

非共有結合性架橋アゾベンゼン液晶高分子を用いた光運動材料の創製

Creation of Photomobile Materials Composed of Non-Covalently Crosslinked Azobenzene Liquid-Crystalline Polymers

応用化学専攻 浦添 直紀
URAZOE Naoki

1. 緒言

アゾベンゼンを組み込んだ架橋液晶高分子は、光刺激に応答してマクロな変形を示す。¹このような光をエネルギー源として運動する高分子材料(光運動材料)は、遠隔操作やデバイスの小型・軽量化が可能であることから、次世代のアクチュエータ材料として注目されている。しかし、架橋高分子は化学架橋により安定したネットワーク構造を形成しているため不溶不融であり、一度成形すると、材料を別の形状に再加工することが困難となる。

再成形可能な光運動材料の創出に向けて、近年では、水素結合による擬似的な架橋を利用した系が報告されている。²水素結合は熱や溶媒により可逆的に解離・形成するため、水素結合性架橋を有する光運動材料は溶解・溶融が可能となる。しかし、このような系におけるガラス転移温度は室温以上に存在することが多く、光運動性を向上させるためには、より柔軟な高分子基材を検討する必要がある。

そこで私はウレタン樹脂に着目した。直鎖ポリチオウレタンは、柔軟なソフトセグメントと水素結合により架橋されたハードセグメントを有しており、外力を加えると、直鎖高分子でありながらゴム弾性を発現する。そこで本研究は、直鎖ポリチオウレタンを骨格とし、高い成形加工性および光応答性を両立した材料の作製を目的とした(図1)。

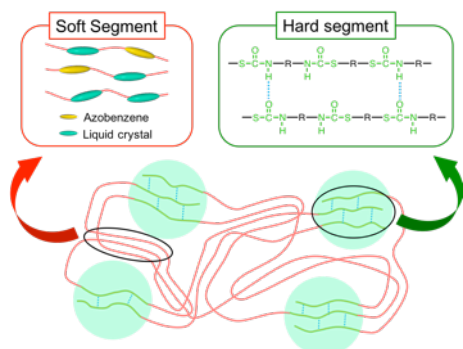


図1. 水素結合性架橋型光運動材料の模式図

2. 実験

2-1. ポリチオウレタン化合物の合成

ポリチオウレタン化合物の合成スキームを図2に示す。まず、2種類のジアクリレートモノマー(アゾベンゼンおよび液晶)、ジチオールモノマーのMichael付加反応により、両末端にチオール基を有する液晶性プレポリマーを合成した。その後、合成したプレポリマーとアルカンジチオール、芳香族ジイソシアネートを反応させ、ポリチオウレタン化合物(Azo-thiourethane)を得た。

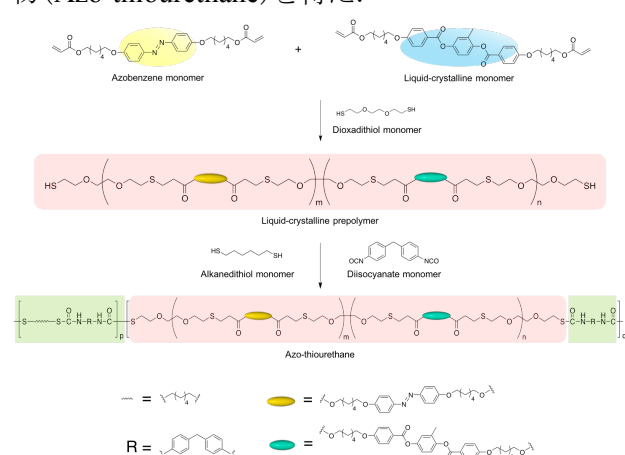


図2. 合成スキーム

2-2. 一軸延伸フィルムの作製

ポリチオウレタン化合物をジメチルアセトアミドに溶解させた後、テフロンシート上にキャストし、加熱により溶媒を留去した。ピンセットを用いてキャストフィルムを加熱延伸(60 °C)することにより、一軸延伸フィルムを得た。

2-3. フィルムの再成形

円筒を用いて一軸延伸フィルム(1.9 cm × 2 mm × 23 μm)をウェーブ状に固定し、液晶相温度である60 °Cにおいて5 min加熱することによりフィルムの再成形を行った。

2-4. フィルムの光変形挙動

室温下, 延伸後のフィルムおよびウェーブ状フィルムに紫外光 (UV-LED, 365 nm), 続けて可視光 (ハロゲンランプ, >540 nm) を照射した際の光変形挙動を観察した

3. 結果及び考察

ポリチオウレタン化合物のDSCサーモグラムを図3に示す. $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$ において, ソフトセグメントのガラス転移に由来するベースラインシフトが観測された. このことから, 合成したポリマーは室温においてゴム状態を示すと判断した. また, 偏光顕微鏡観察により, ポリマーは液晶性を示すことがわかった (図4).

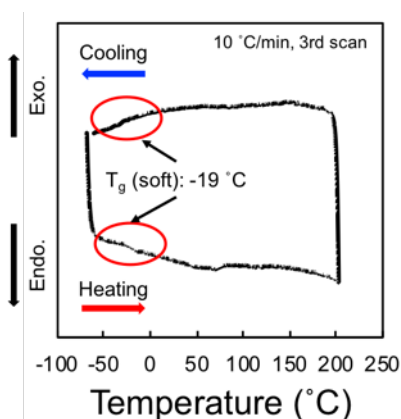


図3. DSCサーモグラム

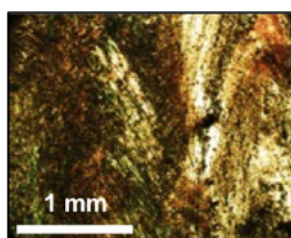


図4. 偏光顕微鏡像 ($40\text{ }^{\circ}\text{C}$)

加熱延伸前後におけるフィルムの偏光顕微鏡像を図6に示す. 延伸後のフィルムにおいて, 45 ° おきに明暗のコントラストが観測されたことから, フィルム内のメソゲンは一軸配向していると考えている.

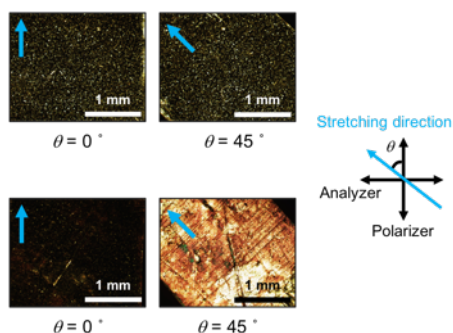


図6. ポリチオウレタンフィルムの偏光顕微鏡像.

(a) 延伸前, (b) 延伸後.

延伸後のフィルム ($4.2\text{ cm} \times 1.5\text{ mm} \times 23\text{ }\mu\text{m}$) の光屈曲挙動を図7に示す. フィルムに紫外光を照射すると光源に向かって屈曲し, 続けて可視光を照射すると元の形状へと復元した. 共有結合性架橋を有する光運動材料と同様, アゾベンゼンの光異性化を引き金とした変形であると推察している.

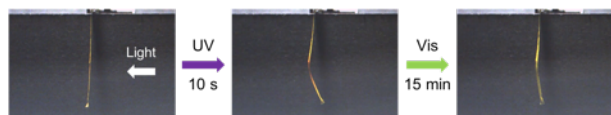


図7. フィルムの光屈曲挙動.

紫外光強度: 50 mW/cm^2 , 可視光強度: 40 mW/cm^2 .

再成形後のフィルムの光変形挙動を図8に示す. フィルムは光照射により可逆的な変形を示した. このことから, 合成したポリチオウレタン化合物は再成形後においても光変形が可能であることがわかった.

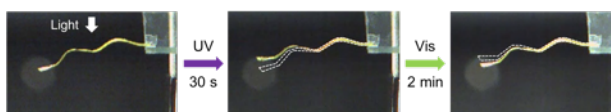


図8. 再成形後におけるフィルムの光変形挙動.

紫外光強度: 30 mW/cm^2 , 可視光強度: 40 mW/cm^2 .

4. 結論

水素結合性架橋を有する主鎖型アゾベンゼン液晶高分子を合成した. 合成したポリチオウレタン化合物は室温でゴム状態を示す柔軟な材料であることがわかった. また, 作製した一軸延伸フィルムは光照射により屈曲した. さらに, フィルムは再成形後においても光変形可能であり, 光応答性と成形加工性が両立した材料を作製できたと考えている.

引用文献

- (1) Y. Yu, M. Nakano and T. Ikeda, *Nature* **2003**, 425, 145.
- (2) J. Mamiya, A. Yoshitake, M. Kondo, Y. Yu and T. Ikeda, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 63.

対外発表

日本化学会第99春季年会
 Novel Optical Materials and Applications 2019
 2019年日本液晶学会討論会
 第9回CSJ化学フェスタ2019

