

【助成 40-34】

弾性偏光回折格子を用いた非メカ式レーザー偏向機の開発

研究者 兵庫県立大学大学院工学研究科 准教授 近藤瑞徳

〔研究の概要〕

本研究では、弾性回折格子の形成に必要な、光配向性とゴム弾性を併せ持つ NBA モノマーを用いたポリマーの合成を検討した。N-ベンジリデンアニリンを構成成分とする熱可塑性エラストマー (TPE) の合成に関して、高相分離性のトリブロックコポリマーを使用し、ARGET-ATRP 法を用いて NBA トリブロックコポリマーを合成した。また、光応答性メソゲンの探索を行った結果、厚膜で高い配向性を維持できる材料が得られ、弾性回折格子を製作する可能性が示唆された。

〔研究経過および成果〕

本研究では、ビームステアリングを小チャンネルの電圧制御によって実現できる弾性回折格子の実現を目的として、回折効率がフィルムの表面形状に依存しない偏光回折格子を、圧電アクチュエーターなどを用いて圧縮・延伸変形させる、もしくは回折格子そのものを静電場で変形させることが有効と考えた。この条件を満たす材料としては、偏光回折格子を任意に形成できる光反応性高分子液晶 (PLCP) を構成要素とすることに加え、室温でゴム弾性を示すことが必要である、そこで本研究課題では、ゴム弾性を示す材料で高い光配向性を示す材料の探索を行った。室温付近にガラス転移温度 (T_g) を示すためには柔軟なモノマーを共重合させればよい。そこで、これまでに高い配向性を示すことが報告されている NBA モノマーおよびその類縁体を光反応部としたブチルメタクリレートコポリマー (図 1) を合成し、光応答性を評価した。その結果、いずれの NBA 共重合体においてもブチルメタクリレートを 50mol% 程度含有することで、 T_g は室温程度まで低下した。また、波長 365nm の直線偏光を照射することで、軸選択的な光反応に基づく配

向挙動とそれに基づく異方性が観測された。しかしながら、これらのフィルムをガラス転移温度以上である 70°C に加熱すると (a) および (b) の共重合体は異方性が消失した。一方で、メトキシ基を 2 つ導入した NBA を用いた共重合体 (c) は熱処理によって異方性が向上することに加えて従来の材料と比較して厚膜でも高い異方性が保持できた。

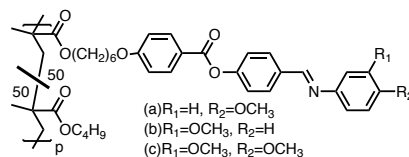


図 1 NBA を光応答部とする液晶高分子

また、(c) は光照射によって接着性能を制御できることから、再利用可能な異方性光応答性接着剤としての応用も期待できる。

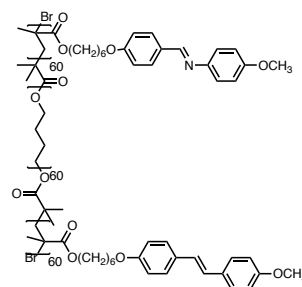


図 2 ATRP 法によって合成した PLCP の分子構造

続いて、高分子骨格部分の構成を検討するため、PLCPを構成成分とする熱可塑性エラストマーの形成を検討した。これまでに RAFT を用いて合成した PLCP ジブロックコポリマーにおいては、通常のラジカル重合で合成した PLCP と比較して光配向挙動に遜色がないことを報告しているが、PLCP を構成成分とする熱可塑性エラストマー(TPE)は得られていない。TPE を得るには、室温以上に T_g を有するセグメントが凝集し、物理架橋点と機能することが望ましい。そのため、本研究では相溶性の低い高分子骨格で構成されたトリブロックコポリマーを利用することで相分離を促進することが必要と考え、ATRP の利用を検討した。一方で NBA はカラムクロマトグラフィーなどで精製すると分解することがあるため、重合後にカラムクロマトグラフィーを用いなくても良い手法を用いる必要がある。そこで銅触媒使用量が少なく、重合後のカラム処理が不必要な ATRP である ARGET-ATRP 法を用いて NBA トリブロックコポリマーを合成し、光応答性を評価した。室温付近にガラス転移温度を有する市販のポリテトロヒドロフランを用い、分子量末端に ARGET-ATRP 開始剤を修飾した材料を開始剤として用いた。重合の結果、分散度 1.4 程度の構造制御されたポリマーが得られた。

図 3(a)にフィルムに光配向処理に伴う偏光吸収スペクトルの変化を示す。フィルムに直線偏光紫外光を 100 mJ/cm^2 照射し、 70°C で 10 分間熱処理すると、直線偏光の偏光軸と垂直方向の吸収が平行方向の吸収より大きくなった。また、配向に必要な露光量はホモポリマーよりも小さい一方で、得られた異方性はホモポリマーより大きく、光応答性が向上したことが示唆された。これは ARGET-ATRP を用いたことによりコポリマーの多分散度が低下し、熱処理に伴う自己組織

化により異方性の増幅が向上するためと考えられる。ポリマーフィルム表面を AFM で観察したところ、初期状態と比較してフィルムが歪み (RMS: $2.77 \text{ nm} \rightarrow 3.52 \text{ nm}$)、突起状の構造が観察された。周期性は完全ではないが、マイクロ相分離によるものと推測される(図 3(b))。さらに、得られたポリマーをテフロン基板上にキャストしたところ、フリースタンディングなフィルムが得られた。フィルムは室温において曲げ変形に対して復元性を示し、熱可塑性材料であることが示唆された。(図 3(c))今後は得られた知見をもとに厚膜で回折格子を作製し、圧電素子などを用いて回折光のコントロールを検討する。

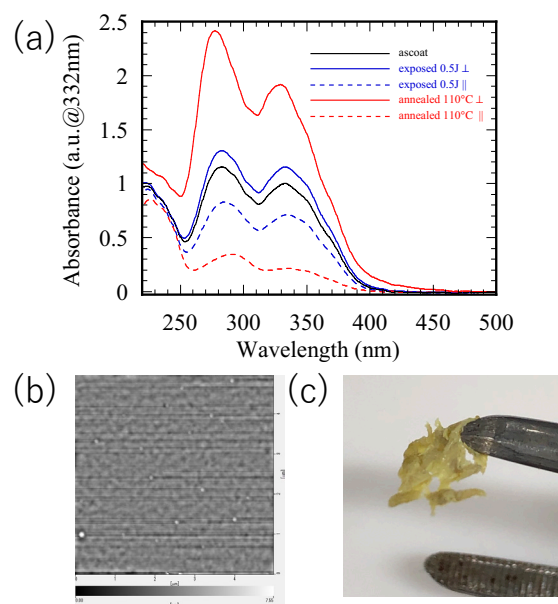


図 3(a) ブロック共重合体の偏光吸収スペクトル。スペクトルは成膜後を黒、光照射後を青、熱処理後を赤で着色し、直線偏光と平行方向を破線、垂直方向を実線で示した。(b)熱処理後のフィルムの AFM 画像 (c)熱処理後のフリースタンディングフィルム

[発表論文]

1. M. Kondo, T. Nagata, Y. Hyodo, D. Okai, H. Adachi, N. Kawatsuki, *Chem. Lett. Submitted.*