

# 動的共有結合を有する架橋液晶高分子におけるメソゲンの直接光配向制御 Direct Photoalignment of Mesogens in Crosslinked Liquid-Crystalline Polymers with Dynamic Covalent Bonds

応用化学専攻 角田 春菜

TSUNODA Haruna

## 1. 緒言

近年、光に応答して材料自身が変形する新規スマート材料としてフォトクロミック分子を導入した架橋液晶高分子に注目が集まっており、マイクロロボットなどへの応用が期待されている。フォトクロミック分子としてアゾベンゼンを導入した架橋液晶高分子フィルムに紫外光を照射すると、アゾベンゼンの光異性化を引き金にして、巨視的な変形が誘起される。<sup>1</sup> 架橋液晶高分子の変形は液晶分子の初期配向に強く依存するため、材料作製後においても液晶分子の配向を自在に精密制御できることが望ましい。色素分子の位置選択的な配向変化を可能にする方法として光配向法があり、アゾベンゼンは直線偏光を照射すると偏光方向と垂直に配向する性質を持つ。光配向法を用いると液晶分子の多彩なパターン化構造および再配向が可能であるが、架橋液晶高分子は架橋により重合時の液晶分子配向が固定されているため、光配向法を施すことは困難である。動的共有結合を組み込んだ架橋液晶高分子は高分子ネットワークが結合交換反応によって変化するため、重合後においても液晶分子を再配向させることができる。<sup>2</sup> 架橋液晶高分子に光配向法を用いることができれば、材料の複雑な三次元変形や変形挙動の書き換えが可能になる。そこで本研究では、光配向のための色素分子としてアゾベンゼンを利用し、動的共有結合を有する架橋液晶高分子に光配向を施すことにより、材料中の液晶分子を再配向させることを試みた(図1)。

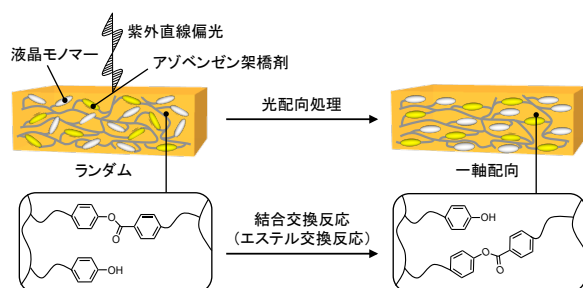


図1. 動的共有結合を有する架橋液晶高分子における光配向の模式図

## 2. 実験

側鎖にフェニルベンゾエートを有するシロキサン鎖の直鎖高分子、アゾベンゼン架橋剤、アセチルモノマーのヒドロシリル化により作製したフィルムを脱アセチル化および洗浄し、動的共有結合を導入した架橋液晶高分子フィルムを得た。比較として、脱アセチル化を行わないことによりヒドロキシ基を持たないフィルムも作製した(図2)。

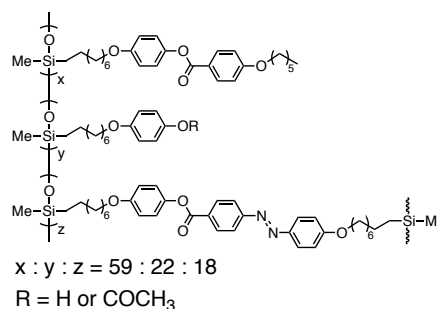


図2. 作製したフィルムの構造式

### 2-1. 光配向処理

架橋液晶高分子フィルムを120 °Cに加熱し、紫外直線偏光(365 nm, 50 mW/cm<sup>2</sup>)を5 min照射した。

### 2-2. 積層フィルムの作製および光応答性の評価

Sylgard184と硬化剤を混合し、減圧脱泡した後、カプトンテープを介してポリイミドを修飾したガラス基板で挟み、硬化させてポリシロキサンフィルムを得た。ガラス基板上に作製した架橋液晶高分子フィルム、ポリシロキサンフィルム、ガラス基板を重ね合わせた後、両端をクリップで固定して150 °Cで30 min加熱し、積層フィルムを得た。フィルムの両面から光配向処理を行った後、架橋液晶高分子側から非偏光の紫外光(365 nm, 40 mW/cm<sup>2</sup>)または可視光(>540 nm, 30mW/cm<sup>2</sup>)を照射し、光屈曲挙動を評価した。

## 3. 結果と考察

図3に動的共有結合を有するフィルムにおける光配向処理前後の偏光吸収スペクトルを示す。A<sub>//</sub>および

$A_{\perp}$ は光配向処理の際に照射した直線偏光に対して平行および垂直の吸光度を表している。光配向処理前は $A_{\parallel}$ および $A_{\perp}$ が一致した。一方、光配向処理後では液晶分子を配向させた方向の吸光度である $A_{\perp}$ が $A_{\parallel}$ より大きかった。偏光吸収を用いて配向秩序度( $S$ )を以下の式から算出することによって、液晶分子の配向状態を評価した。

$$S = (A_{\perp} - A_{\parallel}) / (A_{\perp} + 2A_{\parallel})$$

配向秩序度は光配向処理前後で0から0.34に変化した。この結果は光配向処理によって液晶分子が照射偏光と垂直方向に配向していることを示している。

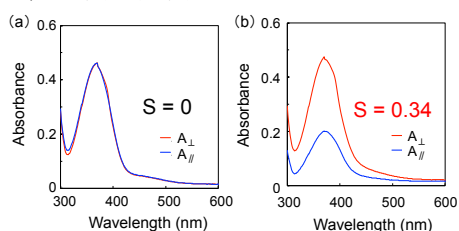


図3. フィルム(OHあり)の偏光吸収スペクトル。

(a) 光配向処理前, (b) 光配向処理後。

比較として、ヒドロキシ基を持たないために材料内で結合交換反応が起こらないフィルムにおいて光配向処理を行い、光配向処理前後の偏光吸収スペクトルを測定した(図4)。光配向処理前後ともに配向秩序度は0であり、異方性は示さなかった。これらの結果から動的共有結合を有するフィルムは、エステル交換反応に基づく高分子ネットワークの再構築によって液晶分子の新たな配向が固定されるため、架橋後においても光配向処理によって任意の方向に液晶分子の配向を制御できると推察している。

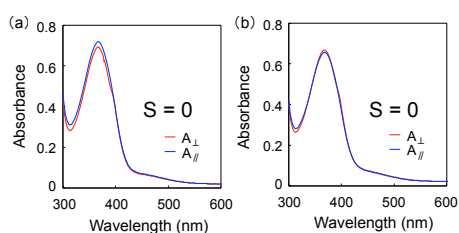


図4. フィルム(OHなし)の偏光吸収スペクトル。

(a) 光配向処理前, (b) 光配向処理後。

光配向処理を繰り返し行い、液晶分子の再配向について検討した。フィルムの偏光吸収スペクトルを図5に示す。光配向処理前は異方性が観察できなかったが、1度目の光配向処理後では $A_{\perp}$ が $A_{\parallel}$ より大きくなった。等方相温度である170 °Cで10 min加熱した後、90 °偏光方向を回転させた紫外直線偏光を120 °Cで45 min照射して2度目の光配向処理を行なったところ、 $A_{\parallel}$ が $A_{\perp}$ より大きくなった。この結果より、

光配向処理を繰り返すことによって液晶分子の配向を書き換えられることが分かった。

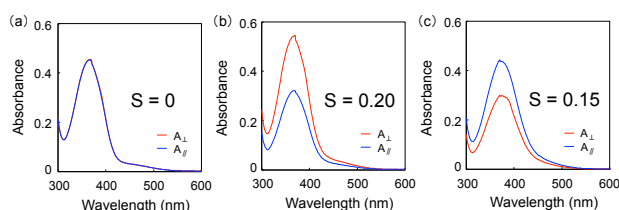


図5. フィルムの偏光吸収スペクトル。

(a) 光配向処理前, (b) 1度目の光配向処理後, (c) 2度目の光配向処理後。

積層フィルムにおける光配向処理前後の偏光顕微鏡像および光配向処理後の光屈曲挙動を図6に示す。

フィルムを偏光顕微鏡下で回転させると光配向処理後のみ液晶分子が一軸配向していることを表す明暗のコントラストが現れた。光配向処理後のフィルムに紫外光および可視光を照射すると液晶分子を配向させた方向に沿って可逆的な屈曲を示した。

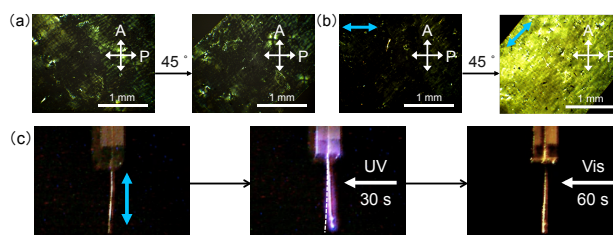


図6. (a) 光配向処理前と(b)後の偏光顕微鏡像, (c) 光屈曲挙動。青矢印:配向方向, 白破線:フィルムの初期位置。

## 4. 結論

動的共有結合を有する架橋液晶高分子に光配向処理を施すと、架橋後においても液晶分子の配向を制御することができた。繰り返し光配向処理を行うと配向の書き換えが可能であることが分かった。架橋液晶高分子とポリシロキサンとの積層フィルムに光配向処理を施し、紫外光および可視光を照射すると可逆的な屈曲を示した。

## 参考文献

- (1) Y. Yu, M. Nakano and T. Ikeda, *Nature* **2003**, 425, 145.
- (2) T. Ube, K. Kawasaki and T. Ikeda, *Adv. Mater.* **2016**, 28, 8212.

## 論文・学会発表

H. Tsunoda *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2018**, 662, 61.

ADMD 2018

他10件