

機関番号：12608

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2010

課題番号：19050003

研究課題名（和文） 架橋フォトクロミック液晶高分子を用いたメカニカル機能の創出

研究課題名（英文） Photomechanical Effect of Crosslinked Photochromic Liquid-Crystalline Polymers

研究代表者

宍戸 厚 (SHISHIDO ATSUSHI)

東京工業大学・資源化学研究所・准教授

研究者番号：40334536

研究成果の概要（和文）：

架橋液晶高分子を用いて光エネルギーを直接力学的仕事に変換する高分子光運動材料の開発を行った。架橋液晶高分子の分子配向や架橋密度が光運動に大きく影響することが明らかとなった。光活性層である架橋液晶高分子と汎用高分子フィルムの積層方法について検討し、回転・並進運動などより複雑な三次元光運動を示す積層型光運動材料を開発することに成功した。架橋液晶高分子を繊維状に成形すると光照射位置を変えるだけで繊維の屈曲方向を制御でき、人工筋肉や光駆動アクチュエーターへの展開が示された。

研究成果の概要（英文）：

We developed photomobile materials using crosslinked liquid-crystalline polymers, which could convert light energy to mechanical work directly. It was found that photomobile property was affected by molecular alignment of mesogens and crosslinking density of the polymers. The crosslinked liquid-crystalline polymers laminated to polyethylene films with an adhesion layer showed various three-dimensional movements, such as rotational and translational motions, by photoirradiation. We prepared crosslinked liquid-crystalline polymer fibers with photomobile property. The directional control in photomobility of the polymer fibers may lead to potential applications in artificial muscles and light-driven actuators.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	19,400,000	0	19,400,000
2008年度	19,400,000	0	19,400,000
2009年度	19,400,000	0	19,400,000
2010年度	19,400,000	0	19,400,000
年度			
総計	77,600,000	0	77,600,000

研究分野：高分子化学

科研費の分科・細目：

キーワード：光運動材料，架橋液晶高分子，フォトクロミズム，アクチュエーター

1. 研究開始当初の背景

筋肉による力の発現は分子レベルで制御されたケモメカニカル的なエネルギー変換機構に基づくことが明らかにされている。人工筋肉は生体の筋肉の代替組織として能動的に動くアクチュエーター素子を備えた構

造体であり、柔軟で強靱な性質と構造を持つ高分子が最適である。これまでに人工筋肉への応用を目指して、外部刺激に応答する高分子アクチュエーターが数多く開発されている。

われわれは最近、厚さ数ミクロン～数十ミ

クロンの架橋アゾベンゼン液晶高分子フィルムに紫外光を照射すると光の入射方向に90°以上屈曲し、可視光を照射するとフィルムは元の平坦な状態に戻ることを見いだした。さらに、照射光に直線偏光を用いることにより、屈曲方向を任意に制御できることを明らかにした。用いた高分子フィルムには、フォトクロミック分子であるアゾベンゼンが配向した状態で組み込まれている。紫外光照射によりフィルム表層でのトランス-シス異性化に伴う分子長の変化が協同的に誘起され、かつ秩序→無秩序転移に付随した収縮が表面層でのみ引き起こされる結果、屈曲が誘起されると考えている。この光屈曲挙動をアクチュエーターへと応用するためには、屈曲方向の制御や高分子フィルムの加工性など、さらなる検討が必要不可欠である。

2. 研究の目的

本研究では、フォトクロミック化合物を用いて光エネルギーを力学的エネルギーに変換する新しい光運動材料を開発し、三次元光アクチュエーターなどへ応用することを目的としている。架橋液晶高分子中にフォトクロミック分子であるアゾベンゼンを導入し、フィルムや繊維状などさまざまな形状に加工することにより、屈曲・伸縮・回転など多様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。光を照射すると運動する架橋フォトクロミック液晶高分子を用いることにより、バッテリー・電極・配線などが不要な軽量小型の光アクチュエーターが実現する。

3. 研究の方法

一官能性および二官能性のフォトクロミック化合物を合成し、液晶性を評価した。合成した液晶モノマーに重合開始剤を加えた混合サンプルを、さまざまな配向処理を施したセルに等方相温度で注入した後、液晶相温度に降温し重合を行うことにより、メソゲンがフィルム平面と平行もしくは垂直に並んだ架橋アゾベンゼン液晶高分子フィルムを調製した。調製した高分子フィルムに水銀灯もしくはLEDからさまざまな波長の光を照射し、フィルムの光応答性について検討した。

光運動特性を評価する指標の一つである、光照射により発生する応力について評価した。サンプルには、アゾベンゼン液晶モノマーと架橋剤を異なる割合で混合し、光重合することにより調製した架橋密度の異なる架橋液晶高分子フィルムを用いた。熱機械分析装置を用いてフィルム長を一定にしながらか照射時に発生するフィルムの応力を測定した。

4. 研究成果

(1) 架橋フォトクロミック液晶高分子フィルムにおけるフォトメカニカル機能

液晶モノマーおよび架橋剤の混合比を調整することにより架橋密度の異なる架橋液晶高分子フィルムを作製し、架橋液晶高分子フィルムにおける紫外光照射時に発生する応力について検討した。その結果、架橋剤濃度の増加に伴って応力が増大した。特に架橋剤濃度の最も高いフィルムにおいては、約1MPaを超える収縮力を示すことが明らかとなった(図1)。この結果から、架橋液晶高分子において液晶分子の配向変化を系全体に効率よく増幅させるためには、架橋点を増加させ、側鎖の液晶分子と主鎖との相関を強くすることが重要であることが分かった。

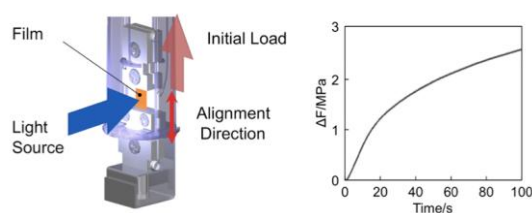


図1. 光照射による架橋液晶高分子フィルムの発生応力の評価

(2) 架橋フォトクロミック液晶高分子繊維の光運動

架橋液晶高分子を繊維状に加工し、その光運動特性を評価した。液晶性を示すアゾベンゼン共重合体とイソシアネート架橋剤を混合し、共重合体の液晶相温度にて引っ張り紡糸を行うことにより、架橋アゾベンゼン液晶高分子繊維を作製した。ガラス転移点以上の温度で紫外光を照射すると繊維は光源に向かって屈曲し、可視光照射により元の状態へ戻った。また、光照射方向を変えることにより運動方向を360°自在に制御できることがわかった(図2)。さらに、繊維を束ねて光発生応力を測定したところ、人間の骨格筋に近い値を得られることが明らかとなった。

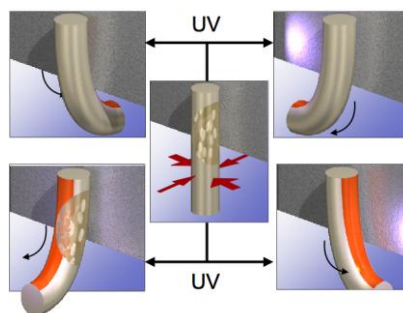


図2. 架橋液晶高分子繊維の三次元光運動

(3) 架橋ジアリールエテン液晶高分子の光運動特性

アゾベンゼン以外のフォトクロミック分子としてジアリールエテンに着目し、架橋ジアリールエテン液晶高分子の光運動特性を評価した。ジアリールエテンに液晶性を付与するため、ジアリールエテンコアの両側にメソゲンであるビフェニル基を導入し、液晶性を示すジアリールエテン誘導体を合成した(図3)。ジアリールエテン液晶を光重合し、架橋ジアリールエテン液晶高分子を調製した。紫外光を照射するとフィルムが紫色へと着色しながら光源方向へと屈曲し、さらに可視光を照射すると、ただちに無色の状態へと戻り、そのまま高温で保持すると初期の平坦な状態へと戻った(図3)。アゾベンゼン以外のフォトクロミック分子を用いても光運動材料を開発することができ、架橋フォトクロミック液晶高分子を用いた光運動材料の一般性を示すことができた。

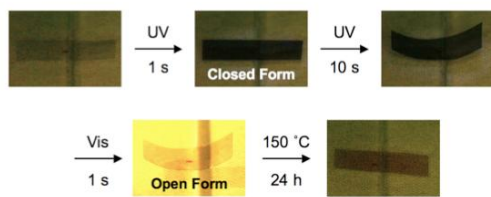
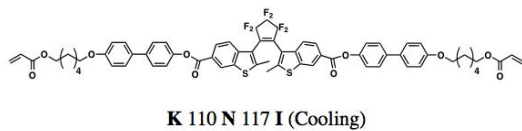


図3. ジアリールエテン誘導体を用いた光運動材料の創製

(4) 積層型光運動材料

多様な光運動を示す高分子材料の創製を目指し、汎用高分子フィルムと架橋液晶高分子層からなる積層型架橋液晶高分子フィルムを調製した。汎用高分子フィルムとしては、柔軟性や加工性に優れた低密度ポリエチレン (PE) 未延伸フィルムを用いた。架橋液晶高分子フィルムを、接着層を塗布した PE フィルム上に加熱圧着することにより、積層型光運動材料を作製した。この積層型光運動材料をベルトや非対称アーチ型に成形すると、光プラスチックモーターの回転運動(図4)やロボットアーム状の関節の動き(図5)など多様な運動を示すことを見いだした。光により運動する新しい高分子材料を創出することに成功した。



図4. 光プラスチックモーター

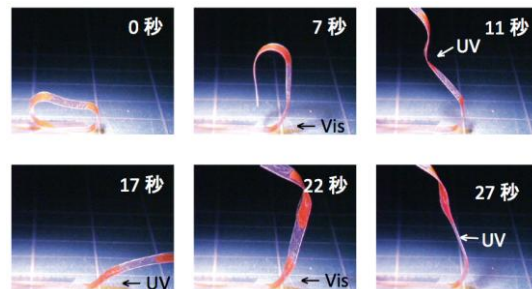


図5. 積層型架橋液晶高分子の柔軟運動

(5) 電子線架橋を利用した光運動材料の直接作製

積層型光運動材料における接着部の疲労耐久性を向上させるために、高分子フィルムと直鎖状アゾベンゼン液晶高分子が化学結合によって架橋した光運動材料の調製を試みた。アゾベンゼン液晶高分子が塗布された PE フィルムに直線偏光照射による一軸配向処理を施し電子線を照射したところ、アゾベンゼン液晶高分子層が接合した高分子フィルムを作製することができた(図6)。約 10 MGy の電子線を照射したフィルムでは、層間および層内において架橋が形成し、作製プロセスの簡便化と接合性の向上に成功した。また、電子線架橋した積層フィルムをリング状に成形し、一方向から紫外光を照射するとリングが光源方向に回転することを見いだした。

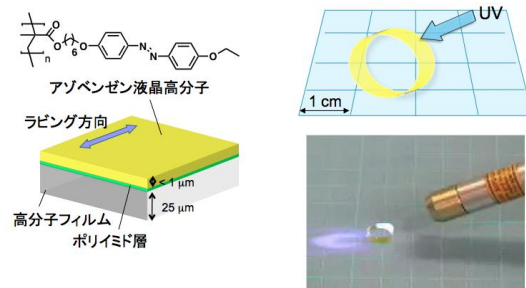


図6. 電子線架橋型光運動材料の回転運動

(6) 異種界面結合を利用した光運動材料の創製

基材フィルムの界面で光応答性高分子を直接反応させることができれば、従来の二層構造で必要であった接着剤を使用せず、より簡便なプロセスで光運動材料を作製できる。そこで、官能基同士の反応によって、光活性層と基材フィルムとの間に化学結合が形成した光運動材料を開発した。具体的には、光活性層として一級アミノ基を有する直鎖状アゾベンゼン液晶高分子を調製し、基材として表面にアルデヒド基を導入した EVAL® フィルムを用い、加熱によりフィルム界面においてイミン結合を形成した(図7)。続く延伸処理と光活性層の架橋により、アゾベンゼンが面内一軸配向したフィルムを得られた。紫外光照射と可視光照射に伴い、フィルムは可逆的に屈伸することが明らかとなった。

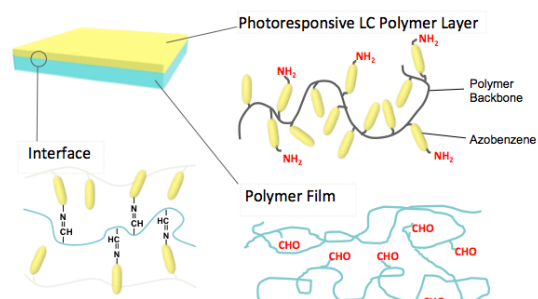


図7. 界面化学結合架橋型光運動材料

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計22件)

- (1) 中裕美子, 間宮純一, 宍戸厚, 鷲尾方一, 池田富樹, Direct Fabrication of Photomobile Polymer Materials with an Adhesive-free Bilayer Structure by Electron-beam Irradiation, *J. Mater. Chem.*, 21, 1681-1683 (2011). 査読有
- (2) 吉野太基, 近藤瑞穂, 間宮純一, 木下基, 兪燕蕾, 池田富樹, Three-Dimensional Photomobility of Crosslinked Azobenzene Liquid-Crystalline Polymer Fibers, *Adv. Mater.*, 22, 1361-1363 (2010). 査読有
- (3) 近藤瑞穂, 杉本学, 山田宗紀, 中裕美子, 間宮純一, 木下基, 宍戸厚, 兪燕蕾, 池田富樹, Effect of Concentration of Photoactive Chromophores on Photomechanical Properties of Crosslinked Azobenzene Liquid-Crystalline Polymers, *J. Mater. Chem.*, 22, 1361-1363 (2010). 査読有
- (4) 山田宗紀, 近藤瑞穂, 宮里遼, 中裕美子, 間宮純一, 木下基, 宍戸厚, 兪燕蕾, C. J. Barrett, 池田富樹, Photomobile Polymer Materials - Various Three-Dimensional

Movements, *J. Mater. Chem.*, 19, 60-62 (2009). 査読有

(5) R. Yin, W. Xu, 近藤瑞穂, C.-C. Yen, 間宮純一, 池田富樹, 兪燕蕾, Can Sunlight Drive the Photoinduced Bending of Polymer Films? *J. Mater. Chem.*, 19, 3141-3143 (2009). 査読有

(6) 近藤瑞穂, 宮里遼, 中裕美子, 間宮純一, 木下基, 兪燕蕾, C. J. Barrett, 池田富樹, Photomechanical Properties of Azobenzene Liquid-Crystalline Elastomers, *Liq. Cryst.*, 36, 1289-1293 (2009). 査読有

(7) 山田宗紀, 近藤瑞穂, 間宮純一, 兪燕蕾, 木下基, C. J. Barrett, 池田富樹, Photomobile Polymer Materials - Towards Light-Driven Plastic Motors, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 4986-4988 (2008). 査読有

(8) 間宮純一, 吉武晃, 近藤瑞穂, 兪燕蕾, 池田富樹, Is Chemical Crosslinking Necessary for the Photoinduced Bending of Polymer Films? *J. Mater. Chem.*, 18, 63-65 (2008). 査読有

(9) 池田富樹, 間宮純一, 兪燕蕾, Photomechanics of Liquid-Crystalline Elastomers and Other Polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 506-528 (2007). 査読有

〔学会発表〕(計103件)

(1) Tomiki Ikeda, Photomobile Polymer Materials - From Nano to Macro -, Plenary talk at 11th Pacific Polymer Conference (PPC11), Cairns Convention Centre, Cairns, Australia, December 6-10, 2009.

(2) Tomiki Ikeda, Photomobile Polymer Materials - From Nano to Macro -, Invited talk at the 5th International Liquid Crystal Elastomer Conference, Kent State University, Kent, Ohio, USA, September 24-26, 2009.

(3) Tomiki Ikeda, Photomobile Polymer Materials: Various Three-Dimensional Movements, Invited talk at Gordon Research Conference - Liquid Crystals, Colby-Sawyer College, New London, NH, USA, June 14-19, 2009.

〔図書〕(計8件)

(1) 中裕美子, 池田富樹, 光運動材料 - ナノの分子変形をマクロの物質変形に増幅変換 -, *光化学*, 41, 3-9 (2010).

(2) 中裕美子, 池田富樹, 光運動材料の構造と機能, *機能材料*, 29, 43-49 (2009).

(3) 宮里遼, 池田富樹, ナノ自己組織化フォトクロミック液晶高分子, *化学工業*, 60, 419-424 (2009).

(4) Yue Zhao and Tomiki Ikeda, Smart Light-Responsive Materials -

Azobenzene-Containing Polymers and Liquid Crystals -, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA, 2009.

[その他]

ホームページ等

<http://www.polymer.res.titech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宍戸 厚 (SHISHIDO ATSUSHI)

東京工業大学・資源化学研究所・准教授

研究者番号：40334536

池田 富樹(平成 22 年 9 月 13 日まで)

東京工業大学・資源化学研究所・教授

研究者番号：40143656

(2) 研究分担者

木下 基 (KINOSHITA MOTOI)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号：40361761

間宮 純一 (MAMIYA JUNICHI)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号：80401511