

主論文の要約

論文題目 **High-Density Polymer Brush Formation by Surface Segregation and Self-Assembly of Liquid Crystalline Block Copolymers**
(液晶性ブロック共重合体の表面偏析と自己集合作用を利用した高分子高密度ブラシ構造の形成)

氏名 向井 孝次

論文内容の要約

【第一章】緒言

エレクトロニクス、再生医療分野の先端デバイス材料の開発においては、材料表面の物質組成をコントロールするだけでなく、最表面の高分子構造を目的どおりに作り上げる技術が鍵となっている。高分子ブラシは、高分子の形態を制御する表面設計の一つである。通常、表面を被覆した高分子鎖はコイル状に丸まった状態だが、高密度に高分子の末端を被覆することで、高分子主鎖がブラシ状に垂直配向した集合体となる。このような構造に起因して、力学的特性や生体適合性、分子配向特性などの特異な高分子特性が発現することが明らかになっている。この高分子主鎖の垂直配向は、従来、基板に固定化されたアンカー末端の高密度化によって行われてきた。すなわち、基盤に固定化された重合開始末端から高分子鎖を均一に成長させる表面開始リビング重合によって合成する手法が一般的である。

本論文では、これまでの固定化された高分子ブラシとは異なる、新たな高分子ブラシの方向性として、液晶性ブロック共重合体の自己集合性に着目する。ブロック共重合体にサーモトロピック液晶を側鎖に組み込んだ、側鎖型液晶性ブロック共重合体は、ブロック共重合体の形成するマイクロ相分離界面が液晶メソゲンと平行に配向するという特徴がある。この液晶性ブロック共重合体の表面偏析においては、界面活性な液晶性ブロック共重合体の末端は膜表面・界面に偏析し、それによって末端基がアンカーされた高分子液晶の自己

集合性が高分子ブラシを形成する駆動力として有力に働く。本研究は、これらの「高分子表面偏析」と「液晶の自己集合性」を併せて用いることで、高分子ブラシ構造を自己集合的に作り上げる新たな高分子表面技術を提案する。

【第二章】表面偏析した液晶性高分子鎖が形成する高分子高密度ブラシ構造

汎用性高分子であるポリスチレン (PS) と側鎖型液晶性アゾベンゼン高分子を結び付けた液晶性ブロック共重合体を、膜基材となる PS に少量 (5-10 重量%) 混合して加熱することで、液晶性高分子が表面偏析し、液晶性高分子ブラシ層が形成された。この際、表面ブラシを形成した液晶鎖は伸びきり状態の約 80% という極めて高く延伸されていることが透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察から明らかとなった。この薄膜における液晶相構造を斜入射小角 X 線散乱 (GI-SAXS) 測定により評価したところ、側鎖の液晶部位が PS 基材に水平に配向しているがわかった。通常の成膜法では、液晶性高分子の主鎖は基板平面に平行になるが、液晶性ブロック共重合体の表面偏析と液晶の自己集合作用が効果的にはたらくことで高分子鎖が自ら垂直配向することがわかった。また、高分子主鎖の高密度化と垂直配向によって、スメクチック C 相の形成が抑制される特異な液晶相転移挙動を示すこと、光応答性のアゾベンゼン側鎖の配向を偏光照射により制御できることもわかった。この高分子鎖のブラシ化と液晶構造の配向特性は表面開始リビングラジカル重合法で得られる高密度な液晶性高分子ブラシ膜と同等であり、高分子高密度ブラシ構造を容易な操作で常に再現よく作製できる新たな手法を示した。

【第三章】高分子表面に自己集合する液晶ブロック共重合体のブラシ形成プロセスの考察

第三章では、高分子膜上で自己集合する液晶性高分子ブラシの形成過程を詳細に考察することを目的とした。第二章で示した高分子混合膜で調製される液晶性高分子ブラシは液晶性高分子の自己集合と基材となる高分子からの表面偏析の両方の過程を考える必要があるが、第三章では液晶性高分子を基材となる高分子膜に転写した二層膜を調製することで、その表面偏析の効果は無視し、膜表面の液晶性高分子の集合挙動を直接観察することで検討を行った。第二章の考察から、高分子ブラシの形成には液晶性高分子鎖の相構造の影響とブロック共重合体のアンカー鎖の影響が重要であると考え、ブラシ形成因子を議論した。実験には、側鎖型液晶性シアノビフェニルアクリレート高分子に対して、片末端に PS 鎖を有するブロック共重合体と PS 鎖をもたないホモポリマーをそれぞれ合成し使用した。ブロック共重合体のガラス転移温度以上の加熱で、液晶鎖の凝集による脱濡れが観察されたが、等方相温度では液滴状に脱濡れしたのに対し、液晶相温度では脱濡れに伴って厚みの一様なドメインを形成し、液晶性ブロック鎖のブラシ構造が形成した。また、アンカー鎖をもたないホモポリマーでは、加熱によって液晶鎖は液滴状に凝集し、ブラシ構造は形成しなかった。よって、スメクチック液晶相の形成と PS アンカー鎖の作用が液晶性高分子ブラシを形成する駆動力となること明らかとなった。また、下地の PS 膜の分子運動性を架橋処理

の有無によって制御することで、PS ブロック鎖が基盤にアンカーする作用をコントロールすることができ、自己集合的なブラシの形成とパターンニングを可能にした。この形成するブラシ構造の興味深い特徴として、高分子鎖の末端が基板に固定化されておらず、基材高分子と相溶するブロック共重合体のアンカー鎖がガラス転移温度以上で動くことができるという点が挙げられる。この高分子ブラシは従来の表面開始重合で得られる二次元的に束縛されたブラシ構造と異なり、高分子膜上で動的に高分子ブラシ構造を操作・組織化できること示した。

【第四章】液晶性高分子ブラシの高分子賦形構造表面への導入と液晶光配向機能膜への応用

第四章では、液晶性ブロック共重合体の表面偏析手法を、自己組織化によるハニカム構造形成プロセスに展開した。親水的なシアノ基を側鎖末端にもつ液晶性アゾベンゼン高分子からなるブロック共重合体を PS 基材に少量添加し、水蒸気下で溶液キャストすることにより、孔径およそ $3.5 \mu\text{m}$ の細孔を有する単層多孔質フィルムが形成した。このハニカム構造の形成過程において、ブロック共重合体は界面活性種として働き、PS 多孔内表面にて液晶性高分子ブラシ構造を自己集合的に形成した。表面偏析した液晶側鎖の配向を考察するため、多孔空隙内に 5CB を充填し、その配向構造を偏光顕微鏡 (POM) 観察した。POM 像より空隙内の液晶相は多孔内面に対して平行配向していることを示す Bipolar 配列を示した。これは膜表面に形成した液晶ブラシの側鎖メソゲンが平行配向性を示すことで、5CB の平行配向が誘起されたと考察できる。一方、この膜に紫外光を照射することで、液晶液滴は Radial 配列を示し、多孔内面に対して垂直配向した。この液晶液滴の配向変化は紫外光/可視光照射によって可逆的に起こり、表面の液晶ブラシ層の光異性化に伴う配向が液晶液滴の配向を誘起するコマンドサーフェスとして機能することがわかった。

【第五章】結言

本論文では、ブロック共重合体の動的なアンカー末端と液晶性高分子の構造形成を活用することで、高分子表面において垂直配向した液晶性高分子を単一高分子膜レベルで操作・組織化できる高分子ブラシを提案した。そのような特徴により、これまでの表面開始グラフト重合によって調製された高分子ブラシと比較して成形加工・用途の応用幅が広がるだけでなく、柔軟な高分子表面での高度な組織化構造の発現が可能である。表面の高分子鎖のふるまいや構造を緻密に制御する本手法は材料の機能設計に新たな領域を切り開くものであることが期待される。

本論文を構成する学術論文

[1] Koji Mukai, Mitsuo Hara, Shusaku Nagano, Takahiro Seki, High-Density Liquid-Crystalline Polymer Brushes Formed by Surface Segregation and Self-Assembly, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55(45)**, 14028-14032 (2016).

- [2] 向井 孝次, 今井 絢二郎, 原 光生, 永野 修作, 関 隆広, アゾベンゼン側鎖を有するポリマーブラシ膜の液晶相転移挙動, *高分子論文集*, **74(1)**, 59-63 (2016).
- [3] Koji Mukai, Kenjiro Imai, Mitsuo Hara, Shusaku Nagano, Takahiro Seki, High-density Azobenzene Side Chain Polymer Brush for Azimuthal and Zenithal Orientation Switching of Nematic Liquid Crystal, *ChemPhotoChem*, in press.
- [4] Koji Mukai, Mitsuo Hara, Shusaku Nagano, Takahiro Seki, Self-assembly brush aggregation of a liquid crystalline block copolymer with cyanobiphenyl side chain in a dewetting process, in preparation.
- [5] Koji Mukai, Mitsuo Hara, Shusaku Nagano, Hiroshi Yabu, Takahiro Seki, Simple fabrication of liquid crystalline polymer brush on honeycomb patterned film, in preparation.