

# 水素結合架橋を有するポリウレタン光運動材料の創製

## Creation of Photomobile Polymer Materials with Polyurethane Matrix Crosslinked by Hydrogen Bonds

応用化学専攻 中山 落夢  
NAKAYAMA Romu

### 1. 緒言

熱や電場などの外部エネルギーを直接仕事に変換できる高分子アクチュエーターは、材料自身によるしなやかな運動が可能であり、ソフトロボットへの応用が期待されている。なかでもフォトクロミック部位を有する架橋液晶高分子は、光照射による遠隔操作や精密な運動制御が可能である<sup>1,2</sup>。しかし従来、基材として使用されてきた高分子では、共有結合により永久架橋が形成されるため、不溶・不融となり、ネットワーク形成後は成形加工が困難であった<sup>3</sup>(図1a)。一方、水素結合は熱や溶媒により解離と形成が可逆的である(図1b)。すなわち高分子の架橋部に水素結合を導入することにより、加熱延伸や溶液キャストなどの成形加工、再生、および大面積化が容易な熱可塑性エラストマーが得られる。したがって、水素結合架橋を有する高分子基材を光運動材料に適用することができれば、マクロスケールへの展開のみならず、押出成形を利用して従来よりも複雑な構造体を作製し、新たな運動モードを誘起することができると考えた。そこで本研究では、水素結合架橋を導入するため、高分子基材に直鎖ポリウレタンを用いて光運動材料を作製した。

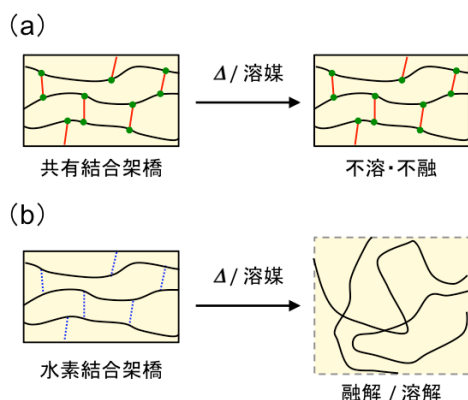


図1. 架橋の種類と物性。

(a) 共有結合架橋, (b) 水素結合架橋。

### 2. 実験

本実験において用いたポリウレタン化合物は、図2に示すアルカンジオール(HDO, MPD)、アゾベンゼンジオール(DOH6AB)および芳香族ジイソシアネート(MDI)の重付加により合成した。

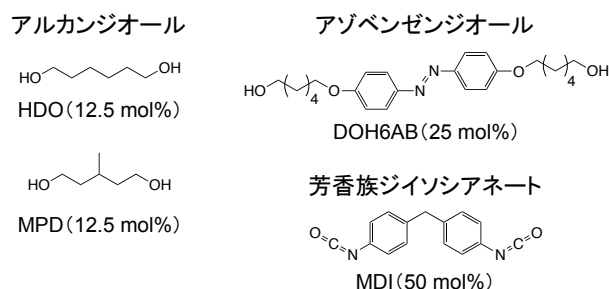


図2. ポリウレタン化合物の合成に用いたモノマー

#### 2-1. ポリウレタン化合物の合成

50 mLナスフラスコにHDO (12.5 mol%), MPD (12.5 mol%), DOH6AB (25.0 mol%)をとり、DMFに溶解させた後、MDI (50.0 mol%)を加え65 °Cで44 h加熱攪拌した。重合溶液をメタノール中に滴下して生成固体を回収した後、再沈殿(DMF/メタノール)により精製し、黄色固体を得た。

#### 2-2. ポリウレタンフィルムの配向処理

ポリウレタン化合物を180 °Cで融解させて無配向フィルムを作製した後、引張り試験機を用いて歪みが約1.5となるまで加熱延伸(120 °C)した。歪みを一定に保った状態で室温まで降温した後、荷重を除去した。

#### 2-3. ポリウレタンフィルムの光屈曲挙動観察

一軸延伸後のポリウレタンフィルムに、上から紫外光(UV-LED, 365 nm, 25 mW/cm<sup>2</sup>)、続けて可視光(ハロゲンランプ, >540 nm, 40 mW/cm<sup>2</sup>)を照射した際の光屈曲挙動を観察した。

### 3. 結果及び考察

精製後の黄色固体について赤外吸収スペクトル測定(ATR-FT-IR)を行った結果,  $3300\text{ cm}^{-1}$ ,  $1700\text{ cm}^{-1}$ 付近にN-H伸縮振動, C=O伸縮振動に由来する吸収バンドがそれぞれ観測されたことから, 重付加によりウレタン基が生成したと判断した. また, ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により算出されたポリウレタンの分子量は,  $M_n = 1.8 \times 10^4$ ,  $M_w = 3.3 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 1.8$ であった. さらに, ポリウレタン化合物の示差走査熱量(DSC)測定より, 昇温過程において二つのピークとベースラインシフトが観測された(図3). これらはそれぞれアルカンジオール部位の冷結晶化( $T_c$ ,  $53^\circ\text{C}$ ), ガラス転移( $T_g$ ,  $82^\circ\text{C}$ ), およびアゾベンゼン部位の融点( $T_m$ ,  $171^\circ\text{C}$ )であると推察している.

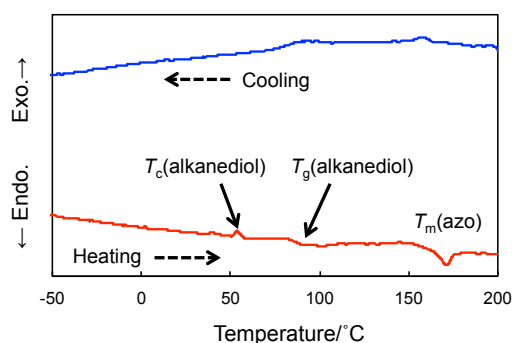


図3. ポリウレタン化合物のDSCサーモグラム

ポリウレタン化合物を融解させて得た無配向フィルム( $7.2\text{ mm} \times 1.5\text{ mm} \times 65\text{ }\mu\text{m}$ )について, 室温下,  $10\text{ mm/min}$ の速度で伸張することにより, 引張り試験を行った. 応力-歪み曲線を図4に示す. 弾性率は $210\text{ MPa}$ , 破断応力は $34\text{ MPa}$ であった.

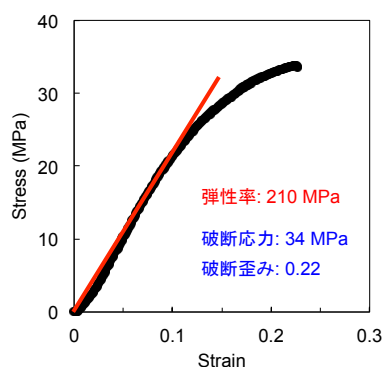


図4. 無配向フィルムの応力-歪み曲線

図5に一軸延伸前後におけるポリウレタンフィルムの偏光顕微鏡像を示す. 延伸前(図5a)には見ら

れなかった $45^\circ$ おきの明暗のコントラストが延伸後(図5b)に観測されたことから, フィルム中の分子が一軸配向していると判断した.

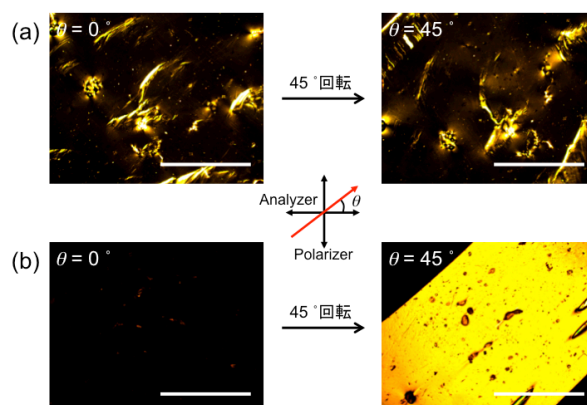


図5. ポリウレタンフィルムの偏光顕微鏡像.  
(a)延伸前, (b)延伸後(スケールバー:  $1.0\text{ mm}$ ).

図6に延伸処理後のポリウレタンフィルムにおける光屈曲挙動を示す. フィルムの上から紫外光を照射すると, フィルムは光源方向へ屈曲した. その後可視光照射により元の形状に復元した.



図6. 延伸後のフィルムにおける光屈曲挙動

### 4. 結論

主鎖にアゾベンゼン部位を有する直鎖ポリウレタン化合物を合成した. 得られた無配向フィルムは優れた力学特性を示した. さらに, 延伸配向を施したフィルムは, 光照射に伴い可逆的な変形を示した. 水素結合による可逆的な架橋を導入することにより, 熔融可能な光運動材料を作製することができた.

### 引用文献

- (1) Y. Yu, M. Nakano and T. Ikeda, *Nature* **2003**, 425, 145.
- (2) T. Ikeda *et al.*, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 60.
- (3) L. Leibler *et al.*, *Science* **2011**, 334, 965.

### 対外発表

日本化学会第99春季年会  
2019年日本液晶学会討論会  
International Liquid Crystal Elastomer Conference (ILCEC) 2019