Induction of Highly Ordered Liquid Crystalline Phase of an Azobenzene Side Chain Polymer by Contact with 4 -Pentyl-4-cyanobiphenyl: An In Situ Study	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 619-626
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.2c02950	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Naoki Hida, Tatsunaga Nakajima, Mitsuo Hara, Takahiro Seki, Shusaku Nagano	4. 巻 44
2. 論文標題 Induced smectic E phase in a binary blend of side-chain liquid crystalline polymers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Macromolecular Rapid Communications	6. 最初と最後の頁 2200761(5pages)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/marc.202200761	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mari Furuichi, Mitsuo Hara, Shusaku Nagano, Takahiro Seki	4. 巻 12
2. 論文標題 The Effect of a Topcoat with Amorphous Polymer Layers on the Mesogen Orientation and Photoalignment Behavior of Side Chain Liquid Crystalline Polymer Films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Sciences	6. 最初と最後の頁 9410 (13 pages)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/app12199410	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Mitsuo Hara, Yuuma Ueno, Shusaku Nagano, Takahiro Seki	4. 巻 78
2. 論文標題 Water-Retentive/Lipophilic Amphiphilic Surface Properties Attained by Hygroscopic, Polysiloxane Ultrathin Films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Fiber Science and Technology	6. 最初と最後の頁 169-177
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2115/fiberst.2022-0021	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mitsuo Hara, Atsuki Kodama, Shohei Washiyama, Yoshihisa Fujii, Shusaku Nagano, Takahiro Seki,	4. 巻 55
2. 論文標題 Humidity-Induced Self-Assembled Nanostructures via Ion Aggregation in Ionic Linear Polysiloxanes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 4313-4319
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.2c00404	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件(うち招待講演 12件/うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Takahiro Seki
2. 発表標題 Surface-mediated photoalignment of Liquid Crystalline Polymers
3. 学会等名 Spring Meeting of Polymer Society of Korea (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 関 隆広
2. 発表標題 光を使った高分子薄膜の配向と形態制御の新たな展開
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takahiro Seki
2. 発表標題 New strategies for Photoalignment and Surface Morphing in Photoreponsive Liquid Crystalline Polymers
3. 学会等名 2021年WEB光化学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takahiro Seki
2. 発表標題 Photo-triggered mass transport driven from the film surface
3. 学会等名 Optics in Liquid Crystals (OLC2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Chikara Kawakami, Mitsuo Hara, Keisuke Takishima, Shusaku Nagano, Takahiro Seki
2. 発表標題 Specific molecular orientation and structure induction at the interface between nematic liquid crystal and azobenzene polymer film
3. 学会等名 Optics in Liquid Crystals (OLC2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 関 隆広
2. 発表標題 空気側の界面から操作する高分子膜の配向と構造
3. 学会等名 21-2フォトリソポリマー研究会(高分子学会)(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 関 隆広
2. 発表標題 アゾベンゼン高分子の光機能
3. 学会等名 ラドテック研究会(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 関 隆広
2. 発表標題 高分子膜における空気表面の役割--液晶配向と表面レリーフ形成の観点から--
3. 学会等名 第180回粘着研究会例会(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takahiro Seki
2. 発表標題 Photoalignment and Surface Morphing of LC Polymer Films from the Top Surface
3. 学会等名 Annual Meeting of Taiwan Liquid Crystal Society (2022 TLCS), 新竹, 台湾(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 関 隆広
2. 発表標題 光応答高分子システム---織高研、資源研、名古屋大にて
3. 学会等名 東京工業大学 化学生命科学研究so講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takahiro Seki
2. 発表標題 Light-driven Photoalignment and Surface Morphing in Polymer Films from the Top Surface
3. 学会等名 RedTechAsia2022（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 関 隆広
2. 発表標題 光応答システム構築における空気側界面の活用
3. 学会等名 第40回高分子表面研究会基礎講座（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 関 隆広
2. 発表標題 分子集合に基づく光応答ソフトマテリアル構築の新手法の開発
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会（招待講演）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Takahiro Seki, Nobuhiro Kawatsuki	4. 発行年 2021年
2. 出版社 De Gruyter	5. 総ページ数 20
3. 書名 Photoalignment of Liquid Crystalline Polymers Attained from the free Surface, chapter 10, Nonconventional Liquid Crystals and Their Applications (Sandeep Kumar & Wei Lee Eds.)	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------