

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：32641  
研究種目：若手研究  
研究期間：2018～2020  
課題番号：18K14286  
研究課題名(和文) 架橋液晶高分子/非晶高分子複合系のミクロ構造の探究と光アクチュエーターへの展開

研究課題名(英文) Microstructures of Multicomponent Systems with Crosslinked Liquid-Crystalline Polymers and Amorphous Polymers for Photoactuators

研究代表者  
宇部 達 (Ube, Toru)  
中央大学・研究開発機構・機構准教授

研究者番号：80613364  
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：架橋液晶高分子/非晶高分子複合系におけるモルフォロジーとマクロな物性・機能を探究し、ミクロ構造制御による高分子光運動材料の高性能・高機能化を図った。架橋アゾベンゼン液晶高分子と非晶高分子から成る相互侵入高分子網目(IPN)にスメクチック構造を導入することにより、紫外光・可視光照射時の光屈曲特性が向上することが分かった。またIPNにおける非晶高分子を非架橋とすることにより成形加工性が改善され、3次元形状への成形が可能になった。さらに、複合系における相分離構造制御により力学特性に優れた光運動材料を創出した。

#### 研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子光運動材料は、軽量・フレキシブルで自立可能なソフトアクチュエーター材料として盛んに研究が進められている。本研究では複合構造形成による高分子光運動材料の光応答性・力学特性制御に取り組み、ミクロ構造とマクロ特性との関連を探究した。ミクロ構造制御による物性制御手法の確立は、光アクチュエーターの用途に応じた自在設計に寄与するものである。また本研究における架橋液晶高分子の複合化手法は、光運動材料のみならず他の刺激応答材料にも適用可能であると期待している。

研究成果の概要(英文)：Photoresponsive and mechanical properties of photomobile polymer materials were controlled by applying composite structures of crosslinked liquid-crystalline polymers and amorphous polymers. Interpenetrating polymer networks (IPNs) containing smectic liquid-crystalline polymers exhibited faster bending and unbending behaviors upon irradiation with UV and visible light compared with conventional systems. The processability of photomobile films were improved by applying semi IPN structures. Furthermore, mechanical properties were enhanced by controlling phase-separated structures of crosslinked liquid-crystalline polymers and amorphous polymers.

研究分野：高分子化学

キーワード：液晶高分子 相互侵入高分子網目 相分離構造 フォトクロミズム フォトメカニカル効果

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

架橋液晶高分子はメソゲンの配向と材料形状との間に強い相関をもつため、熱・電場・光などの外部刺激によりマクロな変形を示す。とくにアゾベンゼンなどのフォトクロミック分子を有する架橋液晶高分子は光照射により可逆的な変形を示し、これまでに屈曲や回転など様々な3次元運動が実現されている(総説: T. Ube and T. Ikeda, Angew. Chem. Int. Ed. 2014)。この光運動材料の利用により、軽量・小型・フレキシブルな駆動システムの構築が期待されているが、現状では駆動速度や力学強度の点で課題を残す。

研究代表者は以前の研究において、架橋アゾベンゼン液晶高分子に非晶高分子を導入して相互侵入高分子網目(IPN)構造を形成することにより、材料の光応答性を飛躍的に向上させることに成功した(J. Mater. Chem. C 2015)。とくに非晶高分子として柔軟なポリジメチルシロキサンを導入すると、従来系に比べて屈曲が10倍以上速くなることを明らかにした(Soft Matter 2017)。この光応答性向上は、フィルムの曲げ弾性率の減少のみでは説明できず、非晶高分子が液晶高分子の運動性を変化させると考えている。一方、力学強度についてはIPN化により向上が見られるものの、ポリジメチルシロキサンを導入した場合の破断ひずみは10%程度であり、非晶成分本来の柔軟性を十分に活かしていないのが現状である。光運動材料における出力の最大値は破断エネルギーに制限されるため、力学強度の更なる向上が望まれる。

### 2. 研究の目的

一般に、高分子複合系の物性は異種成分の混合形態、すなわちモルフォロジーに強く依存する。とくに架橋液晶高分子は分子レベルでのミクロな変化が材料全体のマクロな変形に増幅される系であるため、異種成分の分布や連続性を適切に制御することが力学特性・光応答性向上への鍵である。つまり架橋液晶高分子/非晶高分子複合系においてミクロ構造がマクロな物性・機能にいかに関与するかを探究することにより、高性能・高機能光運動材料の設計指針を確立できる。本研究では、架橋液晶高分子における複合構造に着目し、ミクロな構造とマクロな力学特性・光応答性との相関を探究した。とくに架橋液晶高分子/非晶高分子複合系に着目し、力学特性および光応答性の向上をめざした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 複合型光運動材料の作製

IPNフィルムは、架橋アゾベンゼン液晶高分子と非晶高分子を逐次的に重合・架橋することにより作製した。まず、配向処理を施したセル中において、アゾベンゼンモノマーと架橋剤を液晶溶媒存在下でネマチック相およびスメクチック相で光重合することにより、架橋アゾベンゼン液晶高分子を得た。重合後に液晶溶媒を除去することにより、フィルム中に空隙が生じ、第二成分導入のテンプレートとして利用可能になる。このテンプレートフィルム中に第二成分のモノマーを導入し、重合することによりIPNフィルムを得た。第二成分モノマーとしては、ポリアルキルメタクリレートおよびポリジメチルシロキサンを用い、架橋剤存在下および非存在下において重合した。相分離型フィルムは、ポリジメチルシロキサン中にアゾベンゼン液晶モノマーと架橋剤を分散させ、光重合することにより作製した。

#### (2) 構造・物性評価

フィルムのモルフォロジーは原子間力顕微鏡(AFM)、走査型電子顕微鏡(SEM)、光学顕微鏡を用いて観察した。力学特性評価は一軸伸長試験により行い、弾性率・破断応力・破断ひずみを評価した。フィルムに紫外光・可視光を照射し、変形挙動を評価した。以上の測定により得られた物性とミクロ構造の関連について探究した。

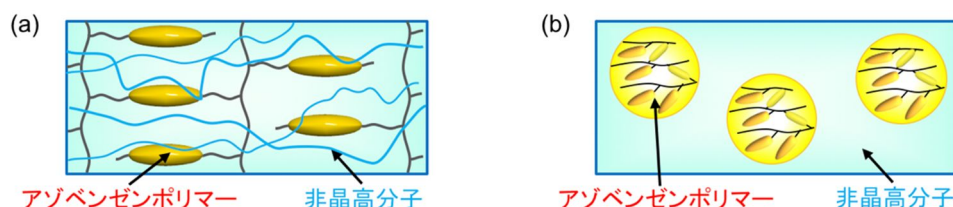


図1 複合型光運動材料の模式図。(a) IPN型。(b) 相分離型。

### 4. 研究成果

#### (1) スメクチック液晶高分子を用いたIPN構造形成による光運動特性制御

スメクチック相を示す架橋アゾベンゼン液晶高分子に非晶高分子を導入してIPN構造を形成し、その光応答性を評価した。非晶高分子としてはポリアルキルメタクリレートを用いた。ラビング処理を施したセル中において架橋アゾベンゼン液晶高分子と非晶高分子を逐次的に重合・架橋

することにより、メソゲンが一方向に配向したスメクチック IPN フィルムが得られた。従来の架橋アゾベンゼン液晶高分子と比べ、IPN フィルムは高い力学強度を示した。IPN フィルムに紫外光・可視光を照射すると、可逆的な屈曲挙動を発現した（図 2）。とくに可視光照射時の形状回復はネマチック IPN フィルムよりも早いことが分かった（図 2c）。これは、スメクチック構造がエネルギー的に安定であり、シス - トランス異性化に伴ってマイクロ構造が容易に復元されるためであると考えている。従来のスメクチック型光運動材料は弾性率が高く、トランス - シス異性化に伴う光屈曲が起こりにくいことが課題であったが、IPN 化により弾性率が低下し紫外光応答性が向上した。すなわち、IPN 構造の形成により、紫外光応答性と可視光応答性を共に制御できることが明らかになった。

また、ホメオトロピック配向を示すテンプレートフィルムについて SEM 観察を行い、モルフォロジーを評価した。スメクチック相を示す二官能性液晶モノマーを液晶溶媒中で重合すると、モノマー濃度が 10% 以下の場合においても連続的なネットワーク構造が形成されることが分かった。また、液晶性マクロモノマーを用いた場合も同様の構造が得られた。これらの液晶ポリマーネットワークをテンプレートとすることにより、液晶成分の濃度が低い場合においても、共連続構造を有する IPN が形成可能であることが分かった。

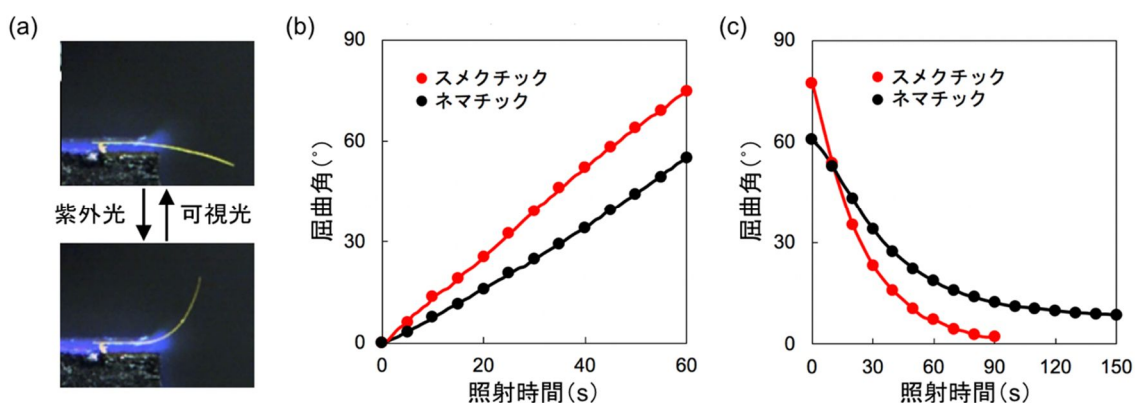


図 2 IPN フィルムの光屈曲挙動。(a) スメクチック型フィルムの光屈曲。(b) 紫外光照射時における屈曲角の時間変化。(c) 可視光照射時における屈曲角の時間変化。

### (2) セミ IPN を用いた積層型光運動材料の開発

架橋アゾベンゼン液晶高分子と非晶高分子から成る IPN について、非晶成分を非架橋とするセミ IPN を作製した。セミ IPN フィルムをポリメチルメタクリレートおよびポリブチルメタクリレートのフィルムに積層して加熱することにより二層型フィルムを得た。このフィルムに紫外光・可視光を照射すると可逆的に屈曲した。二層型フィルムは剥離することなく繰り返し変形が可能であることが分かった。これは各層の非晶高分子成分が相互拡散するためであると考えている。また、セミ IPN フィルムは加熱下において 3 次元的に成形することが可能であった（図 3a）。従来の光運動材料は架橋系であるため加工性に乏しいことが課題であったが、セミ IPN 構造の形成により接着性・成形性が向上することが明らかになった。

### (3) 相分離構造形成による力学特性制御

ポリジメチルシロキサン中に架橋アゾベンゼン液晶高分子成分を分散させた相分離型フィルムを作製した。SEM 観察により構造を評価したところ、ポリジメチルシロキサンの連続構造中に数十マイクロスケールのアゾベンゼンポリマードメインを有する海島構造が観察できた（図 3b）。伸長試験により力学特性を評価したところ、ポリジメチルシロキサン成分が連続構造をとることにより、IPN と比較して破断ひずみが飛躍的に向上した。このフィルムも紫外光照射下において変形を示し、マイクロメートルスケールで分布した架橋アゾベンゼン液晶高分子が力発生に寄与することが分かった。

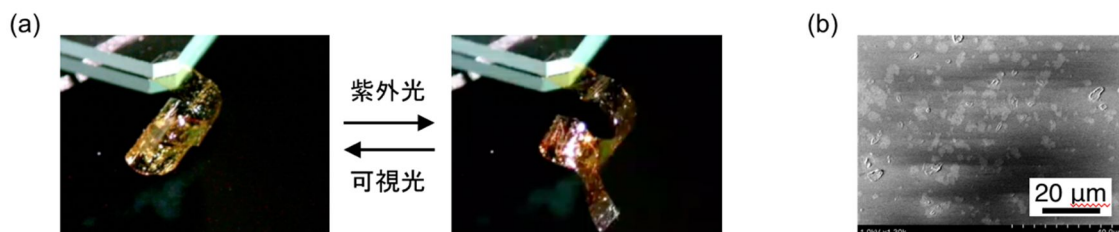


図 3 (a) セミ IPN 積層フィルムの光変形挙動。(b) 相分離型光運動材料の SEM 像。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ube Toru, Tsunoda Haruna, Kawasaki Kyohei, Ikeda Tomiki	4. 巻 9
2. 論文標題 Photoalignment in Polysiloxane Liquid Crystalline Elastomers with Rearrangeable Networks	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Optical Materials	6. 最初と最後の頁 2100053 ~ 2100053
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adom.202100053	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ube Toru, Ikeda Tomiki	4. 巻 7
2. 論文標題 Photomobile Polymer Materials with Complex 3D Deformation, Continuous Motions, Self Regulation, and Enhanced Processability	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Advanced Optical Materials	6. 最初と最後の頁 1900380 ~ 1900380
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adom.201900380	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ube Toru	4. 巻 51
2. 論文標題 Development of novel network structures in crosslinked liquid-crystalline polymers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 983 ~ 988
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-019-0224-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Toru Ube, Takuya Yoda, Tomiki Ikeda	4. 巻 45
2. 論文標題 Fabrication of photomobile polymer materials with phase-separated structure of crosslinked azobenzene liquid-crystalline polymer and poly(dimethylsiloxane)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Liquid Crystals	6. 最初と最後の頁 2269-2273
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/02678292.2018.1516822	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 須賀郁美・宇部達・池田富樹
2. 発表標題 アゾベンゼン架橋剤を組み込んだビシクロヘキシルポリマーの光応答性
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松田光成・今井順平・鈴木貴也・宇部達・藤沢宣・長谷部浩史・高津晴義・池田富樹
2. 発表標題 マクロモノマーを用いた液晶表示デバイスの創製
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 須賀郁美・宇部達・池田富樹
2. 発表標題 異なるメソゲンを有する光運動材料の駆動特性
3. 学会等名 2020年日本液晶学会オンライン研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松田光成・今井順平・鈴木貴也・宇部達・藤沢宣・長谷部浩史・高津晴義・池田富樹
2. 発表標題 高分子ネットワークを用いた液晶デバイスの電気光学特性
3. 学会等名 2020年日本液晶学会オンライン研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 菅原智直、宇部達、池田富樹
2. 発表標題 高速応答を示す光駆動型相互侵入高分子網目フィルムの創出
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 須賀郁美、宇部達、池田富樹
2. 発表標題 ビシクロヘキサン部位を有する架橋アゾベンゼン液晶高分子の光応答性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松田侑樹、宇部達、池田富樹
2. 発表標題 架橋アゾベンゼン液晶高分子薄膜を組み込んだ多積層型光運動材料の創製
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Toru Ube, Shota Sasaki, Kenji Katayama, Masayasu Muramatsu, Hikaru Sotome, Hiroshi Miyasaka, Kenji Kamada, Tomiki Ikeda
2. 発表標題 Precise Actuation of Crosslinked Liquid-Crystalline Polymers by Two-Photon Processes
3. 学会等名 27th International Liquid Crystal Conference (ILCC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Toru Ube
2. 発表標題 Control of Three-Dimensional Motions in Crosslinked Liquid-Crystalline Polymer Materials
3. 学会等名 1st Glowing Polymer Symposium in KANTO (GPS-K2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 内藤圭吾、宇部達、池田富樹
2. 発表標題 多積層型光運動材料の創製
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

中央大学研究開発機構精密分子配向研究ユニット <a href="http://c-faculty.chuo-u.ac.jp/~tikeda/ikedalab/">http://c-faculty.chuo-u.ac.jp/~tikeda/ikedalab/</a>
---

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------