

「選択光応答性高分子液晶を用いた偏光フィルムボルト」

兵庫県立大学大学院工学研究科

近藤 瑞穂

1 研究の背景と目的

接着は機械加工における工程数の低減、軽量化に寄与し、曲面間を容易に接合できる。近年のエレクトロニクス製品の小型化・集積化・高機能化に伴い、これらを構成する部品同士の接続の省力化、省スペース化、環境配慮、易解体性がもとめられるとともに、接着以外の機能の付与に関する需要・要求も高まっている。光は外部刺激の中でも熱ダメージの抑制、熱拡散による効率低下の抑制、サイズや形状の影響が少ない局所的かつ迅速で非接触な制御が可能などの利点を有し、修正や成形が容易であることから接着性制御のトリガーとしても有用であり、産業界への波及効果は高く、種々の光応答性接着剤が研究・開発されてきた。なかでも、光反応と続く液晶の相転移を用いた接着・粘着制御は、反応に伴う物質の変化が小さい反面、協同効果による増幅が可能で、大きな分子間相互作用の変化が期待できることから接着剤への応用を目指した研究が近年精力的に行われている。一方、液晶は分子配向により諸物性に異方性を持たせることが可能であり、配向による接着性の制御が可能となれば、これまでより複雑な接着制御が可能となる。そこで本研究では、申請者らがこれまでに研究してきた N-ベンジリデンアニリン(NBA)の光配向技術を接着材料に応用し、光によってフィルムの接着力をボルトのように増加（締める）および減少（緩める）することが可能なフィルムタイプの接着剤の創製をめざした(図 1)。

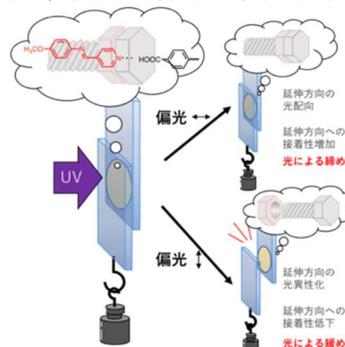


図1 偏光による接着力制御の模式図

2 研究方法・研究内容

2-1. 軸選択的光応答性を有する光剥離型 NBA 液晶接着剤

予備検討で接着性の低下が確認できた材料は、室温未満にガラス転移温度を有し、室温付近に液晶層—等方相転移温度を有する材料であった。この材料では光相転移を容易に誘起できる反面、偏光照射に伴う異方性を維持することが困難であった[1]。これらの知見より、ガラス転移温度を室温以上に有し、相転移温度も室温付近にある図 2 の材料を用いて接着特性の変化を評価した。

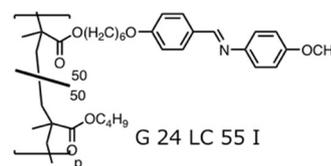


図 2 熱特性を調整した液晶高分子

2-2. 光応答性の向上を目指した新規液晶性 NBA 高分子の合成

シス体の屈曲性がより大きくなると期待できる 3 位置換 NBA を側鎖に有する液晶高分子の合成し、4 位置換 NBA と光応答性および接着性を比較した。

2-3. シアノスチルベン系液晶高分子複合体の合成と、光剥離型液晶接着剤への応用

シアノスチルベン(CSB)は NBA と同様のトランス—シス光異性化を示し、NBA よりも熱安定性に優れたシス体を生成することが知られている。そこで CSB を光応答部とする液晶性高分子複合体を合成し、光応答性と接着特性の変化を評価した。

いずれの材料においても、接着したガラス基板に荷重を印加し、UV 光(365 nm, 500 mW/cm²)を照射した際の剥離挙動を観察した。また、UV 光の露光量・照射光強度による接着強度変化を引張りせん断試験(接着面積: 10×15 mm)により評価した。また、UV 光照射時の相転移挙動は偏光顕微鏡(POM)観察および 633 nm の He-Ne レーザー光を用いた透過光強度変化により評価した。熱特性変化を示差走査熱量測定(DSC)、粘弾性変化を動的粘弾性測定(DMA)により評価した。

3 研究成果

3-1. 軸選択的光応答性を有する光剥離型 NBA 液晶接着剤

図2の化合物を用いてガラス基板を接着した。試料が吊り下げられた重りを2分以上保持できることを確認後、光誘起剥離挙動を調べた。UV 光照射前は 500 g の荷重を懸架しても接着を維持したが、UV 光照射開始後 17 秒で剥離した (図3)。これは UV 光照射によって等温的に接着力が低下するためと考えられる。

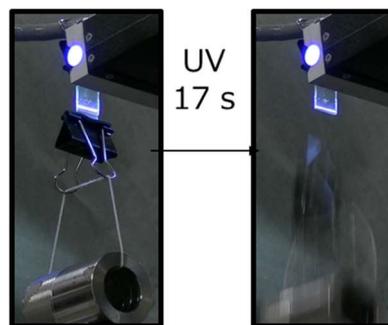


図3 紫外光照射による光剥離の様子

光剥離した材料は、融点以上に加熱することで再びガラス基板と接着できた。また、繰り返し光剥離における接着強度の変化を、照射開始から剥離までの時間として評価したところ、20回以上繰り返しても接着できた(図4)。これまでの研究では、過剰な低分子 NBA が、熱アニールによって再結晶化し可逆性を阻害していたが、一体化したポリマーを用いたことで可逆性を実現することができた。また、同等の刺激(光照射と熱処理)を繰り返した後のポリマー薄膜の吸収スペクトルを測定した。初期状態では UV-Vis は 340nm に NBA に由来する吸収バンドが観察され、20回繰り返した後のフィルムでも初期状態と同様のスペクトルが得られた。照射面には累積 1kJ が照射されていたが、副反応が少ないことを示している。

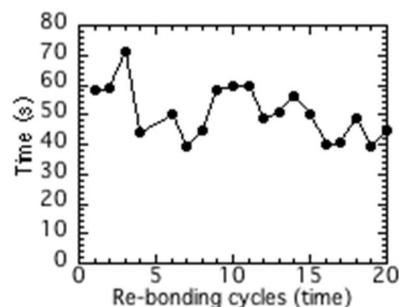


図4 光剥離挙動繰り返しに伴う落下時間の変化

続いて、光照射時の複屈折変化を評価した。図5に種々の照射光強度で UV 光を照射した際の透過光強度変化を示す。UV 光照射と同時に透過光強度は減少し、照射光強度が増加すると透過光強度は大きく減少した。これは照射光強度の増加によって光定常状態におけるシス体濃度が増加し、ポリマーの液晶相がより不安定化するためと考えられる。そこで、光定常状態における熱特性を DSC により評価した。図6に 200J 照射後、種々の照射光強度で照射しながら測定した DSC 曲線を示す。照射光強度が増加すると液晶相-等方相転移温度が低下した。これは UV 光照射によってポリマーの熱特性が変化したことを示唆している。

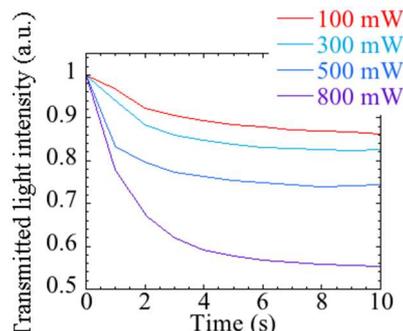


図5 光照射に伴う透過光強度変化

さらに、UV 光照射による接着強度の変化を評価した。図7に露光量 90J における接着強度の照射光強度依存性を示す。照射光強度が増加することで接着強度は低下した。照射光強度が 300 mW/cm² 以上で接着強度が低下したことから接着強度の低下には等温的な相転移が大きく寄与していることを示唆している。

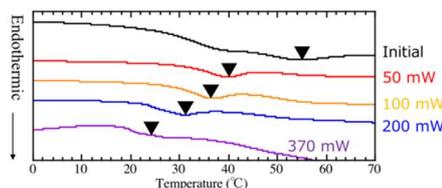


図6 光照射に伴う DSC 曲線変化

光照射時に T_g の低下によって耐荷重が低下し、光照射をやめると熱特性が復元することから、単一光源での接着と剥離を検討した。試料を塗布したガラス基板上に未処理のガラス基板を乗せ、紫外光を強度 700mW/cm² で 30 秒照射するとガラス基板は接着した。その後、この試料片に再び紫外光を照射するとガラス基板をはがすことができた(図8)。これまでの可逆的な接着挙動には熱や、接着に必要な光とは異なる

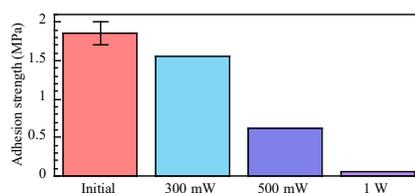


図7 種々の UV 光強度における接着強度変化

光照射時に T_g の低下によって耐荷重が低下し、光照射をやめると熱特性が復元することから、単一光源での接着と剥離を検討した。試料を塗布したガラス基板上に未処理のガラス基板を乗せ、紫外光を強度 700mW/cm² で 30 秒照射するとガラス基板は接着した。その後、この試料片に再び紫外光を照射するとガラス基板をはがすことができた(図8)。これまでの可逆的な接着挙動には熱や、接着に必要な光とは異なる

る波長の光が必要であったが、光照射を止めると自発的にガラス状態が復元した。この機能は、光による可逆的な粘着を利用したグリッピング[2]を、単純な構造で実装できる。

さらに接着させた状態で光配向を検討した。図9 接着させたガラス基板に直線偏光紫外(LPUV) 光を照射した際の POM 写真を示す。45°おきに周期的な明暗の変化を示し、フィルムの配向方向と偏光板が平行または垂直のときに暗視野となった。このことから、接着させた状態で光配向が誘起できることがわかった。

光配向した試料を用いて引張りせん断試験により接着強度を算出した。光配向方向はせん断方向に対して垂直方向または平行方向の試料を作製し、配向による接着強度の変化を調査した。垂直方向に配向した場合は 1.86 ± 0.03 MPa、平行方向に配向した場合は 1.86 ± 0.25 MPa を示し、配向方向に関わらず接着強度は非配向時と同等であった。これは、光配向による二色性の値が小さく、配向方向による接着強度変化を誘起するまでには至らなかったためと考えられる。

3-2. 光応答性の向上を目指した新規液晶性 NBA 高分子の合成

NBA の棒状構造および光異性化した際の屈曲構造が液晶層の光応答性に大きく寄与していると考えられる。そこで側鎖末端の異なる置換位置にメトキシ基を有する NBA 高分子液晶を合成した(図10)。3位置換の高分子(P2)は4位置換高分子(P1)と比較して 90°C 近く相転移温度が低下したが光応答性、接着強度ともにほとんど変化は見られなかった。また、P1 と P2 の、繰り返し光剥離における接着強度の変化を、照射開始から剥離までの時間として評価したところ、P2 のほうが P1 より照射時間の短縮化が緩慢であることがわかった(図11)。これらの結果は3位置換の NBA の紫外光吸収効率が4位置換と比較して低く、光異性化効率の低下によって液晶相の不安定性が相殺されたためと考えられる。

3-3. シアノスチルベン系液晶高分子複合体の合成と、光剥離型液晶接着剤への応用

図12(b)の光応答部位のみをクロロホルムのクロロホルム溶液に紫外光を照射したところ、 356nm の吸収が減少し、 276nm 付近の吸収が増加した(図13(a))。また、 $^1\text{H NMR}$ 測定では紫外光照射によって $8.5, 7.1, 6.9, 3.8\text{nm}$ にピークが出現し、これらの積分強度比が $2:1:2:3$ となった(図13(b))。これらの結果より、紫外光照射によって光異性体が生成し、安定的に計測できることが明らかとなった。続いて図12(a)に

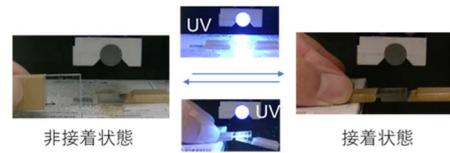


図8 単一の UV 光による接着・脱着制御

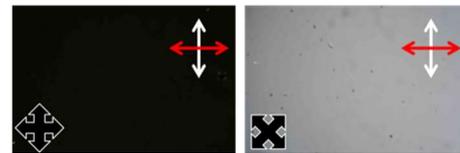


図8 単一の UV 光による接着・脱着制御

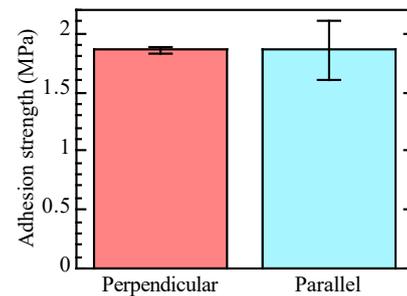


図9 光配向した試料の接着強度における配向方向依存性

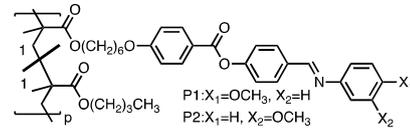


図10 異性化の影響を検討した液晶高分子

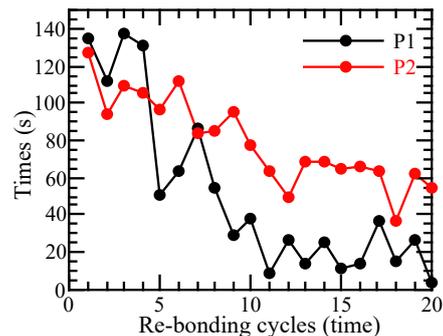


図11 光剥離挙動繰り返しに伴う落下時間の変化

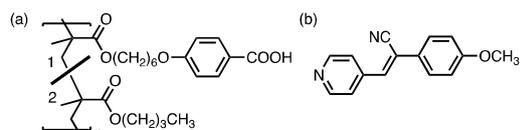


図12 測定に用いた複合体のホストポリマー(a)およびシアノスチルベン(b)の化学構造

によって光異性体が生成し、安定的に計測できることが明らかとなった。続いて図12(a)に

示した化合物と官能基換算のモル比で(1:2)の複合体では 13°C から 76°C まで液晶相を示した。この複合材を 2 枚の交叉偏光板で挟み、633nm の He-Ne レーザーを透過させた際の光強度を測定し、明るさの変化を数値化したところ、基板に紫外線を照射することで透過光強度が低下した。NBA の光応答性挙動とは対照的に、低下した光強度は紫外線をオフにしても自然には回復しないことから、光異性体とそれに続く相構造は室温で熱的に安定であることが示唆された。また、UV 光を断続的に照射すると、透過光強度は UV 光を照射下でのみ低下し、照射を中断すると一定の値を保った (図 14)。これは、UV 光照射によって CSB のトランス-シス光異性化に伴う等方相への転移が誘起され、UV 光照射を中断している間は、CSB が自発的にシスからトランスへの逆異性化を起こさないことに起因していると考えられる。さらに、引張試験機を用いて、UV 照射による接着強度の変化を評価した。図 15 は、照射エネルギーの関数として試験片の接着強度をプロットしたものである。紫外線照射量の増加とともに接着強度は低下し、10J 照射した材料では 0.74MPa となり、初期状態の 30%以下であることがわかった。これまでに報告されている

NBA を用いた光剥離性接着剤とは異なり、CSB の異性化を用いることで、逐次的な光照射により接着強度が低下することが確認された。また、これまでの研究でシス体は短波長の紫外光照射で元のトランス体に戻ることが報告されている[3]が、本研究で合成した CSB は加熱および 256nm 光照射では逆異性化を観察することができなかった。今後は分子設計を工夫することで逆異性化を示し、任意に「締める」動作を示すフィルムボルトを目指したい。

4 生活や産業への貢献および波及効果

本研究では光応答性の異なる側鎖型液晶高分子を合成し、これらを用いた光剥離型接着剤への応用を目指し、接着特性の評価を行った。軸選択的光反応と光剥離挙動を両立する材料の合成には成功したが、軸選択性を接着特性に反映するには至っておらず、今後の更なる改良が望まれる。また、「光締め」を実現する最初の段階として熱安定性に優れたシアノスチルベンにおいて接着特性のコントロールに成功した。これらの知見を発展させることで非接触に接着制御が可能で、医療や福祉などに展開できる材料開発を目指したい。

<参考文献>

- 1) M. Kondo, D. Kojima, N. Kawatsuki, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, 31, pp.305-309 (2018)
- 2) E. Kizilkan, J. Strueben, A. Staubitz, S. N. Gorb, *Sci. Rob.*, 2, eaak9454 (2017).
- 3) Y. Wu, S. Zhang, J. Pei, X. hen, *J. Mater. Chem. C*, 8, pp. 6461-6469 (2020).

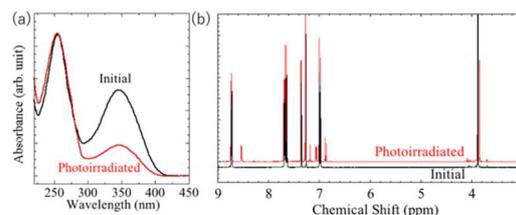


図 13 光照射に伴う吸収スペクトル(a)および¹H NMR の変化

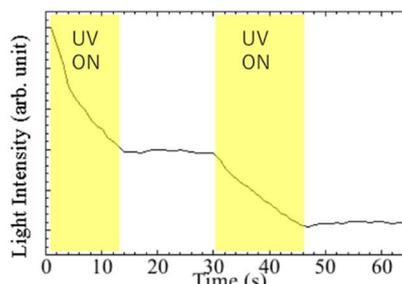


図 14 光照射に伴う複合体の透過光強度変化

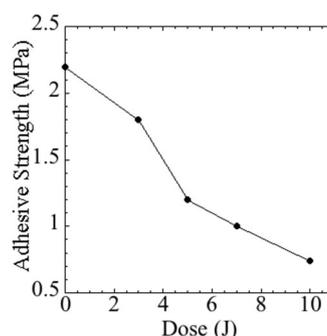


図 15 紫外光照射に伴う複合体の接着強度変化