

種々の高分子に対する光応答性液晶の光可塑効果

Photoplasticization effect of an azobenzene-doped liquid crystal for amorphous polymers

○小池濤夏¹, 青柳隆夫¹, 木原秀元², 山本貴広²*Mioka Koike¹, Takao Aoyagi¹, Hideyuki Kihara², Takahiro Yamamoto²

Abstract: Here we will report the photoplasticization effect of azobenzene-doped liquid crystal for amorphous polymers (poly(methyl methacrylate), poly(styrene) and poly(vinyl pyrrolidone)). It was found that the photoplasticization which is photoinduced reduction in glass transition temperature could be induced by means of the photochemical phase transition of azo-doped liquid crystals irrespective of the structures of polymers. Then we investigated the application of these composites into the photoresponsive adhesives. A tack, which is one of typical properties of pressure-sensitive adhesive, of the poly(vinyl pyrrolidone) composite was the smallest among the composites due to the temperature dependence of a tack.

1. 緒言

アゾベンゼン化合物のトランス-シス光異性化反応を用いると、液晶や高分子の物性を光で制御できることが知られている [1, 2]。我々は、高分子、液晶、およびアゾベンゼン化合物からなる高分子/光応答性液晶複合材料を作製し、高分子と相分離した液晶領域が光転移 [1] により等方相へと転移すると、相分離していた液晶が高分子と相溶し可塑剤として機能すること（光可塑化）を見出した [3]。現在、光可塑化が確認できているのはポリメタクリル酸メチルを用いた複合材料に対してのみである。本研究では、光可塑化が適用可能な高分子の範囲（一般性）を確認するため、ポリスチレンとポリビニルピロリドンを用いた光可塑化を検討し、ポリメタクリル酸メチルの光可塑化と比較した。また、高分子/光応答性液晶複合材料の光粘着材料への応用についても検討した。

2. 実験

高分子には、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) とポリスチレン (PS), ポリビニルピロリドン (PVP) を用いた。複合材料は、それぞれの高分子と光応答性液晶 (液晶 (4-cyano-4'-pentylbiphenyl) にアゾベンゼン化合物 (4-butyl-4'-methoxyazobenzene) を 5 mol% 添加) を Table 1 に示す割合で混合して調製した。光可塑化には紫外光 (波長 = 365 nm) を用いた。そして各材料の力学特性とガラス転移温度 (T_g) をレオメーター (MCR-302, Anton-Paar 社製) で測定した。 T_g は粘弾性のパラメーターである貯蔵弾性率 (G') と損失弾性率 (G'') から算出した $\tan\delta (=G''/G')$ の極大値とした。また、複合材料中の高分子と液晶のモルホロジーは偏光顕微鏡観察により確認した。また、粘着材料としての評価はタックを測定することにより行った。タックは測定治具を 1 mm/s で接触させ、1 N/cm² の圧力を 1 秒間加えて測定した。

Table 1 Composites prepared in this study.

Composites	Composition (wt%)	
	Polymers	Azo-doped LC ^a
Polymer-40	60	40
Polymer-50	50	50
Polymer-60	40	60

a. Azo-doped LC consists of liquid crystal (95 mol%) and azobenzene compound (5 mol%).

1 : 日大理工・院 (前)・応化 Materials and Applied Chemistry, CST., Nihon-U. 2 : 国立研究開発法人産業技術総合研究所・機能化学研究部門 Research Institute for Sustainable Chemistry, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.

3. 結果と考察

Table 2 に、各材料の光照射前および光照射下における T_g を示す。ここで、液晶は高分子の可塑剤として機能することが知られており [4]、液晶が高分子と相溶しているとき、液晶の割合が増えるほど高分子は液晶によって可塑化され、 T_g は低下する。一方、高分子と相溶できる液晶の最大含有量を超えると、液晶は相分離し、光照射前の複合材料の T_g は一定となる。高分子と液晶は、光応答性液晶の割合が PMMA 複合材料では 60 wt%、PS 複合材料では 50 wt%、PVP 複合材料では 40 wt% 以上の場合に相分離することを偏光顕微鏡観察により確認した。そして紫外光を照射すると、高分子と液晶が相分離している複合材料は T_g が大きく低下した。これらの結果から、今回用いた高分子については、高分子と液晶が相分離している場合に、高分子の光可塑化が可能であることがわかった。ここで、高分子と液晶の相溶性は溶解度パラメーターを用いて推測できる。溶解度パラメーターは 5CB が 22.4 mJ/m^3 、PMMA は 22.2 mJ/m^3 、PS は 21.6 mJ/m^3 、PVP は 24.5 mJ/m^3 である。相溶性は、5CB と各高分子の溶解度パラメーターが近いほど良いので、5CB に対しては PMMA が最も相溶しやすく、PVP が最も相溶しにくいと言える。実際に、溶解度パラメーターを用いた相溶性の推測は、各複合材料の相分離点と一致している。また、光可塑による T_g の低下幅が高分子によって異なった挙動を示しており、高分子と液晶の相溶性は、高分子に対する液晶の光可塑化能に影響を与えらる。

Table 2 Glass transition temperatures of composites before and under UV-light irradiation.

Composites	T_g (°C)		ΔT_g (°C)
	Before UV-light irradiation	Under UV-light irradiation	
PMMA-40	57	52	5
PMMA-50	46	43	3
PMMA-60	44	28	16
PS-40	35	30	5
PS-50	31	20	9
PS-60	31	19	11
PVP-40	37	30	7
PVP-50	41	32	9
PVP-60	40	34	6

次に、高分子/光応答性液晶複合材料が紫外光照射後に発現する光粘着性を評価した。粘着性の評価には PMMA-60、PS-60、PVP-60 を用いた。粘着剤の代表的な物性であるタックについて紫外光を照射しながら測定したところ、PMMA-60 は約 13 mN/mm^2 、PS-60 は約 12 mN/mm^2 、PVP-60 は約 7 mN/mm^2 であった。各高分子の臨界表面張力や溶解度パラメーターから、PVP-60 の粘着力が最も強いと予測されたが、実際には PVP-60 が最も弱い粘着力を示した。今回、光可塑化した高分子のタックをゴム状態で測定するために、PMMA-60 は 34°C 、PS-60 は 25°C 、PVP-60 は 50°C で測定を行った。高分子は加熱する程、熔融状態に近づくため粘着力が低下する。一方で、低温下で高分子はガラス状態となるため粘着力が低下する。この温度による高分子の状態の違いがタックに影響したと推測でき、今後、各複合材料のタックの温度依存性を調べる必要がある。

4. 参考文献

- [1] T.Ikeda: "Photomodulation of Liquid Crystal Orientations for Photonic Applications", J. Mater. Chem., Vol.13, No.9, pp2037-2057, 2003.
- [2] A. Goulet-Hanssens, C. J. Banett: "Photo-control of biological systems with azobenzene polymers", J. Polym. Sci. Polym. Chem., Vol.51, No.14, pp3058-3070, 2013.
- [3] 山本貴広ら, WO 2016/121651.
- [4] W. Ahn, CY Kim, H. Kim, SC Kim: "Phase behavior of polymer/liquid crystal blends", Macromolecules, Vol.25, No.19, pp5002-5007, 1992.