

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：32619

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23750259

研究課題名(和文) 超高速応答可能な液晶性環動ゲルアクチュエータの開発

研究課題名(英文) Development of ultra-fast responsive actuator composed of liquid crystalline slide-ring gels

研究代表者

木戸 脇 匡俊 (Kidowaki, Masatoshi)

芝浦工業大学・工学部・准教授

研究者番号：80401230

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では液晶性を有するポリロタキサン(以下PR)とその架橋体を合成し、可動な架橋構造を有する新奇な液晶ゲルの合成とその応用を検討した。PRは複数の環状分子をひも状の高分子が貫通した分子構造をもち、分子ネックレスとも呼ばれる。このPRの環状分子同士を結合することで、架橋点が自由に動く環動高分子材料を合成することができる。本研究ではPRの環状分子に液晶基を結合し、側鎖が可動な液晶性PRを合成した。これを環動高分子にして低分子液晶で膨潤することで液晶性ゲルを合成することに成功した。得られた液晶性環動ゲルの膨潤特性や温度応答特性、力学物性を調べることでソフトアクチュエータとしての可能性を見出した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we examined synthesis and application of a novel liquid crystalline polymers and their crosslinked polymers having movable crosslinks based on a polyrotaxane (PR) structure. PR has a supramolecular structure in which linear polymer penetrates a number of the cyclic molecules, referred to as molecular necklace. We synthesized a liquid crystalline PR having movable side chains by binding liquid crystal groups in the cyclic molecule of the PR. And succeeded in synthesizing a liquid crystalline gel can be swollen with the low molecular weight liquid crystal in the slide-ring polymer. We found the possibility of as a soft actuator by examining temperature response characteristics, swelling properties, and the mechanical properties of the liquid crystalline slide-ring gels.

研究分野：材料化学

科研費の分科・細目：高分子・繊維材料

キーワード：環動ゲル 液晶ゲル ポリロタキサン 高分子液晶 アクチュエータ

1. 研究開始当初の背景

近年のロボット技術の発展は目覚ましく、産業用ロボットだけでなく医療や福祉、介護ロボット等、より人間生活に近い環境での利用に関心が高まっている。人間との調和という観点から、その動力にはモーターのような機械ではなく、各種の高分子ゲルやエラストマーなどの柔軟性に富んだ人工筋肉・ソフトアクチュエータの開発が期待されている。中でも液晶ゲルと呼ばれる高分子網目に低分子液晶を溶媒として取り込んだゲル材料は、溶媒を含まないエラストマーフィルムや高分子電解質ゲル等に比べ、低電圧かつ高速で応答するため人工筋肉・ソフトアクチュエータに好適な素材として注目されている。この液晶ゲルは、高分子網目が低分子液晶を溶媒として含むことで、系の液晶性（誘電異方性）を下げずに弾性率のみを下げた高い応答性を獲得しているが、一方でその強度が低下するという問題があった。

液晶ゲルは、約35年前にソフトマター物理の開拓者の一人であるde Gennes (C. R. Acad. Sci., Ser. B, **281**, 101 (1975)) によりその概念が示されて以来、多くの研究者らにより理論的・実験的研究がなされている。約20年前には、液晶配向変化により自発変形する液晶エラストマーが Finkelmannらにより報告された (*Macromol. Rapid. Commun.*, **12**, 717 (1991))。それ以後、様々な分子構造をもつ液晶ゲル材料が合成されているが、これらの材料の多くは、主鎖型あるいは側鎖型高分子液晶を2官能あるいは3官能の架橋剤（ジアクリレート等）で架橋した構造もつ。

最近、ゲル材料の分野ではユニークな架橋構造をもつ高性能ゲルの開発が行われ、国内ではダブルネットワークゲル（北大、長田・グングループ）やナノコンポジットゲル（川村理化、原口グループ）、環動ゲル（東大、伊藤グループ）などがあり、それぞれ超高強度や高伸長性など興味深い物性を示すことから国内外で注目を集めている。

本研究は柔軟かつ強靱な液晶ゲル素材を開発するために、環動ゲルの可動な架橋構造に着目し、架橋点が自由に動く液晶ゲル材料の合成を試みる。本研究は人工筋肉・ソフトアクチュエータへの応用を目指し、新規な液晶ゲル材料を創製する当該分野の発展的研究課題と位置付けられる。

環動ゲルは、超分子化合物の一つであるネックレス状高分子（ポリロタキサン）の

環状分子同士を架橋することで得られ、架橋点は高分子鎖状を自由に動かすることができる（図1）。この特徴により環動ゲルは、他のゲル材料にはない低い弾性率と強靱さをあわせもつことが知られている。申請者はこの環動ゲルの特徴が液晶ゲルに求められていた柔軟さと強靱さという相反する2つの性質を同時に実現できることから、液晶性環動ゲルを着想するに至った。

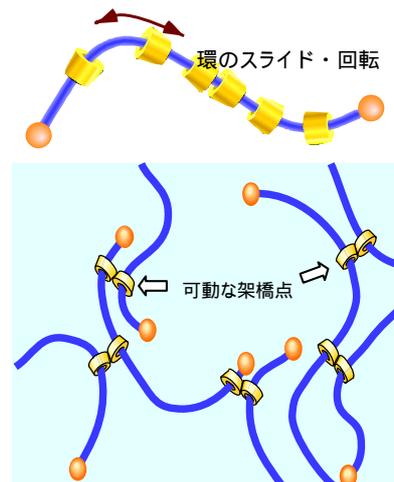


図1 ポリロタキサン（上）と可動な架橋構造（下）の模式図

2. 研究の目的

本研究では人工筋肉やソフトアクチュエータへの応用が期待できる新規な架橋高分子材料の創製を目指し、ネックレス状高分子であるポリロタキサンを応用して、液晶性（メソゲン）側鎖が軸高分子上を自由に動く側鎖型高分子液晶とその架橋体（液晶性環動ゲル）の合成と物性評価を目的とする。具体的にはポリロタキサンに液晶性基（メソゲン）を結合することで液晶性ポリロタキサンを合成し、これらを架橋して低分子液晶を含ませることで液晶性環動ゲルを合成し、低電圧・高速応答のソフトアクチュエータ材料の実現を試みる。

3. 研究の方法

本研究では、ポリエチレングリコール（PEG）と γ -シクロデキストリン（CD）を用いてポリロタキサンを合成し、次に側鎖となる液晶分子を種々の長さのスペーサーを介して環状分子に導入することによって、可動な液晶側鎖を有する高分子液晶を合成する。得られた液晶性ポリロタキサンを示差走査熱量計（DSC）やホットステージを組み合わせた偏光顕微鏡及び広角X線回折の観測をするとともに、低分子液晶との相溶性を調べる。さらに液晶性ポリロタキサンを架橋させることで液晶性環動ゲルを得る。架橋には温度の選択が比較的自由的な光架橋を利用する。

得られた液晶性環動ゲルは、温度応答特性や電場応答特性を調べることでソフトアクチュエータとしての可能性を探求する。

4. 研究成果

(1) 液晶化ポリロタキサンの合成

ポリロタキサン (PR) は、難溶性の高分子であり、特に PEG と α -CD から合成される PR は、極性が高く、極性の低い有機溶媒にはほとんど溶解しない。特に液晶のような有機化合物との相溶性は低いいため、PR の架橋体に液晶を含浸させ、柔軟なゲル状化合物を得るためには、化学修飾による PR の極性改変が必要となる。そこで本研究では、図 2 に示すように PR の環状分子に液晶基 (メソゲン) を結合し、PR の液晶化を行った

メソゲンには代表的な液晶であるシアノビフェニル (5CB) と合成の容易なアゾベンゼン誘導体を検討した。アゾベンゼン誘導体では、PR との結合方向を変えた、Head-on 型と Side-on 型の合成を検討した。各メソゲンは酸クロライドとして α -CD の持つ 18 個の水酸基にエステル結合で導入した。Head-on 型では 5CB とアゾベンゼンともに高い修飾率 (50%以上対水酸基) での導入が可能であり、得られた PR は液晶性を示した。一方、Side-on 型では仕込比を変えても修飾率は 10%以下となり液晶性の PR は得られなかった。

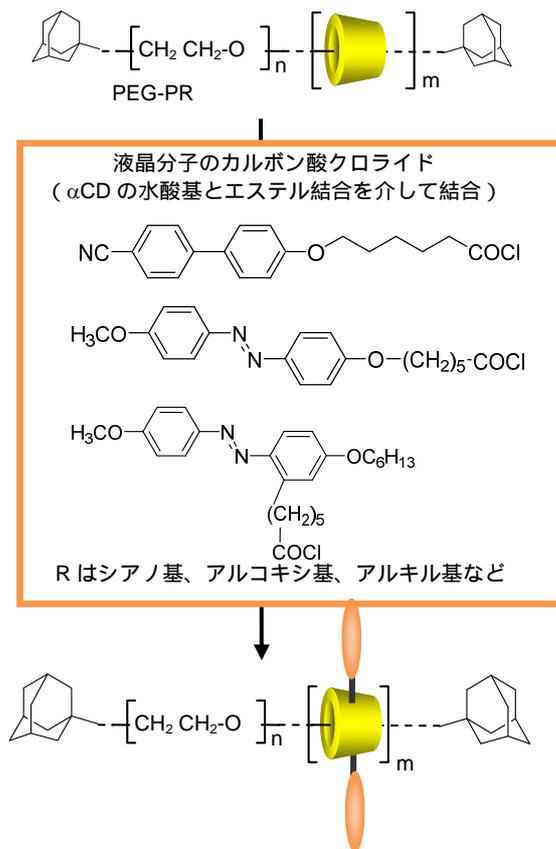


図 2 液晶性ポリロタキサンの合成

(2) 液晶化ポリロタキサンの架橋

Head-on 型アゾベンゼンで修飾した PR について、架橋によるゲル化を検討した。1,1-carbonyldiimidazole (CDI) を架橋剤として用い、CD 上のメソゲンで置換されていない水酸基を利用して液晶化 PR のゲル化を行った。図 3 にアゾベンゼンの修飾率が異なる PR (AzPR) を脱水の Dimethylsulfoxide に種々の濃度でそれぞれ溶解し、ゲル化を行った結果を示した。この結果からゲル化は溶液中の水酸基濃度が 1 mol/L 以上で起きており、AzPR の濃度には依存しないことがわかった。

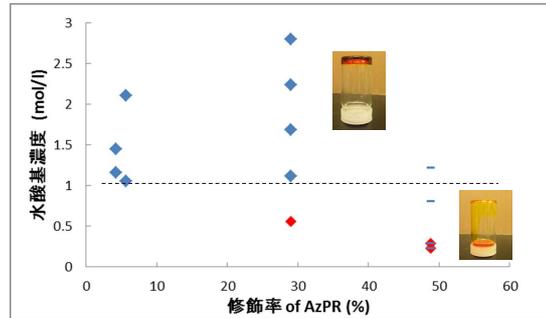


図 3 水酸基濃度とゲル化の関係
：ゲル、：ゾル

(3) アゾベンゼン化 PR ゲルの膨潤特性

上記で合成した AzPR ゲルのジクロロメタンとクロロホルム、および低分子液晶である 5CB に対する膨潤挙動を検討した。結果を表 1 に示す。ゲルの膨潤度はメソゲンの修飾率に依存し、修飾率の高いゲルはクロロホルムや 5CB に高い膨潤度を示した。一方、修飾率の低いゲルは、5CB にほとんど膨潤しなかった。これは CD に複数存在する水酸基にメソゲンを置換することで、PR の極性が低下し、低極性の有機溶媒や 5CB に対する親和性が高くなったためと考えられる。

表 1 各種溶媒に対する AzPR ゲルの膨潤度

サンプル No.	修飾率	Wt% of AzPR	溶媒	乾燥重量 mg	膨潤重量 mg	膨潤率
1	4.2	7.9	CH ₂ Cl ₂	6.2	6.5	107%
2	4.2	14.6	CH ₂ Cl ₂	11.7	15.2	130%
3	4.2	20.4	CH ₂ Cl ₂	13.1	14.9	113%
4	4.2	7.9	CHCl ₃	4.6	5.8	128%
5	4.2	14.6	CHCl ₃	10.0	14.5	145%
6	4.2	20.4	CHCl ₃	10.7	15.3	143%
7	4.2	7.9	5CB	5.7	6.2	109%
8	4.2	14.6	5CB	7.8	8.0	102%
9	4.2	20.4	5CB	15.9	16.6	104%
10	29.0	7.9	CHCl ₃	18.1	480	264%
11	29.0	14.6	CHCl ₃	20.5	80.9	394%
12	29.0	20.4	CHCl ₃	11.8	36.0	305%
13	29.0	7.9	5CB	18.1	22.7	125%
14	29.0	14.6	5CB	20.5	27.0	132%
15	29.0	20.4	5CB	11.8	15.1	129%

(4) 液晶モノマーと架橋性ポリロタキサンを用いた液晶ゲルの合成

PR にビニル基を修飾した PR 架橋剤と液晶モノマーをラジカル重合することで、図 4 に示すような液晶性環動ゲル (LCSRG) の調製を試みた。

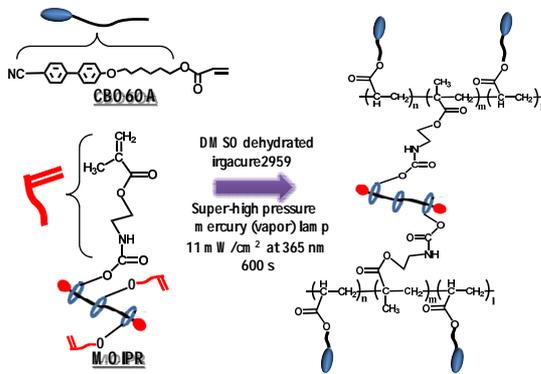


図4 ラジカル重合による液晶性環動ゲルの合成

液晶モノマーにはシアノビフェニルをメソゲンとする (CB060A) を合成した。また、PR に架橋基となる methacryloyloxyethyl isocyanate (MOI) を反応させて MOI-PR を合成した。低分子液晶溶媒 (5CB) への膨潤度の向上を図り、Hydroxypropyl 基や Phenyl 基を PR に修飾した PR 架橋剤も合成した。液晶ビニルモノマーと種々の PR 架橋剤、および光重合開始剤を脱水 DMSO 中で加熱溶解し、紫外光照射により液晶ネットワークを合成した。洗浄・乾燥した後、5CB に膨潤させて LCSRG を得た。

種々の架橋剤の合成結果を表2に示す。各置換基の修飾率 (DS) は、¹H NMR より算出した。MOI の修飾率を高くすると架橋密度が高くなり、ゲルの柔軟性が損なわれると考え、修飾率を低く合成した。MOI-PVA の修飾率は、架橋基間の距離が PR 架橋剤と同程度になるように調整した。

表2 PR 架橋剤の種類と構造

X=	DS of MOI [%]	DS of X [%]
MOI-PR	5.4	-
MOI-HPR [CH ₂ CH(CH ₃)O] _n H	4.0	30.0
MOI-PhPR CONHPh	0.1	30.0
MOI-PVA	2.6	-

DS: 水酸基の置換率

種々の架橋剤を用いて合成した LCG の 5CB に対する膨潤度測定結果を図5に示す。比較として PVA に MOI を修飾したマクロ架橋剤での合成も行った。架橋剤濃度は 0.7wt%、1.3wt% について調べた。また、膨潤度の算出には以下の式 (1) を用いた。W は膨潤状態の LCG 重量、W₀ は乾燥状態の LCG 重量を表す。

$$\text{Swelling ratio}(\%) = (W/W_0) \times 100 \quad (1)$$

図5より、全ての LCG に関して架橋剤濃度が

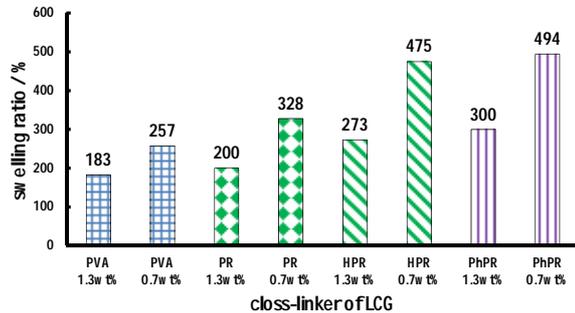


図5 種々の架橋剤を用いて合成した液晶環動ゲルの 5CB に対する膨潤度 (室温)

低い程、膨潤度は高くなることが確認された。PR、HPR、PhPR を架橋剤とした LCG の膨潤度を比較すると、PhPR>HPR>PR となっている。未修飾 PR は CD 上の多数の水酸基が水素結合を形成することが知られている。そのため架橋点が凝集しているが、HPR は Hydroxypropyl 基が水素結合を抑制するため膨潤度が高くなったと考えられる。PhPR は水素結合の抑制に加え、疎水的な Phenyl 基が 5CB との相溶性を向上させて膨潤度がより高くなったと推測される。

(5) 液晶性環動ゲルの温度応答特性

LCG の 5CB への膨潤度変化 (温度依存性) を図6に示す。温度の上昇に伴い膨潤度が増加する等方性のネットワークとは異なり、LCN は温度の上昇に伴ってある温度で膨潤度が減少し、再びある温度で増加する挙動を示した。30 において、LCN および 5CB は液晶相であることが偏光顕微鏡観察より示唆される。また、33 より高温で LCN は液晶相であるが、5CB は等方相に相転移して相分離が生じるため膨潤度が減少していると考えられる。さらに温度を上げていくと 55 付近から LCN も等方相となり、相分離が解消されるため膨潤度は増加していると推測される。

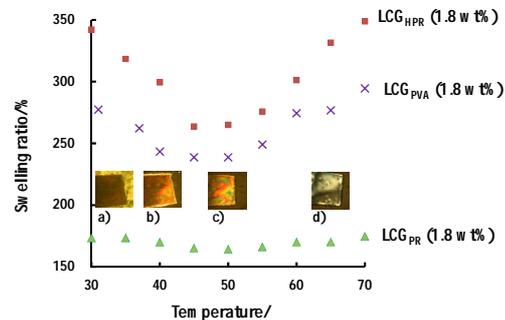


図6 液晶性環動ゲルの 5CB に対する膨潤度の温度依存性。図中の写真は各温度での偏光顕微鏡観察結果を示す。

(6) 液晶性環動ゲルの伸長挙動

LCSRG の伸長試験結果を図7に示す。同じ架橋剤濃度 (1.3wt%) の LCG において、破断

伸長率は $LCG_{HPR} > LCG_{PVA} > LCG_{PR}$ 、応力は $LCG_{PVA} > LCG_{PR} > LCG_{HPR}$ となった。これらのことから、 LCG_{HPR} は引っ張りに対してより大きく伸長し、きわめて柔軟であることがわかった。これらのことから、架橋剤構造の違いが LCG の膨潤特性及び力学特性に大きく寄与していることがわかった。

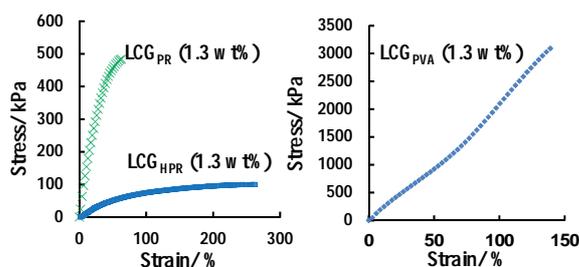


図7 液晶性環動ゲルの応力伸長曲線

以上の研究結果からポリロタキサン構造を持つ、新規な液晶およびそのゲル材料の合成に成功した。PR の性質は修飾する置換基によって大きく変化させることができ、メソゲンの修飾によって液晶性を発現することや低極性の有機溶媒に可溶となることが示された。また、メソゲン修飾された PR は、架橋剤を用いることで可動な架橋点を有する 3次元ネットワークを形成し、有機溶媒だけでなく低分子液晶溶媒にも膨潤して液晶ゲルを生成することがわかった。さらに、PR を高分子架橋剤として液晶モノマーとラジカル重合することによって液晶性環動ゲルを合成することにも成功した。この PR を架橋剤とする方法は、これまでに数多く報告されている液晶性のビニルモノマーへの適用が可能であるため、きわめて汎用性の高い液晶性環動ゲルの合成法だと考えられる。この様にして得られた液晶性環動ゲルの力学物性は、PR 架橋剤に修飾された置換基の影響を強く受け、特にヒドロキシプロピル基が修飾された PR 架橋剤では、きわめて柔軟で高伸長なゲルが生成することがわかった。このような液晶ゲルの性質は、電場をはじめとする外部刺激に対して感度よく良好に応答するアクチュエータへの応用が期待できる。

本研究は、古くから知られていて、一大産業にも発展している液晶材料と、ポリロタキサンという新しい概念・材料との融合が可能であることを示しており、本研究をさらに発展させることで、これまでにない物性・特性を示す新たな材料の創出が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件) 査読有の論文のみ

Katsuno, C.; Konda, A.; Urayama, K.; Takigawa, T.; Kidowaki, M.; Ito, K., "Pressure-Responsive Polymer Membranes of Slide-Ring Gels with Movable Cross-links", *Advanced Materials*, **25**, 4636-4640 (2013)
DOI:10.1002/adma.201301252.

Hayashi, Y.; Tabata, T.; Kidowaki, M.; Ito, K., "Slide-Ring Materials for Abrasion Resistant Coatings", *Toso Kogaku*, **47(6)**, 182(10)-191(19) (2012).

<http://jcot.gr.jp/download/47-06-2.pdf>

Bitoh, Y.; Akuzawa, N.; Urayama, K.; Takigawa, T.; Kidowaki, M.; Ito, K., "Peculiar Nonlinear Elasticity of Polyrotaxane Gels with Movable Cross-links Revealed by Multiaxial Stretching", *Macromolecules*, **44**, 8661-8667 (2011).

DOI:10.1021/ma201530z

Li, W.; Guo, Y.; He, P.; Yang, R.; Li, X.; Chen, Y.; Liang, D.; Kidowaki, M.; Ito, K., "Preparation and study of alkyl carbamylated polyrotaxanes with large hysteresis during sol-gel phase transition", *Polymer Chemistry*, **2**, 1797-1802 (2011).

DOI:10.1039/c1py00081k

Inomata, A., Kidowaki, M., Sakai, Y., Yokoyama, H.; Ito, K., "Orientational Motions in Mesogenic Polyrotaxane and Local Mode Relaxations of Polymer Segments in Solid State Polyrotaxane", *Soft Matter*, **7**, 922-928 (2011).

DOI:10.1039/c0sm00930j

〔学会発表〕(計 37 件)

2014 年 (4 件)

白石哲也、木戸脇 匡俊、他 3 名、「フィルム状液晶性環動ゲルの配向膜上での調製」、平成 26 年度繊維学会年次大会、タワーホール船堀、2014 年 6 月 12 日

林 拓矢、木戸脇 匡俊、他 4 名、「液晶性環動ゲルの刺激応答性と力学物性」、平成 26 年度繊維学会年次大会、タワーホール船堀、2014 年 6 月 12 日

白石哲也、木戸脇 匡俊、他 2 名、「配向膜上での液晶性環動ゲルの調製」、第 63 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場、2014 年 5 月 28 日

林 拓矢、木戸脇 匡俊、他 4 名、「アゾベンゼン化ポリロタキサンを用いた環動性液晶ゲルの力学物性」、第 63 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場、2014 年 5 月 29 日

2013 年 (5 件)

林 拓矢、木戸脇 匡俊、他 4 名、「低分子

液晶を含んだアゾベンゼン化ポリロタキサンゲルの合成と物性」、第62回高分子討論会、金沢大学、2013年9月13日

木戸脇 匡俊、他7名、「液晶環動高分子の合成と一軸配向試料の調製」、第62回高分子討論会、金沢大学、2013年9月11日

林 拓矢、木戸脇 匡俊、他4名、「アゾベンゼン化ポリロタキサンを用いた液晶ゲル刺激応答と力学物性」、2013年日本液晶学会討論会、大阪大学豊中キャンパス、2013年9月8日

神原大輝、木戸脇 匡俊、他5名、「Side-on型アゾベンゼンメソゲンを修飾したポリロタキサンの合成と光応答」、第62回高分子学会年次大会、国立京都国際会館、2013年5月31日

林 拓矢、木戸脇 匡俊、他7名、「アゾベンゼン化ポリロタキサンを用いた液晶ゲルの合成」、第62回高分子学会年次大会、国立京都国際会館、2013年5月31日

2012年（14件）

中田有亮、木戸脇 匡俊、他7名、「ポリロタキサン誘導体で架橋した液晶ゲルの温度による力学物性変化」、第61回高分子討論会、名古屋工業大学、2012年9月19日

神原大輝、木戸脇 匡俊、他6名、「Side-on型アゾベンゼンメソゲンを修飾したポリロタキサンの合成と液晶性」、第61回高分子討論会、名古屋工業大学、2012年9月19日

神原大輝、木戸脇 匡俊、他3名、「Side-on型アゾベンゼンメソゲンを修飾したポリロタキサンの合成」、第61回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2012年5月30日

中田有亮、木戸脇 匡俊、他4名、「ポリロタキサン誘導体で架橋した液晶ゲルの力学物性」、第61回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2012年5月30日
他10件

2011年（14件）

中田有亮、木戸脇 匡俊、他2名、「液晶性ポリロタキサンをマクロ架橋剤とした液晶ゲルの合成と物性 - 架橋剤構造の効果」、第60回高分子討論会、岡山大学津島キャンパス、2011年9月28日

木下一喜、木戸脇 匡俊、伊藤耕三、「可動なアゾベンゼン側鎖を有するポリロタキサンの光配向」、第60回高分子討論会、岡山大学津島キャンパス、2011年9月28日
木下一喜、木戸脇 匡俊、伊藤耕三、「可動なメソゲン側鎖を有する液晶性ポリロタキサンの合成と物性」、第60回高分子学会年次大会、大阪国際会議場、2011年5月27日

中田有亮、木戸脇 匡俊、他2名、「ポリロタキサンをマクロ架橋剤とした液晶ゲル

の合成と物性」、第60回高分子学会年次大会、大阪国際会議場、2011年5月27日
他10件

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木戸脇 匡俊 (Kidowaki, Masatoshi)
芝浦工業大学・工学部・応用化学科・准教授
研究者番号：80401230