

3B06 液晶-ボトルブラシ複合膜の作製とゼロ面アンカリングへの応用

(京大化研) ○黄瀬雄司、榎原圭太、辻井敬亘、(LG Japan Lab) 佐藤治

【緒言】界面近傍の液晶の外場に対する応答は、界面相互作用による配向規制力（アンカリング）の影響を受ける。戸木田らは、ポリメチルメタクリレート（PMMA）系濃厚ポリマーブラシ（CPB）上（界面近傍）のネマチック液晶の配向が、電場印加時、室温では強い配向規制力ゆえに変化しない一方、85 °Cにおいては電場方向に徐々に変化することを報告した。¹ 更に、佐藤らは、PHMA 系 CPB 界面、および PHMA を主成分とする側鎖を高密度に有するグラフトポリマー（ボトルブラシポリマー）（PHMA 系 BB、Figure 1）架橋膜界面では、室温でも方位角方向のアンカリング強度が極めて小さな状態（ゼロ面アンカリング）となることを見出した。^{2,3} このように、ブラシ状ポリマー薄膜表面（CPB や BB）のアンカリング強度は構成ポリマーの化学種や温度に応じて変化するが、それら薄膜の液晶親和性や液晶界面での運動性に関する十分な知見は得られていない。そこで、ブラシ状ポリマー薄膜界面でのゼロ面アンカリング特性の発現機構の解明を目的とし、界面モデルとして BB/液晶混合物の物性（膨潤度とガラス転移温度 T_g ）を調べ、BB 架橋膜のアンカリング強度との相関を検討した。なお、ポリマー種として、ゼロ面アンカリングを実現し得る PHMA、および温度に依存して強アンカリングからゼロ面アンカリング状態へと変化するポリエチルメタクリレート（PEMA）⁴を選択した。

【実験】膨潤度評価：架橋性官能基を有する BB の溶液をシリコンウェーハ上にスピンドルコートし、210 °C で処理し BB 架橋膜を得た。この BB 架橋膜を液晶（JC-5051XX、JNC、 $T_{NI} = 111.7$ °C）存在下、140 °C で膨潤させた。その後、余分な液晶を除き、膜厚の変化をエリプソメーターで測定した。示差走査熱量計（DSC）測定：架橋性官能基を含まない BB と液晶を共溶媒に溶解後、溶媒を揮発させ、重量比 1:3 の液晶/BB 混合物を調製した。これを DSC 測定に供し、140 °C から 10 °C/min で降温し、 T_g を評価した。

【結果と考察】 Figure 2 に、異なる膜厚を有する BB 架橋膜の、乾燥膜厚と液晶に対する膨潤膜厚の関係を示す。図中のプロットの傾きから液晶に対する PHMA 系および PEMA 系 BB の膨潤度はそれぞれ 1.5 及び 1.3 と算出された。続いて、液晶で膨潤した BB 架橋膜の運動性を評価するために、架橋性官能基を含まない BB および BB/液晶混合物の DSC 測定を行った (Table 1)。PHMA 系および PEMA 系 BB 共に、液晶との混合による T_g の降下が確認された。なお、75% の BB 濃度は膨潤度 1.3 に相当するため、液晶で膨潤した PHMA 系 BB 架橋膜はさらに T_g が下降することが予測される。これらの結果より、PHMA 系 BB 架橋膜は PEMA 系 BB 架橋膜より T_g が低いことに加え、液晶での膨潤に起因する大幅な T_g の下降により、室温においても高い運動性が保持され、これが極めて弱いアンカリングをもたらしていることが示唆された。

【文献】 1) M. Tokita, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2011**, *1*, 71701. 2) O. Sato, et al., *J. Mater. Chem. C*, **2013**, *1*, 7992-7995. 3) O. Sato, et al., submitted. 4) O. Sato, et al., *Liq. Cryst.*, **2015**, *42*, 181-181.

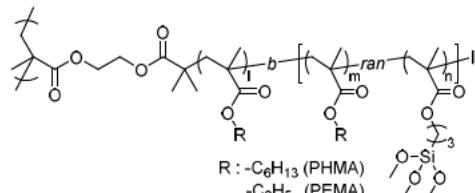


Figure 1. Chemical structure of PHMA and PEMA BBs.

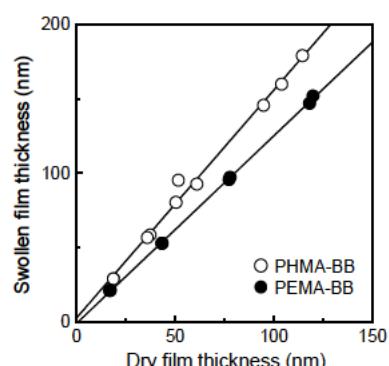


Figure 2. Relationship between LC-swollen and dry film thicknesses of BBs.

Table 1. The values of T_g for BBs and BB/LC composites.

	f_{BB}	T_g (°C)
PHMA-BB	100	-35
	75	-70
PEMA-BB	100	37
	75	8