様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　４年　６月１３日現在

機関番号：２４５０６
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2019～2021
課題番号：１９Ｋ０５６０３

研究課題名（和文）活性メソゲンを有する反応性配向膜を用いた光運動材料の構築

研究課題名（英文）Fabrication of Photomobile Materials Using Aligned Chemical and Photoreactive Films

研究代表者
深江　亮平（Fukae, Ryohei）

兵庫県立大学・環境人間学部・名誉教授

研究者番号：９０１６５２４１

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,000,000円

研究成果の概要（和文）：申請者は紫外光照射によって光異性化するN-ベンジリデンアニリン（以下NBA）を側鎖に有する高分子の光照射に伴う機械的物性の変化について研究を行い，一軸配向したフィルムにおいて既往の材料よりも大きな物性変化が誘起できることを報告した。また，光照射時の物性変化によって男性率が低下していることに着目し，光応答性液晶接着剤の開発を検討した。光照射によってNBA高分子の熱物性が可逆的に変化し，等温的に接着力制御されることを報告した。さらに，光照射中にのみ転移温度が低下していることを利用し，UV光照射による光接着と剥離を繰り返せることも見いだした。

研究成果の学術的意義や社会的意義
本研究において簡単な光応答性液晶であるNBAを用いて機械物性を等温的に制御できることが明らかとなった。この手法を拡張することで光エネルギーの効率的な利用など光機能性材料のより効率的な合成によって持続可能な発展に貢献できるものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：The applicant studied the change in mechanical properties upon photoirradiation of polymers with N-benzylideneaniline (NBA) side chains, which photoisomerize upon UV light irradiation, and reported that the change in mechanical properties can be induced in uniaxially oriented films to a greater extent. In addition, the applicant focused on the decrease in physical properties upon light irradiation and investigated the development of photo-responsive liquid crystal adhesives. The thermal properties of NBA polymers change reversibly upon light irradiation and the adhesive strength of the polymers is isothermally controlled. Furthermore, the applicant found that the transition temperature decreases only during light irradiation and that photoadhesion and delamination can be repeated by UV light irradiation.

研究分野：高分子化学

キーワード：液晶高分子　N-ベンジリデンアニリン　光相転移

※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、研究者個人に帰属します。

１．研究開始当初の背景

光運動材料は光照射により巨視的に形状を変化させる材料であり，非接触なエネルギー供給・制御が可能である。分子単位の光応答を巨視的な形状変化に反映する有機光運動材料では，組成や分子設計により応答性を容易に調節でき，これらを高分子した光運動材料では，用途に合わせて種々の構造に成形できるため，小型化・軽量化・単純化に有利である。このような利点から，多様な高分子光運動材料が設計・研究されてきた。

本申請者らは N-ベンジリデンアニリン(NBA)を用いた光配向について研究を行っており，NBA を含有する液晶高分子薄膜に直線偏光紫外光を照射することで高効率に配向をコントロールできることや，側鎖にフェニルアルデヒドを有する高分子前駆体と低分子フェニルアミンを薄膜上で接触させることで in-situ に NBA を形成し，光応答性を位置特異的に付与できることも見いだしている。さらに，NBA を含有するポリマーを溶融紡糸し，一軸配向した繊維を作製したところ，紫外光照射によって光源方向に屈曲し，紫外光照射を止めると自発的に初期の構造に復元することを見出した。これは図 1 に示すように NBA が紫外光照射によってトランスーシス異性化を示し，後続する液晶の相転移に伴う巨視的変形である推測される。しかしながら，変化量が小さいことが問題であった。

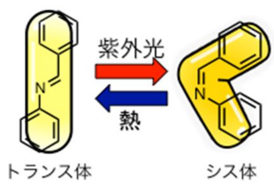

図1 N-ベンジリデンアニリン の光異性化

２．研究の目的

本研究では NBA のトランスーシス光異性化反応を利用して，照射時のみに変形する光運動材料の変位量や出力を向上させた。さらに，NBA は非光反応性のフェニルアルデヒドを有する高分子前駆体と低分子フェニルアミンを薄膜上で接触させることで形成できることを応用し，任意の形状にパターン化した光運動材料の作製を目指した。さらに，光変形時の力学特性の変化に着目し，光照射時に接着特性の低下する光剥離型接着特性を見出した。

３．研究の方法

3-1.配向した光運動材料

一官能性および二官能性の重合性 NBA を，配向処理を施した液晶セル中に注入し，液晶温度で光重合することにより架橋液晶高分子フィルムを作製した。作製したフィルムを波長 365nm の紫外光で照射することにより誘起される巨視的形状変化を観察した。変形に伴う物性変化を動的粘弾性計測により評価した。

3-2.接着制御

NBA を側鎖もしくは水素結合性側鎖として高分子に適切な量で導入し液晶性を発現させた，この材料を二枚のガラス基板で挟み，液晶温度以上に加熱することで接着した。その後，荷重を印加して波長 365nm の紫外光を照射することで NBA の光異性化を誘起し接着強度変化を評価した。また，接着強度は引っ張り試験機を用いた単純延伸で評価し，光照射時の熱特性の変化は，紫外光照射装置を装着した DSC により評価した。

3-3 配向を保持したパターニング

ホモポリマーもしくは水素結合性モノマーを共重合した，側鎖型 NBA 高分子に直線偏光紫外光を照射し，偏光の方向に応じた配向を施したのちに酸を用いて NBA 部を分解し，側鎖末端官能基の変換を試みた。また，NBA の前駆体となるフェニルアルデヒドやサリチルアルデヒドを側鎖に導入した液晶高分子を合成し，これらを NBA とともに配向させることで配向の固定化と物性異方性の発現を検討した。

４．研究成果

4-1.配向した光運動材料

NBA を光応答部位とする架橋液晶高分子フィルムを作製し，紫外光照射時のフィルムの巨視的な形状変形を調査した。ホモジニアス配向，ホメオトロピック配向した架橋液晶高分子フィルムでは，紫外光照射下でそれぞれ光源方向，光源と反対方向に屈曲し，アゾベンゼンを光応答部とする架橋液晶高分子と同様のメカニズムで変形することが示唆された。また，運動性と加工性の向上を目的として一官能性 NBA を導入した架橋液晶高分子フィルムを作製し，運動特性を詳細に評価し，従来のフィルムと比較して周期的な紫外光照射に対して高速に復元し，復元挙動がオーバーシュートーすることを明らかにした。さらに，このフィルムをリング状に成形し，右上から紫外光を照射すると，フィルムは左方向に回転を起こした。これは紫外光照射による形状と重心の変化に起因すると考えられる。また，動的粘弾性測定を行なった結果，光変形時に機械特性，特に貯蔵弾性率が可逆的に低下することがわかった。

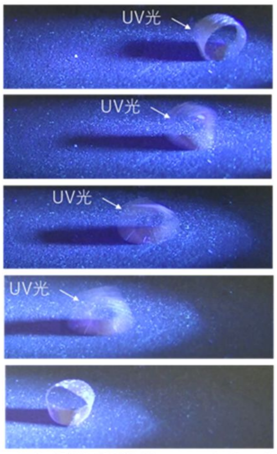

図2 架橋NBA液晶フィルムリング の光回転挙動

4-2.接着制御

貯蔵弾性率の低下から，光相転移に伴う軟化が予想されたため，光照射によって接着力低下する光剥離型接着剤の開発を試みた。ガラス基板を接着し，試料が吊り下げられた重りを 2 分以上保持できることを確認後，光誘起剥離挙動を調べた。UV 光照射前は 500 g の荷重を懸架しても接着を維持したが，UV 光照射開始後 17 秒で剥離した（図 3）。これは UV 光照射によって等温的に接着力が低下するためと考えられる。光剥離した材料は，融点以上に加熱することで再びガラス基板と接着できた。また，繰り返し光剥離における接着強度の変化を，照射開始から剥離までの時間として評価したところ,２０回以上繰り返しても接着できた。そこで,光定常状態における熱特性を DSC により評価した。図 4 に 200 J 照射後, 種々の照射光強度で照射しながら測定した DSC 曲線を示す。照射光強度が増加すると液晶相-等方相相転移温度が低下した。これは UV 光照射によってポリマーの熱特性が変化したことを示唆している。さらに，UV 光照射による接着強度の変化を評価した。露光量 90 J における接着強度の照射光強度依存性を比較したところ，照射光強度が増加することで接着強度は低下することがわかった。照射光強度が 300 mW/cm^2 以上で接着強度が低下したことから接着強度の低下には等温的な相転移が大きく寄与していることを示唆している。

また，光照射時に Tg の低下によって耐荷重が低下し，光照射をやめると熱特性が復元することから，単一光源での接着と剥離を検討した。試料を塗布したガラス基板上に未処理のガラス基板を乗せ，紫外光を強度 700mW/cm^2 で 30 秒照射するとガラス基板は接着した。その後，この試料片に再び紫外光を照射するとガラス基板をはがすことができた(図 5)。これまでの可逆的な接着挙動には熱や，接着に必要な光とは異なる波長の光が必要であったが，光照射を止めると自発的にガラス状態が復元した。この機能は，光による可逆的な粘着を利用したグリッピングを，単純な構造で実装できる。

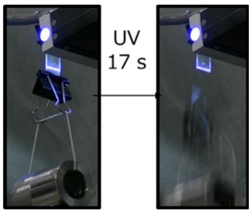

図 3 紫外光照射による光剥離の様子

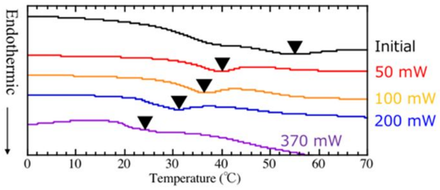

図 4 光照射に伴う DSC 曲線変化

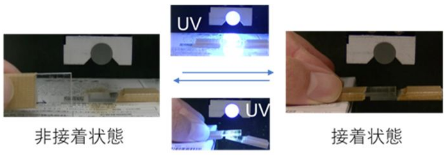

図 5 単一の UV 光による接着・脱着制御

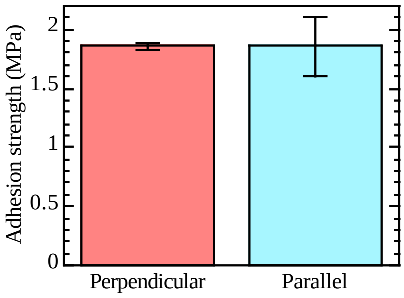

図 6 光配向した試料の接着強度における配向方向依存

さらに, 接着させた状態で光配向を検討した。接着させたガラス基板に直線偏光紫外(LPUV) 光を照射すると接着させた状態で光配向が誘起できることがわかった。そのため，光配向した試料を用いて引張りせん断試験により接着強度を算出した。光配向方向はせん断方向に対して垂直方向または平行方向の試料を作製し，配向による接着強度の変化を調査した。垂直方向に配向した場合は 1.86±0.03 MPa，平行方向に配向した場合は 1.86±0.25 MPa を示し，配向方向に関わらず接着強度は非配向時と同等であった。これは，光配向による二色性の値が小さく，配向方向による接着強度変化を誘起するまでには至らなかったためと考えられる。

4-3.配向を保持したパターニング

NBA を光配向部位とした光配向と，in-situ 反応による加水分解および再結合を検討した。

また，加水分解後の共重合体における液晶性を保持するために安息香酸を有する水素結合性の液晶側鎖とイミン基を光反応性基として有する高分子液晶共重合体を合成し，その光配向と熱増幅挙動を詳細に調べた。その結果，配向したフィルムにおいて光反応性基の脱着，再結合を実現し，脱着後に異種分子を再結合することで，配向フィルムの安定性や光学特性の調節に成功した。特に再結合による特性の制御については種々の低分子を利用することで，再結合後の分子配向フィルムの複屈折の制御（増大化）や熱安定性の向上を実証した。さらに，ベンズアルデヒドをサリチルアルデヒドに置換した材料において配向したサリチリデンアニリン誘導体を形成し，偏光発光を簡便にパターニングできることを確認した。

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計13件（うち査読付論文　13件／うち国際共著　0件／うちオープンアクセス　0件）

１．著者名 Mizuho Kondo,Takehiro Uematsu,Naoya Ootsuki,Daisuke Okai,Hiroki Adachi,Nobuhiro Kawatsuki	４．巻 174
２．論文標題 Photoinduced phase transition of N-benzylideneaniline liquid crystalline polymer and applications of photodismantlable adhesives	５．発行年 2022年
３．雑誌名 Reactive and Functional Polymers	６．最初と最後の頁 105247
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105247	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 Akari Ito,Mizuho Kondo,Nobuhiro Kawatsuki	４．巻 -
２．論文標題 Photoinduced birefringence pattern based on selective induction of photoreactivity with inkjet technology	５．発行年 2022年
３．雑誌名 Molecular Crystals and Liquid Crystals	６．最初と最後の頁 1
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/15421406.2021.1971843	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 Mizuho Kondo,Rin Nizuka,Koichi Kotera,Wataru Yamaguchi,Ryohei Fukae,Nobuhiro Kawatsuki	４．巻 -
２．論文標題 Photoindeuced bending behavior of uniaxial aligned crosslinked NBA liquid crystalline polymer films	５．発行年 2022年
３．雑誌名 Molecular Crystals and Liquid Crystals	６．最初と最後の頁 1
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/15421406.2021.1971845	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 Mizuho Kondo,Toshiki Nishizono,Nobuhiro Kawatsuki	４．巻 -
２．論文標題 Thermally stable birefringent films from a liquid crystalline polymer having side groups containing N-benzylideneaniline	５．発行年 2022年
３．雑誌名 Molecular Crystals and Liquid Crystals	６．最初と最後の頁 1
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/15421406.2021.1971844	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 Mizuho Kondo,Kyohei Fujita,Tomoyuki Sasaki,Moritsugu Sakamoto,Hiroshi Ono,Nobuhiro Kawatsuki	4．巻 12
2．論文標題 Fabrication of Polarization Grating on N-Benzylideneaniline Polymer Liquid Crystal and Control of Diffraction Beam	5．発行年 2022年
3．雑誌名 Crystals	6．最初と最後の頁 273
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/cryst12020273	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 Ayaka Sakai,Toshiki Noshizono,Mizuho Kondo,Tomoyuki Sasaki,Moritsugu Sakamoto,Hiroshi Ono,Nobuhiro Kawatsuki	4．巻 51
2．論文標題 Birefringence Control of Photoalignable Liquid Crystalline Polymers Based on an In Situ Exchange of Oriented Mesogenic Side Groups	5．発行年 2022年
3．雑誌名 Chemistry Letters	6．最初と最後の頁 91
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.210617	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 Mizuho Kondo,Yuya Morita,Nobuhiro Kawatsuki	4．巻 11
2．論文標題 Blue-Shifting Mechanofluorochromic Luminescent Behavior of Polymer Composite Films Using Gelable Mechanoresponsive Compound	5．発行年 2022年
3．雑誌名 Crystals	6．最初と最後の頁 950
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/cryst11080950	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 Toshiki Nishizono,Mizuho Kondo,Nobuhiro Kawatsuki	4．巻 50
2．論文標題 Photoinduced Molecular Reorientation of a Liquid Crystalline Polymer with a High Birefringence	5．発行年 2022年
3．雑誌名 Chemistry Letters	6．最初と最後の頁 912
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.200955	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 Mizuho Kondo,Daijoro Kojima,Naoya Ootsuki,Nobuhiro Kawatsuki	4．巻 222
2．論文標題 Photoinduced Exfoliation of a Polymeric N 襃殖enzylideneaniline Liquid襃燭rystalline Composite Based on a Photoisomerization襃慎riggered Phase Transition	5．発行年 2022年
3．雑誌名 Macromolecular Chemistry and Physics	6．最初と最後の頁 2100097
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/macp.202100097	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 Mizuho Kondo,Taku Yamoto,Motoki Tada,Nobuhiro Kawatsuki	4．巻 50
2．論文標題 Mechanoresponsive Behavior of Rod-like Liquid Crystalline Luminophores on an Alignment Layer	5．発行年 2022年
3．雑誌名 Chemistry Letters	6．最初と最後の頁 812
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.200891	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 Akari Ito,Yunosuke Norisada,Shogo Inada,Mizuho Kondo,Tomoyuki Sasaki,Moritsugu Sakamoto,Hiroshi Ono,Nobuhiro Kawatsuki	4．巻 37
2．論文標題 Photoinduced Reorientation and Photofunctional Control of Liquid Crystalline Copolymers with in Situ-Formed N-Benzylideneaniline Derivative Side Groups	5．発行年 2022年
3．雑誌名 Langmuir	6．最初と最後の頁 1164
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.0c03059	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 Mizuho Kondo,Yuya Morita,Jun-ichi Nishida,Takeshi Kawase,Nobuhiro Kawatsuki	4．巻 23
2．論文標題 Mechano-induced photoluminescence colour change in an alkyltolane-terminated cyanostilbene	5．発行年 2022年
3．雑誌名 CrystEngComm	6．最初と最後の頁 5869
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d1ce00456e	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 Kondo Mizuho、Nizuka Rin、Kotera Koichi、Yamaguchi Wataru、Fukae Ryohei、Kawatsuki Nobuhiro	4．巻 1
2．論文標題 Photoindeuced bending behavior of uniaxial aligned crosslinked NBA liquid crystalline polymer films	5．発行年 2022年
3．雑誌名 Molecular Crystals and Liquid Crystals	6．最初と最後の頁 1～6

掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/15421406.2021.1971845	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 －

〔学会発表〕　計17件（うち招待講演　2件／うち国際学会　4件）

1．発表者名 矢内里佳・近藤瑞穂・柿部剛史・川月喜弘
2．発表標題 分子末端に4級化ピリジンを有する磨砕応答性色素の電気応答性評価
3．学会等名 高分子研究発表会(神戸)
4．発表年 2021年

1．発表者名 植松丈裕・児島大二郎・近藤瑞穂・川月喜弘
2．発表標題 側鎖にN-ベンジリデンアニリンを有する高分子液晶接着剤の光応答性評価
3．学会等名 ２０２１年日本液晶学会討論会
4．発表年 2021年

1．発表者名 宋思佳・児島大二郎・近藤瑞穂・川月喜弘
2．発表標題 水素結合型シアノスチルベン液晶複合体の光剥離挙動
3．学会等名 ２０２１年日本液晶学会討論会
4．発表年 2021年

１．発表者名 植松丈裕・近藤瑞穂・川月喜弘
２．発表標題 シッフベースとフェニル安息香酸を側鎖に有する液晶コポリマーフィルムのハイブリッド光配向
３．学会等名 第70回高分子討論会
４．発表年 2021年

１．発表者名 矢内里佳・近藤瑞穂・柿部剛史・川月喜弘
２．発表標題 分子末端に4級化ピリジンを有する磨砕応答性色素の電気応答性評価および固体特性評価
３．学会等名 第70回高分子討論会
４．発表年 2021年

１．発表者名 植松丈裕・児島大二郎・近藤瑞穂・川月喜弘
２．発表標題 側鎖にシッフベースを有する光剥離型高分子液晶接着剤
３．学会等名 第３０回ポリマー材料フォーラム
４．発表年 2021年

１．発表者名 宋思佳・児島大二郎・近藤瑞穂・川月喜弘
２．発表標題 水素結合型シアノスチルベン高分子液晶複合体を用いた光剥離型接着剤
３．学会等名 第３０回ポリマー材料フォーラム
４．発表年 2021年

１．発表者名
植松丈裕・児島大二郎・近藤瑞穂・川月喜弘

２．発表標題
側鎖型シッフベース含有液晶高分子接着剤の光誘起剥離と機械特性変化

３．学会等名
日本接着学会関西支部第１７回若手の会

４．発表年
2021年

１．発表者名
近藤瑞穂

２．発表標題
光と力を繋ぐ液晶高分子フィルム

３．学会等名
高分子研究発表会(神戸)（招待講演）

４．発表年
2019年

１．発表者名
近藤瑞穂

２．発表標題
高分子・色素分散高分子を用いた機械刺激応答性表面を有する薄膜

３．学会等名
高分子表面研究会（招待講演）

４．発表年
2020年

１．発表者名
山口航，近藤瑞穂，深江亮平，川月喜弘

２．発表標題
ベンジリデンアニリンを架橋部に有する液晶高分子フィルムの光屈曲挙動

３．学会等名
高分子研究発表会(神戸)

４．発表年
2019年

1．発表者名
二塚凜，近藤瑞穂，深江亮平，川月喜弘

2．発表標題
一軸配向したN-ベンジリデンアニリン架橋液晶高分子フィルムの光屈曲挙動

3．学会等名
高分子研究発表会(神戸)

4．発表年
2019年

1．発表者名
児島大二郎，近藤瑞穂，松田聡，川月喜弘

2．発表標題
水素結合型N-ベンジリデンアニリン高分子液晶複合体の光相転移挙動と光剥離型接着剤への応用

3．学会等名
高分子研究発表会(神戸)

4．発表年
2019年

1．発表者名
Mizuho Kondo, Rin Nizuka, Koichi Kotera, Wataru Yamaguchi, Ryohei Fukae, Nobuhiro Kawatsuki

2．発表標題
Photoinduced bending behavior of uniaxial alighned crosslibnked N-benzylideneaniline liquid crysttaline polymer films

3．学会等名
The 23th International Symposium on Advanced Display Materials and Devices (ADMD)（国際学会）

4．発表年
2019年

1．発表者名
Wataru Yamaguchi

2．発表標題
Preparation of uniaxial aligned crosslinked NBA liquid crystalline polymer films by two-step crosslinking method

3．学会等名
The 8th TKU-ECUST-OPU-KIST-UH-IHU-KMITL-UTAR-TNU Joint Symposium on Advanced Materials and Applications (JSAMA-8)（国際学会）

4．発表年
2019年

１．発表者名 Mizuho Kondo
２．発表標題 Mechanochormic luminescent behavior of cyanostilbene liquid crystal containing phenylamide or phenylester terminal
３．学会等名 The 8th TKU-ECUST-OPU-KIST-UH-IHU-KMITL-UTAR-TNU Joint Symposium on Advanced Materials and Applications (JSAMA-8)（国際学会）
４．発表年 2019年

１．発表者名 Rin Nizuka
２．発表標題 Photomechanical effect of uniaxial aligned crosslinked NBA liquid crystalline polymer films
３．学会等名 The 8th TKU-ECUST-OPU-KIST-UH-IHU-KMITL-UTAR-TNU Joint Symposium on Advanced Materials and Applications (JSAMA-8)（国際学会）
４．発表年 2019年

〔図書〕　計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

－

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
研究分担者	川月　喜弘 (Kawatsuki Nobuhiro) (60271201)	兵庫県立大学・工学研究科・教授 (24506)	
研究分担者	近藤　瑞穂 (Kondo Mizuho) (70447564)	兵庫県立大学・工学研究科・准教授 (24506)	

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