

光伸縮性高分子膜の応答高度化と構造変化の精密観測 Development of Highly Photoresponsive Polymer Films and Precise Evaluations of Their Structural Changes

○関 隆広*, 松岡秀樹**

○Takahiro SEKI*, Hideki MATSUOKA**

*東京工業大学資源化学研究所助教授, **京都大学大学院工学研究科助教授

*Tokyo Institute of Technology and **Kyoto University

Polymeric ultrathin films are key materials to promote nano-technologies. The objective of this work is to develop new photoresponsive monolayers and their precise structural evaluations. A series of amphiphilic azobenzene (Az) polymers were synthesized and photoresponding behavior of the monolayers at the air water interface was examined. This polymer showed particular compatibilities with calamitic liquid crystal molecule and formed nano-hybrids on the water surface and in solvent cast films. The precise nano-structure of the hybrid monolayer on water was evaluated by X-ray reflectivity measurements. The research was extended to other photofunctional systems, such as markedly efficient light-driven mass migration observed in the Az-LC hybrid films and the photocontrol of polymer chains on the photoresponsive Az monolayer.

1. 目的

高分子素材がセラミックスや金属と大きく異なる特徴は高い柔軟性をもつことであり、これを利用して環境や刺激に大きく変形応答する材料システムを構築できる。刺激応答性高分子に係る研究は、生体の動きに近いしなやかで環境や生体に優しい駆動素子や人工筋肉の創成へと向かっている。

東工大グループでは、光を当てることにより水面にて3-4倍もの繰り返し伸縮応答を示す高分子の単分子膜(分子1層厚の膜)を独自に開発し、その応答特性の評価を進めてきた。本研究は、その応答挙動の高度化(高速化、駆動方向性の付与の可能性等)を、分子の設計段階からの見直すことによって進めるとともに、京都大グループと密接に連携してX線の反射率測定を行い、その構造変化の精密評価を行うことを目的とした。京都大の装置は、実験室レベルにてこの評価が可能な国内唯一のものであり、高分子の刺激応答メカニズムを探る上での貴重な知見が得られるものと期待した。

2. 研究経過

東工大においてアゾベンゼンを側鎖に持つポリビニルアルコールを合成し、水面での基本的な展開挙動を評価した。研究の新たな方向として、ポリマーと相溶性の良い棒状液晶分子を混合した際の構造と特性に特に着目した。この混合膜は分子レベルで両者が混合するナノハイブリッドを形成することを種々

の測定より明らかにした。

京都大においてX線反射率測定を行い、単分子膜のナノ構造を明らかにした。X線反射法を用いることで、他の手法例えばプローブ顕微鏡では得られない内部構造の情報が得られた、この手法の有用性を明確に示すことができた。

密接に関連する研究として、東工大にて、このナノハイブリッド膜の溶媒キャスト膜に光を照射すると、極めて高効率に物質移動が誘起され、レリーフ構造が簡単に形成されることを見出し、新たな分野へのアプローチも開始した。さらには、この光応答膜を用いて高分子鎖(ポリシラン)の状態(コンホメーション、結晶化速度、配向)を制御することも判明し、開発した光応答高分子膜の学術的興味のみならず、技術的にも重要な研究ターゲットであることを明らかにした。

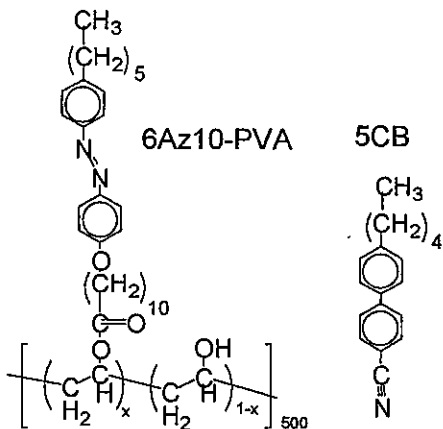
本研究で培われた手法は他の関連する高分子膜系の構造評価に多いに役立つ事が判明した。成果は両グループを併せて20の原著論文と12の総説・著書等、多数の講演と口頭発表にて公表した。

3. 研究成果

3.1. 光応答高分子と液晶の界面ハイブリッド単分子膜

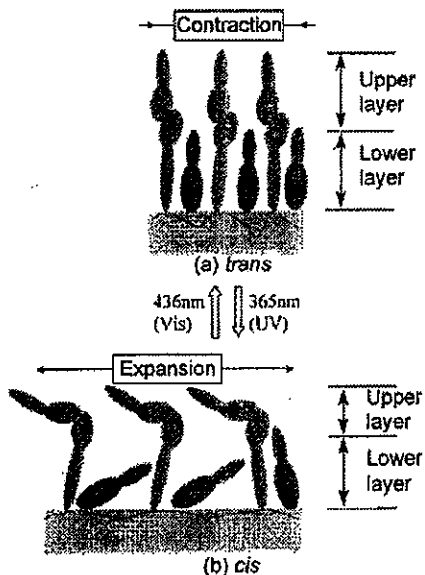
6Az10-PVAの水面は光照射によってアゾベンゼン(Az)部分がトランス/シスの異性化を起し、これに伴って大きな面積変化が観測されることが既にわか

っている。一方、この膜は光スイッチング型液晶配向膜として機能するため、液晶分子と混合した膜はその界面モデルとして有用である。この研究にて 6Az10-PVA と代表的な液晶分子である 5CB の混合水



面単分子膜のナノ構造とその光誘起変化を観測した。

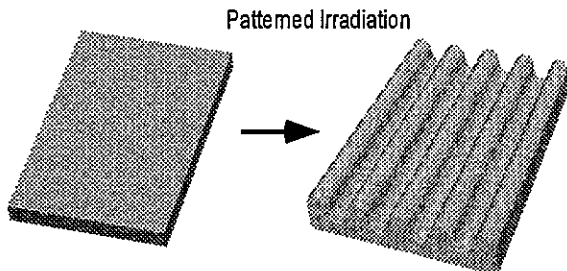
X 線反射率測定プロファイルの解析から、下図に示すように、混合膜では液晶分子は 6Az10-側鎖の下側のスペーサー一部分に位置するとする二層モデルで膜のナノ構造をよく説明できることがわかった。光による構造変化も解析した。光によって図で示されるような構造変化が起こることも解明した(論文リスト 20)。



3.2. 光で高効率で物質移動が起こるハイブリッド膜

Az 高分子膜にレーザーの干渉露光を施すと、側方への物質移動が誘起され、表面レリーフ回折格子 (Surface Relief Gratings, SRG) が形成される現象が

1995 年に相次いで報告された。このプロセスはアブレーションと異なり、強いレーザー光源を要せず (数 $10\sim 100\text{ mW cm}^{-2}$ レベル) 現像処理を要しない表面形状加工であり、その用途については光記録、フェーズマスク、液晶配向膜、表面造形等種々提案されている。この現象の発現機構を理解する目的の研究も精力的に進められている。



前節で述べた 6Az10-PVA と 5CB の混合膜は極めて効率よく物質移動が誘起される光レリーフ形成材料として機能することがわかった。通常、十分に SRG を形成させるには数 10 分の照射を要するが、Az 高分子/液晶複合膜においては数秒程度の露光で十分な移動が誘起される (100 mJ/cm^2 レベル)。一回折強度の増加で評価すると、6Az10-PVA 単独膜と比べて液晶複合膜では 2 から 3 桁のレリーフ形成効率の上昇が見られた(論文リスト 1)。

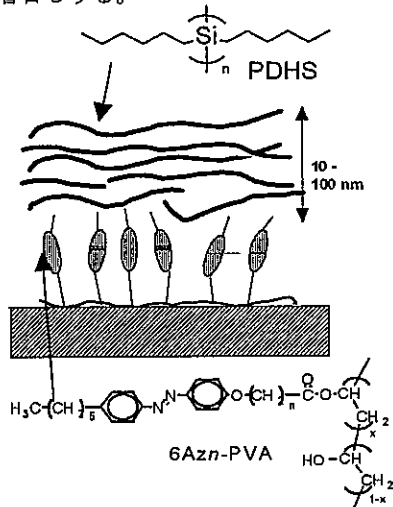
液晶添加系で特徴的なことは、混合比の変化が SRG 形成に大きな影響を及ぼすことで、ちょうど Az に対して 5CB が 2 当量るとき特異的に SRG の形成効率が高くなった。レリーフ形状の消去は紫外線の低露光で行うことができ、書き込み/消去は何度も繰り返すことができた。現象の解釈はこれからに負うところが大きい、単分子膜とキャスト膜の両者の相補的な検討が重要であると思われる。

3.3. 光応答単分子膜によるポリシラン鎖の制御

6Az10-PVA の単分子膜を LB 法で調製しておき、その上にポリジヘキシルシランのスピンキャスト膜を調整した。その際、予め偏光の可視光を照射し Az 単分子膜に面内の構造異方性を誘起しておき、その上に PDHS 膜を調製すると、PDHS 主鎖は照射しておいた偏光の偏波面の垂直方向に配向した。Az 単分子膜に直線偏光を照射すると、この分子の長軸方向は偏光方向から逃げるように偏波面の垂直方向に配向することが、この現象が起こる原因である。側鎖型高分子液晶では知られた現象であるが、高分子主鎖に直接配向転写されることを示した最初の例である(論文リスト 7,8)。

光を用いると微小領域でのパターン化制御へ応用できる。同一膜内に PDHS が一軸配向をした部分とランダム配向の部分とを数 μm 程度の解像度で作分けられることかできる。膜中の狙った微小部分だけを配

向させるプロセスは、ラビングや摩擦転写等の機械的操作では込み入った操作となるが、光操作では容易に行うことができる。新たな高分子プロセス手法として着目しうる。



4. 今後の課題と発展

本研究により、光応答高分子の基礎的な特性と構造評価の詳細を明らかにしていく方法論を確立することができた。X線反射率測定による水面展開高分子膜のナノ構造については、種々の物質について解明を進めている。応用展開に関しては、新たに見出された高効率光物質移動の現象の解明とその利用法の開発、光による高分子の配向機構の理解を進め、他高分子も視野にいれた応用展開を行なっていく。今後こうした展開により新たなスマート光応答高分子材料の創成に資するものと期待される。

5. 発表論文リスト

【原著論文】

- 1) T. Ubukata, T. Seki, K. Ichimura, "Surface Relief Gratings in Host-guest Supramolecular Materials," *Adv. Mater.*, **12**, 1675-1678 (2000).
- 2) T. Ubukata, T. Seki, K. Ichimura, "Cooperative Photoresponse in Azobenzene Polymer/Liquid Crystal Molecular films," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **345**, 281-286 (2000).
- 3) K. Fukuda, T. Seki, K. Ichimura, "Structural Design of Azobenzene Monolayer for Orientational Control of Polysilane Chain," *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **26**, 901-904 (2001).
- 4) N. Zettsu, T. Ubukata, T. Seki, K. Ichimura, "Azo Polymers with Oligo(ethylene oxide) Side Chain for Rapid Surface Relief Formation," *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **14**, 193-194 (2001).
- 5) N. Zettsu, T. Ubukata, T. Seki, K. Ichimura, "Soft Crosslinkable Azo Polymer for Rapid Surface Relief Formation and Persistent Fixation," *Adv. Mater.*, **13**, 1693-1697 (2001).
- 6) T. Ubukata, T. Seki, K. Ichimura, "Environmental Stability and its Improvement in Polymer/Liquid Crystal Hybrid Monolayer," *Polym. J.*, **33**, 891-897 (2001).
- 7) K. Fukuda, T. Seki, K. Ichimura, "Photoorientation of Poly(di-n-hexylsilane) by Azobenzene Monolayer 1. Preparative Conditions of Poly(di-n-hexylsilane) Spincast Films," *Macromolecules*, **35**, 2177-2183 (2002).
- 8) K. Fukuda, T. Seki, K. Ichimura, "Photoorientation of Poly(di-n-hexylsilane) by Azobenzene Monolayer 2. Structural Optimization of the Surface Azobenzene Monolayer," *Macromolecules*, **35**, 1951-1957 (2002).
- 9) T. Ubukata, T. Seki, K. Ichimura, "Surface Relief Grating in Hybrid Films Composed of Azobenzene Polymer and Liquid Crystal Molecule," *Colloid Surf. A*, **113**, 198-200 (2002).
- 10) T. Seki, T. Fukuchi, K. Ichimura, "Role of Hydrogen Bonding in Azobenzene-Urea Assemblies. The Packing State and Photoresponse Behavior in Langmuir Monolayers," *Langmuir*, in press.
- 11) H. Matsuoka, Y. Yamamoto, N. Nakano, H. Endo, H. Yamaoka, R. Zorn, M. Monkenbusch, D. R., H. Seto, Y. Kawabata, M. Nagao, Neutron Spin Echo Study of the Dynamics of Polymer Micelle in Aqueous Solution *Langmuir*, **16**(24) 9177-9185 (2000).
- 12) K. Matsumoto, H. Mazaki, R. Nishimura, H. Matsuoka, H. Yamaoka, "Perfluoroalkyl-philic Character of Poly(2-Hydroxyethyl Vinyl Ether)-block-Poly[2-(2,2,2-Trifluoroethoxy)ethyl Vinyl Ether] Micelles in Water: Selective Solubilization of Perfluorinated Compounds," *Macromolecules*, **33** (22), 8295-8300 (2000).
- 13) K. Matsumoto, C. Wahnes, E. Mouri, H. Matsuoka, H. Yamaoka, "Synthesis of Anionic Amphiphilic Carbosilane Block Copolymer: Poly(1,1-Diethylsilylacyclobutane-block-Methacrylic Acid)," *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.*, **39**, 86-92 (2001).
- 14) E. Mouri, H. Matsuoka, K. Kago, R. Yoshitome, H. Yamaoka, S. Tasaki, "Nanostructure and Dynamics of Polymers at Interfaces by neutron and X-ray Reflectometry," *Studies in Surf. Sci. Catalysis*, **132**, 439-442 (2001).
- 15) K. Matsumoto, R. Nishimura, H. Matsuoka, H. Yamaoka, "Synthesis and Micelle Formation of Fluorine-Containing Block Copolymers," *Studies in Surf. Sci. Catalysis*, **132**, 61-64 (2001).
- 16) K. Matsumoto, R. Nishimura, H. Mazaki, H. Matsuoka, H. Yamaoka, "Synthesis and Hydrogel Formation of Fluorine-Containing Amphiphilic ABA Triblock Copolymers," *J. Polym. Sci. A*, **39**(21), 3751-3760 (2001).
- 17) 松本幸三, 松岡秀樹, 山岡仁史, 「カルボシラン両親媒性ポリマーの合成と自己組織化」 *高分子論文集*, **58**(4), 161-170 (2001).
- 18) E. Mouri, K. Matsumoto, H. Matsuoka, H. Yamaoka, "X-ray Reflectivity Study of the Monolayer of Anionic Amphiphilic Carbosilane Block Copolymer on Water Surface," *Langmuir*, in press.
- 19) K. Matsumoto, U. Mizuno, H. Matsuoka, H. Yamaoka, "Synthesis of Novel Silicon-containing Amphiphilic Diblock Copolymers and their Self-Assembly Formation in Solution and at Air/Water Interface," *Macromolecules*,

35(2), 555-565 (2002).

20) K. Kago, T. Seki, R. R. Schücker, E. Mouri, H. Matsuoka, H. Yamaoka, "Nanostructure of Photochromic Command Polymer Monolayer with Liquid Crystal Molecule on Water Surface by in-Situ Air-Water X-ray Reflectometry, *Langmuir*, 18(10), 3875-3879 (2002).

【総説・解説・著書】

1) T. Seki, "Photoresponsive Two-dimensional Polymer Assemblies," *Precision Polymers and Nano-Organized Systems*, T. Kunitake et al., eds., Kodansha, pp. 289-292 (2000).

2) 関 隆広, 「光を用いた高分子組織化膜の動的制御」, *オレオサイエンス*, 1, 1005-1012 (2001).

3) 関 隆広, 「光機能高分子の界面組織化と動的制御」, *高分子論文集*, 59, 253-266 (2002).

4) 関 隆広, 「光ですばやく動く高分子膜—光異性化と分子組織化の協同作用」, *現代化学*, 374, 31-36 (2002).

5) 生方 俊, 関 隆広, 「アゾベンゼン高分子/低分子液晶ハイブリッド系の光誘起表面レリーフ形成」, *機能材料*, 22, 12-18 (2002).

6) T. Seki, K. Ichimura, "Dynamic Photocontrols of Molecular Organization and Motion of Materials by Two-dimensionally Arranged Azobenzene Assemblies," *Photoreactive Organic Thin Films*, Z. Sekkat, W. Knoll eds., Academic Press, in press.

7) T. Seki, "Light-Driven Dynamic Controls in Nano-Hybrid Materials," *Nanotechnology and Nano-interface Controlled Electronic Devices*, M. Iwamoto ed., Elsevier, in press.

8) T. Seki, "Photomechanical Responses in Photochromic Molecular Films and Relating Phenomena," *Handbook of Photochemistry and Photobiology*, M. S. A. Abdel-Mottaleb and H. S. Nalwa eds., American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, California, in press.

9) 毛利恵美子, 籠恵太郎, 松岡秀樹, 山岡仁史, 「X線反射率測定の水気界面単分子膜への応用」, *表面科学会誌*, 21(10), 615-622 (2000).

10) 松岡秀樹, 松本幸三, 「X線反射率—両親媒性高分子の水面上における二次元組織体の”その場”観察—」 *日本接着学会誌*, 37(3), 124-131 (2001).

11) H. Matsuoka, "Evanescent Wave Light Scattering -- Fusion of Evanescent Wave and Light Scattering Techniques to the Study of Colloids and Polymers near Interface (Feature Article)," *Macromol. Rapid Commun.*, 22(2), 51-67 (2001).

12) Hideki Matsuoka, Emiko Mouri, Kozo Matsumoto, "Nanostructure of Polymer Assemblies at Air/Water Interface by X-ray Reflectometry, *Rigaku Journal*, 18(2), 54-67 (2001).

【招待講演・依頼講演・国際会議発表】

1) T. Seki, "Two Dimensional Architectures of Photofunctional Polymer and Liquid Crystal Molecule," *Pacificchem2000 Hawaii*, 2000.12.14-19.

2) T. Seki, "Light Driven Mass Migration in Nano-Hybrid Polymer Films, The 7th International Micromachine Symposium, 2001.10.31 (Tokyo)

3) T. Ubukata, T. Seki, K. Ichimura, "Supramolecular Approach to Photogeneration of Surface Relief Gratings," *XI International Symposium on Supramolecular Chemistry (ISSC XI)*, 2001.7.30-8.4 (Fukuoka)

4) T. Ubukata, T. Seki, K. Ichimura, "Surface Relief Gratings on Hybrid Films composed of Azobenzene Polymer and Liquid Crystal Molecule," *The 9th International Conference on Organized Molecular Films*, 2000.8.31-9.1 (Potsdam).

5) T. Ubukata, T. Seki, K. Ichimura, "Markedly efficient photogeneration of surface relief gratings in nano-hybrid films," *4th International Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials*, 2001.3.14-16 (Tsukuba)

6) T. Seki, "Handling of Polymers in Two Dimensions by Means of Light and Liquid Crystal," *Special Seminar at Max Planck Institute for Polymer Research* 2000. Sept. 4 (Mainz).

7) 関 隆広, 「光を用いた高分子組織膜のダイナミック制御」, 第6回有機薄膜・分子超薄膜及び有機・無機複合膜の機能化調査専門委員会, 2001.5.29, 東工大.

8) 関 隆広, 「界面における光機能ポリマーの超分子化学的操作」, 2001-1 高分子基礎物性研究会 2001.6.20, 東工大.

9) 関 隆広, 「光と液晶分子を用いた高分子鎖の界面操作」, 第11回高分子学会東海ミニシンポジウム, 2001.9.3, 名古屋豊田中研.

10) 関 隆広, 「液晶分子との協調作用を利用した高分子鎖の操作」, 東工大液晶コンソーシアム 2002.3.18.

11) H. Matsuoka, E. Mouri, M. Matsutani, K. Msumoto, "X-ray reflectivity Study of the Nanostructure of Amphiphilic diblock Copolymer Monolayers on Water Surface," *75th American chemical Society (ACS) Colloid and surface Science Symposium* (2001.6.10-13) Pennsylvania, USA)

12) 松岡秀樹, 「エバネッセント波光散乱」, 第12回散乱研究会, 2000.11.22, 日本薬学会館長井記念ホール, (東京).

13) 松岡秀樹, 「X線・中性子反射率測定による界面高分子組織体の構造解析」, 第12回日本MRS学術シンポジウム, セッション3 「高分子表面の機能化・素子化」. 2000.12.7-8, 神奈川サイエンスパーク(川崎)

14) 松岡秀樹, 「X線反射率測定による水気界面における両親媒性高分子の集合体形成挙動」 *兵庫県立工業技術センター研究分科会(有機複合材料系)セミナー*, 2001.3.15.

15) 松岡秀樹, 「X線反射率による高分子薄膜・界面のナノ構造解析」 *高輝度光科学研究センター Spring-8 講習会* 高分子材料と放射光 (Spring-8)への期待” 2001.9.19 大阪市立大学文化交流センター.

16) 松岡秀樹, 「界面および水溶液中における両親媒性高分子の集合体形成とそのナノ構造」, 第71回高分子・コロイドフォーラム, 2001.10.30, 岐阜大学.

17) 松岡秀樹, 「X線反射率法による両親媒性高分子が形成する水面単分子膜のナノ構造」, 2001年度後期PF研究会” X線反射率/散乱法による薄膜・多層膜の構造解析” 2001.12.22-23 つくば市高エネルギー加速器研究機構.