

高分子光運動材料における極低温駆動の開拓 Cryogenic Actuation of Photomobile Polymer Materials

応用化学専攻 須賀 郁美

SUKA ikumi

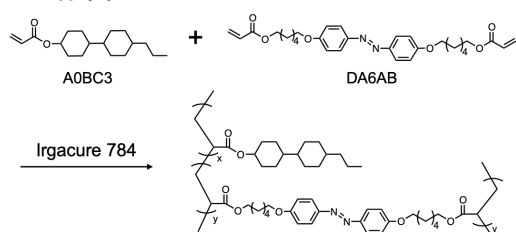
1. 緒言

近年、光をエネルギー源とした高分子アクチュエーター材料の研究が盛んに行われている。電気的な駆動力を必要としないため、外部電源を取り付ける必要がなく、デバイスの小型軽量化が可能である。さらに、照射位置の制御により運動を精密にコントロールすることができる。このような光を駆動源とした高分子アクチュエーター材料の多くは、フォトクロミック分子を高分子中に組み込むことにより作製されている。例えば、フォトクロミック分子の1つであるアゾベンゼンを用いて作製したフィルムは、紫外光照射により、アゾベンゼンの*trans-cis*異性化が進行し、それに伴いフィルム表層が収縮するため、材料の屈曲運動が誘起される。¹

次世代アクチュエーター材料の基材として期待されている光運動材料は、耐熱性、力学的強度、波長選択性など、様々な面から研究が行われている。しかし、「低温域」における研究に関しては未だ報告例がない。特に極低温においては、高分子の熱運動が凍結し、柔軟性が失われてしまうため、光運動材料の利用が困難とされている。今後、超伝導技術や宇宙産業の成長が予想されている中、もし極低温においても利用できる高分子アクチュエーター材料を実現できれば、材料のさらなる応用展開が期待できる。そこで、極低温駆動に適した高分子設計を行い、液体窒素中においても光変形可能な材料の創出に取り組んだ。

2. 実験

2-1. アゾベンゼン含有ビスクロヘキシルフィルムの作製



ビスクロヘキシルモノマー (A0BC3)、アゾベンゼン架橋剤 (DA6AB)、光重合開始剤 (Irgacure 784)

の混合物をガラスセルに封入し、可視光重合 (>540 nm, 2 mW/cm²) によりフィルムを作製した。

2-2. フィルムの光運動実験 (室温)

フィルム (モル比: A0BC3/DA6AB = 90/10) に、紫外直線偏光 (365 nm, 10 mW/cm²) および可視光 (>540 nm, 30 mW/cm²) を照射し、室温における光屈曲挙動を評価した。

2-3. フィルムの光応答性の評価 (77 K)

(i) アゾベンゼンの異性化挙動評価

液体窒素中におけるアゾベンゼンの異性化挙動を評価するために、作製したフィルムを用いて紫外可視吸収スペクトル測定を行った。

●使用サンプル: アゾベンゼン 1 mol% フィルム

●測定項目: ① *trans-cis* 異性化, ② *cis-trans* 異性化, ③ *cis-trans-cis* 異性化

(ii) フィルムの光運動実験

フィルム (モル比: A0BC3/DA6AB = 90/10) に室温で紫外直線偏光 (365 nm, 10 mW/cm²) を照射した後、液体窒素中に入れ、可視光 (>540 nm, 30 mW/cm²) および紫外直線偏光を照射し、フィルムの光運動性を評価した。

2-4. ブリッジアゾベンゼンの合成および液体窒素中における異性化挙動評価

初期状態がシス体であるブリッジアゾベンゼン (図1a) を合成した。² 続いて、合成したブリッジアゾベンゼンをポリメチルメタクリレートにドープしたサンプルを用いて、液体窒素中における光異性化挙動の評価を行った。また、アゾベンゼン (図1b) をドープしたサンプルと光応答性を比較した。

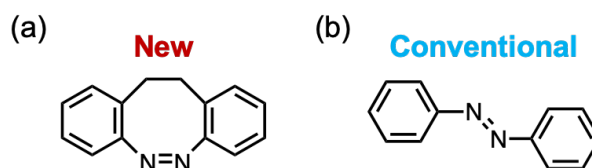


図1. フォトクロミック分子の構造。

(a) ブリッジアゾベンゼン, (b) アゾベンゼン。

3. 結果及び考察

室温におけるフィルムの光屈曲挙動を図2に示す。紫外直線偏光を照射すると、光源に向かって屈曲し、可視光を照射すると光源から離れる向きに変形することがわかった。



図2. 室温におけるフィルムの光屈曲挙動 (フィルムサイズ: 0.5 mm × 6 mm × 6 μm)

次に、液体窒素中におけるアゾベンゼンの異性化挙動を図3a-cに示す。【①trans-cis異性化】フィルムを液体窒素中に入れ、紫外直線偏光 (365 nm, 3 mW/cm²) を照射すると、シス体濃度は7%だけ増加することがわかった (図3a)。【②cis-trans異性化】まず、室温でフィルムに紫外直線偏光を照射した後、液体窒素中で可視光 (>540 nm, 10 mW/cm²) を照射すると、シス体濃度は79% (紫外直線偏光照射後) から28%まで大きく減少した (図3b)。【③cis-trans-cis異性化】続けて、紫外直線偏光を照射すると、シス体濃度は28%から53%まで復元し、25%増加することがわかった (図3c)。したがって、ビスクロヘキシルポリマー中のアゾベンゼンは液体窒素中において可逆的に光異性化できることがわかった。また、trans-cis異性化と比べ、cis-trans-cis異性化の方がより進行したことから、室温で予め紫外光を照射し、cis体を生成することにより、アゾベンゼン周辺に異性化に必要な空間が生まれていると考えている。

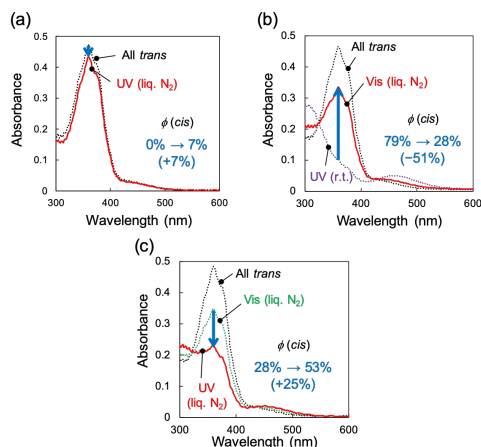


図3. 液体窒素中におけるアゾベンゼンの異性化挙動。(a) trans-cis, (b) cis-trans, (c) cis-trans-cis.

続いて、液体窒素中におけるフィルムの光屈曲挙動を図4に示す。可視光を照射すると、屈曲した状態からフラットに近い状態へと変形した。さらに紫外直線偏光を照射すると、光源に向かって屈曲

し、これまで困難とされてきた極低温における光変形を実現することができた。

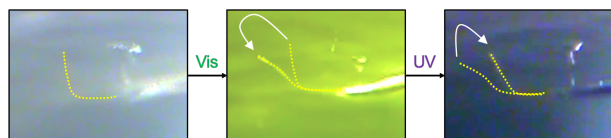


図4. 液体窒素中におけるフィルムの光屈曲挙動 (フィルムサイズ: 0.5 mm × 6 mm × 10 μm)

アゾベンゼンの異性化挙動の評価から、予めフィルム中のシス体濃度を高くすることにより、液体窒素中での光応答性が向上すると考え、初期状態がcis体であるブリッジアゾベンゼンの検討を行った。

アゾベンゼン (従来系) およびブリッジアゾベンゼン (新規系) の液体窒素中における異性化挙動を図5a, bに示す。ブリッジアゾベンゼンは、液体窒素中においても、室温と同等の光異性化挙動を示した。従来系と比較すると、低温における光応答性が飛躍的に向上しており、光運動材料にブリッジアゾベンゼンを組み込むことにより、極低温光運動材料のさらなる発展が期待できる。

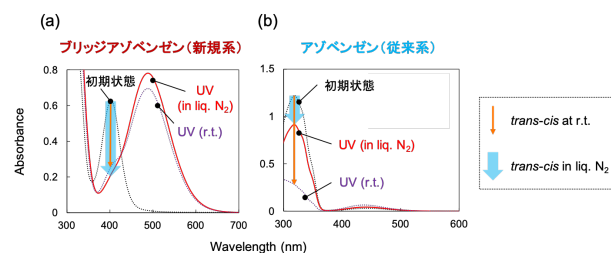


図5. 液体窒素中における紫外可視吸収スペクトル。(a)ブリッジアゾベンゼン、(b)アゾベンゼン。

4. 結論

作製したビスクロヘキシルフィルムは、液体窒素中においても、可逆的に光変形することがわかった。さらに、従来のアゾベンゼンと比較して、極低温における光応答性が飛躍的に向上した“ブリッジアゾベンゼン”を見出した。したがって、ブリッジアゾベンゼンを用いて光運動材料を作製することにより、極低温駆動光運動材料のさらなる発展が期待できると考えている。

引用文献

- (1) Y. Yu, M. Nakano and T. Ikeda, *Nature* **2003**, 425, 145.
- (2) R. Siewertsen, H. Neumann, F. Temps *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15594.

対外発表

第10回CSJ化学フェスタ2020
2021年日本液晶学会討論会

他2件