

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：32641

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26870592

研究課題名(和文) 架橋液晶高分子と非晶高分子の複合化による光エネルギー変換材料の新展開

研究課題名(英文) Development of light energy conversion materials with composite structures of crosslinked liquid-crystalline and amorphous polymers

研究代表者

宇部 達 (Ube, Toru)

中央大学・公私立大学の部局等・研究員

研究者番号：80613364

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000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は、光照射によりマクロな変形を引き起こすことができる新規材料として注目されている。本研究では、相互侵入高分子網目(IPN)構造を形成することにより架橋アゾベンゼン液晶高分子と非晶高分子を複合化した。さまざまなガラス転移温度の非晶成分を導入することにより、フィルムの光屈曲特性や力学的強度を向上させることが可能になった。光応答性や力学特性を詳細に評価したところ、IPN化により非晶成分の性質が付与されるのみならず液晶成分の運動性も変化することが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Photomobile polymer materials, which macroscopically deform upon irradiation with light, have attracted much attention because of their potential in various applications such as microrobotics. However, there still remain several issues to be challenged for practical use in their response rates and mechanical toughness.

In this study, we developed a novel class of photomobile materials with interpenetrating polymer network (IPN) structures. Amorphous poly(alkyl methacrylate)s were incorporated to LC azobenzene polymer (PAzo) films. The IPN films showed reversible bending upon irradiation with UV and visible light as well as pristine PAzo films. The optical and mechanical properties of photomobile polymer materials can successfully be controlled by forming IPN structures with adequate amorphous components. It was found that the interaction between different components plays significant roles in determining performance of IPN films as well as the properties of homopolymers.

研究分野：高分子物性

キーワード：液晶高分子 相互侵入高分子網目 フォトクロミック分子 高分子アクチュエーター 分子鎖運動

1. 研究開始当初の背景

架橋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との間に強い相関を持つため、熱・電場・光などの外部刺激により材料のマクロな変形を引き起こすことが可能である。側鎖にアゾベンゼンなどのフォトクロミック分子を有する架橋液晶高分子に紫外光・可視光を照射すると、光異性化に伴う配向変化によりフィルムが可逆的に変形する。この光運動材料の利用により、軽量・小型・フレキシブルな駆動システムの構築が期待されているが、現状では駆動速度や力学強度の点で課題を残す。さらに、光運動材料の応用範囲はマイクロロボティクスやマイクロ流体デバイスなど、大気中から液体中まで様々な場面が想定されるため、それぞれのニーズに合わせた材料設計が求められる。これらの課題を解決するには、分子レベルでのミクロな構造・挙動を解明し制御することが重要である。

2. 研究の目的

本研究では、架橋アゾベンゼン液晶高分子に非晶高分子を導入して相互侵入高分子網目(IPN)構造を形成することにより、光運動材料の複合化による物性制御を試みた。様々なガラス転移温度のポリメタクリレートを導入してIPN型光運動材料を作製し、光応答性および力学特性を評価した。光運動材料の高機能・高性能化を目指すとともに、分子レベルでのミクロな構造と材料のマクロな機能の関係を探究した。

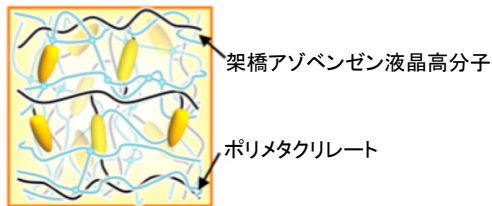


図1 IPNの模式図

3. 研究の方法

(1) IPN フィルムの作製

本研究で用いた化合物の構造式を図2に示す。架橋アゾベンゼン液晶高分子フィルム(PAzo)はラビング処理を施した液晶セル中においてアゾベンゼン液晶モノマー(A6AB6)および架橋剤(DA6AB)を光重合することによって得た。IPNフィルムは二段階で重合することにより作製した。ラビング処理を施した液晶セルにA6AB6, DA6AB, 光重合開始剤, および低分子液晶(1BZ6)の混合物を封入した。液晶相温度まで降温して光重合を行った後、低分子液晶を除去し、架橋アゾベンゼン液晶高分子テンプレートフィルム(PAzoTP)を得た。このフィルムをメタクリレートモノマー(MMA, BMA, DDMA), 架橋剤(EGDMA), 開始剤(AIBN)の混合物に浸漬した後、熱重合することによって

IPN フィルム (PAzo/PMMA, PAzo/PBMA, PAzo/PDDMA) を作製した。

(2) IPN フィルムの構造・物性評価

作製したフィルムについて以下の評価を行い、構造と光応答性・力学物性を探究した。

- ① 偏光顕微鏡観察と偏光吸収測定によるメソゲン初期配向の評価
- ② 原子間力顕微鏡 (AFM) による相分離構造の観察
- ③ 紫外光 (366 nm) ・可視光 (>540 nm) 照射下におけるフィルムの変形挙動観察
- ④ 紫外光 (366 nm) 照射下におけるプローブ光の透過率測定によるメソゲン配向変化の時間変化測定
- ⑤ 一軸伸長試験による力学物性 (弾性率・破断応力・破断ひずみ) の評価

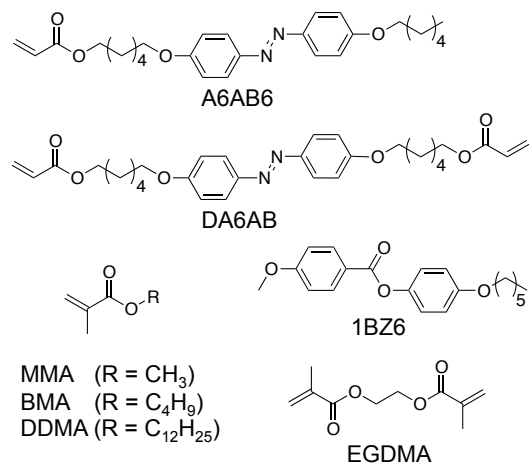


図2 用いた化合物の化学構造

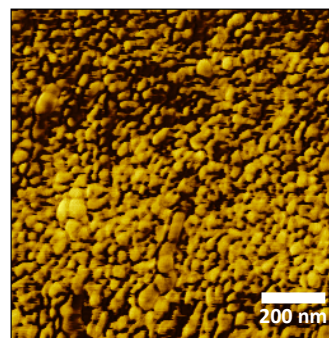


図3 PAzo/PMMA の AFM 位相像

4. 研究成果

(1) IPN フィルムの構造評価

IPN フィルムを偏光顕微鏡により観察したところ、45°おきに明暗のコントラストが反転し、アゾベンゼン分子が一軸方向に配向していることが分かった。また偏光吸収スペクトル測定からIPNフィルムにおけるアゾベンゼンの配向オーダーパラメーターを求めたところ、従来の架橋アゾベンゼン液晶高分子と同程度の値であった。このことは、第一成分ネットワーク形成の際にアゾベンゼンの配向が記憶され、これがIPN構造形成の際にも維持されることを示している。またIPNフィルム

を AFM 観察したところ、位相像において 10–100 nm 程度のドメインが見られた(図 3). このような相分離構造を形成することにより PAzo ドメインにおける分子配向が IPN 形成後も維持されると考えている. 以上のように、逐次的に IPN を形成することにより液晶高分子と非晶高分子が複合化可能であることが分かった.

(2) IPN フィルムの光運動特性

IPN フィルムの光照射下における変形挙動を図 4 に示す. 紫外光を照射するとフィルムが光源に向かって屈曲した. これはフィルム表面近傍においてアゾベンゼンのトランス-シス異性化が起こり、メソゲンの配向が乱れて高分子鎖が収縮するためである. 可視光を照射すると、アゾベンゼンのシス-トランス異性化に伴いフィルムの初期形状が復元した. この変形挙動は通常の PAzo フィルムと同様であり、IPN 化により非晶成分が導入されても架橋液晶高分子の刺激応答性が維持されることが分かった.

フィルムの屈曲角度の時間変化を図 5 に示す. PAzo/PMMA と PAzo/PBMA は、ポリメタクリレート導入前の PAzoTP と比べて屈曲が遅くなった. これは第二成分の導入によりフィルムの弾性率が高くなり、屈曲に必要なエネルギーが増大するためである. 一方、PAzo/PDDMA は第二成分導入後であるにも関わらず PAzoTP よりも屈曲が速くなった. このように、非晶成分を選択することにより光応答性を制御できることが分かった.



図 4 IPN フィルムの光屈曲挙動

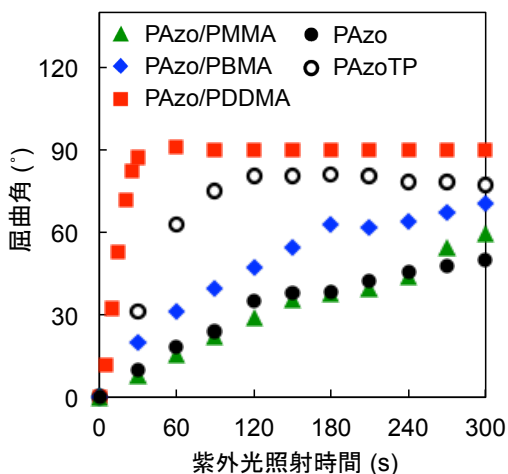
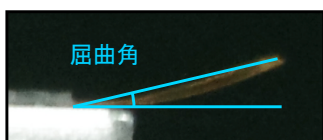


図 5 紫外光照射下におけるフィルムの屈曲角の時間変化

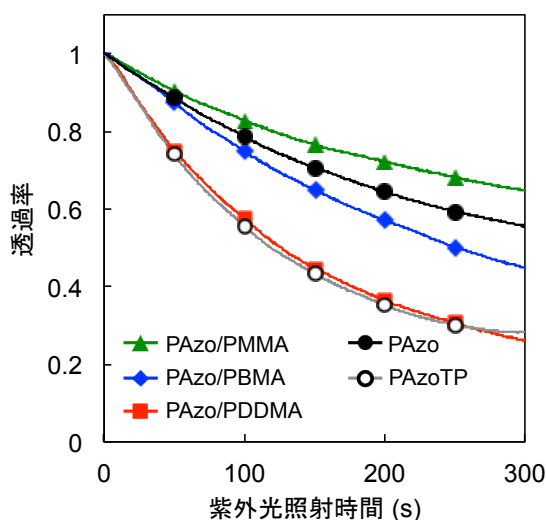


図 6 紫外光照射下におけるプローブ光の透過率の時間変化

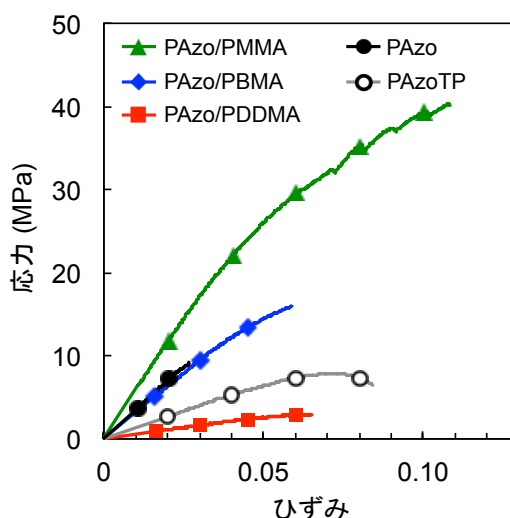


図 7 フィルムの応力-ひずみ曲線

(3) 光応答性向上メカニズムの探究

非晶性の第二成分による光屈曲特性の違いの起源を解明するため、紫外光照射時におけるアゾベンゼン分子の配向変化を評価した. 直交した偏光板の間にフィルムを設置し、紫外光照射下におけるプローブ光 (633 nm) の透過率を測定した (図 6). 透過率の低下はメソゲンの配向の乱れを反映する. PAzoTP と比較して、PAzo/PMMA および PAzo/PBMA ではメソゲンの配向変化が遅くなった. これは PMMA や PBMA を導入することによりアゾベンゼンの自由体積が減少するためであると考えている. 一方、PAzo/PDDMA は PAzoTP と同程度の配向変化を示した. PDDMA はガラス転移温度が低いため、アゾベンゼンの異性化や配向変化を妨げないと推察している.

フィルムの応力-ひずみ曲線を図 7 に示す. 低ひずみ域における曲線の傾きから、IPN フィルムの弾性率はポリメタクリレート成分の弾性率に依存することがわかった. また PAzo/PDDMA は、フィルム中に空隙を有する

PAzoTP よりも弾性率が低くなった。このことは柔軟な第二成分の導入により PAzo の運動性が増大することを示している。PDDMA の導入による光応答性向上は、弾性率の低下と PAzo 成分の運動性向上に起因することが明らかになった。

(4) IPN フィルムの力学特性

図7の応力-ひずみ曲線から、PMMA や PBMA と IPN 化したフィルムでは PAzo や PAzoTP と比較して破断応力・破断ひずみが向上することが分かった。また PAzo や PAzoTP は配向方向に対して垂直に伸長すると破断応力が低くなるが、IPN フィルムでは力学強度の異方性が改善された。これは異方性の架橋アゾベンゼン液晶高分子に非晶成分が絡み合うためであると考えている。以上のように、IPN 構造の形成により架橋液晶高分子の脆性を改善することができた。

(5) 非晶成分への色素分子ドーブによる機能複合化

第二成分導入の際、メタクリレートモノマーに色素分子を溶解させておくことにより、非晶成分に色素分子がドーブされた IPN が得られた。これにより、構造複合化のみならず機能複合化が可能になると考えている。

(6) 将来展望

本研究では機能性分子鎖周囲の環境を改善するために異種高分子を導入するという新たなアプローチを探究した。分子鎖レベルでの複合構造を制御することにより、液晶高分子の刺激応答性を損なうことなく力学的・光学的性質を改善することが可能になった。本手法は光運動材料のみならず他の刺激応答性架橋液晶高分子（液晶エラストマー・液晶ゲル等）にも適用可能である。液晶高分子と他の高分子の複合系は未開拓の分野であるが、本研究で得られた知見が様々な液晶高分子材料の高性能化・高機能化に寄与することを期待する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 3 件）

- ① Toru Ube, Kiyohide Takado, Tomiki Ikeda, Photomobile Materials with Interpenetrating Polymer Network Composed of Liquid-Crystalline and Amorphous Polymers, *J. Mater. Chem. C*, 査読有, Vol. 3, No. 31, 2015, pp. 8006-8009 (Front Cover, Hot Paper)
DOI:10.1039/C5TC01489A
- ② Kiyohide Takado, Toru Ube, Tomiki Ikeda, Photomobile Polymer Materials with Double Network Structures: Crosslinked Azobenzene Liquid-Crystalline Polymer/Methacrylate Composites, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 601, 査

読有, Vol. 601, No. 1, 2014, pp. 43-48
DOI:10.1080/15421406.2014.940491

- ③ Toru Ube, Kiyohide Takado, Tomiki Ikeda, Photomobile Properties of Interpenetrating Polymer Network Films Composed of Azobenzene Liquid Crystalline Polymer and Polymethacrylates, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 594, 査読有, Vol. 594, No. 1, 2014, pp. 86-91
DOI:10.1080/15421406.2014.917479

〔学会発表〕（計 7 件）

- ① Tomiki Ikeda, Kiyohide Takado, Kyohei Kawasaki, Gaku Hashimoto, Toru Ube, Masayuki Suda, Hiroshi Yamamoto, Photomobile Polymer Materials: Structures and Functions, 8th International Liquid Crystal Elastomer Conference (ILCEC 2015), 2015 年 10 月 5 日, Erice (Italy).
- ② 宇部 達, 高堂 聖英, 池田 富樹, 架橋液晶高分子と非晶高分子の複合化による光運動材料の物性制御, 第 64 回高分子学会年次大会, 2015 年 5 月 29 日, 札幌コンベンションセンター (北海道・札幌市)
- ③ 宇部 達, 高堂 聖英, 池田 富樹, 相互侵入構造形成による架橋アゾベンゼン液晶高分子の光運動特性制御, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26 日, 日本大学船橋キャンパス (千葉県・船橋市)
- ④ 高堂 聖英, 宇部 達, 池田 富樹, 架橋アゾベンゼン液晶高分子/メタクリレート複合型光運動材料の光変形, 2014 年日本液晶学会討論会, 2014 年 9 月 10 日, くまびきメッセ (島根県・松江市)
- ⑤ Kiyohide Takado, Toru Ube, Tomiki Ikeda, Photomechanical Properties of Crosslinked Azobenzene Liquid-Crystalline Polymer/Methacrylate Composites with Interpenetrating Polymer Network, 18th International Symposium on Advanced Display Materials & Devices (ADMD 2014), 2014 年 7 月 24 日, Sendai (Japan)

〔その他〕

ホームページ
<http://www.chem.chuo-u.ac.jp/~ikedalab/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宇部 達 (UBE, Toru)
中央大学・研究開発機構・機構助教
研究者番号: 80613364