

主鎖に動的共有結合を組み込んだ光運動材料の再成形と光駆動 Remolding and Actuation of Photomobile Polymer Materials with Dynamic Covalent Bonds in a Main Chain

応用化学専攻 松下 将也
MATSUSHITA Masaya

1. 緒言

近年、光を直接力に変換し材料自身が変形する光運動材料が注目を集めている。光運動材料は外部電極が不要であり遠隔操作が可能であるため、マイクロロボットへの応用が期待されている。フォトクロミック分子であるアゾベンゼンを有する架橋液晶高分子フィルムに紫外光を照射すると、フィルム表面におけるアゾベンゼンの光異性化を引き金にして、液晶分子が配向方向に沿って異方的に収縮する。さらに、液晶分子のミクロな収縮が架橋によりフィルムの表面全体の収縮に増幅され、最終的にマクロな変形が誘起される。¹しかし、架橋液晶高分子は架橋により構造が固定されているため、不溶不融であり材料作製後の成形は難しい。

一方、組み換え可能な共有結合である動的共有結合を導入した架橋高分子においては、熱などの外部刺激により構造を再構築できる。²先行研究では、側鎖に動的共有結合を有する架橋液晶高分子を作製し、光運動材料の成形性を向上させた。³しかし、材料の複雑な三次元構造体への成形は困難であった。側鎖において共有結合の組み換えが起こる一方、主鎖の構造は変化しないためであると考えた。

そこで本研究では、動的共有結合を主鎖に組み込んだ架橋液晶高分子を作製し、その再成形性と光応答性を評価した。

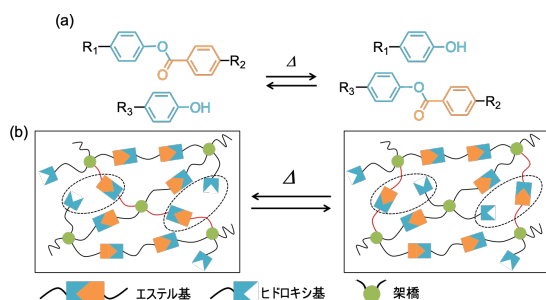


図1. 動的共有結合. (a) エステル交換反応, (b) 架橋液晶高分子における共有結合の交換

2. 実験

本研究で用いた化合物の構造式を図2に示す。アゾベンゼン液晶モノマー (DV6BzAB), アセチルモノマー (V6OAc), シロキサンモノマー (TMDSO), 少量のシロキサン架橋剤 (PMCPs) をヒドロシリル化することにより弱く架橋されたプレポリマーを得た。得られたプレポリマーにシロキサン架橋剤を再び加え、シリコン基板にキャストした。基板上で再度ヒドロシリル化を行うことにより完全に架橋されたフィルムを作製した。その後、フィルムを脱アセチル化し、動的共有結合を組み込んだ架橋液晶高分子フィルムを得た。

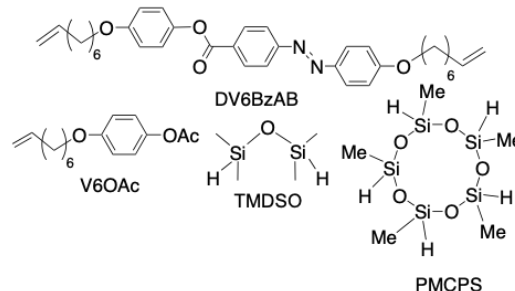


図2. 本研究で用いた化合物の構造式

2-1. 応力緩和測定

フィルムを180 °Cに加熱し、引っ張り試験機を用いてひずみが21 %となるまで伸長した。ひずみを一定に保ち、10 min加熱した。

2-2. フィルムの再成形

フィルムの両端を引っ張り試験機に固定し、室温下でひずみが90%となるまで一軸伸長した。ひずみを一定に保ち、140 °Cに昇温して10 min加熱を続けた後室温まで降温した。

2-3. 伸張フィルムの光屈曲挙動

加熱伸長により配向処理を施したモノドメインフィルム(1.84 cm × 0.35 cm × 32 μm)を吊るし、横から

紫外光(365 nm, 28 mW/cm²)または可視光(<540 nm, 54 mW/cm²)を照射した。

3. 結果及び考察

図3に主鎖型または側鎖型のフィルムにおける応力緩和曲線を示す。側鎖型のフィルムでは等方相温度である170 °Cに加熱した場合においても応力はほとんど緩和しなかった。高分子側鎖において共有結合の交換が起こる一方、主鎖の構造は変化しないためであると考えている。主鎖型の系ではフィルムを180 °Cに加熱すると応力がほぼ完全に緩和することが明らかになった。これは、共有結合の交換による構造変化が系全体で起こるためであると推察している。

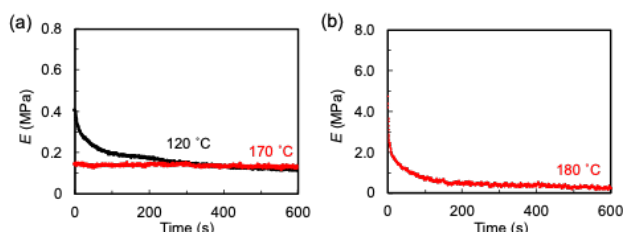


図3. 応力緩和曲線。(a)側鎖型, (b)主鎖型

図4に応力の時間変化および成形前後のフィルムの形状を示す。(a-c)ではフィルム伸長時に応力が増加したが、高分子鎖のコンフォメーション変化および加熱時のガラス転移により応力は低下した。一方、(d)ではフィルムのひずみ・温度を一定に保っているにも関わらず応力が低下し続けた。したがって、この範囲における応力低下はエステル交換反応によるものであると推察している。また、(e)において試料を降温すると応力は完全に緩和した。これは、降温に伴い液晶分子の配向秩序度が増加し、フィルムが配向方向に沿って膨張するためであると考えている。実験後回収したフィルムは成形前と比較して長軸方向に1.7倍伸長されており、伸長および加熱によりフィルムは成形可能であることがわかった。

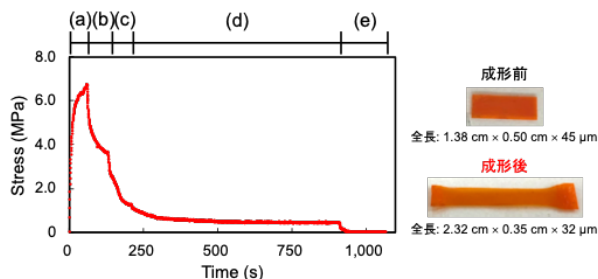


図4. フィルム成形時における応力の時間変化と成形前後のフィルムの形状。

図5に伸長したフィルムの偏光吸収スペクトルを示す。伸長方向に対して平行および垂直方向の吸光度をA_{||}, A_⊥とした。また、以下の式を用いて540 nmにおける液晶分子の配向秩序度(S)を算出した。

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

S = 0.35であり、フィルム内のメソゲン伸張方向に沿って一軸配向していることが分かった。フィルムを伸張した際のメソゲンの配向状態が、加熱時のエステル交換により記憶されると推察している。

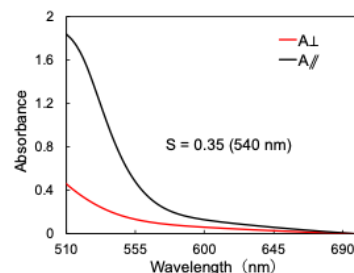


図5. フィルムの偏光吸収スペクトル。

再成形したフィルムの光屈曲挙動を図6に示す。紫外光を照射すると光源に向かって屈曲し、可視光を照射すると元の形状に復元した。この結果から、成形後においてもフィルムは従来の光運動材料と同様の挙動を示すことがわかった。

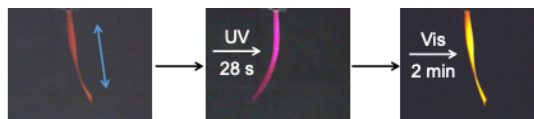


図6. フィルムの光屈曲挙動。青矢印:配向方向

4. 結論

架橋液晶高分子の主鎖に動的共有結合を導入すると、試料に発生した応力を効率よく緩和できることがわかった。作製したフィルムを加熱伸長すると液晶分子が再配向し、応力が完全に緩和することが明らかになった。また、成形フィルムに紫外光または可視光を照射すると可逆変形を示した。

引用文献

- (1) T. Ikeda *et al.*, *Nature* **2003**, 425, 145.
- (2) L. Leibler *et al.*, *Science* **2011**, 334, 965.
- (3) T. Ikeda *et al.*, *Adv. Mater.* **2016**, 28, 8212.

対外発表

M. Matsushita *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2019**, 676, 17.

ILCEC 2019

他8件