

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

**特許第6687333号
(P6687333)**

(45) 発行日 令和2年4月22日(2020.4.22)

(24) 登録日 令和2年4月6日(2020.4.6)

(51) Int. Cl.	F 1	
CO9K 19/38 (2006.01)	CO9K 19/38	
GO2F 1/13 (2006.01)	GO2F 1/13	102
CO9K 9/02 (2006.01)	GO2F 1/13	505
HO2N 11/00 (2006.01)	CO9K 9/02	B
	HO2N 11/00	C
請求項の数 5 (全 17 頁)		

(21) 出願番号	特願2015-96864 (P2015-96864)	(73) 特許権者	597040902 学校法人東京工芸大学 東京都中野区本町2丁目9番5号
(22) 出願日	平成27年5月11日(2015.5.11)	(74) 代理人	100109553 弁理士 工藤 一郎
(65) 公開番号	特開2016-210917 (P2016-210917A)	(72) 発明者	比江島 俊浩 神奈川県厚木市飯山1583 学校法人東京工芸大学内
(43) 公開日	平成28年12月15日(2016.12.15)	審査官	古妻 泰一
審査請求日	平成30年4月19日(2018.4.19)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 液晶ゲルの製造方法、液晶ゲルの設計方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

液晶高分子に光異性化反応により双性イオン構造をとるフォトクロミック分子として下記(1)式に表されるスピロピランを導入するフォトクロミック分子導入プロセスと、

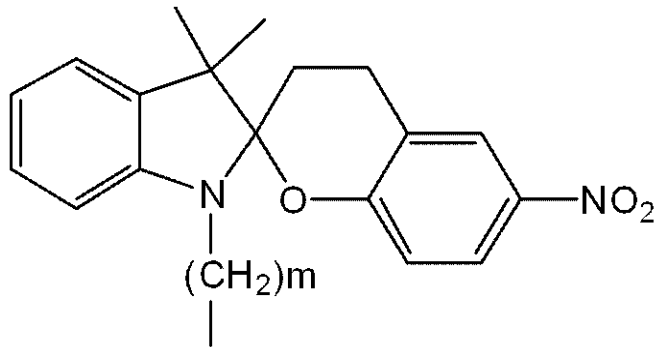
前記フォトクロミック分子が導入された前記液晶高分子に溶媒を含浸させて液晶高分子をゲル化して液晶ゲルとするゲル化プロセスと、

前記液晶ゲル中の液晶高分子を架橋剤により架橋する架橋プロセスと、

前記液晶ゲル中の液晶高分子を一軸配向させる一軸配向プロセスと、
からなり、

前記液晶高分子は、ポリグルタメートである液晶ゲルの製造方法。

【化 1】

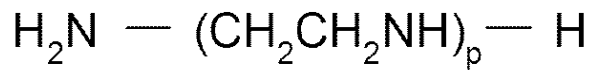


(式(1)中のmはメチレンユニットの数を表す。)

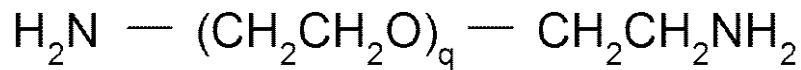
【請求項 2】

前記架橋剤は、下記の式(2)～式(4)で表されるジアミン誘導体である請求項1に記載の液晶ゲルの製造方法。

【化 2】



【化 3】



【化 4】



(式(2)～式(4)中のp、q、rはそれぞれ鎖状セグメントのユニットの数を表している。)

【請求項 3】

前記一軸配向プロセスは、液晶高分子を磁場中にて一軸配向させるプロセスである請求項1又は2に記載の液晶ゲルの製造方法。

【請求項 4】

請求項1から3のいずれかーに記載の液晶ゲルの製造方法において製造されるべき液晶ゲルの体積膨張率を架橋プロセスに用いる架橋剤を選択することで所定の体積膨張率に設計する液晶ゲルの設計方法。

【請求項 5】

請求項1から4のいずれかーに記載の液晶ゲルの製造方法において製造されるべき液晶ゲルの体積膨張率をゲル化プロセスに用いる溶媒を選択することで所定の体積膨張率に設計する液晶ゲルの設計方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、側鎖に光異性化反応により双性イオン構造をとるフォトクロミック分子を導入し、一軸配向状態と、無配向状態とを可逆変化可能な液晶高分子を溶媒によりゲル化した液晶ゲルであって、フォトクロミック分子の光異性化反応による液晶ゲルの体積膨張率が巨大な液晶ゲルに関する。

【背景技術】

【0002】

光異性化反応に伴うフォトクロミック材料の体積変化を利用して、光エネルギーを直接力学的なエネルギーに変換する、いわゆるフォトメカニカル効果（PM効果）に関する研究に注目が集まっている。これまでもアゾベンゼン分子やジアリールエテン誘導体をフォトクロミック材料とするPM効果の研究が薄膜を中心にゲルやエラストマーなどで進められてきたが、そのほとんどがアクリル系樹脂を中心とした高分子材料に研究が集中しており、その他の高分子鎖を用いた研究例は少ない。

【0003】

そのような状況下で、近年、フォトクロミック分子として代表的なアゾベンゼン分子を側鎖に導入した光応答性ポリペプチドの光応答性に関する研究も進められてきた。例えば、ポリアスパルテートにアゾベンゼン分子を導入すると、紫外光の照射に伴う側鎖アゾベンゼン分子のシス・トランス光異性化反応によって、ポリアスパルテートの主鎖の二次構造がヘリックス構造からランダムコイル構造へと転移することが報告されている。

【0004】

また、ポリグルタメートやポリリジンの側鎖にアゾベンゼン分子を導入すると、トランス配座の側鎖アゾベンゼン分子が溶液中で側鎖間の強い会合体を形成するために、ポリリジンやポリグルタメートの主鎖がヘリックス構造に強いひずみを生じている。そこに紫外光を照射すると、アゾベンゼン分子のシス・トランス光異性化反応によって側鎖の会合構造の緩和（非会合化）が進み、それに伴ってヘリックス構造のひずみが緩和されることが報告されている。

【0005】

一方、代表的なフォトクロミック分子の1つであるスピロピラン（SP）を側鎖に導入したポリグルタメート（PSPLG）やポリリジン（PSPLL）に関しても、いくつかの報告例が知られている。PSPLGやPSPLLの溶液に紫外光を照射すると、側鎖末端SPのメロシアニン（MC）への光異性化反応に伴って、主鎖の二次構造がヘリックス構造からランダムコイル構造へと転移することが報告された。

【0006】

しかしながら、これまでPSPLGやPSPLLの研究は溶液中のコンフォメーション解析がほとんどであり、固体（薄膜）やゲルに関する光応答性に関する研究例は少なかった。

【0007】

本発明者は、非特許文献1において、せん断応力を用いてPSPLGコレステリック液晶の配向膜を作成したところ、紫外光の照射によって膜厚が約13%増加し、暗所下で膜厚が元に戻ることを見出した。しかしながら、PSPLG配向膜は紫外光照射から最大変位量に達するまでに約40分かかること、紫外光の照射を繰り返すとせん断応力の方向に亀裂が入る事などの問題点が明らかとなった。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】比江島俊浩、赤井亮文、川畑州一、「スピロピランを側鎖に導入したフォトクロミックポリグルタメートの紫外光照射に伴うフォトメカニカル効果」、ポリイミド・芳香族高分子 最近の進歩 2014、p. 128-131

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明者は、上述の問題点を回避するためには、液晶高分子の高い配向性を保持しつつ、僅かな光刺激によって容易に形状を変化させるために、液晶高分子に高い分子運動性（柔軟性）を付与する必要があると考えた。そこで、PSPLG液晶に溶媒を含浸させて液晶ゲルとすることにより、液晶高分子に柔軟性を付与することとした。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の一態様として、側鎖にフォトクロミック分子を導入し一軸配向状態と、無配向状態とを可逆変化可能な液晶高分子を溶媒によりゲル化した液晶ゲルであって、前記フォトクロミック分子は光異性化反応により双性イオン構造をとる分子であり、前記液晶高分子は前記フォトクロミック分子の光異性化反応に応じて配向状態を変えるコンフォメーション変化による体積変化がゲル化によって増大するように構成された分子である液晶ゲルを提供する。

【0011】

また、本発明の別の態様として、上述の態様に記載の液晶ゲルの製造方法であって、液晶高分子に光異性化反応により双性イオン構造をとるフォトクロミック分子を導入するフォトクロミック分子導入プロセスと、前記フォトクロミック分子が導入された前記液晶高分子に溶媒を含浸させて液晶高分子をゲル化して液晶ゲルとするゲル化プロセスと、前記液晶ゲル中の液晶高分子を架橋剤により架橋する架橋プロセスと、前記液晶ゲル中の液晶高分子を一軸配向させる一軸配向プロセスと、からなる液晶ゲルの製造方法を提供する。

【0012】

また、本発明の別の態様として、上述の態様に記載の液晶ゲルの製造方法において、製造されるべき液晶ゲルの体積膨張率を架橋プロセスに用いる架橋剤、又はゲル化プロセスに用いる溶媒を選択することで所定の体積膨張率に設計する液晶ゲルの設計方法を提供する。

【発明の効果】

【0013】

本発明の液晶ゲルは、フォトクロミック分子の光異性化反応に応じた液晶高分子のコンフォメーション変化により得られる液晶ゲルの体積変化が巨大であり、かつ体積変化を高速に引き起こすことができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明の液晶ゲルのコンフォメーション変化の概要を示す図

【図2】先行技術と本発明の液晶ゲルの体積変化のメカニズムを比較する図

【図3】本発明の液晶ゲルの製造方法の処理の流れの一例を示す図

【図4】実施例において作成したP S P L Gゲルの紫外光照射時の体積変化を示す図

【図5】実施例において作成したP S P L Gゲルの紫外光照射時の液晶高分子の配向方向（ヘリックス軸：L）とその垂直方向（半径：r）の膨張率について示す図

【図6】実施例において作成したP S P L Gゲルの紫外光照射時の体積膨張率について示す図

【図7】実施例において作成したP S P L Gゲルの紫外光照射時の体積膨張率の架橋剤濃度依存性について示す図

【図8】実施例において作成したP S P L Gゲルの紫外光照射時の体積膨張率の磁場印加日数依存性について示す図

【図9】実施例において作成した1D - P S P L Gゲルとu - P S P L Gゲルの紫外光照射時の体積膨張率について示す図

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下において、本発明の実施形態について図面とともに説明する。なお、本発明はこれら実施形態や図面の記載に何ら限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において、種々なる態様で実施しうる。

<<実施形態1>>

<概要>

【0016】

図1は、本発明の液晶ゲルのコンフォメーション変化の概要を示す図である。「コンフ

10

20

30

40

50

「コンフォメーション」は立体配座とも呼ばれ、空間的な原子配置のことを示しており、「コンフォメーション変化」とはすなわち立体構造の構造変化のことを示している。図1(a)に、本発明の液晶ゲルのコンフォメーション変化の一例として、液晶高分子のヘリックスコイル転移の概要を示している。「ヘリックスコイル転移」とは、タンパク質(0100)が規則正しくらせん構造をとっている「ヘリックス構造」(0101)と、ランダムに配向している「ランダムコイル構造」(0102)との間の構造変化のことである。タンパク質(液晶高分子)がヘリックス構造をとっている場合に、液晶高分子が一軸配向しているものとする、ヘリックスコイル転移により液晶高分子の構造がランダムコイル構造に変化した際には、液晶高分子は無配向となる。ヘリックスコイル転移は可逆変化であるから、液晶高分子は一軸配向状態と、無配向状態とを可逆変化可能である。なお、図1では

10

【0017】

ここで、本明細書において「液晶高分子」とは、基本的には1本の液晶高分子鎖について示している。従って、「液晶高分子が一軸配向」とは、液晶ゲル中において、それぞれの液晶高分子鎖がある共通の一方向に配向している状態について示しており、「液晶高分子が無配向」とは、液晶ゲル中において、それぞれの液晶高分子鎖の配向方向がばらばらの状態を示している。なお、一軸配向と言っても、液晶ゲル中の液晶高分子が全て共通の一方向を向いている状態に限定するものではなく、液晶ゲル中の液晶高分子が全体としてある一方向に配向していれば良い。また、無配向と言っても、液晶ゲル中の液晶高分子がそれぞれ完全に異なる方向を向いている状態に限定するものではなく、例えば液晶ゲル中の液晶高分子が全体としてわずかにある一方向に配向していても良い。

20

【0018】

ヘリックスコイル転移は、溶媒の種類やpHの変化、温度変化などにより誘起することが可能であるが、側鎖に導入されたフォトクロミック分子の光異性化反応によっても引き起こすことができる。「フォトクロミック」とは、光による物質の光物性の可逆変化を示しており、「フォトクロミック分子」とは、光により分子の光物性を可逆的に変化させることができる分子のことを示している。また、「光異性化」とは、光エネルギーにより、物質の構成原子は変わらず構造が変化する現象であり、フォトクロミック分子は多くの場合、分子の光異性化反応により引き起こされる。

30

【0019】

図1(b)に、フォトクロミック分子としてスピロピラン(0103)を側鎖に導入したポリペプチドの、ヘリックスコイル転移の概要を示す。フォトクロミック分子としてスピロピラン(0103)をポリペプチドの側鎖に導入した状態でスピロピランに紫外光を照射することにより、スピロピランは光異性化反応を引き起こし、すなわちスピロピランがメロシアニン(0104)へと変化する。メロシアニンは、分子内に正電荷を有する窒素原子と、負電荷を有する酸素原子を含む双性イオン構造を有している。「双性イオン」とは、1分子内に正電荷と負電荷の両方を有する分子のことである。ここで、ポリペプチドの窒素原子は分極により正電荷を帯びており、酸素原子は負電荷を帯びている。すると、メロシアニンの窒素原子や酸素原子と、ポリペプチドの窒素原子や酸素原子がクーロン力により相互作用することで、ポリペプチドのヘリックスコイル転移が誘発される。

40

【0020】

図1(c)は、スピロピランが側鎖に導入されたポリペプチドが架橋された液晶ゲルの概要について示している。本発明の液晶ゲルは、液晶高分子が架橋剤(0105)により相互に架橋されており、液晶高分子を溶媒(0106)により膨潤させて液晶ゲルとしている。すると、液晶高分子に高い分子運動性を付与することができ、その結果、スピロピランの光異性化反応により、液晶ゲルの巨大かつ高速な体積変化を引き起こすことができる。以下、本発明の液晶ゲルの各構成について説明する。

<構成>

50

【 0 0 2 1 】

(液晶高分子)

本発明の液晶ゲルにおいて、液晶高分子はフォトクロミック分子の光異性化反応に応じて配向状態を変えるように構成される。後述するように、本発明のフォトクロミック分子は光異性化反応により双性イオン構造をとる分子であるから、「フォトクロミック分子の光異性化反応に応じて配向状態を変える」には、例えば液晶高分子を分子内で分極により正電荷又はノ及び負電荷を帯びた原子を有する分子で構成しても良い。すなわち、フォトクロミック分子が光異性化反応により双性イオン構造をとった場合に、双性イオン構造内の正電荷及び負電荷を有する原子が、液晶高分子内の正電荷又はノ及び負電荷を帯びた原子と相互作用することで、液晶高分子がコンフォメーション変化を引き起こし、その配向状態を変えるように構成してもよい。なお、「配向状態を変える」とは、例えば液晶高分子が一軸配向した一軸配向状態から、液晶高分子が配向していない無配向状態へと変化させることを示す。また、配向状態の変化は可逆変化であることが好ましい。本発明の液晶ゲルは、液晶高分子の配向状態を変えるコンフォメーション変化により、体積が変化する。

10

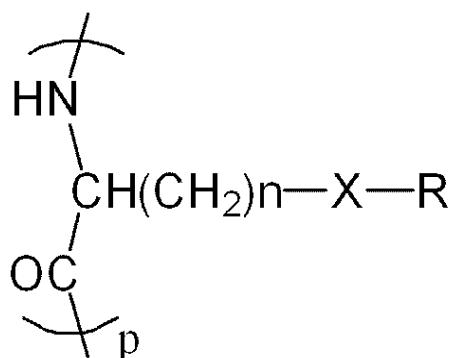
【 0 0 2 2 】

なお、液晶高分子の一例として、式(1)に示すポリペプチドを用いて本発明の液晶ゲルを構成しても良い。ここで、式(1)中のXはエステル結合(-COO-)またはアミド結合(-CONH-)、もしくは-NHCO-を示す。また、Rはフォトクロミック分子を示す。また、nはメチレンユニットの数を表し、n=1、2、4が好ましい。また、pはポリペプチド鎖の重合度を表す。

20

【 0 0 2 3 】

【化1】



【 0 0 2 4 】

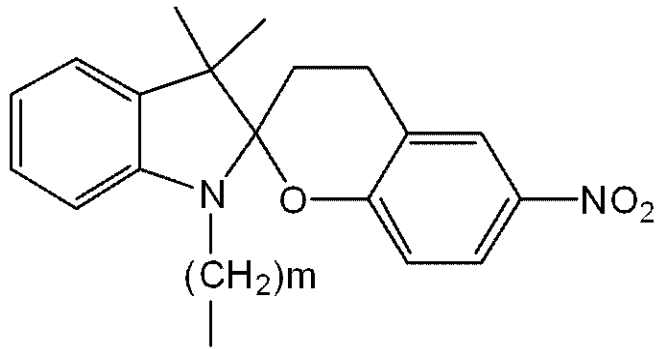
(フォトクロミック分子)

本発明の液晶ゲルにおいて、フォトクロミック分子は光異性化反応により双性イオン構造をとる分子で構成される。上述したように、フォトクロミック分子に光を照射して、フォトクロミック分子の光異性化反応を引き起こすことにより、液晶高分子のコンフォメーション変化を誘発する。本発明のフォトクロミック分子の一例として、式(2)で表されるスピロピランを用いて本発明の液晶ゲルを構成しても良い。ここで、式(2)中のmはメチレンユニットの数を表し、m=1、2が好ましい。なお、式(2)に示すスピロピランは、紫外線照射により光異性化反応を引き起こし、式(3)に示すメロシアニンへと変化する。メロシアニンは、その分子構造内に陽性の窒素原子と、陰性の酸素原子を有する。

40

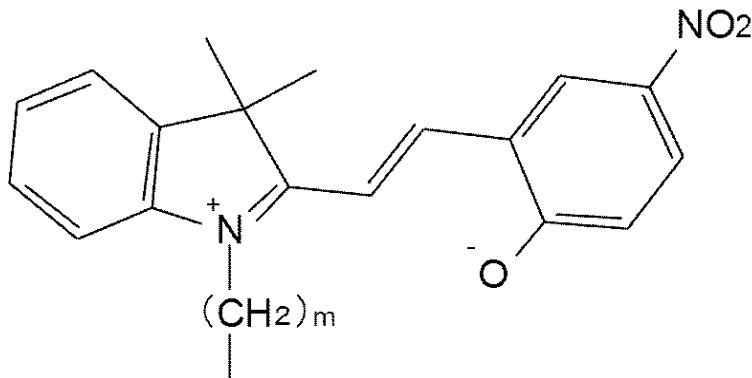
【 0 0 2 5 】

【化2】



【0026】

【化3】



【0027】

(架橋剤)

本発明の液晶ゲルにおいて、液晶高分子は相互に架橋されていることが好ましい。液晶ゲル中で液晶高分子を架橋することにより、液晶高分子に柔軟性を付与することができ、その結果、フォトクロミック分子の光異性化反応により大きな体積変化を得られる液晶ゲルとすることができる。なお、液晶高分子の架橋に使用する架橋剤は、液晶高分子に柔軟性を付与するために、柔軟性の高い物質であることが好ましい。「柔軟性の高い物質」とは、例えば炭素-炭素単結合など高い回転自由度を有する部位を含む物質を示す。

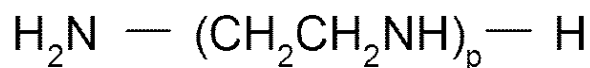
30

【0028】

本発明の液晶ゲルに用いる架橋剤の例として、式(4)~式(6)で表されるジアミン誘導体を用いても良い。ここで、式(4)~式(6)中のp、q、rはそれぞれ鎖状セグメントのユニットの数を表しており、それぞれp=4、5、q=1~3、r=5~12であることが好ましい。

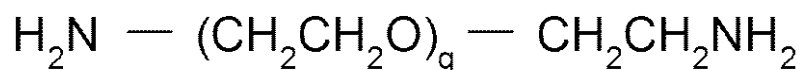
【0029】

【化4】



【0030】

【化5】



【0031】

50

【化 6】



【0032】

なお、本発明の液晶ゲルは、用いる架橋剤の濃度や種類に応じて、体積膨張率を変化させることができる。例えば、架橋剤の濃度を変化させることにより、液晶ゲル中の液晶高分子の架橋度を変化させることができ、架橋度に応じて液晶ゲルの体積膨張率を変化させることができる。また、架橋剤の種類に応じて、後述する溶媒と架橋剤の相互作用の大きさを

10

【0033】

(溶媒)

本発明の液晶ゲルは、液晶高分子を溶媒に含浸させることによりゲル化して構成される。すなわち、液晶高分子を溶媒に含浸させてゲル化することにより、液晶高分子に高い柔軟性を付与することができ、液晶高分子のコンフォメーション変化による液晶ゲルの体積膨張率を増大させることができる。

【0034】

液晶高分子のゲル化に用いる溶媒として、水系溶媒、アルコール系溶媒、塩素系有機溶媒、非プロトン性極性溶媒などを使用してもよい。具体的には、水系溶媒として水など、アルコール系溶媒としてメタノール、エタノールなど、塩素系有機溶媒としてジクロロエタン、クロロホルムなど、非プロトン性極性溶媒としてジメチルアセトアミドなどを用いることができる。

20

【0035】

なお、本発明の液晶ゲルは、液晶高分子のゲル化に用いる溶媒の種類に応じて、体積膨張率を変化させることができる。すなわち、溶媒の種類を変化させることにより、溶媒と液晶高分子の相互作用の大きさを変化させることができ、コンフォメーション変化による液晶ゲルの体積膨張率を変化させることができる。

【0036】

また、本発明の液晶ゲルは、液晶高分子のゲル化に用いる溶媒の種類に応じて、液晶ゲルの色調を変化させることができる。そのメカニズムは「ソルバトクロミズム」として知られており、溶媒の極性を変化させることで物質内の電子状態を変化させ、液晶ゲルの色調が変化する。具体的には、溶媒の極性を負とするほど液晶ゲルの色を浅く、正とするほど液晶ゲルの色を深くすることができる。

30

【0037】

(先行技術との比較)

図2を用いて、先行技術と本発明の液晶ゲルの体積変化のメカニズムを比較する。(a)に示すのは、先行技術であるせん断応力を用いて作成したPSP LGコレステリック液晶の配向膜の結晶構造の概要である。配向膜の場合、隣接するポリペプチド(0200)は強く相互作用することにより会合体を形成している。従って、紫外線照射によりフォトクロミック分子(0201)の光異性化反応が起こりにくく、また光異性化反応が起こった場合にもポリペプチドのヘリックスコイル転移を誘発することが難しいため、液晶のコンフォメーション変化による配向膜の膜厚変化は小さく、その変化に要する時間も長かった。さらに、配向膜はポリペプチドの会合体の形成により構成されているから、ポリペプチドのヘリックスコイル転移を誘発すると、会合体が解離することにより、配向膜に亀裂が入ってしまうという問題点が生じていた。

40

【0038】

そこで、本発明者は(b)に示すように、ポリペプチド(液晶高分子)を架橋剤(0203)により架橋した状態で溶媒(0204)により膨潤させ、液晶ゲルを作成した。この場合、液晶高分子は架橋剤により適度な距離で結合されているので、液晶高分子の会合

50

を阻害することができる。また、溶媒により液晶高分子がゲル化しているために、液晶高分子に柔軟性を付与することができる。その結果、液晶高分子のコンフォメーション変化による液晶ゲルの体積変化が増大し、かつ体積変化を高速に引き起こすことができる。具体的には、フォトクロミック分子の光異性化反応による体積膨張率が100%以上である液晶ゲルを提供することができる。ここで、体積膨張率とは、フォトクロミック分子の光異性化反応前の液晶ゲルの体積に対して、光異性化反応後の体積の増加分の比率について示している。

【0039】

さらに、本発明の液晶ゲルにおいて、液晶高分子の側鎖に導入されたフォトクロミック分子は、上述したように光異性化反応により双性イオン構造をとる。すると、液晶ゲル中で隣接するフォトクロミック分子はクーロン力(0205)により反発することとなり、フォトクロミック分子が側鎖に導入されている液晶高分子もその影響を受けて、液晶ゲル中のポリペプチド鎖は互いに距離が離れることとなり、すなわち液晶ゲルの体積が増大する。上述したように本発明の液晶高分子は溶媒によりゲル化され、柔軟性を付与されているために、フォトクロミック分子のクーロン力の影響を受けやすく、液晶ゲルの体積変化が増大したものと考えられる。

【0040】

なお、本発明の液晶ゲルは、液晶高分子の配向方向とその垂直方向で、液晶ゲルに光を照射した際の膨張率が異なっても良い。例えば、液晶高分子の配向方向の膨張率と比較して、液晶高分子の配向方向の垂直方向の膨張率の方が大きくても良く、その場合には本発明の液晶ゲルの体積膨張は異方的であると言える。

【0041】

また、本発明の液晶ゲルは、光照射により体積を膨張させることができるが、遮光条件下もしくは加熱により、フォトクロミック分子を光照射前の状態に変化させ、それに伴って液晶ゲルの体積や形状を、光照射前の状態に戻すことができることが好ましい。すなわち、本発明の液晶ゲルは、体積や形状に関して自己修復性及び形状記憶性を有することが好ましい。

<製造方法>

【0042】

本発明の液晶ゲルは、上述した液晶高分子、架橋剤、溶媒等を用いて公知の方法により製造することが可能であり、その製造方法について特に限定するものではないが、図3に本発明の液晶ゲルの製造方法の処理の流れの一例を示す。例えば本発明の液晶ゲルは、フォトクロミック分子導入プロセスと、ゲル化プロセスと、架橋プロセスと、一軸配向プロセスと、から構成される。なお、これらのプロセスの順序については特に限定するものではなく、例えば架橋プロセスと一軸配向プロセスとを同時に行う構成としても良い。

【0043】

(フォトクロミック分子導入プロセス)

フォトクロミック分子導入プロセス(S0301)において、液晶高分子に光異性化反応により双性イオン構造をとるフォトクロミック分子を導入する。液晶高分子へのフォトクロミック分子の導入は、例えば液晶高分子とフォトクロミック分子の脱水エステル化反応などを用いて行うことができる。

【0044】

(ゲル化プロセス)

ゲル化プロセス(S0302)において、フォトクロミック分子が導入された液晶高分子を溶媒に含浸させて液晶高分子をゲル化して液晶ゲルとする。なお、上述したように液晶高分子に含浸させる溶媒の種類に応じて、液晶ゲルの体積膨張率を変化させることができる。すなわち、液晶高分子に含浸させる溶媒を選択することにより、液晶ゲルの体積膨張率を所定の体積膨張率に設計することができる。

【0045】

(架橋プロセス)

10

20

30

40

50

架橋プロセス (S0303) において、液晶ゲル中の液晶高分子を架橋剤により架橋する。すなわち、液晶ゲルと架橋剤を混合することにより、液晶ゲル中の液晶高分子を架橋することができる。ここで、液晶高分子の架橋度は、架橋剤の種類や濃度の他、架橋時間や架橋温度によっても調整することが可能である。すなわち、架橋剤の種類や濃度、架橋時間、架橋温度などを選択することにより、液晶ゲルの体積膨張率を所定の体積膨張率に設計することができる。

【0046】

(一軸配向プロセス)

一軸配向プロセス (S0304) において、液晶ゲル中の液晶高分子を一軸配向させる。液晶高分子の一軸配向は、液晶ゲルにせん断応力を印加して行うこともできるが、磁場を利用して一軸配向させても良い。すなわち、液晶ゲルを磁場中に静置することにより、液晶高分子を磁場の印加方向に一軸配向させる。なお、磁場中で液晶高分子を一軸配向させると、液晶高分子の配向度を向上させることができ、結果として液晶ゲルの体積膨張率を増大させることができる。

【0047】

なお、上述した液晶ゲルの製造プロセスは簡便であり、安全性が高く、さらに液晶ゲルの材料として安価で再生可能な資源を用いて実施することができるから、循環型社会に好適である。

<用途>

【0048】

上述した本発明の液晶ゲルは、照射により巨大かつ高速な体積変化を引き起こすことができるから、アクチュエータとして好適である。具体的には、アクチュエータをマイクロロボットやマイクロマニピュレータ、能動カテーテルなどの装置に応用することができる。

【実施例1】

【0049】

本実施例において、一軸配向性 P S P L G 液晶ゲル (1D - P S P L G ゲル) を合成し、その膨潤収縮挙動の検証を行った。以下にその結果を示す。

<実験>

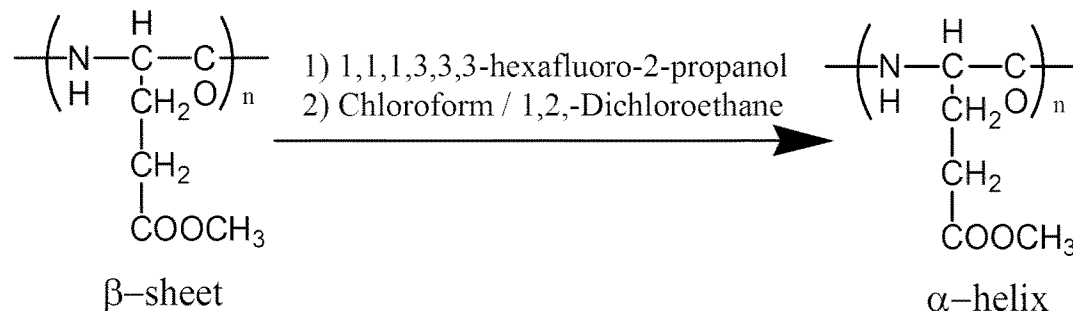
【0050】

(ポリ(メチル-L-グルタメート)(PMLG)混合溶液の調整)

ジクロロエタン(DCE)中に膨潤させてあるPMLGを細かく砕き、真空乾燥でDCEを完全に飛ばした。以下の操作は全てドラフト内で行った。ナスフラスコ中でPMLG: 1g に対し、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ2プロパノール(HFIP): 5ml を加え、アルミホイルで遮光し一晩攪拌した。この溶液にクロロホルム約40mlを徐々に加えてから、さらに激しく1時間以上攪拌した。その後100mlのDCEを加え、40にセットしたエバポレーターで濃縮し、PMLG混合溶液とした。なお、式(7)はその概要を示す。

【0051】

【化7】



【0052】

10

20

30

40

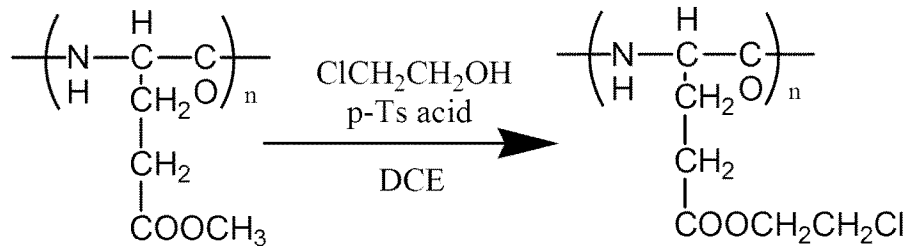
50

(ポリ(クロロエチレン-L-グルタメート)(PCLELG)の合成)

PMLGのDCE溶液にエチレンクロロヒドリン、p-トルエンスルホン酸を加えて70で2時間反応させ、その後、反応中に生成するメタノールを40にセットしたエバポレーターにてわずかに減圧しながら留去した。そのポリマー溶液をメタノール中に滴下し、沈殿したポリマーを回収した。更にDCE/メタノール系で再沈殿を行い真空乾燥した。なお、式(8)はその概要を示す。

【0053】

【化8】



【0054】

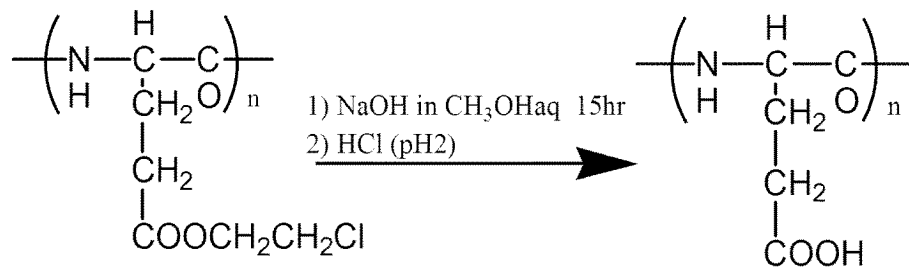
(ポリ(L-グルタミン酸)(PLGA)の合成)

作成したポリマーをピンセットで細かくし、水酸化ナトリウム濃度1.8wt%の75vol%メタノール水溶液中に、15時間浸漬することによりけん化した。その後、濾別し、メタノールで洗浄し、乾燥させた。得られたポリ-L-グルタミン酸ナトリウムを水に溶解し、塩酸を加えポリ-L-グルタミン酸(PLGA)を析出させ、ろ過後、遠心分離をし、真空乾燥した。なお、式(9)はその概要を示す。

20

【0055】

【化9】



【0056】

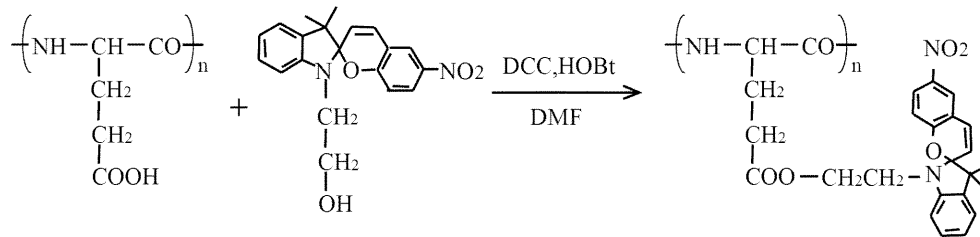
(ポリ(L-グルタミン酸)スピロピラン導入物(PSPLG)の合成)

PLGA 0.10g (0.774mmol)を10mlのN,Nジメチルホルムアミド(DMF)に溶解し、一晚攪拌した。1(2ヒドロキシエチル)3,3ジメチルインドリノ6ニトロベンゾピリロスピラン(SP) 1.365g (3.87mmol)(東京化成製)、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール(HOBt) 0.228g (1.49mmol)、ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC) 0.307g (1.49mmol)を加えインキュベーター内で30で2週間反応を行った。溶液中のジシクロヘキシル尿素を桐山濾紙で濾別して除去した後、メタノール中に滴下し、沈殿したポリマーを回収した。更に、クロロホルム/メタノール系で再結晶を繰り返した後、真空乾燥した。なお、式(10)はその概要を示す。

40

【0057】

【化10】



【0058】

(1D - P S P L Gゲルの合成)

ポリ(L-グルタミン酸)とN-ヒドロキシエチルスピロピラン(Sp)との脱水エステル化反応からP S P L Gを合成した。スピロピランの導入率はヘキサフルオロ-2-プロパノール溶液中の355nmの吸光度から約71%と見積もられた。コレステリック液晶相を発現する25wt%のP S P L Gジメチルアセトアミド(DMAc)溶液にモノマー残基あたり10mol%のペンタエチレンヘキサミン(PEHA)と55mol%の2-ヒドロキシピリジンを混合した後、11.74Tの磁場中に三日間静置して一軸配向P S P L G液晶ゲル(1D - P S P L Gゲル)を作成した。なお、参照資料として無磁場下で同一条件のもと、P S P L G液晶高分子が配向していない無配向P S P L G液晶ゲル(u - P S P L Gゲル)を作成した。紫外光の照射には、中心波長365nmのLEDランプを用いて10分間行った。

【0059】

(DFT計算)

P S P L G及びP M C L Gモノマーの構造最適化と分子体積の見積もりは、B3LYP/321Gレベルによる密度汎関数理論(DFT)計算から行った。ここで、分子体積は、構造最適化した各モノマーの電子密度が $0.001 \text{ electron/bohr}^3$ 以内の体積として定義した。

<結果>

【0060】

図4に、作成したP S P L Gゲルの紫外光照射時の体積変化について示す。各数値は、溶媒含浸後((b)、(c))及び紫外線照射後の体積変化率について示している。図4に示すのは3種類の溶媒を含浸させたP S P L Gゲルであり、(a)はジメチルアセトアミド(DMAc)溶媒を、(b)はクロロホルム(CHCl_3)溶媒を、(c)はジクロロエタン(DCE)溶媒を含浸させたP S P L Gゲルである。まず紫外光(UV)を照射する前の状態において、P S P L Gゲルは含浸する溶媒の種類を変えるとその色調を変化させる、いわゆるソルバトクロミズムが観測された((a)は左の図、(b)、(c)は中央の図)。その色調変化はほぼ溶液中の特性を反映させている。

【0061】

また、P S P L Gゲルは架橋反応に用いたDMAc溶媒を含浸させた場合にその体積を最も膨潤させ、その他の溶媒を含浸させた場合には、P S P L Gに対して貧溶媒である水やメタノール(MeOH)はもちろんのこと、良溶媒であるDCEや CHCl_3 を用いても体積を大きく収縮させた。本実施例において用いた溶媒の中では MeOH が最も体積を収縮させ、その収縮率はDMAc溶媒中のP S P L Gゲルに対して約50%程度であった。

【0062】

作成した各P S P L Gゲルに波長が365nmの紫外光(UV_{365})を照射すると、ゲルの形状を変化させることなく瞬時に試料表面の色を変化させるとともに体積を膨張させた。色調の変化は、P S P L Gゲル中のスピロピランがメロシアニンに光異性化反応を起こしていることを示している。ここで、各数値は体積膨張率を表しており、すなわち(a)に示すDMAc溶媒を含浸させたP S P L Gゲルに紫外光を照射した際の体積膨張率は128%、(b)に示す CHCl_3 溶媒を含浸させたP S P L Gゲルの体積膨張率は1

60%、(c)に示すDCE溶媒を含浸させたPSP LGゲルの体積膨張率は144%であった。ここで、「体積膨張率」とは、各PSP LGゲルの紫外光照射前の体積に対する、紫外光照射後の体積の膨張比について示している。なお、膨張したPSP LGゲルは、遮光条件下もしくは加熱により、紫外光照射前の体積や形状に戻すことができる。

【0063】

図5に、各PSP LGゲルの液晶分子の紫外光照射時の配向方向(ヘリックス軸:L)とその垂直方向(半径:r)の膨張率について示す。PSP LGゲルに対して良溶媒であるDCE、CHCl₃、DMAcを含浸させたPSP LGゲルは、磁場と平行方向への膨張が抑制され、変わって垂直方向へ大きく膨張した。この結果は、1D-PSP LGゲル中のポリペプチド鎖の分子運動性が磁場と平行方向に抑制されていることを示している。なお、グラフの縦軸に示す膨張率は、各PSP LGゲルの紫外光照射前の各長さL、rに対する、紫外光照射後の増加分の割合について示している。一方、貧溶媒であるMeOHを含浸させたPSP LGゲルは、紫外光の照射により各長さL、rを減少させた。

【0064】

図6に、各PSP LGゲルの紫外光照射時の体積膨張率について示す。図6に示すように、PSP LGゲルはCHCl₃を含浸させた場合に最も体積を膨張させ、次いでDCE、DMAcの順となった。一方、貧溶媒であるMeOHを含浸させたPSP LGゲルは、紫外光の照射によりその体積を収縮させた。すなわち、本発明の液晶ゲルは、含浸させる溶媒によって体積膨張率を制御することができる。ここで、図6の縦軸に示す「体積の膨張率」とは、各PSP LGゲルの紫外光照射前の体積に対する、紫外光照射後の体積の増加分の比率について示している。

【0065】

PSP LGと、PMCLG(スピロピランがメロシアニンに変化したポリグルタメート)のヘキサフルオロ-2-プロパノール溶液における365nmの紫外線のモル吸光係数([ϵ]₃₆₅)は、それぞれ $1.54 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、 $0.83 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。(なお、PSP LGゲルに含浸させる溶媒はヘキサフルオロ-2-プロパノール溶液ではないが、論文等でモル吸光係数が報告されているので、参考として当該値を用いた。)今回作成したPSP LGゲルの濃度がおよそ 0.51 mol L^{-1} であることから、波長365nmの紫外光のPSP LGゲルへの侵入長は高々約 $1.3 \sim 2.4 \mu\text{m}$ と見積もられる。(侵入長とは、入射した紫外線の強度が10分の1に減衰する試料表面からの深さを示している。)すると、PSP LGゲルに紫外光を照射した際に、PSP LGゲルの表面部分のスピロピランが光異性化反応によりメロシアニンとなり、PSP LGゲルの体積膨張を引き起こしていると考えられる。具体的に説明すると、PSP LGゲルに紫外光を照射した際に、PSP LGゲルの表面から2ミクロンまでのPSP LGがPMCLGへと変化し、その結果磁場と垂直方向(半径:r)に100ミクロン膨張したと考えられる。すると、2ミクロンのPSP LGが100ミクロンのPMCLGへと変化したと考えられ、すなわち2ミクロンのPSP LGが磁場と垂直方向に約5000%膨張したと考えられる。

【0066】

なお、本実験において作成したPSP LGゲルに波長365nmの紫外光を照射した際に、スピロピランの光異性化反応により生じるPMCLGの体積は、試料全体の約5%にしかない。ここで、DFT計算から算出したPSP LGと、PMCLGモノマーの分子体積は、それぞれ $209.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 、 $238.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ である。すると、PSP LGゲルにおいて、スピロピランの光異性化反応がモノマー単位で進行したとしても、DFT計算から求められる体積膨張率はわずか14%に過ぎない。すなわち、PSP LGゲルの表面で誘起されるスピロピランの光異性化反応によりもたらされる体積膨張は、極めて巨大な変化に相当することとなる。

【0067】

図7に、PSP LGゲルの紫外光照射時の体積膨張率の架橋剤濃度依存性について示す。図に示すように、架橋剤の濃度を6mol%、8mol%、10mol%と変化させた

場合に、体積変化量は架橋剤の濃度の増加とともに大きくなる。すなわち、P S P L Gゲルの体積膨張率は、架橋剤の濃度により制御することができる。

【0068】

図8に、P S P L Gゲルの紫外光照射時の体積膨張率の磁場印加日数依存性について示す。磁場印加日数が増加するとともに、P S P L Gゲル内のポリペプチドの配向度を高めることができる。データを確認すると、磁場印加日数の増加とともに体積変化量が増大していることがわかる。すなわち、P S P L Gゲルの磁場印加日数に応じて、P S P L Gゲル内のポリペプチドの配向度を変化させることができ、P S P L Gゲルの紫外光照射時の体積膨張率を制御することができる。

【0069】

図9に、1D - P S P L Gゲルとu - P S P L Gゲルの紫外光照射時の体積膨張率について示す。CHCl₃とDMAcを含浸させたP S P L Gゲルの場合、P S P L G液晶高分子が配向していないu - P S P L Gゲルに比べて、P S P L G液晶高分子を一軸配向させた1D - P S P L Gゲルの方が体積膨張率が大きかった。一方、DCEとMeOHを含浸させたP S P L Gゲルの場合、逆にP S P L G液晶高分子が配向していないu - P S P L Gゲルの方が、P S P L G液晶高分子を一軸配向させた1D - P S P L Gゲルよりも体積膨張率が大きい結果となった。なお、図9の縦軸に示す体積膨張率(Volume Ratio)は、各P S P L Gゲルの紫外光照射前の体積に対する、紫外光照射後の体積の増加又は減少分の比率について示している。

【符号の説明】

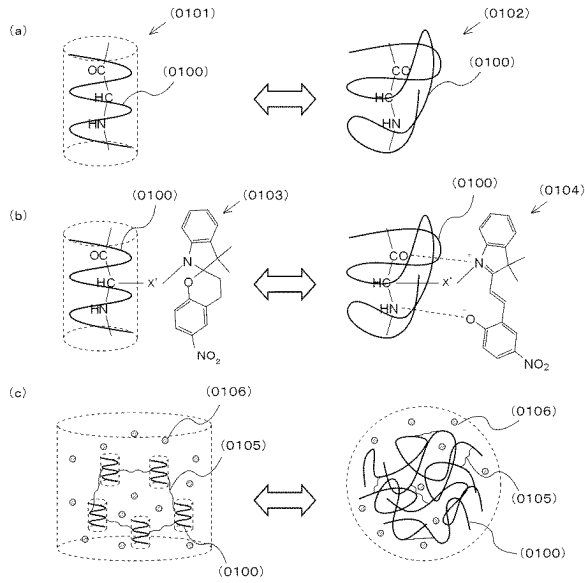
【0070】

0100：ポリペプチド、0101：ヘリックス構造、0102：ランダムコイル構造、0103：スピロピラン、0104：メロシアニン、0105：架橋剤、0106：溶媒、0201：ポリペプチド、0202：フォトクロミック分子、0203：架橋剤、0204：溶媒、0205：クーロン力、S0301：フォトクロミック分子導入プロセス、S0302：ゲル化プロセス、S0303：架橋プロセス、S0304：一軸配向プロセス

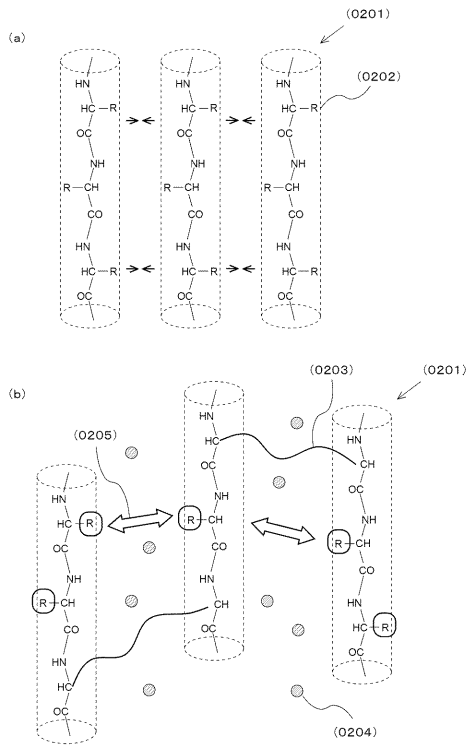
10

20

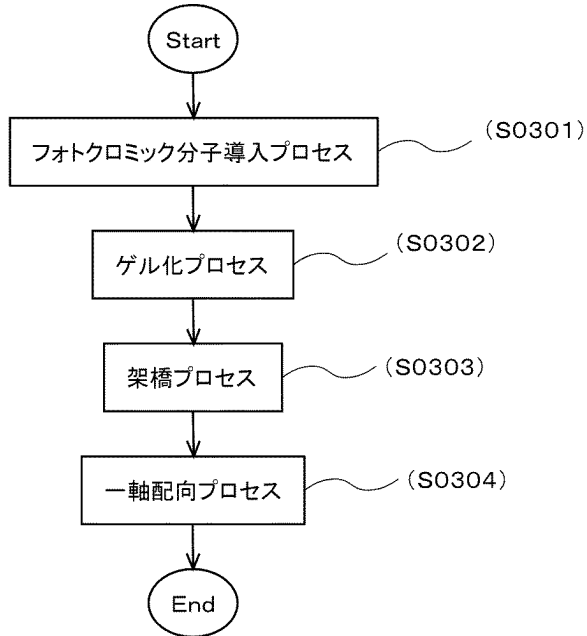
【図1】



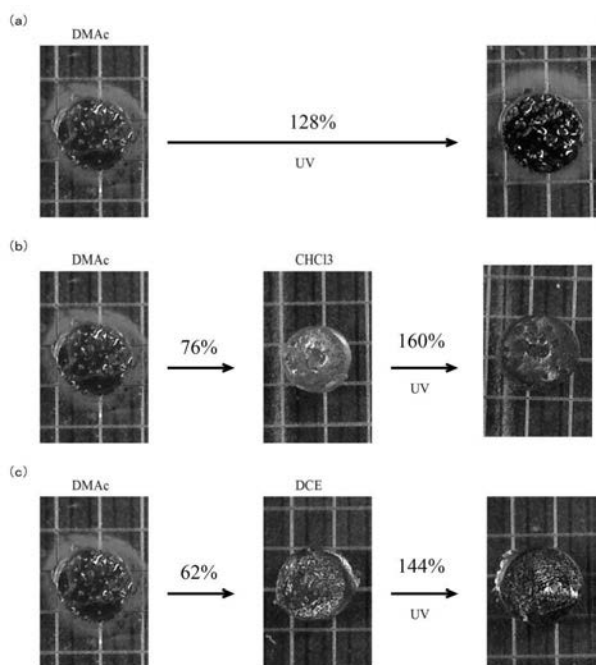
【図2】



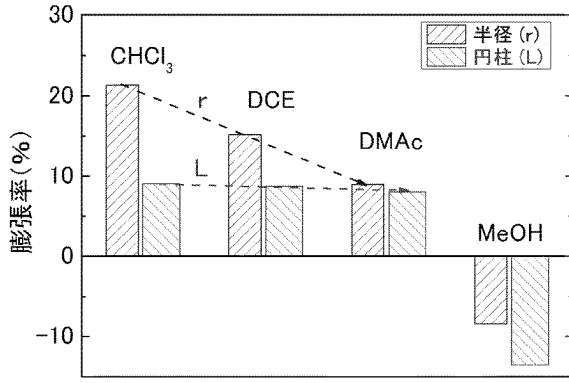
【図3】



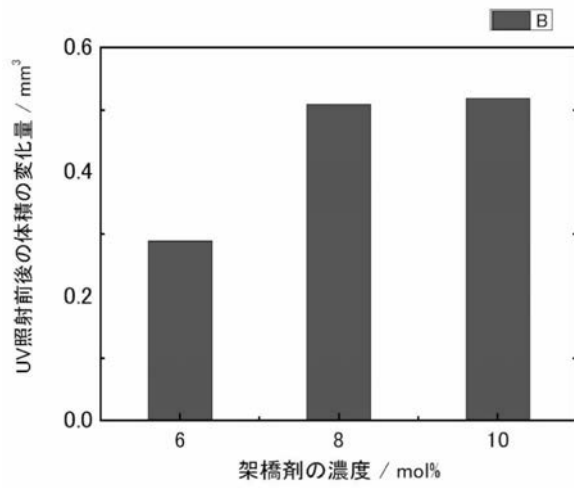
【図4】



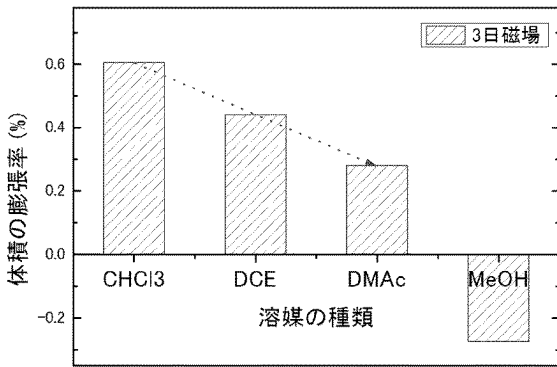
【図5】



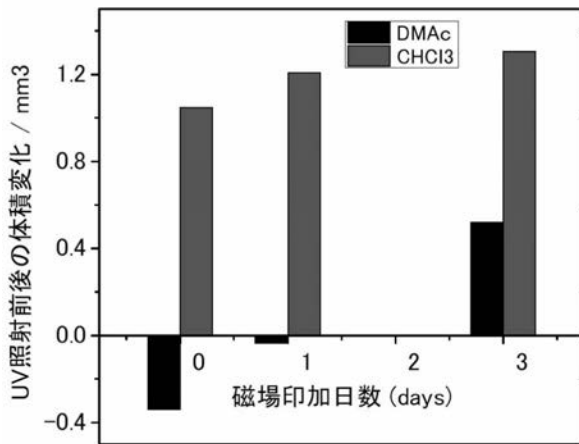
【図7】



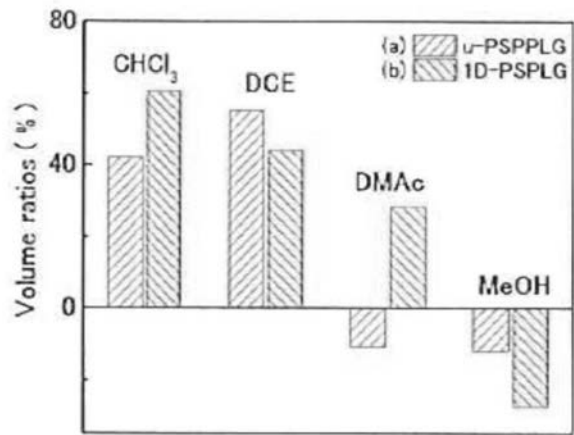
【図6】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭62-209186(JP,A)
特開2003-238962(JP,A)
特開平09-080389(JP,A)
特開2013-245296(JP,A)
特開平07-145371(JP,A)
特開平07-062337(JP,A)
特開平11-256147(JP,A)
特開平07-062021(JP,A)
特開2002-332480(JP,A)
MECHERI B., Molecular switching in nano structured photochromic films of biopolymers, MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING C, 2003年, Vol.23, pp.893 896, Experimental section、Conclusions、Fig.1等
FISSI A. et al., Photoresponsive Polypeptides: Photochromism and Conformation of Poly(L Glutamic Acid) Containing Spiropyran Units, Biopolymers, 1993年, Vol.33, pp.1505 1517, Experimental procedure等
KATAYAMA I. et al., KINETIC STUDY OF CONFORMATIONAL TRANSITION ACCOMPANIED BY ISOMERIZATION OF SPIROPYRANS BOUND TO POLY(L GLUTAMIC ACID)SIDE CHAINS, Journal of Photopolymer Science and Technology, 1995年, Vol.8 No.1, pp.65 74, 特にpp.1等

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 19/38
C09K 9/02
G02F 1/13
H02N 11/00
CAplus/REGISTRY(STN)