

〔総合論文〕

高分子光運動材料の構造と機能

問宮 純一\*<sup>1</sup>・山田 宗紀\*<sup>1,2</sup>・中 裕美子\*<sup>1</sup>  
近藤 瑞穂\*<sup>1</sup>・池田 富樹\*<sup>1</sup>

(受付 2008 年 10 月 31 日・審査終了 2008 年 12 月 4 日)

**要 旨** 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。熱や電気などのエネルギーによって材料自体が変形して仕事をするアクチュエーターにおいては、高分子材料の柔軟性や軽量は大きな利点となり得る。なかでも光をエネルギー源として運動する材料(光運動材料)は、遠隔操作による精密な制御が可能であり、駆動部自体に外部配線や電極を取り付けることなく小型軽量化も容易であることから、次世代の有望なアクチュエーターのひとつとして注目されている。これまでに、架橋液晶高分子にフォトクロミック化合物を導入することにより、光によって材料の可逆的な三次元運動を誘起できることを見いだした。本報では、近年目覚ましい発展を遂げているフォトメカニカル機能について概観し、架橋フォトクロミック液晶高分子の光運動に関するこれまでの研究成果と、より実用的な光運動材料の開発を目指した最近の研究動向について紹介する。

1 はじめに

エネルギー変換材料は、世の中に存在する多様なエネルギー源をさまざまな動力へと変換する材料であり、地球温暖化やエネルギー枯渇問題への対応策として積極的な開発が求められている。持続可能社会の実現のためには、クリーンでなおかつ自然界に豊富に存在するエネルギー源を模索し、高効率エネルギー変換を達成する必要がある。近年エネルギーの持続的有効利用を図るため、エネルギー源として太陽光に関心が集まっている。光はエネルギーの遠隔供給が可能となるため、非常に魅力的なエネルギー源である。

アクチュエーターは、ある入力されたエネルギーを力学的な仕事へと変換する変換器である。高分子アクチュエーターは、高分子のもつ柔軟性、易加工性や軽量であることなどから注目され、高分子ゲル、導電性高分子やエラストマーなどいろいろな材料を用いて開発が行われてきた<sup>1)</sup>。とくに高分子ゲルは、塩濃度、温度、磁場、電場などの外部刺激に対する応答性を有し、形状や堅さなどを容易に制御できるため、人工筋肉などへの応用が広く検討されている。ゲルに光応答部位を組み込んで光照射を行うと、ゲルは膨潤したり収縮したり大きな体積

変化を示すが、応答は速くない<sup>2)</sup>。アゾベンゼンで架橋した高分子に紫外光を照射すると空气中で収縮し、可視光を照射すると元に戻るが、その変化率は0.2%と極めて小さい<sup>3)</sup>。これらの例では、架橋高分子は等方的であり光変形も等方的に起こる。

液晶高分子を架橋すると、架橋密度が低い場合はミクロブラウン運動やメソゲンの配向が可能な液晶エラストマーが得られる。液晶エラストマーの特徴は液晶に由来する長距離秩序・協同現象・物性異方性とゴム弾性を併せ持つ点にある。たとえばモノドメインネマチックエラストマーでは、その力学特性がメソゲンの配向状態に大きく依存する<sup>4)</sup>。このような特性を上手く使って de Gennes らは液晶エラストマーを人工筋肉に応用することを提唱している<sup>5),6)</sup>。液晶相-等方相転移温度近傍に液晶エラストマーフィルムの温度を設定し、わずかに温度を変化させると相転移温度を越えるような条件にしておけば、僅かな温度変化により秩序-無秩序相転移が起こり大きな異方的変形が生じると予測した。Finkelmann らはポリシロキサン側鎖にネマチックメソゲンを導入して架橋したエラストマーを調製し、相転移に伴うマクロな変形を調べた<sup>7),8)</sup>。一軸配向させた液晶エラストマーを液晶相温度から等方相温度以上にまで加熱することにより、メソゲンが配列した秩序状態から異方性のない無秩序状態に転移し、メソゲンの配向方向に沿って異方的な変形を誘起することができ、試料長が約1/4になることが見いだされている。また、アクリレート系エ

\*<sup>1</sup> 東京工業大学資源化学研究所(☎226-8503 横浜市緑区長津田町 4259 R1-11)

\*<sup>2</sup> ユニチカ(株)中央研究所

ラストマーでも熱相転移により大きな異方的変形を示す<sup>9)</sup>。これらの変形挙動については Warner や Terentjev らにより理論的考察が行われ、高分子鎖と液晶配向度の相関をパラメーターとして解析されている<sup>10),11)</sup>。

このような大きな変形を示す架橋液晶高分子中にフォトクロミック部位を導入し、光照射により異方的変形を誘起できることも見いだされた。光照射により大きく変形する架橋液晶高分子は、遠隔操作が可能な高分子アクチュエーターとして機能する。フォトメカニカル機能を有する材料が近年盛んに開発されており、フォトクロミズムを光記録や光スイッチとしてだけでなく、メカニカル機能へ応用した研究が行われるようになった<sup>12)</sup>。そこで本報では、架橋フォトクロミック液晶高分子を用いたフォトメカニカル効果について概説し、光エネルギーを直接仕事へと変換できる光運動材料の最近の進展について紹介する。

## 2 光による液晶の分子配向制御

### 2.1 低分子系光相転移

液晶は結晶の光学異方性と液体の流動性を併せもつ物質あるいは状態である。協同効果は液晶のもつ性質のひとつで、液晶分子集団中の一部の分子配向が外部刺激によって変化すると、その変化に付随して周りの分子の配向が変化する性質をいう。協同効果を利用することにより弱い刺激によって全体の分子配向を制御できる。

光の吸収により分子形状や吸収スペクトルが可逆的に変化するフォトクロミック分子を液晶中に導入すると、フォトクロミック分子の光化学反応をトリガーとして液晶の分子配向変化を誘起することができ、液晶の協同効果を利用して分子配向変化を効率よく誘起できる<sup>13)~15)</sup>。たとえば、アゾベンゼンはトランス体では分子形状が棒状であるため、液晶の分子配向を安定化するのに対し、屈曲したシス体は分子配向を不安定化する (Figure 1)。したがって、液晶中でアゾベンゼンのトランス-シス光異性を誘起すると液晶の分子配向を可逆的に制御できる。1971年に Sackmann はコレステリック液晶にアゾベンゼンを分散させ、光照射に伴う光異性化反応によりコレステリック液晶のピッチが変化し、選択反射波長が変わることを報告している<sup>16)</sup>。フォトクロミック分子をゲストとして宿主液晶に分散させるゲスト/宿主系においては、この後液晶の相転移を光で誘起する研究が盛んになり、1987年にネマチック相-等方相光相転移が報告された<sup>17)</sup>。また、強誘電相における分極反転の光誘起についても検討され、高速応答が報告されている<sup>18)</sup>。これら一連の研究を受けて、フォトクロミック分子自体に液晶性を付与したフォトクロミック液晶分子の開発が行われた<sup>19)</sup>。

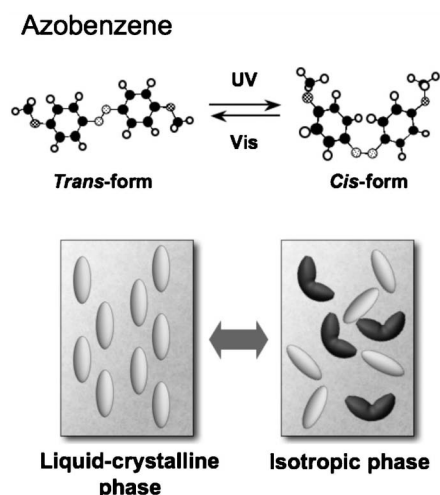


Figure 1. Photoisomerization of azobenzene and schematic illustration of a photochemical phase transition of azobenzene liquid crystals (LCs).

### 2.2 高分子系光相転移

これら光応答性液晶に関する基礎的研究は主に低分子系で進められたが、次第に成型性、成膜性、自己支持膜の作製、分子配向の固定化など実用材料への応用の観点から高分子材料への展開が盛んに行われるようになった。光応答性液晶高分子の大きな特徴はその材料性と高い光応答性である。低分子液晶のようにセルを必要とせず、さまざまな手法により自己支持膜が容易に作製できる。さらに、ガラス転移点以下では光で誘起された分子配向は安定に保たれる一方、ガラス転移点以上へ加熱すると光照射前の状態へ戻ることができる<sup>20),21)</sup>。低分子系と比較して分子運動性が著しく低い高分子系においては、高い外場応答性は期待できないというのが従来の予想であった。実際、液晶高分子の電界応答については低分子系の足下にもおよばない。しかしながら、アゾベンゼンに液晶性を付与した側鎖型フォトクロミック液晶高分子の光応答について検討した結果、数百ナノ秒で光相転移を誘起できることが明らかになった<sup>15),19)</sup>。液晶高分子の光応答における高い潜在力が示された例といえる。最近ではホログラムなど高密度光記録への応用を目指して大きな屈折率変化を誘起できる材料の開発も進んでいる<sup>22)~24)</sup>。高い複屈折を示すトランをアゾベンゼンに直接結合したアゾトラン骨格を側鎖に有する液晶高分子が幅広い温度範囲で液晶性を発現し、0.7以上の複屈折を示すことが明らかにされた<sup>24)</sup>。

### 2.3 アゾベンゼンの分子配向変化

代表的なフォトクロミック分子であるアゾベンゼンは 360 nm 付近に  $\pi$ - $\pi^*$  遷移に基づく吸収帯をもち、この吸収の遷移モーメントは分子長軸とほぼ平行である。アゾベンゼンに直線偏光を照射すると、照射光の電気ベクトル

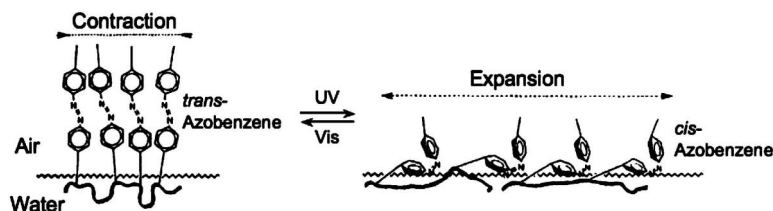


Figure 2. Schematic illustration of photoinduced deformation of a polymer monolayer containing azobenzene side chains at the air/water interface.

ルと平行な遷移モーメントをもつアゾベンゼン分子が方位選択的に光を吸収する。たとえば、アゾベンゼンを高分子膜中に分散し、紫外光の直線偏光を照射すると、その偏光の偏波面に平行な分子長軸をもつアゾベンゼンが選択的に励起され、トランス-シス光異性化を起こす。シス体は不安定でトランス体に戻りやすいが、トランス体に戻ったときに光吸収前と同じ配向状態、すなわち分子長軸が照射偏光の偏波面に平行な状態であり、かつ偏光照射が続いていると、再び光吸収が起こり、トランス-シス異性化が起こる。一方、トランス-シス-トランス異性化サイクルを経て、トランス体が照射直線偏光と垂直方向に配向すると光の再吸収は起こりにくい。そこで、ランダムな配向状態のトランス-アゾベンゼン分子群に直線偏光照射を継続して行くと、照射偏光の偏波面に対して垂直に配向したトランス-アゾベンゼンが蓄積され、配向異方性が現れる(Weigert 効果)。液晶系で色素の Weigert 効果を誘起すると、協同効果により効率よく大きな分子配向変化を誘起できる。さらに、ポリイミド配向膜中にアゾベンゼン分子を分散し、光で配向変化を誘起することにより液晶の配向制御にも成功している<sup>25)</sup>。また、非偏光を用いると Weigert 効果を三次元で誘起できる(面外配向)<sup>26),27)</sup>。以上のように、秩序-無秩序もしくは秩序-秩序変化など液晶の分子配向を光により精密に制御できることが示された。最近では、アゾベンゼンを側鎖に有する液晶性ブロックコポリマーにおいて、マイクロ相分離構造の光制御に関する報告がなされ、マイクロ相分離構造のさらなる高次構造制御が可能となり、次世代の新しい材料系として期待されている<sup>28)~30)</sup>。

### 3 フォトメカニカル機能

これまではフォトクロミック化合物を用いた光記録材料への応用が研究の主流であったのに対し、近年ではフォトクロミック化合物の小さな構造変化を増幅し、巨視的な変形へと導き、メカニカルな機能を発現させる試みが行われるようになった。フォトクロミック化合物を用いたメカニカル機能の創出は、アゾベンゼンを含む単分子膜系において多くの研究がなされてきた。関らは、ポリビニルアルコールの側鎖にアゾベンゼンを導入し、

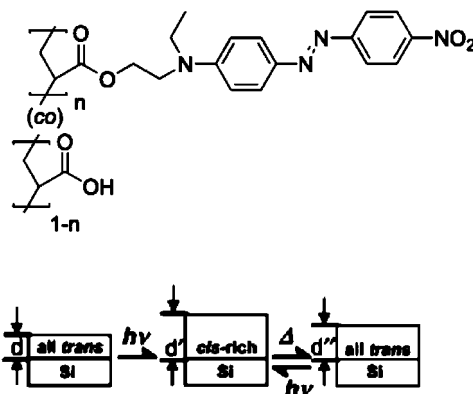
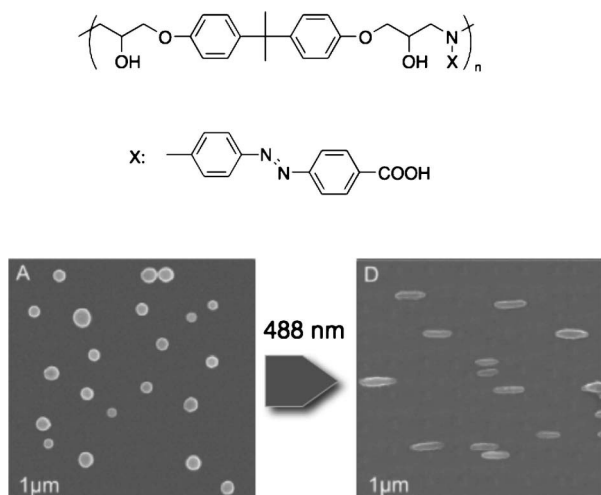


Figure 3. Chemical structure of an azobenzene copolymer and photoexpansion effect in the thin films.

光照射によって水面上におけるポリマーの専有面積を可逆的に制御することに成功した(Figure 2)<sup>31)~34)</sup>。紫外光照射により単分子膜の面積は約3倍まで膨張し、可視光照射により元の状態へと戻る。これは、トランス-シス光異性化によりアゾベンゼンの極性変化が生じ、水への親和性が変化することに起因する。この水面における単分子膜の膨張-収縮挙動によって、膜厚が0.2-0.3 nm程度変化することが明らかになった<sup>33)</sup>。

アゾベンゼンを含むアモルファス高分子薄膜におけるフォトメカニカル機能についても検討されている(Figure 3)<sup>35)~37)</sup>。側鎖型アゾベンゼン高分子薄膜に紫外光を照射すると、膜厚が一度1.5-4%ほど増加し、その後光照射に伴って0.6-1.6%ほど可逆的に増減することがわかった。光照射によって膜厚を変化させるだけでなく、干渉光を照射することによって、フィルム上に干渉光の周期に従った凹凸が形成されることが見いだされた<sup>38),39)</sup>。この構造は、表面レリーフグレーティング(Surface Relief Grating, SRG)と呼ばれている。光照射するだけで物質が移動し、周期構造体を形成するこの現象については、メカニズムの解明や微細加工技術への応用などさまざまな観点から検討されている。このSRGの詳細については、他の総説などで詳しく述べられているため、そちらを参照されたい。

光によって変形する材料は、アモルファス高分子フィ

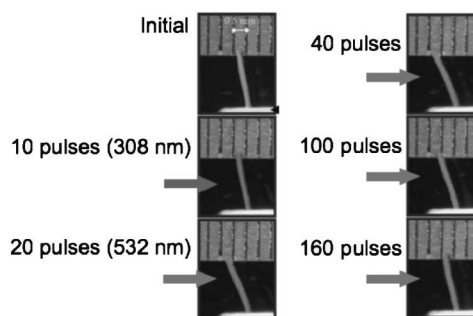


**Figure 4.** Chemical structure of an azobenzene polymer and SEM images of colloidal particles before and after exposure to interfering polarized light.

ルムだけにとどまらない。球状のアゾベンゼン含有高分子微粒子に偏光干渉光を照射すると、偏波面に沿って微粒子が楕円状に変形する (Figure 4)<sup>40)</sup>。干渉光の照射時間に伴って、微粒子のアスペクト比が増加することが分かった。この微粒子の変形メカニズムについては、現時点ではまだ明確に解明されていないが、干渉光の光強度分布による光勾配力が働くためであると推測されている。

フォトメカニカル効果に関して、フォトクロミック分子の観点からも検討が行われており、スピロピランをエチルメタクリレートとメチルアクリレートの共重合体にドーパしたポリマーフィルムの光応答性についても報告されている<sup>41)</sup>。ポリマーフィルムに 308 nm のレーザー光を照射し、スピロピラン体をメロシアニン体へ異性化させた後、532 nm のレーザー光を照射すると、40 パルス照射したとき、フィルムは最大の屈曲を示し、さらに 532 nm のレーザー光を照射し続けると、フィルムは初期状態へと戻ることが明らかとなった (Figure 5)。スピロピラン体からメロシアニン体への異性化は、フィルム表面における体積変化に影響を及ぼさず、その後可視域のレーザー光を照射することにより、メロシアニン体の凝集状態が変わり、それに伴い自由体積が変化する結果、フィルムが屈曲し、さらに初期状態へ回復する。このスピロピランにおけるフォトメカニカル効果は、アゾベンゼンの系と比べ非常に複雑である。

最近では、フォトクロミック化合物からなる有機結晶においてもフォトメカニカル効果が見いだされ、有機結晶が光照射に伴って可逆的に変形・屈曲することが明らかとなった (Figure 6)<sup>42)</sup>。ある種のジアリールエテン誘導体は、単結晶状態においてもフォトクロミズムを示すことが見いだされている。このジアリールエテン誘導体



**Figure 5.** Photographs of the bending cycle of a spiroiran-doped polymer film (thickness: 70 μm) upon exposure to UV and visible laser pulses.

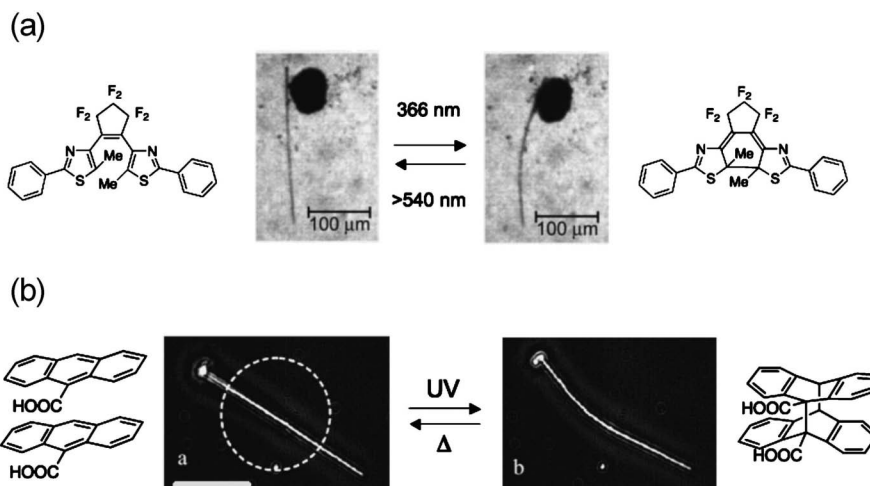
の単結晶に光照射を行うと、ジアリールエテンの開環-閉環反応が誘起され、分子パッキングが変化する結果結晶が屈曲する。また、アントラセンの単結晶において、光化学反応により誘起される屈曲現象も見いだされた<sup>43)</sup>。アントラセンの棒状結晶に紫外光を照射しアントラセンの二量化を誘起すると、結晶格子がゆがみ、棒状結晶が屈曲することが分かった。以上のように、さまざまなフォトクロミック化合物を用いて、高分子系だけでなく有機結晶においてもフォトメカニカル効果が発見された。

#### 4 架橋液晶高分子の三次元光運動

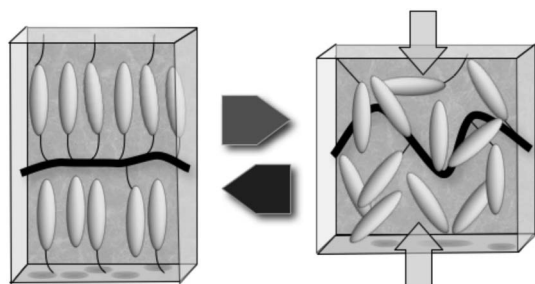
##### 4.1 架橋フォトクロミック液晶高分子の光運動

上述したように、アモルファス高分子におけるフォトメカニカル効果は、非常に小さい。また、高分子ゲルのような高分子架橋系においては変形は大きい、やはり等方的である。変形を異方的に誘起し、発生する力を大きくすることができれば、アクチュエーターとして応用する際極めて有用となる。架橋液晶高分子は、液晶によるメソゲンの配向と高分子主鎖が強くカップリングした材料であり、外部刺激によりメソゲンの配向を乱すとメソゲンの配向方向に沿って異方的に収縮する (Figure 7)<sup>8)</sup>。大きな異方的変形能を有する架橋液晶高分子に、光によって形状が変化するフォトクロミック化合物を導入すると、光によって架橋液晶高分子の変形を誘起できる。光によるフォトクロミック化合物の形状変化をトリガーとして、協同現象によって系全体を大きく変形させることが可能である。これまでに、アゾベンゼンを架橋部位に導入した液晶エラストマーにおいて、紫外光の照射によって、試料がメソゲンの配向方向に約 20% 収縮することが報告されている<sup>44)</sup>。

伸縮は一次的な変形であるのに対して、屈伸はより高次元な三次元的変形である。また小さな変形を大きな変位として取り出すことも可能であり、光アクチュエーターの実現に欠かせない運動モードのひとつである。一



**Figure 6.** (a) Reversible bending of a rod-like crystal of a diarylethene derivative on alternate irradiation with UV light for 0.1 s and Vis light for 6 min. (b) Photomechanical effect of single nanorod of an anthracene derivative upon irradiation with UV light in a 50-% solution of phosphoric acid in water.



**Figure 7.** Schematic illustration of anisotropic deformation of crosslinked LC polymers induced by external stimuli.

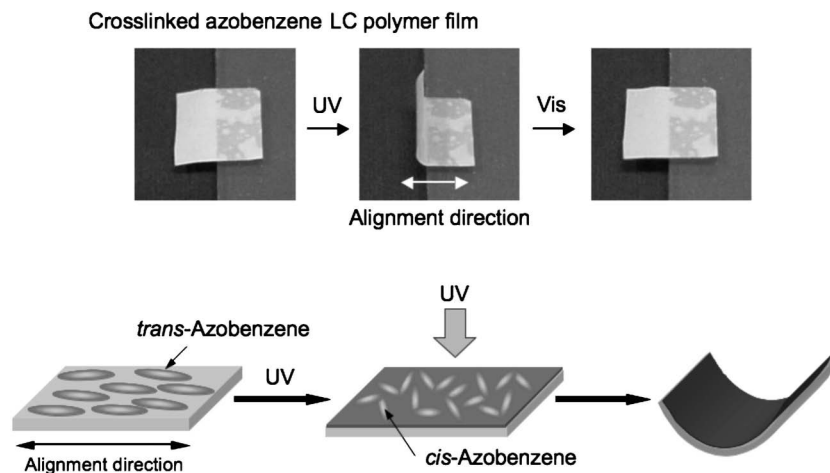
官能性および二官能性のアゾベンゼン液晶モノマーに重合開始剤を加えた混合サンプルを、平行配向処理を施したセルに等方相温度で注入した後、液晶相温度に降温し重合を行うことにより、メソゲンがフィルム平面と平行に並んだ架橋アゾベンゼン液晶高分子フィルムを調製した。得られたフィルムにガラス転移点以上の温度で上部から紫外光を照射すると、フィルムは光源に向かって屈曲し、可視光照射により元の平坦な状態へと戻った (Figure 8)<sup>45)</sup>。アゾベンゼンは紫外光領域の吸光度が大きく、アゾベンゼンを高濃度で含むフィルムでは、照射紫外光がフィルム表層ですべて吸収されて異性化が起こり、表層のみで配向が乱れ収縮するために、膜厚方向に応力の傾斜ができ屈曲が誘起される。さらに、フィルム平面に対してメソゲンを垂直に配向させた架橋液晶高分子フィルムに紫外光を照射すると、平行配向フィルムとは逆に光源と反対方向に屈曲する (Figure 9)<sup>46)</sup>。つまり、フィルムの光屈曲をメソゲンの初期配向によって精密に制御できることが明らかになった。

また、照射光に偏光を用いることによって、自在に屈曲方向を制御することにも成功している。メソゲンが微視的にも巨視的にも一方向に配向したモノドメインフィルムに対して、巨視的にはランダムであるが微視的にはドメイン内のメソゲンが配向したポリドメインフィルムに直線偏光を照射すると、入射直線偏光の偏波面と平行にフィルムは屈曲する (Figure 10)<sup>47)</sup>。

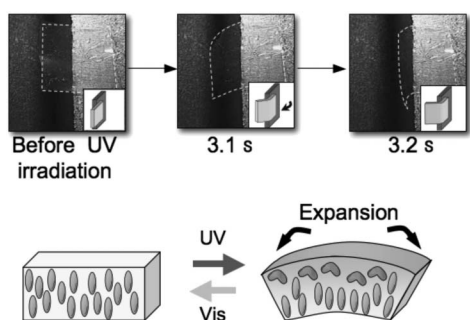
光運動特性を評価する指標のひとつである、光照射により発生する応力について評価した。サンプルには、アゾベンゼン液晶モノマーと架橋剤を異なる割合で混合し、光重合することにより調製した架橋密度の異なる架橋液晶高分子フィルムを用いた。熱機械分析装置を用いてフィルム長を一定にしながら光照射時に発生するフィルムの応力を測定した結果、架橋剤濃度の増加に伴って応力が增大することが分かった。とくに架橋剤濃度の最も高いフィルムにおいては、30°C、強度 25 mW/cm<sup>2</sup> の条件下で 1 MPa を超える収縮力を示すことが明らかとなった。この結果は、架橋点の増大によって、アゾベンゼンの配向秩序の変化を、効果的に系全体に増幅し巨視的な変形に結びつけることができることを示唆している。

#### 4.2 水素結合架橋型液晶高分子の光運動<sup>48)</sup>

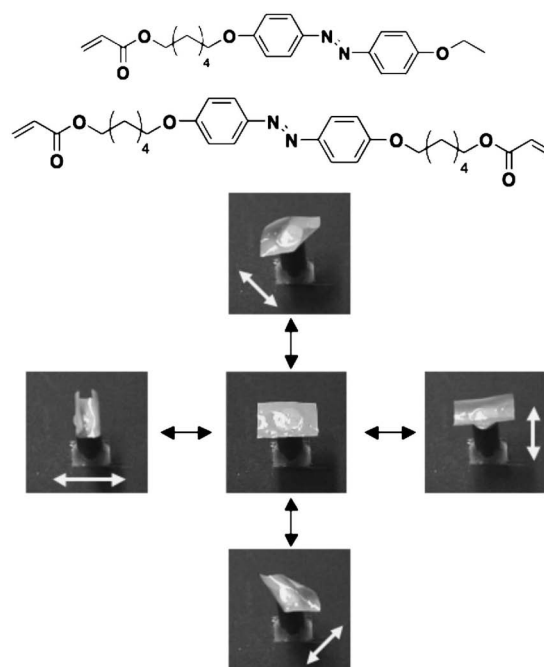
先に述べた架橋液晶高分子は化学結合によって架橋しているため不溶・不融となり、架橋反応を行った後の加工・成形は困難である。ドナー性の水素結合部位を有する液晶化合物に、アクセプター性低分子架橋剤を混合し、水素結合によって架橋を施した液晶高分子フィルムを調製した。水素結合架橋型液晶高分子フィルムは、適切な溶媒中において水素結合が切断され、容易に溶解する。したがって、加工性に優れたりサイクル可能な光運



**Figure 8.** Photographs and plausible mechanism of photoinduced bending of cross-linked LC polymers upon photoirradiation.



**Figure 9.** Photographs and plausible mechanism of photoinduced bending of cross-linked LC polymer films with homeotropic alignment of the mesogen. The white dashed lines show the edges of the films and the inset of each photograph is a schematic illustration of the film state.



**Figure 10.** Precise control of the bending direction of cross-linked LC polymer films by linearly polarized light. Chemical structures of an azobenzene LC monomer and an azobenzene crosslinker. Photographs of the film in different directions in response to irradiation by linearly polarized light at different angles of polarization (white arrows).

動材料となりうる。調製したフリースタANDINGな水素結合架橋型液晶高分子フィルムは、光照射により可逆的な屈伸を行う光運動材料であることが明らかとなった (Figure 11)。さらに、一度成形したフィルムを再度溶媒に溶解させ、水素結合を切断しても、低分子架橋剤を再度添加することにより、光運動材料を再構築できることがわかった。

#### 4.3 積層構造を有する光運動材料

架橋フォトクロミック液晶高分子フィルムの光屈伸は、紫外光照射によりフィルム表面のみが収縮もしくは伸長することにより生じる。つまり、光によって収縮・伸長する表面以外の部分は、他の材料に置き換えることができる。言い換えると、光運動を誘起する部分にのみ架橋フォトクロミック液晶高分子を積層させることにより、材料の任意の部位に光運動特性を付与することが可能である (Figure 12)。

代表的な汎用ポリマーフィルムであり、柔軟性や加工

性に優れた未延伸低密度ポリエチレン (PE) の一部分に、平行および垂直配向の架橋アゾベンゼン液晶高分子を積層したフィルムの光応答性について検討した。平行配向積層フィルムにおいては、紫外光照射により積層フィルム全体がフラットな形状から V 字状に大きく屈曲した。一方、垂直配向積層フィルムは、中央部分から持ち上がるように逆 V 字形に変形し、単層フィルム同

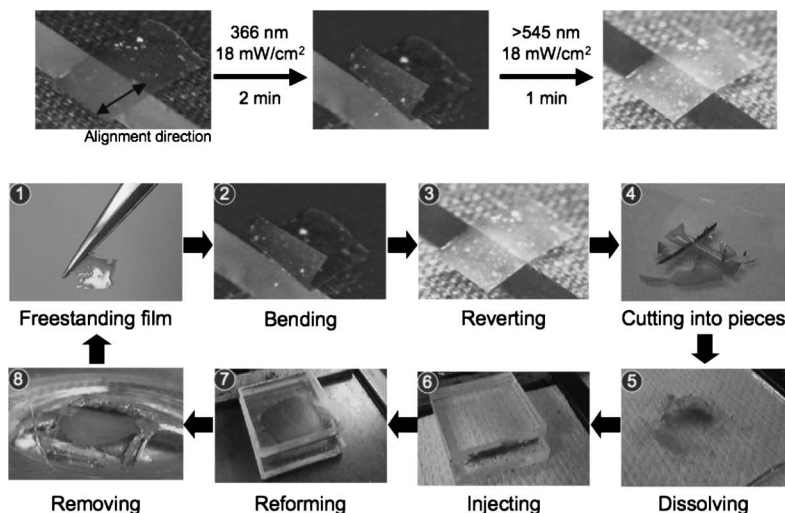


Figure 11. Photoinduced bending of hydrogen-bonded crosslinked LC polymer films.

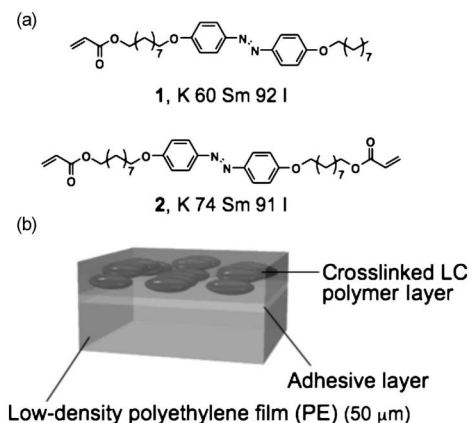


Figure 12. (a) Chemical structures of LC monomer (1) and LC diacrylate (2). Upon cooling, 1 changes from an isotropic to a smectic phase at 92°C, and at 60°C it becomes crystalline; upon cooling, 2 changes from an isotropic to a smectic phase at 91°C, and at 74°C it becomes crystalline. (b) Schematic illustration of a laminated film composed of a crosslinked LC polymer layer containing azobenzene moieties and a polymer sheet.

様、架橋液晶高分子層の配向様式によって異なる光運動特性を示した。このように汎用フィルムの一部にのみ架橋液晶高分子層を積層しても、光照射によりフィルムが大きく屈伸する。さらに、PE との積層化によって材料の機械的特性や加工性を格段に向上させることができる。

架橋液晶高分子積層フィルムをベルト状に加工し、光プラスチックモーターの検討を行った。室温において、紫外光・可視光をそれぞれ Figure 13 に示す箇所に同時に照射することにより、ベルトおよびプーリーが反時計回りに回転した<sup>49)</sup>。これはベルトの光照射部分に局所的な収縮力と伸長力が発生し、この力により回転力が誘起されるためであると考えている。このベルト状の積層

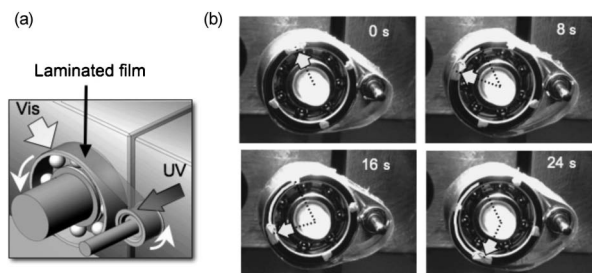
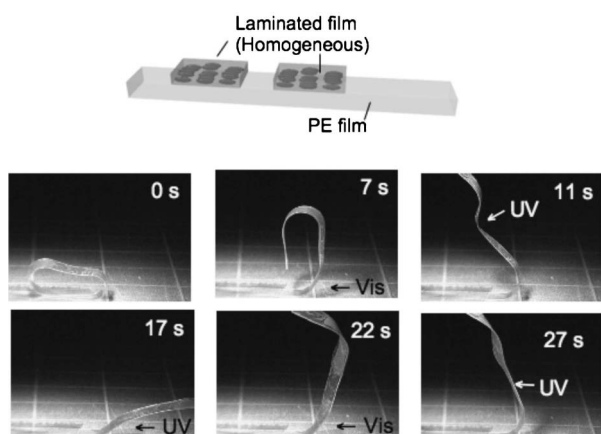


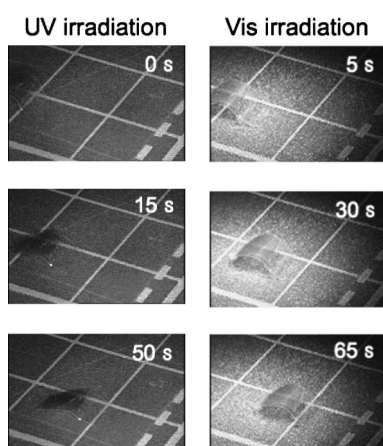
Figure 13. A light-driven plastic motor with the crosslinked LC polymer laminated film. (a) Schematic illustration of a light-driven plastic motor system, showing the relationship between light irradiation position and a rotation direction. (b) Series of photographs showing time profiles of the rotation of the light-driven plastic motor with the laminated film induced by simultaneous irradiation with UV (366 nm, 240 mW/cm<sup>2</sup>) and visible light (>500 nm, 120 mW/cm<sup>2</sup>) at room temperature. Diameter of pulleys: 10 mm (left), 3 mm (right). Size of the belt: 36 mm × 5.5 mm. Thickness of the layers of the belt: PE, 50 μm; LCE, 18 μm.

フィルムを用いることにより、光エネルギーを直接回転運動へ変換することに成功した。このように架橋液晶高分子層を積層することによりポリマーフィルムに光運動特性を付与することができ、回転・屈伸など多様な運動を誘起できることが明らかとなった。

積層フィルムにおいては、メソゲンの配向様式を積層部位によって任意に変えることができ、より複雑な運動の誘起も可能となる<sup>50)</sup>。ポリマーフィルムの任意の部位に平行配向架橋液晶高分子層を積層すると、あたかも関節を有するロボットアームのような光運動を誘起できる (Figure 14)。関節の曲がる方向も液晶分子の配向方向によって容易に制御することができる。さらに、光照



**Figure 14.** Series of photographs showing time profiles of the flexible robotic arm motion of the laminated film induced by irradiation with UV (366 nm, 240 mW/cm<sup>2</sup>) and visible light (>540 nm, 120 mW/cm<sup>2</sup>) at room temperature. Arrows indicate the direction of light irradiation. Spot size of the UV light irradiation is about 8 mm × 8 mm. Size of the film: 34 mm × 4 mm; the laminated parts: 8 mm × 3 mm and 5 mm × 3 mm. Thickness of the layers of the film: PE, 50 μm; crosslinked LC polymer layers, 16 μm.



**Figure 15.** Series of photographs showing time profiles of the photoinduced inchworm walk of the laminated film by alternate irradiation with UV (366 nm, 240 mW/cm<sup>2</sup>) and visible light (>540 nm, 120 mW/cm<sup>2</sup>) at room temperature. The film moved on the plate. Upon exposure to UV light, the film extends forward because the sharp edge acts as a stationary point (the second frame), and the film retracts from the rear side by irradiation with visible light because the flat edge acts as a stationary point (the third frame). Size of the film: 11 mm × 5 mm; the laminated part: 6 mm × 4 mm. Thickness of the layers of the film: PE, 50 μm; crosslinked LC polymer, 18 μm.

射により可逆的に屈伸する積層フィルムの両端を非対称に成形すると、尺取虫のような並進運動を誘起できる (Figure 15). このフィルムに紫外光を照射すると、フィルムは鋭角な一端を固定点としてフラットな形状へと変

形し、可視光を照射すると、平坦な一端を固定させ、屈曲した形状へと復元する。紫外光と可視光を交互に照射することにより、フィルムは一方向へ並進する。

## 5 おわりに

フォトクロミック分子と液晶高分子の性質を組合せ、架橋により強く相関させた架橋フォトクロミック液晶高分子を用いて、光を直接力学的仕事に変換することができる光運動材料を開発した。光を照射することにより誘起される分子レベルの小さな構造変化を、協同現象を利用し巨視的な材料の運動にまで増幅させることができ、光エネルギーを伸縮のみならず、屈伸・回転・並進などさまざまな運動に変換できる新しい高分子材料の創出に成功した。この新しい光運動材料は、遠隔操作可能な光アクチュエーターなど環境適合性の高いデバイスとして幅広い用途に用いることができる。遠隔制御可能な光を駆動源とするアクチュエーターは、光スイッチや光センサーなど多くの光デバイスに応用でき、駆動部品を必要としないため小型化が容易である。マイクロ・ナノデバイスへの応用範囲を飛躍的に広げることが可能となる。さらに、光照射による発生応力や材料の加工性の観点からも、光運動材料が人工筋肉として十分機能することが明らかとなった。体内への余分な駆動部品の埋め込みや挿入を必要とせず非侵襲での制御が可能な人工弁や血管拡張術で用いるステントなどの生体材料への展開も期待できる。

今後、光運動材料の特性評価やメカニズムの解明などを行うことにより、さらなる用途拡大や新しい運動モードの開発などを目指して研究を進める。また、高分子合成における精密重合を巧みに利用し、ボトムアップ的な手法により新たな光運動材料を創出することが望まれる。架橋フォトクロミック液晶高分子を用いた光アクチュエーターの実現に向けさらなる材料開発が進み、使用する環境に応じて大きな力を生み出し、適切な仕事を行う光運動材料が創出されることを切に願う。

## 文 献

- 1) 長田義仁, “ソフトアクチュエーター開発の最前線”, NTS (2004).
- 2) A. Mamada, T. Tanaka, D. Kungwachakun, and M. Irie, *Macromolecules*, **23**, 1517 (1990).
- 3) C. D. Eisenbach, *Polymer*, **21**, 1175 (1980).
- 4) H. R. Brand and H. Finkelmann, “Physical Properties of Liquid Crystalline Elastomers”, D. Demus ed. Wiley VCH, New York (1998).
- 5) P.-G. de Gennes, *C. R. Acad. Sci. B*, **281**, 101 (1975).
- 6) P.-G. de Gennes, M. Hebert, and R. Kant, *Macromol. Symp.*, **113**, 39 (1997).
- 7) I. Kundler and H. Finkelmann, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 677 (1998).



- 8) H. Wermter and H. Finkelmann, *e-Polymers*, No. 013 (2001) ([www.e-polymers.org](http://www.e-polymers.org)).
- 9) J. Naciri, A. Srinivasan, H. Jeon, N. Nikolov, P. Keller, and B. R. Ratna, *Macromolecules*, **36**, 8499 (2003).
- 10) M. Warner and E. M. Terentjev, *Prog. Polym. Sci.*, **21**, 853 (1996).
- 11) S. M. Clarke, A. Hotta, A. R. Tajbakhsh, and E. M. Terentjev, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, **64**, 061702 (2001).
- 12) T. Ikeda, J. Mamiya, and Y. Yu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 506 (2007).
- 13) M. Irie, *Adv. Polym. Sci.*, **94**, 27 (1990).
- 14) K. Ichimura, *Chem. Rev.*, **100**, 1847 (2000).
- 15) T. Ikeda, *J. Mater. Chem.*, **13**, 2037 (2003).
- 16) E. Sackmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 7088 (1971).
- 17) S. Tazuke, S. Kurihara, and T. Ikeda, *Chem. Lett.*, **16**, 911 (1987).
- 18) T. Ikeda, T. Sasaki, and K. Ichimura, *Nature*, **361**, 428 (1993).
- 19) T. Ikeda and O. Tsutsumi, *Science*, **268**, 1873 (1995).
- 20) T. Ikeda, S. Horiuchi, D. B. Karanjit, S. Kurihara, and S. Tazuke, *Chem. Lett.*, **17**, 1679 (1988).
- 21) T. Ikeda, S. Horiuchi, D. B. Karanjit, S. Kurihara, and S. Tazuke, *Macromolecules*, **23**, 42 (1990).
- 22) K. Okano, A. Shishido, O. Tsutsumi, T. Shiono, and T. Ikeda, *J. Mater. Chem.*, **15**, 3395 (2005).
- 23) K. Okano, A. Shishido, and T. Ikeda, *Adv. Mater.*, **18**, 523 (2006).
- 24) K. Okano, O. Tsutsumi, A. Shishido, and T. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 15368 (2006).
- 25) W. M. Gibbons, P. J. Shannon, S. T. Sun, and B. J. Swetlin, *Nature*, **351**, 49 (1991).
- 26) Y. Wu, T. Ikeda, and Q. Zhang, *Adv. Mater.*, **11**, 300 (1999).
- 27) K. Ichimura, M. Han, and S. Morino, *Chem. Lett.*, **28**, 85 (1999).
- 28) Y. Morikawa, S. Nagano, K. Watanabe, K. Kamata, T. Iyoda, and T. Seki, *Adv. Mater.*, **18**, 883 (2006).
- 29) H. Yu, T. Iyoda, and T. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11010 (2006).
- 30) Y. Morikawa, T. Kondo, S. Nagano, and T. Seki, *Chem. Mater.*, **19**, 1540 (2007).
- 31) T. Seki, H. Sekizawa, R. Fukuda, T. Tamaki, M. Yokoi, and K. Ichimura, *Polym. J.*, **28**, 613 (1996).
- 32) T. Seki, K. Tanaka, and K. Ichimura, *Macromolecules*, **30**, 6401 (1997).
- 33) K. Kago, M. Furst, H. Matsuoka, H. Yamaoka, and T. Seki, *Langmuir*, **15**, 2237 (1999).
- 34) T. Seki, *Polym. J.*, **36**, 435 (2004).
- 35) O. M. Tanchak, and C. J. Barrett, *Macromolecules*, **38**, 10566 (2005).
- 36) K. G. Yager, and C. J. Barrett, *Macromolecules*, **39**, 9320 (2006).
- 37) K. G. Yager, O. M. Tanchak, C. Godbout, H. Fritzsche, and C. J. Barrett, *Macromolecules*, **39**, 9311 (2006).
- 38) P. Rochon, E. Batalla, and A. Natansohn, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 136 (1995).
- 39) D. Y. Kim, S. K. Tripathy, L. Li, and J. Kumar, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1166 (1995).
- 40) Y. Li, Y. He, X. Tong, and X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2402 (2007).
- 41) A. Athanassiou, M. Kalyva, K. Lakioraki, S. Georgiou, and C. Fotakis, *Adv. Mater.*, **17**, 988 (2005).
- 42) S. Kobatake, S. Takami, T. Muto, T. Ishikawa, and M. Irie, *Nature*, **446**, 778 (2007).
- 43) R. O. Al-Kaysi, and C. J. Bardeen, *Adv. Mater.*, **19**, 1276 (2007).
- 44) H. Finkelmann, E. Nishikawa, G. G. Pereira, and M. Warner, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 015501 (2001).
- 45) T. Ikeda, M. Nakano, Y. Yu, O. Tsutsumi, and A. Kanazawa, *Adv. Mater.*, **15**, 201 (2003).
- 46) M. Kondo, Y. Yu, and T. Ikeda, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 1378 (2006).
- 47) Y. Yu, M. Nakano, and T. Ikeda, *Nature*, **425**, 145 (2003).
- 48) J. Mamiya, A. Yoshitake, M. Kondo, Y. Yu, and T. Ikeda, *J. Mater. Chem.*, **18**, 63 (2008).
- 49) M. Yamada, M. Kondo, J. Mamiya, Y. Yu, M. Kinoshita, C. J. Barrett, and T. Ikeda, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 4986 (2008).
- 50) M. Yamada, M. Kondo, R. Miyasato, Y. Naka, J. Mamiya, M. Kinoshita, A. Shishido, Y. Yu, C. J. Barrett, and T. Ikeda, *J. Mater. Chem.*, **19**, 60 (2009).

#### [Comprehensive Papers]

##### Photomobile Polymer Materials

Jun-ichi MAMIYA<sup>\*1</sup>, Munenori YAMADA<sup>\*1,\*2</sup>, Yumiko NAKA<sup>\*1</sup>, Mizuho KONDO<sup>\*1</sup>, and Tomiki IKEDA<sup>\*1</sup>

<sup>\*1</sup>Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology (R1-11, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan)

<sup>\*2</sup>Research & Development Center, Unitika Ltd.

An actuator is an energy transducer that can convert a variety of input energies to mechanical quantities such as displacement, strain, velocity and stress. Up to now, many types of materials have been developed as actuator materials. Polymer materials driven by light could play an important role as an efficient energy conversion system because light is an energy source that can be controlled remotely, instantly and precisely. Liquid-crystalline elastomers (LCEs) are superior soft materials that possess both LC orders and elasticity due to polymer networks. A large deformation can be generated in LCEs, such as reversible contraction and expansion, and even bending, by incorporating photochromic molecules, such as an azobenzene, with the aid of photochemical reactions of these chromophores. We summarize the recent progress of polymer materials that can convert light energy into mechanical work directly (photomechanical effect), especially photomobile polymers that show movements in all dimensions controlled by light.

KEY WORDS Photomobile Polymer Materials / Liquid Crystals / Photochromism / Photomechanical Effect / Actuators /

(Received October 31, 2008; Accepted December 4, 2008)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **66**, 79–87 (2009)]

©2009, The Society of Polymer Science, Japan