

極低温においても変形可能な光運動材料の創出 Study on Photodeformable Polymer Actuators at Cryogenic Temperature

応用化学専攻 荻久保 俊哉
OGIKUBO Shunya

1. 緒言

近年、高分子を用いたアクチュエーター材料の開発が盛んに行われている。高分子アクチュエーターは熱や電場、光などの外部刺激を直接力学エネルギーに変換することができる材料である。光で駆動するアクチュエーター材料の一つにフォトクロミック分子であるアゾベンゼンを組み込んだ架橋液晶高分子(光運動材料)がある。¹ 光運動材料に紫外光を照射するとアゾベンゼンの *trans-cis* 異性化を引き金にして液晶分子の配向変化、および高分子主鎖の形態変化が起こり、材料のマクロな変形が誘起される。続けて可視光を照射すると、アゾベンゼンの *cis-trans* 異性化が起こり、材料は可逆的に元の形状に復元する。この光運動材料は遠隔操作による精密駆動が可能であり、金属やセラミックスよりも軽量であるため、マイクロロボットや人工筋肉などへの応用が期待されている。

今日まで高分子材料の研究開発が盛んに行われており、工業的にも広く用いられている。しかし、主に研究が為されているのは、エンジニアリングプラスチックに代表されるような耐熱性に優れた材料が多く、低温特性に優れた高分子は少ない。光運動材料においても極低温下で変形を示す例は報告されていない。これは高分子材料は高分子鎖の熱運動が活発なゴム状態では高い柔軟性を示すが、極低温では高分子鎖の熱運動が凍結し、硬く脆くなってしまうためである。² もし、極低温においても高分子特有の性質である柔軟性を有する材料が実現すれば、宇宙開発材料や超伝導機器の周辺材料としてのプラスチックの応用範囲の拡大が可能となる。

そこで本研究では、アゾベンゼンモノマーの分子構造と、フィルムの組成比を制御することにより、極低温においても変形可能な光運動材料の創出を目指した。

2. 実験

2-1 アゾベンゼン 1 mol% フィルムの作製

Methyl methacrylate (90 mol%), ethylene glycol dimethacrylate (9 mol%), アゾベンゼン誘導体 (A11AB1 or DA6AB, 1 mol%), 熱重合開始剤の混合物をガラスセルに封入し、熱重合を行った。フィルムに液体窒素中で紫外光 (365 nm, 50 mW/cm²), 可視光 (>540 nm, 30 mW/cm²) を照射した際のアゾベンゼンの異性化挙動を紫外可視吸収スペクトルにより評価した。

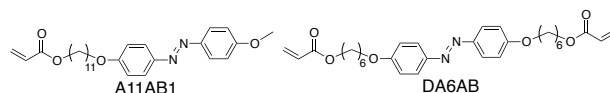


図 1. アゾベンゼン誘導体の構造式

2-2 All アゾベンゼンフィルムの作製

アゾベンゼンモノマー (70 mol %), アゾベンゼン架橋剤 (30 mol%), 光重合開始剤の混合物を、ラビング処理を施した液晶セルに等方相温度で封入した。液晶相温度に降温した後、可視光 (波長: >540 nm) を照射することにより光重合した。フィルムに液体窒素中で紫外光、可視光を照射したときのアゾベンゼンの異性化挙動とフィルムの光屈曲挙動を評価した。

3. 結果及び考察

アゾベンゼン 1 mol% フィルムに液体窒素中で紫外光を照射すると、アゾベンゼンの $\pi-\pi^*$ 遷移に由来する 350 nm 付近の吸収が 12 または 27% 減少した (図 2)。また、室温で紫外光を照射した後、液体窒素中で可視光を照射したところ、350 nm 付近の吸収が増大した。このことからアゾベンゼン濃度が極めて低いフィルムでは、液体窒素中においても、フィルム中のアゾベンゼンが光照射により可逆的に異性化することがわかった。液体窒素中におけるアゾベンゼンの異性化率 (I) を以下の式で定義した。ただし、 A は 360 nm の吸光度とする。

$$I_{trans-cis} [\%] = \frac{(A_{室温Vis} - A_{液体窒素中UV})}{(A_{室温Vis} - A_{室温UV})} \times 100$$

$$I_{cis-trans} [\%] = \frac{(A_{液体窒素中Vis} - A_{室温UV})}{(A_{室温Vis} - A_{室温UV})} \times 100$$

この結果より、液体窒素中ではtrans-cis異性化と比較して、cis-trans異性化の方が進行しやすいことがわかった。これは異性化に必要な自由体積がtrans-cis異性化とcis-trans異性化で異なるためであると推察している。また、DA6ABフィルムは架橋部にアゾベンゼンが存在し、高分子鎖の拘束を強く受けるため、液体窒素中ではtrans-cis異性化率が低いことがわかった。一方、DA6ABフィルムはA11AB1フィルムより液体窒素中におけるcis-trans異性化率がわずかに高いことがわかった。これは、架橋部のアゾベンゼンは両末端が高分子鎖と結合しているため、紫外光照射によりアゾベンゼンがcis体になった時点で大きな歪みがかかっており、エネルギー的に安定なtransアゾベンゼンに還元しやすいためであると考えている。

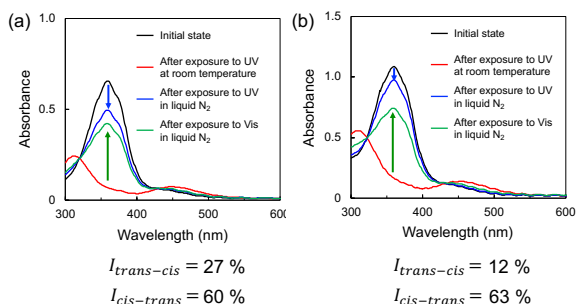


図 2. アゾベンゼン 1 mol% フィルムの紫外可視吸収スペクトル。
(a) A11AB1 フィルム, (b) DA6AB フィルム。

All アゾベンゼンフィルムに液体窒素中で紫外光を照射したところアゾベンゼンの異性化は観測されなかった(図 3)。これは、アゾベンゼン周辺には異性化に必要な自由体積が存在していないためであると推察している。このときのフィルムの光屈曲挙動を評価したところ、フィルムの変形は起こらなかった(図 4)。液体窒素中ではアゾベンゼンの異性化が起こらないため、それに付随する高分子鎖の形態変化が誘起されないと推察している。次にフィルムに室温で紫外光を照射した後、液体窒素中で可視光を照射したところ、液体窒素中においてアゾベンゼンの cis-trans 異性化が観測されるとともに、フィルムの変形が誘起された。側鎖のスペーサーが長いと、アゾベンゼン部位と高分子主

鎖のカップリングが小さくなり、異性化後の配向変化が可能になるためであると推察している。

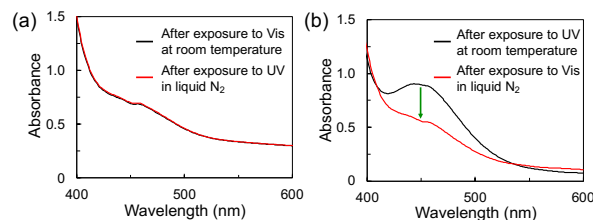


図 3. 液体窒素中における All アゾベンゼンフィルムの紫外可視吸収スペクトル。
(a) 紫外光照射, (b) 可視光照射。

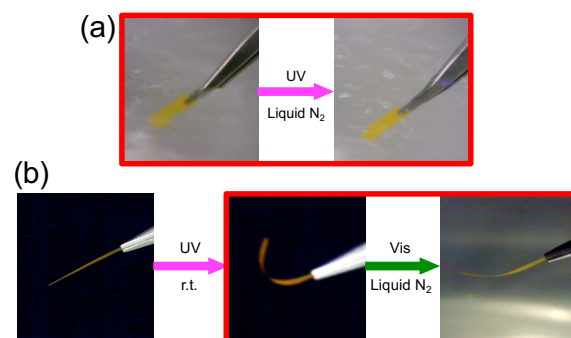


図 4. 液体窒素中における光屈曲挙動。
(a) 紫外光照射, (b) 可視光照射。

4. 結論

アゾベンゼン希薄条件のフィルムに液体窒素中で紫外光、可視光を照射すると、アゾベンゼンが可逆的に異性化することがわかった。アゾベンゼンが側鎖に存在する場合と架橋部に存在する場合では、液体窒素中における異性化挙動が異なることが判明した。フィルム中のアゾベンゼンの異性化はメソゲン周辺の自由体積に依存することがわかった。All アゾベンゼンフィルムに室温で紫外光を照射した後、液体窒素中で可視光を照射すると、極低温下においてもフィルムは変形を示した。

引用文献

- (1) Y. Yu, M. Nakano and T. Ikeda, *Nature* **2003**, 425, 145.
- (2) J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers* 1980.

対外発表・論文

S. Ogikubo et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2019**, 676, 1.

International Liquid Crystal Elastomer Conference (ILCEC) 2019

2019年 日本液晶学会討論会

他 7 件