

# ミクロ相分離構造を用いた光配向性高分子の接着・粘着制御

所属：兵庫県立大学大学院 工学研究科 応用化学専攻

助成対象者：近藤瑞穂

## 概要

本研究では、熱可塑性エラストマーに液晶配向構造体を導入し、接着材料に応用することを目的とする高分子鎖両末端に熱安定性の高いハードセグメント部を有し、柔軟なソフトセグメントを中心にはするトリブロックコポリマーに着目し、ハードセグメントに N-ベンジリデンアニリン液晶高分子を、ソフトセグメントに非光応答性ポリマーを導入した光配向性液晶トリブロックコポリマーを ARGET-ATRP 法を用いて合成した。これまでの RAFT 重合で形成された光配向性液晶ジブロックコポリマーと異なり、中央部の疎水性が光配向特性に作用した。また、複数のトリブロックコポリマーにおいて室温で曲げ弾性変形を示し、熱可塑性材料としてふるまうことが確認できた。

## abstract

In this study, we focused on triblock copolymers with a thermally stable hard segment part at both ends of the polymer chain and a flexible soft segment in the center for the purpose of introducing liquid crystal oriented structures into thermoplastic elastomers for application in adhesive materials, and synthesized N-benzylideneaniline A photo-alignable liquid crystal triblock copolymer with a liquid crystal polymer and a non-photoresponsive polymer in the soft segment was synthesized using the ARGET-ATRP method. Unlike previous photo-aligned liquid crystal diblock copolymers formed by RAFT polymerization, the hydrophobicity of the central segment acted on the photo-alignment properties. In addition, both triblock copolymers showed bending elastic deformation at room temperature and behaved as thermoplastic materials.

## 研究内容

<背景と目的>光配向による分子配向制御は、ディスプレイの配向膜や位相差フィルム、複屈折フィルムなど、さまざまな光学素子への応用に非常に重要な技術である。これまでも我々は、図1に示すN-ベンジリデンアニリン(NBA)の光配向について主に研究してきた。NBAは通常、棒状の

トランス体であるが、紫外(UV)光を照射すると屈曲したシス体に異性化する。シス体は熱的に不安定であるためUV光照射外では自発的に元のトランス体に戻る。また、NBAの遷移モーメントは分子長軸方向にあり、直線偏光(LP)UV光のLP軸と分子長軸が平行にあるときに光異性化が効率よく進行するため、LPUV光を照射し続けると偏光電界に対して垂直方向に配向する。このときに光反応したフィルムが液晶性を示す場合、フィルムを液晶温度まで加熱することで光反応した部分を起点として、直線偏光軸に対して平行方向ないしは垂直方向に自己組織的に高分子フィルムの分子配向が增幅される(図2)。

配向した液晶高分子では光学異方性のみならず、電気特性や弾性率などにおいても異方性を示すことが知られている。最近われわれは、NBA誘導体を側鎖に有する液晶共重合体において、光配向後の薄膜に接着強度異方性を付与できることを見出した<sup>1)</sup>。また、NBAを光応答部とする接着剤では、光照射による等温的な接着力低下(光剥離)も可能である<sup>2)</sup>。しかしながら、異方性発現による接着力強化では液晶性を安定化することになり、光剥離に求められる性能と競合するという問題があった。そこで、本研究ではブロック共重合体のミクロ相分離の適用を考えた。ミクロ相分離ではnmサイズの互いに性質の異なるドメインを周期的に形成することができる。この性質を利用して異方性発現に必要な性質と光剥離に必要な性質を配置することで、機能の両立を図る。また、ミクロ相分離を示す光配向性高分子液晶のブロック共重合体では、光配向に伴って相分離構造も配向することが報告されている。さらに擬似架橋構造中で液晶の配向を固定することができれば、粘着材料への展開も期待できる。この性質を利用し、被着体との接着に機能する粘着ドメインの形状や方向を制御できれば、液晶高分子の異方性単体では実現困難な高い接着力異方性の発現を目指す。

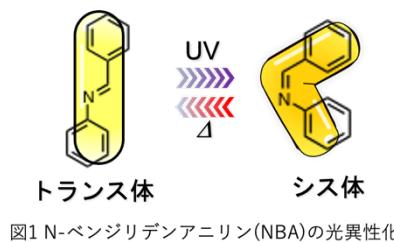


図1 N-ベンジリデンアニリン(NBA)の光異性化

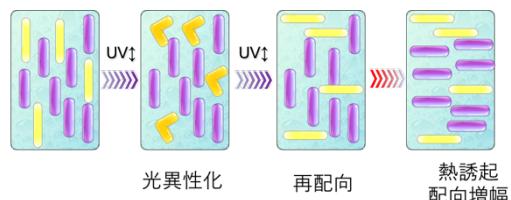


図2 NBAの偏光による光配向と熱誘起配向増幅

**<実験方法>**図3に示すように中央部に柔軟な骨格の高分子を導入し、その両末端に高温で軟化する高分子を導入したABAタイプの液晶トリブロックコポリマーを合成した。柔軟部分にはPEG, PTMG, PDMSを利用した。NBAはカラムクロマトグラフィーにより分解しやすいため、重合後に銅触媒の除去が不要なATRPであるARGET-ATRP法を採用した。光配向フィルムは、スピンドルコート法を用いてポリマーを石英基板上に成膜し、波長365nmの直線偏光(LP-365nm)を種々の時間照射した後、NBA部分のガラス転移温度以上で10分間熱処理することで作製した。フィルムの配向は、偏光吸収スペクトル測定の結果をもとに波長 $\lambda$ における二色比 $D_\lambda (= A_{\lambda\parallel} - A_{\lambda\perp}) / (A_{\lambda\parallel} + A_{\lambda\perp})$ ,  $A_{\lambda\parallel}, A_{\lambda\perp}$ は波長 $\lambda$ における偏光電場に対して垂直および平行方向の吸光度)を用いて評価した。また、相分離状態はAFMおよびフリースタンディング状態の強度によって評価し、ポリマーの疎水性は水滴の接触角測定により評価した。

### <結果と考察>

#### 1) ブロックポリマーの作製と光配向

合成したポリマーの数平均分子量、分散、NBAユニットの導入数と熱特性をTable 1に示す。いずれも分散は狭く、ATRPとして重合できていると解釈している。また、いずれのマクロイニシエーターについても溶液濃度や温度、時間などの重合条件を変更しても重合度は増加しなかった。DSCの結果を図4に示す。いずれの材料でもX°C付近にNBAブロックの液晶相転移に由来するピークが確認できた。

#### 2) 熱可塑性エラストマーの形成と光配向性

作製したポリマーを石英基板上に成膜し、接触角を測定した。図5に示すように、親水性のPEGをコアとするトリブロックコポリマーP1では接触角は小さく、疎水性のPDMSを有するP3では大きくなり、コアの疎水性に対応して接触角が変化した。続いて、成膜したフィルムにLP-365nmを照射した時の吸収スペクトルの変化を評価した。図6(a)に示すように紫外光照射に伴って照射光の電場ベクトルと平行方向の吸収が減少すると同時に垂直方向に吸光度が増加した。図6(b-d)にそれぞれのポリマーの二

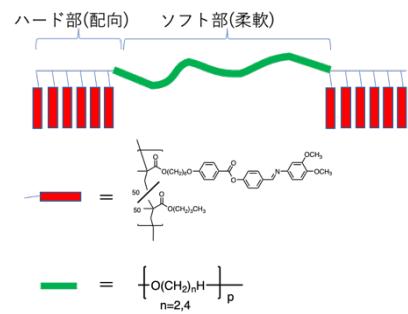


図3 検討したトリブロックコポリマーの構造

サンプル名	Mn	NBA重合度	Mw/Mn	熱特性
P1	35,000	74	1.4	Tm 71 LC1 118 LC2 132 I
P2	29,000	38	1.3	G2 60 LC1 111 LC2 132 I
P3	110,000	166	1.8	G1<0 G2 56 LC1 93 LC2 110 I

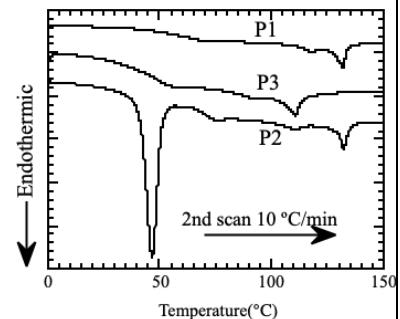


図4 各ポリマーのDSC

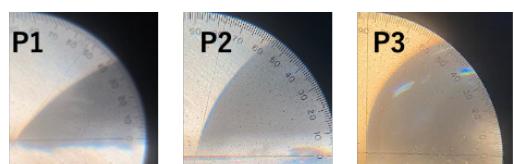


図5 トリブロックコポリマーの接触角測定

色性の露光量依存を示す。いずれの材料でも 1.0 mJ 前後の露光量で  $D_{332}$ ,  $D_{283}$  は 0.5 程度で最大となり、コア部分の構造の影響は限定的であった。

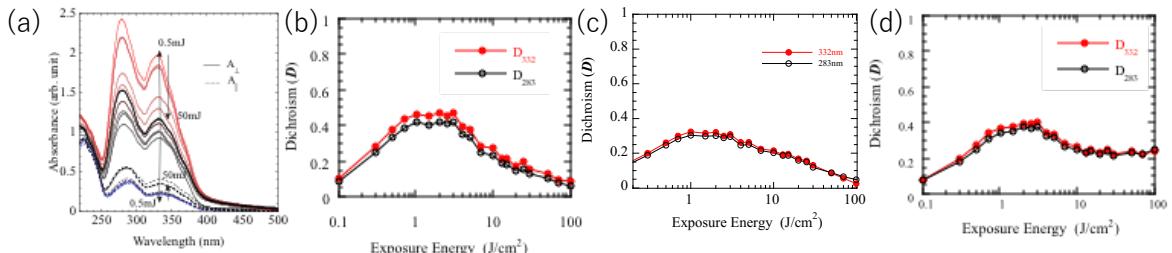


図6 PTMGをコアとするトリブロックコポリマーにLP-365光を照射した時の偏光吸収スペクトルの変化と各フィルムの二色比の露光量依存性(b)PEG(c)PTMG(d)PDMS。(a)においてLP-365光の電場ベクトルと平行方向の吸収を破線で、垂直方向を実線で示す。

一方で、これらのフィルムを NBA ユニットのガラス転移温度以上で熱処理すると異なる挙動を示した。PEG および PTMG をコアとするフィルムでは熱処理により LPUV の電場ベクトルと平行方向の吸光度が減少すると同時に垂直方向の吸光度が増加し、 $D_{332}$ ,  $D_{283}$  が増加した(図 7(a,b))。また、PEG をコアとするフィルムの方が二色比の最大値は大きく、親水性が配向增幅挙動に影響することが示唆された。さらに、PDMS をコアとするフィルムでは LPUV の電場ベクトルの方向に関係なく吸光度が減少し、特に 100°C以上で熱処理した試料では二色比はほぼ消失した(図 7(c))。これまでに RAFT で合成した NBA 液晶を有するジブロックコポリマーでは非配向性ブロックは NBA の配向挙動には関与しなかった<sup>2)</sup>が、ATRP を用いた材料ではこれまでと異なる挙動を示した。

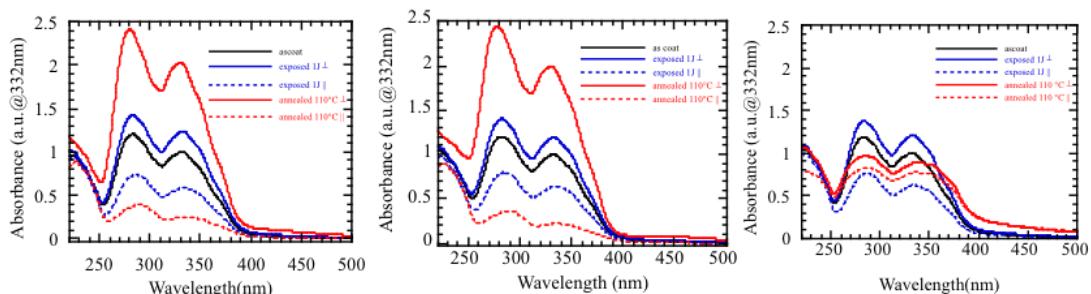


図7 光照射したフィルムを100°Cで熱処理した時の偏光吸収スペクトルの変化(a) PEG (b) PTMG (c)PDMS。LP-365光の電場ベクトルと平行方向の吸収を破線で、垂直方向を実線で示す。

また、熱処理後のフィルムの表面形状を AFM により観察した。いずれの材料でも明確な相分離形状は確認できなかったが、P2, P3 については、大きさの類似した斑点状の組織が観察された。また、PDMS,PTMG については成形後に曲げ抵抗を示し、エラストマーとして機能し、PTMG をコアとする TPE でガラス基板を挟んで熱処理すると接着できることがわかった。

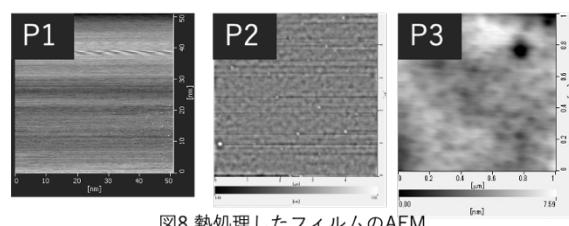


図8 热処理したフィルムのAFM

## 今後の展望

### ・室温における粘着性の発現

本課題によって擬似架橋構造の液晶接着フィルムが形成できたため、粘着材料への展開を検討する。粘着剤では液晶部分の  $T_g$  が室温より十分に低いことが条件の一つであるため、予備検討として、図 9 に示すよう

に室温に  $T_g$  を有する NBA-r-BMA ブロックを、PMMA

ブロックで延長したポリマーを合成したところ、粘着性は示さなかった。これは PMMA ブロックが液晶ブロックと相溶るために擬似架橋構造を形成できなかったためと考えている。そのため、今後は相溶性の低く  $T_g$  の高い成分を外部ブロックに導入することを検討する。

### ・RAFT を用いた分離構造の検討

RAFT によるエラストマーの形成も検討する。これまでラジカル共重合系の主鎖しか導入できなかったことから、液晶ブロックの相分離と熱可塑性部分の導入には制限があったが、高分子開始剤が市販されているため<sup>4)</sup>、こちらを用いた相分離構造の導入を検討する。

## 引用文献

- 1) M. Kondo, T. Nagata, Y. Hyodo, D. Okai, H. Adachi, N. Kawatsuki, *Chem. Lett.* 2024, 54, Upae066.
- 2) M. Kondo, D. Kojima, N. Ootsuki, N. Kawatsuki, *Macromol. Chem. Phys.* 2021, 222, 2100097.
- 3) H. Ikoma, M. Kondo, N. Kawatsuki, *Macromolecules* 2018, 51, 5392.
- 4) <https://specchem-wako.fujifilm.com/jp/macro-azo-initiators/#VPS>

## 本助成に関わる成果物

### [ポスター発表]

#### 1) 光配向性を有する熱可塑性エラストマーの合成

藤原 寛太, 近藤 瑞穂, 川月 喜弘

第 14 回 CSJ 化学フェスタ 2024 年 10 月 24 日

#### 2) ATRP を用いた N-ベンジリデンアニリンを有する光配向性トリブロック高分子液晶の合成

藤原 寛太, 近藤 瑞穂, 川月 喜弘

第 70 回高分子研究発表会(神戸) 2024 年 7 月 12 日

#### 3) Adhesion control using orientation control of photoreactive polymer liquid crystals

Mizuho Kondo, Tatsuki Nagata, Nobuhiro Kawatsuki

第 73 回高分子学会年次大会 2024 年 6 月 5 日 高分子学会

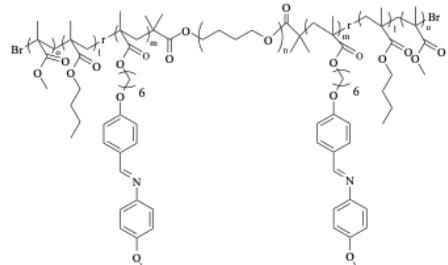


図9 予備検討したマルチブロックコポリマーの構造