

研究種目：若手研究 (B)
研究期間：2007～2008
課題番号：19750176
研究課題名 (和文) ディスコチック液晶を用いた架橋液晶高分子の光アクチュエーターへの応用
研究課題名 (英文) Application to photoactuator of crosslinked liquid-crystalline polymers with discotic phases
研究代表者
間宮 純一 (MAMIYA JUN-ICHI)
東京工業大学・資源化学研究所・助教
研究者番号：80401511

研究成果の概要：

本研究では、重合性円盤状液晶（ディスコチック液晶）に着目し、高配向かつ高架橋液晶高分子を調製することにより、屈曲・伸縮・回転など多彩な運動モードを実現できる光アクチュエーターへの展開を試みた。ディスコチック液晶性を示すアゾベンゼン・トリフェニレン誘導体を合成し、新たな光運動材料を創出することができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	0	2,100,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	390,000	3,790,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：液晶・光運動・架橋高分子・ディスコチック・光アクチュエーター

1. 研究開始当初の背景

架橋液晶高分子は、フォトクロミック分子の微小な変化を緻密な階層構造によって巨視的な変形へと導く新しい光エネルギー変換材料である。光エネルギーを力学仕事へ変換できれば、従来にない光アクチュエーターとして人工筋肉、光デバイスなど極めて広範な応用が可能となる。

架橋液晶高分子フィルムを作製するためには、相分離を起こさず安定な液晶性を示し、かつ高い配向度を達成するために、液晶性を示しつつ架橋構造を形成することができるディスコチック液晶を用いることを考えた。

2. 研究の目的

重合基を有する光応答性ディスコチック液晶を用いて、フィルム全体が強く関連した高配向架橋液晶高分子を作製することができれば、高効率に光エネルギーを力学的エネルギーに変換できる新たな光・力変換材料となりうるとの着想に至った。本研究では、重合基と光応答部位を有するディスコチック液晶の合成・架橋液晶高分子フィルムの調製・光・力変換材料の高効率化を目的とし、新たな光アクチュエーターの創成を行った。

3. 研究の方法

ディスコチック液晶のメソゲンコアとしてトリフェニレン化合物を基本骨格とし、光応答性基および重合基などの側鎖を有する新しい液晶モノマーを合成した。

合成したフォトクロミック液晶高分子の液晶性を偏光顕微鏡によるテクスチャー観察、DSCによる熱測定、X線回折などによって評価した。

また、合成した化合物を用いて架橋液晶高分子フィルムを調製し、その光応答性を評価した。

4. 研究成果

重合基を有するアゾベンゼン誘導体を直接またはアルキルスぺーサーを介して導入した、2種類のトリフェニレン誘導体を設計・合成した。合成した両化合物は、溶液中において光応答性を示した。

また合成した化合物の液晶性を評価したところ、アゾベンゼン部位との間にアルキルスぺーサーを介し、十分な柔軟性を有するトリフェニレン誘導体 (AB6TP) のみが液晶性を示すことが明らかとなった。

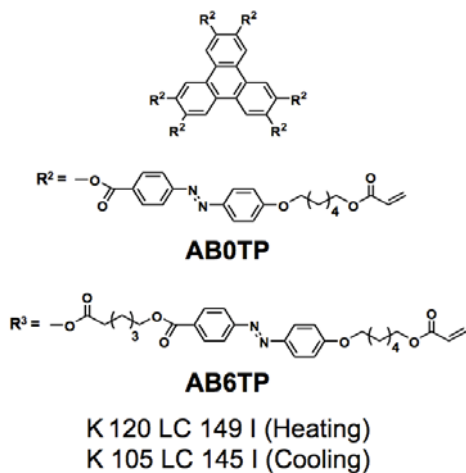


図1. トリフェニレン-アゾベンゼン化合物

次に、テフロン薄膜を摩擦転写したガラス基板を用いて液晶セル (PTFE セル) を作製し、液晶性を示すトリフェニレン誘導体の配向制御について検討した。PTFE セル中において、トリフェニレン誘導体は一軸配向を示し、テフロン の掃引方向に対してアゾベンゼン部位が垂直方向に配向していることが明らかとなった。さらに、PTFE セルを用いてトリフェニレン誘導体を光重合することにより、架橋ディスコチック液晶高分子フィルムを調製した。調製したフィルムの光応答挙動

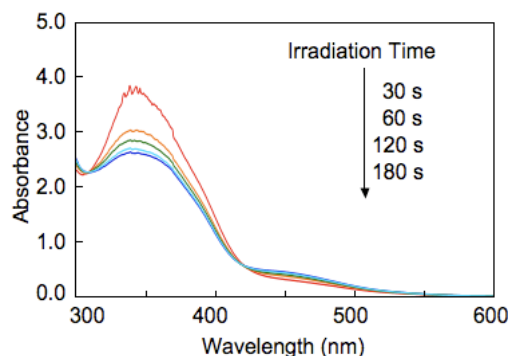


図2. フィルム状態における紫外・可視吸収スペクトル

について検討したところ、紫外光照射により光源方向に向かってチルトしながら屈曲した。また、可視光を照射すると、わずかな動きのみを示した。小角 X線回折測定より、液晶分子はテフロン掃引方向に対して約 30° の傾きをもってカラム組織を形成することがわかった。このために、フィルムは紫外光照射により掃引方向に対してチルトして屈曲すると考えている。また、重合前後におけるトリフェニレン誘導体の測定から、重合後に未反応の重合基を確認することができ、フィルム内の架橋密度は低いことが明らかとなった。そのため、可視光照射によるアゾベンゼンのシス-トランス異性化に伴う配向復元能は弱く、可視光を照射してもフィルムは元の形状に戻らないと推察している。

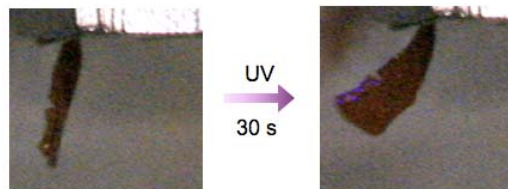


図3. 紫外光照射によるフィルムの屈伸運動

本研究を通して、新たな重合性アゾベンゼン含有トリフェニレン誘導体を開発し、ディスコチック液晶の配向秩序度の低下を巨視的な変形へと変換できることが明らかとなった。しかしながら、本研究で調製した架橋ディスコチック液晶高分子フィルムは、可視光照射により元の形状に復元できないという問題を抱える。これはトリフェニレン部位の自己凝集能が強く、かつ、可視光照射によるアゾベンゼンの逆異性化が、トリフェニレンによって形成されるカラム組織を復元する駆動力として有効に機能していないためであると考えている。

本研究で用いたトリフェニレンのプレーナー配向以外にも、ホメオトロピック配向を有する架橋ディスコチック液晶高分子フィルムは、異なる光運動を示すと期待でき、新たな光運動材料としての可能性を十分に秘めていると考えている。高秩序なカラム組織を実現し、光によるアゾベンゼンの異性化がトリフェニレン部位の配向を自在に制御できれば、本研究で用いたディスコチック液晶の配向制御法以外を用いて、さまざまな配向を誘起することができ、これまでとは異なる光運動を示す可能性があり、新たな光運動材料としての発展が期待できる。

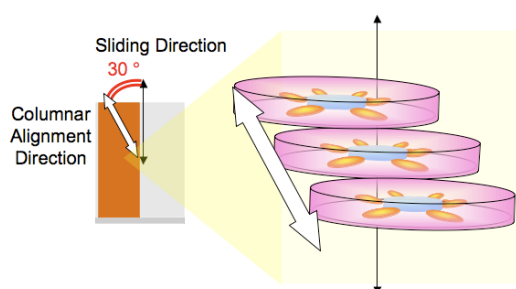


図4. フィルム内におけるトリフェニレンアゾベンゼン誘導体の分子配向の模式図

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

① Photomobile Polymer Materials-Variou Three-Dimensional Movements (Cover page)
M. Yamada, M. Kondo, R. Miyasato, Y. Naka, J. Mamiya, M. Kinoshita, A. Shishido, Y. Yu, C. J. Barrett and T. Ikeda
J. Mater. Chem., **19**, 60-62 (2009). 査読有

② Photoresponsive Behavior of Laminated Films Composed of a Flexible Plastic Sheet and a Crosslinked Azobenzene Liquid-Crystalline Polymer Layer with Different Initial Alignment of Mesogens
M. Yamada, M. Kondo, R. Miyasato, J. Mamiya, M. Kinoshita, Y. Yu, C. J. Barrett and T. Ikeda
Mol. Cryst. Liq. Cryst., **498**, 65-73 (2009). 査読有

③ Photomobile Polymer Materials - Towards Light-Driven Plastic Motors
M. Yamada, M. Kondo, J. Mamiya, Y. Yu, M. Kinoshita, C. J. Barrett and T. Ikeda
Angew. Chem. Int. Ed., **47**, 4986-4988 (2008). 査読有

④ Is Chemical Crosslinking Necessary for the Photoinduced Bending of Polymer Films?

J. Mamiya, A. Yoshitake, M. Kondo, Y. Yu and T. Ikeda
J. Mater. Chem., **18**, 63-65 (2008). 査読有

[学会発表] (計 18 件)

① 化学修飾カーボンナノチューブを用いた架橋アゾベンゼン液晶高分子コンポジットの作製と光運動特性, 小澤 哲也・近藤 瑞穂・間宮 純一・木下 基・池田 富樹, 日本化学会第 89 回春季年会, 千葉 (日本大学理工学部船橋キャンパス), 3PA-040, 2009 年 3 月 29 日

② 架橋アゾベンゼン液晶高分子フィルムにおけるアゾベンゼンの光異性化および分子配向変化挙動の解析, 平岡 朋洋・島村 亜希・近藤 瑞穂・久保 祥一・間宮 純一・宍戸 厚・池田 富樹, 日本化学会第 89 回春季年会, 千葉 (日本大学理工学部船橋キャンパス), 3PA-045, 2009 年 3 月 29 日

③ 電子線架橋アゾベンゼン液晶高分子フィルムにおける光運動特性, 中 裕美子・間宮 純一・宍戸 厚・鷲尾 方一・池田 富樹, 日本化学会第 89 回春季年会, 千葉 (日本大学理工学部船橋キャンパス), 2C2-12, 2009 年 3 月 28 日

④ ディスコチック液晶を用いた架橋液晶高分子フィルムの作製と光運動特性, 宮下 広和・間宮 純一・木下 基・兪 燕蕾・池田 富樹, 日本化学会第 89 回春季年会, 千葉 (日本大学理工学部船橋キャンパス), 1PB-090, 2009 年 3 月 27 日

⑤ Photomobile Polymer Materials with Various Polymer Sheets
J. Mamiya, R. Miyasato, M. Yamada, Y. Yu and T. Ikeda
New Horizons of Photochromism - From Design of Molecules to Applications -, Arras, France, October 12-15, 2008.

⑥ 化学修飾カーボンナノチューブを用いた架橋アゾベンゼン液晶コンポジットの作製と光応答性, 小澤 哲也・近藤 瑞穂・間宮 純一・木下 基・池田 富樹, 第 57 回高分子討論会, 大阪 (大阪市立大学), 2N08, 2008 年 9 月 25 日

⑦ ウレア基を有するアゾベンゼン誘導体の合成および多重水素結合架橋型液晶高分子フィルムの光応答性, 高田 章博・吉武 晃・間宮 純一・木下 基・兪 燕蕾・池田 富樹,

2008年日本液晶学会討論会, 京都 (キャンパスプラザ京都), 3a09, 2008年9月19日

⑧ ディスコチック液晶を用いた架橋液晶高分子フィルムの作製と光応答挙動, 宮下 広和・間宮 純一・木下 基・兪 燕蕾・池田 富樹, 2008年日本液晶学会討論会, 京都 (キャンパスプラザ京都), 3a10, 2008年9月19日

⑨ 架橋アゾベンゼン液晶高分子フィルムにおけるアゾベンゼンの光異性化と光配向変化, 平岡 朋洋・山田 宗紀・近藤 瑞穂・久保 祥一・間宮 純一・宍戸 厚・池田 富樹, 2008年日本液晶学会討論会, 京都 (キャンパスプラザ京都), 3a11, 2008年9月19日

⑩ 電子線を利用した架橋アゾベンゼン液晶高分子の調製, 中 裕美子・間宮 純一・宍戸 厚・大島 明博・鷲尾 方一・池田 富樹, 2008年日本液晶学会討論会, 京都 (キャンパスプラザ京都), PA57, 2008年9月17日

⑪ 架橋アゾベンゼン液晶高分子フィルムの光-力変換におけるアゾベンゼン架橋剤の寄与, 近藤 瑞穂・杉本 学・間宮 純一・木下 基・兪 燕蕾・池田 富樹, 2008年日本液晶学会討論会, 京都 (キャンパスプラザ京都), PA58, 2008年9月17日

⑫ Preparation and Photoresponsive Behavior of Crosslinked Azobenzene Liquid-Crystalline Polymer Films with Oxyethylene Spacers
M. Kondo, J. Mamiya, A. Shishido, Y. Yu, M. Kinoshita and T. Ikeda
The 4th Japanese - Italian Workshop on Liquid Crystals (JILC '08) Nara Prefectural New Public Hall, Nara, Japan, July 7-8, 2008.

⑬ Photomechanical Effects of Liquid-Crystalline Polymers Crosslinked by Hydrogen Bonds
J. Mamiya, A. Yoshitake, A. Takata, M. Kondo, Y. Yu, C. J. Barrett and T. Ikeda
The 22nd International Liquid Crystal Conference (ILCC08), Jeju International Convention Center (ICC Jeju), Jeju island, Korea, ELA1022, July 4, 2008.

⑭ 架橋アゾベンゼン液晶高分子フィルムの光変形における光-力変換における架橋点の影響, 近藤 瑞穂・間宮 純一・木下 基・兪 燕蕾・池田 富樹, 第57回高分子学会年次大会, 横浜 (パシフィコ横浜 展示ホールD・アネックスホール), 1Pe147, 2008年5月28日

⑮ トリフェニレン部位を有する架橋アゾベンゼン液晶高分子フィルムの作製と光応答

性, 宮下 広和・間宮 純一・木下 基・兪 燕蕾・池田 富樹, 第57回高分子学会年次大会, 横浜 (パシフィコ横浜 展示ホールD・アネックスホール), 1Pe151, 2008年5月28日

⑯ 単層カーボンナノチューブを用いた架橋アゾベンゼン液晶高分子コンポジットの作製と光応答性, 小澤 哲也・近藤 瑞穂・間宮 純一・木下 基・兪 燕蕾・池田 富樹, 第57回高分子学会年次大会, 横浜 (パシフィコ横浜 展示ホール D・アネックスホール), 1Pe153, 2008年5月28日

⑰ 積層構成の異なる架橋アゾベンゼン液晶高分子複合フィルムの光運動特性, 山田 宗紀・近藤 瑞穂・間宮 純一・木下 基・兪 燕蕾・池田 富樹, 第57回高分子学会年次大会, 横浜 (パシフィコ横浜 展示ホールD・アネックスホール), 1Pf148, 2008年5月28日

⑱ 架橋フォトクロミック液晶高分子積層フィルムの光運動に対する基材フィルムの影響, 宮里 遼・山田 宗紀・間宮 純一・木下 基・兪 燕蕾・池田 富樹, 第57回高分子学会年次大会, 横浜 (パシフィコ横浜 展示ホール D・アネックスホール), 1Pf150, 2008年5月28日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

間宮 純一 (MAMIYA JUN-ICHI)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号: 80401511

(2) 研究分担者

なし

(3)

なし