

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年3月31日現在

機関番号：13102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750168

研究課題名（和文）マイクロアクチュエーター機能を有な新規光応答性液晶高分子微粒子

研究課題名（英文） Novel photoresponsive LC polymer microparticles with actuator function

研究代表者

于海峰（yu haifeng）

長岡技術科学大学・産学融合トップランナー養成センター・特任講師

研究者番号：70509744

研究成果の概要（和文）：

本研究では自己組織化沈殿法より、不揮発性の乏しい溶剤に構造が明確な光機能性液晶高分子から揮発性の良溶媒を蒸発させることによって、高分子液晶微粒子を作製する発想に至った。狭い空間に存在する粒子中の光学的性質（屈折率・複屈折性など）を変化させることで、液晶配向の変化を光で誘起し、マイクロアクチュエーターの性能を発現させることを主たる目的とする。その後、得られた粒子は良好な光学透明性を持つ高分子（PVA, PMMAなど）中に分散して新しいハイブリッド液晶材料を創製し、さらに実用的な応用を行う。さらに、PVAと液晶微粒子のハイブリッド膜が光応答性を持ち、UVライトの照射により屈曲出来ることが確認された。本手法では容易に光機能性を持つフィルムを作製でき、加えて自発的に安定した相構造のポリマー粒子を形成できる。構造の精密な制御が容易であることから、分子設計の観点から極めて有望であると期待できる。さらに、そのハイブリッド液晶材料の光制御の挙動を評価するとともに、これまでに無い新しい応用を確立することを目的とする。

研究成果の概要（英文）：

Liquid-crystalline polymer microparticles were fabricated with a self-organized precipitation method, in which microparticles with narrow size distributions were fabricated in mixed solutions of a volatile good solvent and a nonvolatile poor one after evaporation of the good solvent. In such a narrow space of microparticles, their optical properties (such as refractive index, birefringence, et al.) were modulated by the photoinduced change in alignment of liquid crystals. These can be used as photo actuators. Then hybrid liquid crystalline materials were fabricated using optically transparent polymers (PMMA, PVA, et al.) by dispersing the Liquid-crystalline polymer microparticles inside them. The obtained hybrid materials showed good photoresponsive performance. Upon irradiation with UV light, the hybrid films after treatment of stretching bent towards the irradiation direction, directly transferring the light energy into mechanical energy. The present method can be used to fabricate stable hybrid materials with photoresponsive properties. The structure of the obtained materials can be easily modified by molecular design.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：マイクロアクチュエーター、液晶高分子、光機能、微粒子、光応答

1. 研究開始当初の背景

現在、高度情報化社会の進展とともに、情報技術 (IT) が急速に進展している中、情報端末の表示素子は、より小型、軽量、高密度、高精細なデバイス性能が求められていることは周知のとおりである。このような大量の光情報は電子情報に変換されることなく光信号のまま処理される必要がある。このため、大量の情報を高密度に処理できる光集積素子の構築が切に望まれている。次世代光学デバイスにおいては、作製プロセスの簡易化、低コスト化、省資源化に対する要望が強く、光機能性液晶高分子はそのような種類の先端材料として手広く検討されている。光機能性液晶高分子の素晴らしい特性はゲル、LBフィルム、繊維、バルクフィルム等の形状で研究されている。このようなバルクポリマー内に導入した液晶高分子微粒子は、アクチュエーターのアプリケーションのための光通信、光運動デバイス、およびナノテンプレート製作プロセスより光機能性液晶高分子が液晶配向の変化を光で誘起することが可能となると考えられ、新規光集積素子として期待できるが、このような光応答性液晶高分子粒子の研究は全く無いのが現状である。

これまでに申請者らは、光機能性液晶高分子の多機能材料化に関する研究を通して、精密に制御した高分子の合成が可能で、原子移動ラジカル重合法を利用して、さまざまなフォトリソミック部位を導入した新規液晶ブロックコポリマーを合成してきた。ホログラム記録を行い材料性能 (*Adv. Mater.* 2005, 17, 2184; *Macromolecules*, 2008, 41, 7959) と外部刺激を利用したマイクロ相分離構造の制

御 (*J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 11010; *Adv. Mater.* 2006, 18, 2213) や水素結合を利用した相構造の安定化 (*J. Mater. Chem.* 2007, 17, 3485-3488) など、得られた光機能性液晶高分子の性能を解明した。これらの経験から、マイクロメータかナノメートルサイズに構造明確な光機能性液晶高分子のサイズを閉じ込めると、新しい機能性が引き起こされる可能性がある。また、明確な構造があるマイクロアクチュエーター作製も可能となることが判明している。このような研究は、新規光集積素子として大変興味深く、多くの可能性があり、光機能性液晶高分子の新しい応用が期待される。

2. 研究の目的

上述の着想に基づいて、本研究では自己組織化沈殿と呼ばれる簡単な方法より (図2)、不揮発性の乏しい溶剤に構造が明確な光機能性液晶高分子から揮発性の良溶媒を蒸発させることによって、高分子液晶微粒子を作製する発想に至った。図1で示した狭い空間に存在する粒子中の光学的性質 (屈折率・複屈折性など) を変化させることで、液晶配向の変化を光で誘起し、マイクロアクチュエーターの性能を発現させることを主たる目的とする。その後、得られた粒子は良好な光学透明性を持つ高分子 (PMMA など) 中に分散して新しいハイブリッド液晶材料を創製し、さらに実用的な応用を行う。本手法では容易に光機能性を持つフィルムを作製でき、加えて自発的に安定した相構造のポリマー粒子を形成できる。構造の精密な制御が容易であることから、分子設計の観点から極めて有望であると期待できる。さらに、そのハイブリッド液晶材料の光制御の挙動を評価

するとともに、これまでに無い新しい応用を確立することを目的とする。

### 3. 研究の方法

様々な新規ホモポリマー、ブロックポリマー及び水素結合の超分子を合成する。得られた光機能性液晶高分子を選定し、微粒子の作製についての検討を行う。作製した微粒子中での液晶相一等方相転移及び液晶配向の変化を光で誘起する現象を観察する。得られた光機能性液晶高分子粒子は良好な光学透明性を持つ高分子中に分散し、新しいハイブリッド液晶材料を創製する。これらの液晶材料を用いて、特に光配向研究、光散乱性能研究及びホログラフィック記録の応用を行い、について研究の目的を達成する。また、光機能性液晶高分子マイクロアクチュエーターの性能について、得られた結果を踏まえて、分子設計の側面からこれを再検討し、さらなる高性能化を目指す。

### 4. 研究成果

アゾベンゼン基を含有する液晶高分子 (PM6ABOC2) が成功に合成され、化学構造が NMR と FT-IR 等により確認された。更に、アゾベンゼン基を含有する液晶高分子の光応答性を検討するため、PM6ABOC2 クロロホルム溶液とスピン-コーティング膜が作製して検討した。溶液と膜の両方が可逆的な光応答性を示し、膜の状態では凝集体が形成され、アゾベンゼントランス体由来の  $\pi$ - $\pi^*$  の吸収ピークがブルーシフトした。また、膜状態では光応答速度が遅いことが分かった。さらに PM6ABOC2 スピン-コーティング膜のパターン実験から、光保存材料として使用可能性が分かることが分かった。

メソゲンとしてアゾベンゼン基を側鎖に含有する液晶高分子の微粒子作製において、混合溶液の濃度の効果がまず検討した。濃度の増加に従って、微粒子形成時間が短くなること、得られる微粒子サイズが大きくなること、用いた貧溶媒の極性減少と共に、微粒子表面形態が粗くなる傾向を示すこと、エタノール内の効果による微粒子溶融等を見出した。

液晶高分子微粒子マイクロアクチュエーターの応用例として、アゾベンゼンポリマ

ー微粒子を PVA 水溶液中に分散させ、光応答性を持つハイブリッド膜を作製することが出来た。この膜は引っ張り程度で膜内の微粒子を配向させることができ、さらに UV ライトを照射するとアゾベンゼンのトランス体からシス体への光異性化を起こして膜が屈曲することが観察された。このとき、引っ張り率の増加に従って、ハイブリッド膜の光応答時間が短くなることが分かった。

### 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 5 件)

1) Yu, H. F.\* ; Dong, C., Zhou, W.; Kobayashi, T.; Yang, H. Photomechanical behaviors of Hybrid Films of Liquid-Crystalline Polymer Microparticles. *Small*, 2011, 7, 3039-3045

2) Zhou W.; Kobayashi, T.; Zhu, H.; Yu, H. F.\* Electrically Conductive Hybrid Nanofibers Constructed with Two Amphiphilic Salt Components. *Chem. Commun.* 2011, 47, 12768-12770

3) Liu, H.; Kobayashi, T.; Yu, H. F.\* Easy Fabrication and Morphology Control of Supramolecular Liquid-Crystalline Polymer Microparticles. *Macromol. Rapid Commun.*, 2011, 32, 378-383

4) Yu, H. F.\*; Liu, H.; Kobayashi, T. Fabrication and Photoresponse of Supramolecular Liquid-Crystalline Microparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, 3, 1333-1340

5) Zhou, W.; Dong, C.; Kobayashi, T.; Yu, H. F.\* A Nematic Liquid-Crystalline Polymer: Synthesis, Photoresponse and Optical Patterns. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2011, 21, 012025/1-7

[学会発表] (計 4 件)

1) Zhou, W.; Zhu, H.; Yu, H. F.; Kobayashi, T. Fabrication of Novel Organic Nanofibers

Containing Sulfonic Acid-Based Anionic Surfactants 第60回高分子学会年次、2011年5月25日、大阪国際会議場

2) Zhou, W.; Zhu, H.; Yu, H. F.; Kobayashi, T. Fabrication of Novel Organic Nanofibers Containing Aniline Hydrochloride. 第60回高分子学会年次、2011年5月25日、大阪国際会議場

3) Zhou, W.; Zhu, H.; Yu, H. F.; Kobayashi, T. Simple Fabrication of Novel Organic Nanofibers Constructed with Ionic and  $\pi$ - $\pi$  Stacking Interactions. International Symposium on Global Multidisciplinary Engineering 2011 (S-GME2011)、2011年1月25日、長岡技術科学大学

4) 董 冲、于海峰、小林高臣。ネマチック液晶高分子における光応答性液晶微粒子の作製と評価。第59回高分子学会北陸支部研究発表会、2010年11月21日、富山大学工学部

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

于 海峰 (yu haifeng)

長岡技術科学大学・産学融合トップランナー養成センター・特任講師

研究者番号：70509744

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：