

令和元年6月9日現在

機関番号：32641

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04157

研究課題名(和文) 極低温(5ケルビン)における高分子の光運動のメカニズムの解明

研究課題名(英文) Mechanism of Photomobile Behavior of Polymers at Cryogenic Temperatures

研究代表者

池田 富樹 (Ikeda, Tomiki)

中央大学・研究開発機構・機構教授

研究者番号：40143656

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：架橋フォトクロミック液晶高分子の極低温における変形メカニズムを探究し、光運動特性と分子構造との相関を精査した。真空中での光照射においては光熱効果がフィルムの運動性に強く影響し、低温条件においてもフィルムが屈曲することが分かった。液体窒素中ではフィルムの温度上昇が妨げられるものの、液晶モノマーの構造を最適化することにより光変形が誘起可能であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

架橋フォトクロミック液晶高分子は新規アクチュエーター材料としての実用化が期待されている。本研究で探究した極低温における変形誘起は、当該材料の宇宙空間等の特殊環境における利用可能性を示すものである。さらに従来の熱運動とは異なる「光運動」という新たな運動様式を精査することにより、高分子鎖の運動性という高分子科学にとって最も本質的な問題について新たな知見を見出した。

研究成果の概要(英文)：We investigated photoinduced deformation of crosslinked photochromic liquid-crystalline polymers under cryogenic conditions in relation to molecular structures. On photoirradiation under vacuum, photothermal effects were found to play significant roles in deformation of films. Adequate design of liquid-crystalline monomers allowed photoinduced deformation of the films even in liquid nitrogen, which prevents the rise in temperature.

研究分野：高分子化学・材料化学・光化学

キーワード：架橋液晶高分子 アゾベンゼン 光運動材料 フォトクロミック分子 極低温

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

液晶高分子は、液晶部位(メソゲン)の配向と高分子鎖の形態に強い相関を持つため、メソゲンの配向を変化させることにより高分子鎖の変形を誘起できる。これらの液晶高分子を架橋すると、メソゲンの配向と高分子全体のマクロな形状との間に強い相関が生じ、メソゲンの配向変化が材料のマクロな変形へと増幅される。研究代表者は、架橋液晶高分子の側鎖にフォトクロミック液晶部位を組み込むことにより、光照射により変形する材料(光運動材料)を世界に先駆けて開発した(Nature 2003)。これまでの研究において、屈曲や回転など様々な3次元運動を達成してきたが、その中で特に光プラスチックモーターや光ロボットアームの開発は世界中に大きなインパクトを与えた(Angew. Chem. Int. Ed. 2008; J. Mater. Chem. 2009)。光運動材料は、電源や配線が不要で遠隔操作が可能な新規ソフトアクチュエーター材料として注目を集めており、国内外で盛んに研究されている。しかし現状ではエネルギー変換効率や応答速度に課題を残しており、実用化には至っていない。光運動材料の性能を向上させるためには、光駆動メカニズムの本質を解明し、それに基づいた材料設計が必要である。

光運動材料の駆動メカニズムは分子協同現象に基づいている。側鎖および架橋部位に液晶性フォトクロミック分子であるアゾベンゼンを導入した系においては、紫外光を照射すると試料表面近傍のアゾベンゼン部位のトランス-シス異性化が起こり、メソゲンの配向が変化する。これに伴い材料内の高分子鎖の形態変化が誘起され、ミクロレベルでの分子鎖変形が架橋を通じてマクロな材料形状変化へと増幅される。従来、架橋液晶高分子の変形はゴム状態における秩序-無秩序転移を基に理解されてきたが、研究代表者の系ではガラス状態においても変形が起こる。側鎖にアゾベンゼンを含むポリアクリレートはガラス転移温度(Tg)が室温~60°C程度であり、室温においても局所的な熱運動が存在することから屈曲が起こると考えられてきた。しかし最近、申請者は架橋液晶高分子が極低温(5ケルビン)においても屈曲することを見いだした。このことは、分子の熱運動が凍結される極低温でも、光照射により高分子鎖の運動が引き起こされることを示している。

### 2. 研究の目的

本研究では、極低温における架橋液晶高分子の光運動メカニズムを解明し、光運動材料の応答性向上をめざした。特にガラス状態における変形挙動に着目し、熱運動とは異なる光運動の本質を探究した。具体的には以下の項目について研究を遂行した。

#### (1) 架橋液晶高分子の光応答の温度依存性の解明と駆動メカニズムの探究

側鎖にアゾベンゼン部位を有する架橋液晶高分子について、光屈曲挙動の温度依存性を観測した。熱運動の影響が無視できる低温域における屈曲挙動を精査し、熱運動とは異なる「光運動」の本質の解明を試みた。

#### (2) ガラス状態における架橋液晶高分子の構造と光応答性の相関解明

架橋液晶高分子の光駆動プロセスは、上述のようにフォトクロミック分子の異性化・メソゲン配向変化・分子鎖変形から成っており、これらの効率はフォトクロミック分子の構造・モノマーユニットの構造・メソゲンの初期配向・架橋構造に依存する。様々な構造をもつ架橋液晶高分子を作製し、構造と光応答性との相関を探究した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 架橋アゾベンゼン液晶高分子フィルムの作製

アゾベンゼン液晶モノマーと架橋剤を、ラビング処理を施したセル中で重合することにより、メソゲンが一方方向に配列したホモジニアスフィルムを得た。アゾベンゼン液晶モノマーのスペーサーおよびテール部位のアルキル鎖長を様々な変化させ、液晶性やネットワーク構造を制御した。

#### (2) 光運動特性・光異性挙動評価

架橋アゾベンゼン液晶高分子フィルムに紫外光・可視光を照射し、マクロな変形挙動を観察した。クライオスタット中(真空下)において5-340 Kの温度範囲で評価した。フィルムにカーボンナノチューブを積層しその電気抵抗を測定することにより、光照射時の温度上昇を観測した。さらに液体窒素中においても同様に光変形挙動を観察した。アゾベンゼンのトランス-シス異性化は光運動の引き金となる過程であり、その効率は変形挙動に直接影響する。光運動材料中における異性化挙動の温度依存性を観測し、分子構造との相関を精査した。

### 4. 研究成果

#### (1) 真空下における架橋液晶高分子の光運動

従来型の架橋アゾベンゼン液晶高分子フィルムをクライオスタットで冷却し、5-340 Kの温度範囲で紫外光・可視光を照射した。温度が低下するにつれて屈曲が遅くなるものの、5 Kにおいても可逆的な屈曲が起こった(図1)。このフィルムに温度プローブとして半導体カーボンナノチューブを積層し電気抵抗の変化を測定したところ、光照射により電気抵抗値が増大した。すなわち、真空下における光応答性には無放射失活過程において発生する熱が大きく関与することが分かった。一方、液体窒素中においては従来型フィルムの変形を誘起することは困難であった。これは液体窒素によりフィルムの温度上昇が妨げられるためである。以上のように、温度上昇が許容される系においては光熱変換による分子運動性向上が利用可能であり、宇宙空間のような

真空条件においては極低温下においても従来型の架橋アゾベンゼン液晶高分子フィルムの屈曲を誘起できることが明らかになった。

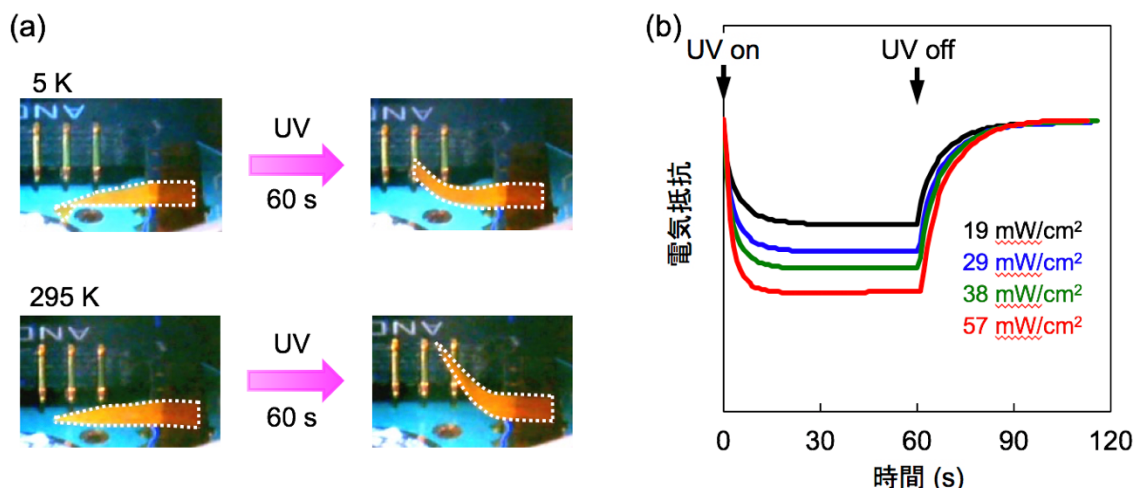


図1 架橋液晶高分子フィルムのクライオスタット中における光応答. (a) 光屈曲挙動. (b) カーボンナノチューブの電気抵抗変化.

### (2) 液体窒素中におけるアゾベンゼンの光異性化挙動評価

低温条件における光応答性を詳細に調べるため、フィルムの温度上昇が抑制される液体窒素中においてアゾベンゼンの光異性化挙動を評価した。まずアゾベンゼンモノマーをポリマーマトリックス中に分散させた系について検討したところ、テール部位のアルキル鎖が短いほど光異性化が起こりやすいことが分かった。アゾベンゼンモノマーとメチルメタクリレートとの共重合体について同様の実験を行ったところ、トランス-シス異性化効率が増大した (図2)。これは、メチルメタクリレートとの共重合によりポリマー中の自由体積が増大し、アゾベンゼンの分子形状変化に必要な体積が確保されるためであると考えている。また、架橋アゾベンゼン液晶高分子について、室温で紫外光を照射した後に液体窒素中で可視光を照射するとシス-トランス異性化が起こった。続いて液体窒素中で紫外光を照射するとトランス-シス異性化がわずかに観測できた。これは、液体窒素中におけるアゾベンゼンのシス-トランス異性化に伴って、トランス-シス異性化に必要な空間が形成されるためであると考えている。これらの異性化の割合は、アゾベンゼンのテール部位のアルキル鎖長により異なることが分かった。すなわち、極低温下におけるアゾベンゼンの異性化挙動は、アゾベンゼンの異性化に必要な体積とポリマーの自由体積に強く依存することが明らかになった。

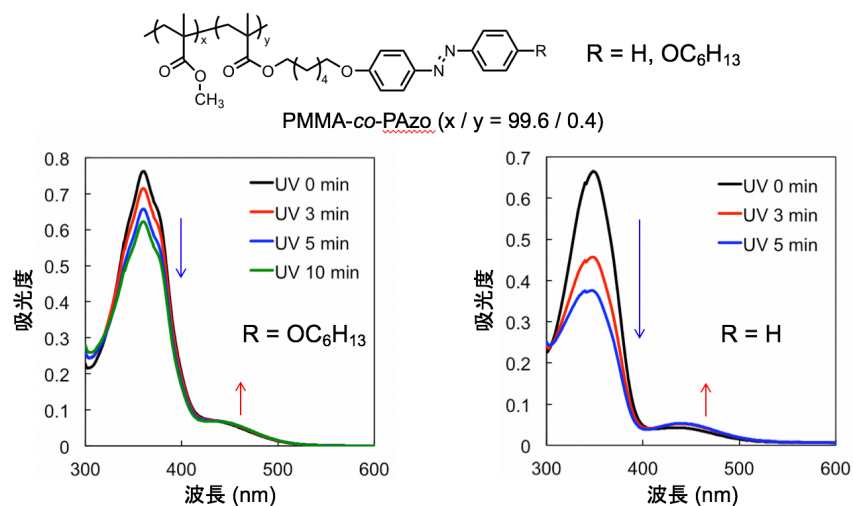


図2 アゾベンゼン含有ポリマーの液体窒素中における光異性化挙動.

### (3) 液体窒素中における架橋アゾベンゼン液晶高分子フィルムの光屈曲挙動評価

架橋液晶高分子の構造と液体窒素中におけるマクロ変形挙動との関連について詳細に探究した。スペーサーおよびテール部位のアルキル鎖長を様々に変化させ、液体窒素中において可視光照射によるシス-トランス異性化挙動を評価したところ、アルキル鎖長に関わらず光異性化が誘起されることが分かった。次に、室温で紫外光を照射してフィルムを屈曲させた後、液体窒素に浸漬して可視光を照射するとフィルムが変形した (図3)。すなわちフィルムの温度上昇が制限される極低温条件においてもマクロな変形を誘起することに成功した。可視光照射時のフィル

ムの変形はスペーサー部位のアルキル鎖長に強く依存することが分かった。この結果は、紫外光照射時のトランス-シス異性化効率がテール部位のアルキル鎖長に依存することと対照的であり、メソゲン配向と高分子鎖形態とのカップリングが極低温下における光運動に重要な役割を果たすことが明らかになった。

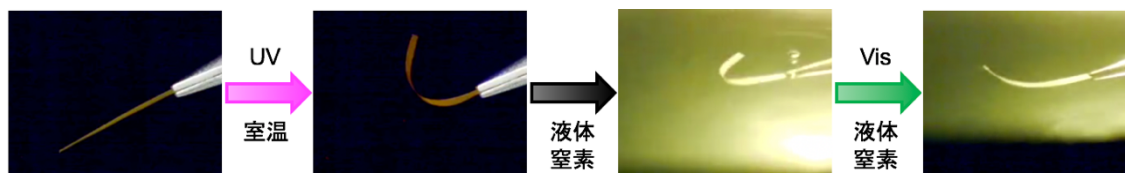


図3 架橋アゾベンゼン液晶高分子フィルムの紫外光照射（室温）および可視光照射（液体窒素中）による変形。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計15件）

- ① T. Ube, T. Ikeda, Photomobile Polymer Materials with Complex 3D Deformation, Continuous Motions, Self-Regulation, and Enhanced Processability, *Adv. Opt. Mater.*, in press. DOI:10.1002/adom.201900380 査読有
- ② Photoinduced Deformation and Isomerization of Azobenzene Liquid-Crystalline Polymer Films at Cryogenic Temperature, S. Ogikubo, G. Hashimoto, T. Ube, M. Suda, H. Yamamoto, T. Ikeda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press. 査読有
- ③ A Block Copolymer of Crosslinkable Polythiophene and Removable Poly(ethylene oxide) for Preparing Heterostructures of Organic Semiconductors, T. Ube, T. Kosaka, H. Okazaki, K. Nakae, T. Ikeda, *J. Mater. Chem. C*, 5, 1414-1419 (2017). DOI:10.1039/c6tc04409c 査読有
- ④ Interpenetrating Polymer Network of Liquid-Crystalline Azobenzene Polymer and Poly(dimethylsiloxane) as Photomobile Materials, T. Ube, K. Minagawa, T. Ikeda, *Soft Matter*, 13, 5820-5823 (2017). DOI:10.1039/c7sm01412k 査読有
- ⑤ Photomobile Liquid-Crystalline Elastomers with Rearrangeable Networks, T. Ube, K. Kawasaki, T. Ikeda, *Adv. Mater.*, 28, 8212-8217 (2016). DOI:10.1002/adma.201602745 査読有

〔学会発表〕（計65件）

- ① 荻久保 俊哉・橋本 岳・宇部 達・須田 理行・山本 浩史・池田 富樹, 極低温における架橋液晶高分子の光運動に対するモノマーの分子構造の影響, 日本化学会第99春季年会, 2019.
- ② 荻久保 俊哉・橋本 岳・宇部 達・須田 理行・山本 浩史・池田 富樹, 極低温における架橋液晶高分子の光変形に対するメソゲンの構造の影響, 第8回CSJ化学フェスタ2018.
- ③ 荻久保 俊哉・橋本 岳・宇部 達・須田 理行・山本 浩史・池田 富樹, 極低温における光運動材料中のメソゲンの配向と主鎖の形態, 2018年日本液晶学会討論会, 2018.
- ④ S. Ogikubo, G. Hashimoto, T. Ube, M. Suda, H. Yamamoto, T. Ikeda, Photoinduced Bending and Isomerization Behavior of Azobenzene Liquid-Crystalline Polymer Films at Cryogenic Temperature, 27th International Liquid Crystal Conference (ILCC2018).
- ⑤ S. Ogikubo, G. Hashimoto, T. Ube, M. Suda, H. Yamamoto, T. Ikeda, Bending Behavior of Crosslinked Liquid-Crystalline Polymer Induced by Photoisomerization of Azobenzene at Cryogenic Temperature, 22th International Symposium on Advanced Display Materials & Devices (ADMD 2018).
- ⑥ 荻久保 俊哉・橋本 岳・宇部 達・須田 理行・山本 浩史・池田 富樹, 極低温下における架橋液晶高分子中のアゾベンゼンの光異性化の評価, 日本化学会第98春季年会, 2018.
- ⑦ G. Hashimoto, K. Takado, T. Ube, M. Suda, H. Yamamoto, J. Abe, T. Ikeda, Photoresponsive Properties of Crosslinked Liquid-Crystalline Polymers at Cryogenic Temperatures, 2nd International Conference on Photoalignment and Photopatterning in Soft Materials (PhoSM 2016).
- ⑧ 橋本 岳・高堂 聖英・宇部 達・須田 理行・山本 浩史・池田 富樹, 極低温下での架橋液晶高分子の光運動におけるフォトクロミック分子の光異性化反応の影響, 第6回CSJ化学フェスタ2016.
- ⑨ G. Hashimoto, K. Takado, T. Ube, M. Suda, H. Yamamoto, J. Abe, T. Ikeda, Photomobile Properties of Crosslinked Liquid-crystalline Polymers at Cryogenic Temperatures, 20th International Symposium on Advanced Display Materials & Devices (ADMD 2016).
- ⑩ 橋本 岳・高堂 聖英・宇部 達・須田 理行・山本 浩史・池田 富樹, 5ケルビンにおける架橋液晶高分子の光駆動, 2016年日本液晶学会討論会, 2016.
- ⑪ T. Ikeda, G. Hashimoto, K. Kawasaki, K. Takado, T. Ube, M. Suda, H. Yamamoto, Photomobile Polymer Materials: Structures and Functions, Invited talk at 26th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2016).
- ⑫ 橋本 岳・高堂 聖英・宇部 達・須田 理行・山本 浩史・池田 富樹, 架橋液晶高分子の極低温下での光運動挙動, 第65回高分子学会年次大会, 2016.

〔図書〕（計3件）

- ① T. Ube, T. Ikeda, Crosslinked Liquid-Crystalline Polymers as Photomobile Materials, H. Koshima Ed., Mechanically Responsive Materials for Soft Robotics, Wiley, in press.
- ② 宇部 達・池田 富樹, 光応答性液晶高分子アクチュエーター, 市村國宏監修「光機能性有機・高分子材料における新たな息吹」, シーエムシー出版, pp.69-76 (2019).
- ③ T. Ube, T. Ikeda, A Historical Overview of Photomechanical Effects in Materials, Composites, and Systems, In "Photomechanical Materials, Composites, and Systems: Wireless Transduction of Light into Work", Timothy J. White, ed., Wiley, pp.1-35 (2017).

〔その他〕

ホームページ

<http://c-faculty.chuo-u.ac.jp/~tikeda/ikedalab/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究協力者

研究協力者氏名：宇部 達

ローマ字氏名：Toru Ube

研究協力者氏名：橋本 岳

ローマ字氏名：Gaku Hashimoto

研究協力者氏名：荻久保 俊哉

ローマ字氏名：Shunya Ogikubo

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。