

# 機械刺激認識・学習性を有するソフトマテリアルの設計指針探求と創製

## Development of Mechano-Responsive Soft Materials towards Designing Self-Growing and Self-Repairing Properties

立命館大学生命科学部応用化学科 助教 久野 恭平

Department of Applied Chemistry, Ritsumeikan University **Kyohei Hisano**

### 要旨

外部刺激により劣化・破壊した際に、初期の材料機能・物性まで復元する自己修復性を有する有機ソフトマテリアルが脚光を集めている。最近では、自己修復性から発展し、巧みな分子構造・材料組成の設計を施すことで、刺激印加に伴いより高い物性を示す自己成長材料の開発が行われている。このような自己成長材料においては、外部刺激を認識し、材料構造の再構築が起こるとともにその構造を固定化することが鍵となる。本研究で機械刺激認識・学習性ソフトマテリアルの創製を目的とし、機械刺激の可視化および刺激により再構築された材料構造の固定化が可能な材料設計指針を探求した。材料の破壊・劣化において重要な指標となるひずみを可視化するために、コレステリック液晶エラストマーに着目し、分子配向構造レベルでのひずみの可視化および定量化を試みた。さらに、機械刺激が印加された際に再構築された分子配向構造を固定化する仕組みを提案した。本提案による材料設計指針を利用することで、実質的なひずみセンシング材料の開発が可能であるとともに、機械刺激認識・学習性を有するソフトマテリアルの合成へと展開できることを見出した。

### 1. はじめに

人間社会の質向上に貢献する機能材料の力学・電気・熱・光学特性などあらゆる材料性能は、巧みな分子合成や分子配列制御、巨視的構造制御により達成されている。このような人工機能材料は、作製された初期状態において最も優れた性能を示すが、経年・使用により劣化・疲労・破壊が起こるため、性能は徐々に低下する課題がある。一方自然界を見渡せば、繊維や骨を始めとした生体材料や皮革など天然材料は、ありふれた分子を用いながらも精緻な分子配列構造・組織構造を階層的に構築することで、構造に基づく多様な機能を発現している。このような階層構造は外部刺激により再配列・再構築するため、経年・使用に伴う外部刺激を認識・学習し初期状態よりも優れた材料性能を示す極めて魅力的な機能を示すことが知られている。すなわち、(1) 外部刺激にตอบสนองして材料の階層構造を再構築し、(2) 再構築された構造を固定化する仕組みが鍵となっている。この機構を模倣することができれば、刺激認識・学習性

を有する人工材料の創製が可能となり得る。[1]

近年では、ゴムやエラストマー、ゲルといった有機ソフトマテリアルを精密に分子構造設計することで、(1) 外部刺激応答性や (2) 自己修復性を付与した機能材料が多数報告されている。中でも、外部刺激応答材料として、液晶エラストマーが脚光を集めている。一般的に液晶分子は棒状の分子構造をしており、自発的に分子が配向する自己組織能と、単分子の動きや並びを周囲へ長距離伝搬する協同効果とを有する。したがって、光や熱、電気などの種々の外部刺激により機能発現の鍵となる「分子配向」を精密に制御できるため、メカニクスやエレクトロニクス、フォトニクス分野など多彩な材料応用が成されている。さらに、架橋液晶高分子の一種である液晶エラストマーは、ミクロな液晶の分子配向構造とマクロな材料形状が強く結合したゴム材料であり、  
・外部刺激を印加した際に架橋構造に基づくゴム弾性を示す  
・変形に伴い刺激方向へ液晶分子が再配向する、

という特異な性質を示す。そのため、外部刺激に  
応答して特異な機能変調を示す材料として、ソフ  
トロボティクスや医療材料への応用が期待され  
ている。[2, 3] Finkelman らによるポリドメイン液晶  
エラストマーの伸長変形に伴う可逆的なモノ  
ドメイン転移（力学刺激による巨視的な一次元配  
向形成）などをきっかけとして、基礎的な理論研  
究のみならず多種多様な機械刺激応答材料とし  
て用いられている。[4, 5] 特に、液晶エラストマー  
を基材とした機能材料研究は、ここ 20 年ほどで  
飛躍的に発展してきた。機械刺激印加に伴う分子  
配向変化だけではなく、光や熱といった種々の外  
部刺激に応答した分子配向変化に伴う可逆的かつ  
巨視的な形状変形を起こすアクチュエーター  
としても盛んに研究されている。外部刺激に伴う  
形状変形においては、材料に施す初期分子配向構  
造が高分子ネットワークに保存されるため、極め  
て重要である。例えば、1 次元分子配向を有する  
材料は、外部刺激による分子配向（ネマチック相  
など）-非配向（等方相）状態間での可逆的転移に  
伴い、液晶のダイレクターと平行方向に伸長-収  
縮変形を繰り返す。さらに、2 次元配向制御が施  
された材料は、より複雑な変形挙動（屈曲、ねじ  
れ、凹凸など）を発現する。このような液晶エラ  
ストマーの外部刺激応答挙動は、力や熱刺激によ  
る変形が主導してきたが、非接触かつ時空間分解  
能の高い光刺激によるアゾベンゼンなどのフォ  
トクロミック分子を含む液晶材料の相転移を利用  
した研究も飛躍的に発展している。

魅力的なアクチュエーション挙動を示す液晶  
エラストマーであるが、外部刺激を取り除くと、  
分子配向構造が初期状態へと復元するため、再配  
列した構造は保持されず持続的な材料性能の増  
幅の実現が困難であった。例えば、一般的な液晶  
エラストマーの力学応答においては、外部刺激印  
加時は極めて高速に応答し、刺激を除去すると初  
期状態まで数十秒から数分間かけて復元する。そ  
こで本研究では、自然界における材料機能の増強  
メカニズムに鑑みて、再構築された分子配向構造  
を固定化する過程が付与された新たな材料系の  
創発を目標とした。ここで課題となるのは、ソフ

トマテリアルに印加されている力学刺激を分子  
配向構造のレベルで定量的に評価することであ  
る。特に、材料における分子配向変化や破壊・劣  
化は、材料に印加されたひずみと密接に関連して  
いる。しかしながら、微視的かつ高空間分解能で  
ひずみを定量的に評価する技術の開発は黎明期  
にある。そこで、本研究では第 1 段階として、ソ  
フトマテリアルに印加されたひずみを定量的に  
解析する手法の開発に取り組んだ。ついで、分子  
配向変化の復元過程を制御する手法について詳  
細に検討した。

## 2. 材料設計

液晶分子は分子長軸と短軸で屈折率が異なる  
複屈折 ( $\Delta n$ ) を有するため、液晶分子の配向構造  
に応じて材料中の屈折率分布を自在に制御でき  
る。すなわち、入射した光の位相・偏光状態を変  
調する光学機能材料となる。コレステリック液晶  
は、自発的に分子配向がらせん状に捻れた構造を  
形成できるため、らせん軸の配列構造に応じた光  
機能が発現する。例えば、らせん軸がフィルム厚  
み方向と平行に一次元配列した材料は、らせん軸  
の掌性と一致した円偏光のみをブラッグ反射す  
る。[6, 7] 反射ピーク波長  $\lambda_{\text{peak}}$  は、材料の平均屈  
折率  $n_{\text{ave}}$  とらせんピッチ  $P$  より

$$\lambda_{\text{peak}} = n_{\text{ave}} \cdot P \quad (1)$$

で表される。すなわち、コレステリック液晶をベ  
ースとした液晶エラストマーは、巨視的な材料変  
形に伴い分子配向構造（らせんピッチ）が変化す  
ることで、力学刺激に応答して反射波長が変化す  
る力・光学機能材料となることが知られている。  
われわれは、この特性を利用すれば、巨視的な材  
料変形に伴う分子配向構造レベルの変化、すなわ  
ちひずみ、を色および反射ピーク波長シフトから  
直接的に可視化できると考えた。

## 3. 実験結果

### 3.1 コレステリック液晶エラストマー

液晶エラストマー合成に用いた化合物の分子  
構造を Fig. 1a に示す。重合性液晶としてフェニル

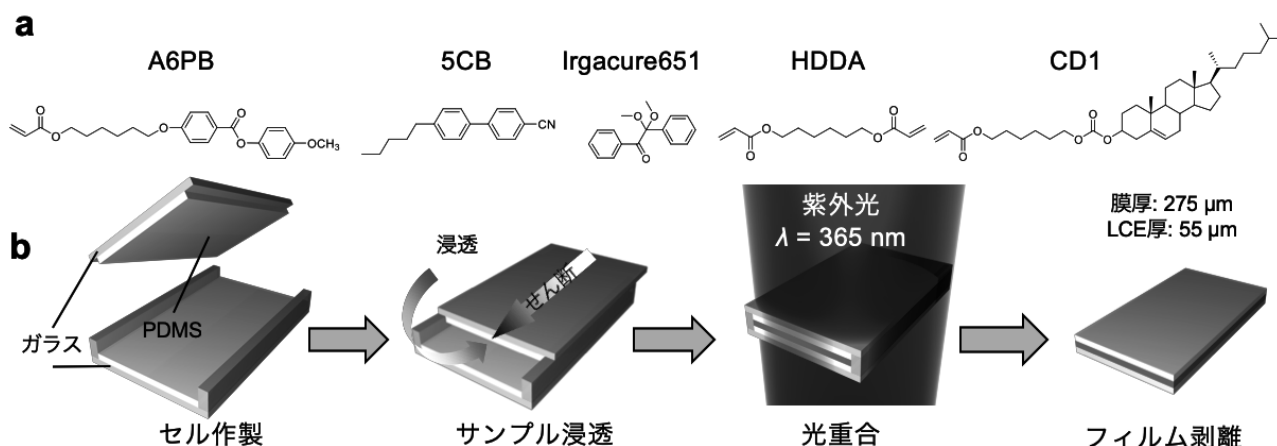


Fig. 1. (a) Chemical structures of the compounds used in this study. (b) Schematic illustration for fabricating a cholesteric liquid crystal elastomer film.

ベンゾエート骨格を有するアクリレート A6PB, 可塑剤 5CB, 光重合開始剤 Irgacure651, 架橋剤 HDDA, キラル剤としてコレステロール誘導体 CD1 を混合し, 重合用試料を調製した (Fig. 1b)。剥離層として PDMS フィルム (2.5 cm x 2.5 cm x 110 μm-thickness) がコーティングされたガラス基板 2枚を貼り合わせ, 重合用セル (厚み: 55 μm) を作製した。セルへ重合用試料を封入し, せん断応力を印加した後, 波長 365 nm の紫外光 (5 mW/cm<sup>2</sup>) を 5 分間照射し光重合を施した。ガラスセルから重合後の試料を剥離すると, 単層のコレステリック液晶エラストマーが得られた (Fig. 2)。積層フィルムはキラル剤濃度に依存した反射色を示し, 円偏光を反射することがわかった。また, 偏光顕微鏡観察の結果より均一ならせん軸配列を有するコレステリック液晶エラストマーフィルムが得られたことがわかった。以後, CD1 が x mol% 混合されたフィルムを LCE<sub>x</sub> と称す。このフィルムを用いて, 力・光学機能挙動を検討した。各フィルムの反射スペクトル測定を行ったところ, 印加ひずみ 0% における LCE<sub>20</sub>, LCE<sub>30</sub>, LCE<sub>40</sub> フィルムの反射ピーク波長はそれぞれ 613 nm (FWHM: 55 nm), 503 nm (FWHM: 65 nm), 403 nm (FWHM: 165 nm) であった。伸長変形下における反射ピーク波長変化の一例として Fig. 2 に LCE<sub>20</sub> の反射スペクトル測定結果を示す。印加ひ

ずみの増加に伴い反射ピーク波長は短波長シフトし, ひずみを除去すると速やかに初期状態の反射ピーク波長に戻ることをわかった。一般的な材料は, 伸長変形に伴いひずみ方向と垂直な方向が収縮し, その収縮率はポアソン比により表される。すなわち, フィルムの伸長に伴い膜厚が薄くなる。液晶エラストマーの巨視的変形と分子配向構造が強く結合することに鑑みれば, 伸長に伴う膜厚減少によりらせんピッチが収縮することで, 反射ピーク波長が短波長シフトしたと考えるのが妥当である。以下の 3 式を用いて膜厚変化  $\epsilon_{\text{thick}}$  と反射波長シフト  $\Delta\lambda_{\text{peak}}$  から計算することで, ポアソン比 (0.5 と仮定) に基づく理論的な膜厚変化との相関性について検討したところ, 極めてよく一致した。

$$\epsilon_{\text{thick}} = 1 - 1 / (1 + \epsilon_{\text{elongation}})^{-1/2} \quad (2)$$

$$\Delta\lambda_{\text{peak}} = n_{\text{ave}} \cdot \Delta P \quad (3)$$

$$\epsilon_{\text{thick}} = \Delta\lambda_{\text{peak}} / \lambda_{\text{initial}} \times 100 \quad (4)$$

### 3.2 コレステリック液晶エラストマーの階層的 材料設計

LCE<sub>20</sub> の緩和時間を定量的に検討するために, コレステリック液晶フィルム LCE<sub>20</sub> の時間分解反射スペクトル測定を行った (時間分解能: 1 s)。周期的な伸長ひずみ (5-30%) を矩形波で印加した結果を Fig. 3 に示す。30% ひずみを印加した際は,

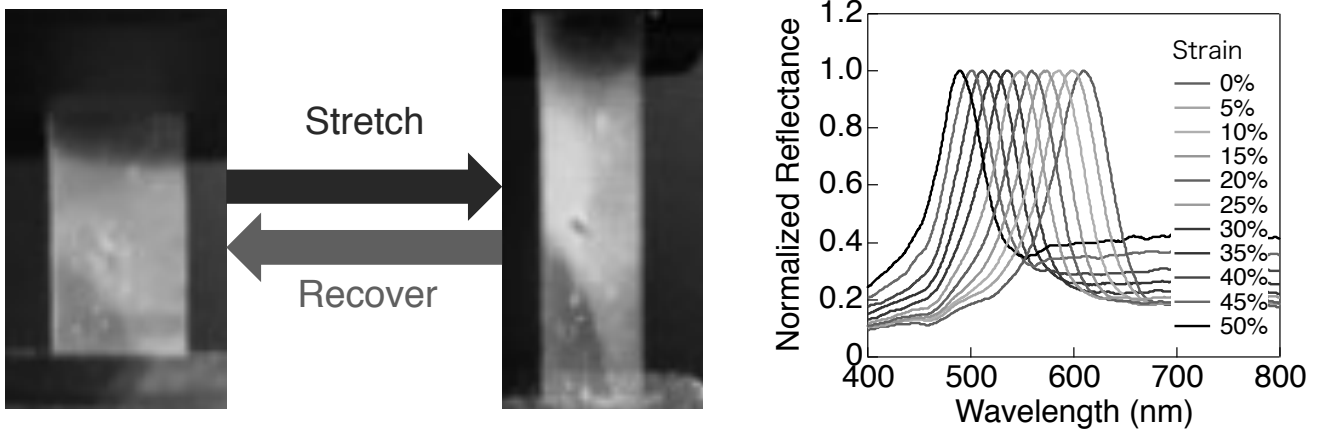


Fig. 2. Photographs and reflectance spectra of the cholesteric liquid crystal elastomer film under tensile strain from 0% to 50%.

変形に伴い速やかに反射ピーク波長が 613 nm から 520 nm まで短波長シフトした。5%伸長ひずみの状態までひずみを除去したところ、形状が初期状態まで徐々に緩和していき、形状及び反射ピーク波長が初期状態に戻るまで1分間程度かかった。上述したように、反射ピーク波長と巨視的な材料変形が一一対一で対応することから、フォークトモデルを用いて反射ピーク波長シフトから緩和時間を解析した。その結果、LCE<sub>20</sub> は一般的な粘弾性材料として振る舞い、緩和時間が 43 秒であることが明らかとなった。すなわち、伸長ひずみにより誘起された分子配向構造が、刺激を除去した

ことで初期状態へと復元したことを示している

ここで液晶エラストマー特有のソフト弾性に着目した。フィルムの引張試験を行ったところ、ひずみ>数%の領域においては、分子配向変化のみによる巨視的材料変形が起り、ほぼエネルギーゼロで変形するソフト弾性領域を示すことがわかった。この領域においては、巨視的な材料変形により分子配向構造を自在に制御・固定化でき得る。そこで、まずはじめに、フィルムそのものの化学結合を制御するのではなく、外部に積層フィルムを付与することで巨視的形状を保存することで、再構築された分子配向構造が固定できるか検討した。具体的には、積層材料として塑性変形を示すポリメチルペンテンを用いて、コレステリック液晶エラストマーを挟み込んだ LCE<sub>20</sub>/PMP フィルムを作製した。上述の手法と同様に伸長変形に伴う反射色および反射ピーク波長シフトを測定した。これは、積層フィルムにより伸長時には反射色が短波長シフトする一方、ひずみを除去しても反射色および反射ピーク波長は長期間 (>1ヶ月) 復元・緩和しなかった。これは、変形後の状態を巨視的形状のみならず分子配向構造レベルで保持できることを示しており、再構築された分子配向が固定化できることが明らかとなった。以上の結果より、液晶エラストマーを基材とした刺激認識・学習性を有する人工材料の創製が可能であることが明らかとなった。

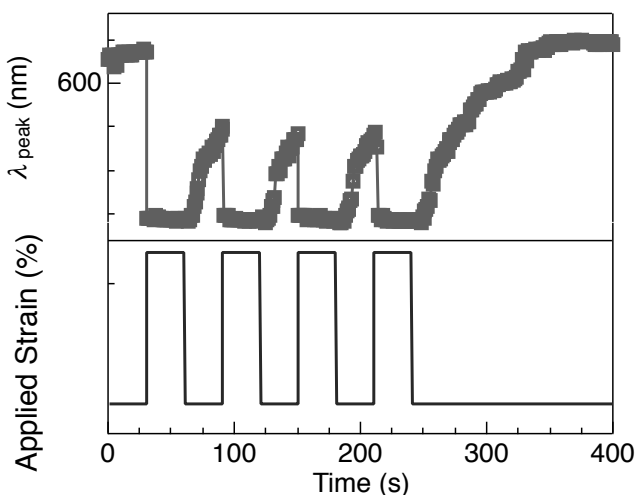


Fig. 3. (a) Time-resolved reflectance measurement of a LCE<sub>20</sub> film under the application of square-wave strain pulses (5% to 30%).

### 3.3 異種重合性エラストマーによる機械刺激認識・学習材料への展開

異種材料との積層構造ではなく、エラストマー自体が刺激を認識し、分子配向構造が固定化できればさらなる応用展開が期待できる。そこで、現在は① ラジカル/カチオン異種重合性エラストマーの合成、② 機械刺激印加に伴いラジカルを発生する材料系について探求している。すでに、ラジカル/カチオン異種重合基を有する液晶オリゴマーの合成に成功しており、カチオン重合を施すことでラジカル重合基が残存した液晶エラストマーが合成可能となっている。さらに、機械刺激印加に伴いラジカルを放出する材料についても候補となりうる物質の検討を行った。今後、①と②を組み合わせることで、機械刺激により誘起された分子配向構造が固定化できる材料系の合成を目指す。具体的には、本材料系においては、機械刺激により液晶分子が再配向するとともにラジカルが発生するため、ラジカル重合により新たに形成された高分子ネットワークが分子配向構造を固定化できると考えている。

## 4. まとめ

本研究により、コレステリック液晶をベースとした液晶エラストマーを用いることで、ソフトマテリアルに印加されたひずみを簡便に評価することに成功した。巨視的な材料変形に伴うらせん状の分子配向構造の変化を、反射色および反射ピーク波長のシフトから解析できた。さらに、エラストマー特有のソフト弾性領域を利用することにより、機械刺激印加により再構築された分子配向構造を、外部に積層したフィルムにより固定化できることが明らかになった。これは、印加されたひずみを記憶できるため、定量的な材料劣化のモニタリング等への応用が可能なひずみセンシング材料として有用であると考えている。今後、機械刺激に伴い高分子のネットワーク構造を再構築する材料系について探求することで、機械刺激認識・学習性を有する液晶エラストマーの創製に取り組んでいきたい。

## 謝辞

本研究は、立命館大学にて遂行されたものであり、共同研究者である堤治教授に感謝申し上げます。また、本研究に多大なる支援を頂いた公益財団法人京都技術科学センターに深く感謝いたします。

## 参考文献

1. T. Matsuda, R. Kawakami, R. Namba, T. Nakajima, J. P. Gong, *Science*, **363**, 504–508 (2019).
2. T. J. White, D. J. Broer, *Nat. Mater.* **14**, 1087–1098 (2015).
3. K. Urayama, *Macromolecules* **40**, 2277–2288 (2007).
4. E. R. Zubarev, R. V. Talroze, T. I. Yuranova, N. A. Plate, H. Finkelmann, *Macromolecules* **31**, 3566 (1998).
5. J. Schtätzle, W. Kaufhold, H. Finkelmann, *Macromol. Chem. Phys.* **190**, 3269 (1989).
6. A. Ryabchun, A. Bobrovsky, *Adv. Opt. Mater.* **6**, 1800335 (2018).
7. R. S. Zola, H. K. Bisoyi, H. Wang, A. M. Urbas, T. J. Bunning, Q. Li, *Adv. Mater.* **31**, 1806172 (2019).

## 研究成果発表

1. 久野恭平, 日本学術振興会 142 委員会合同研究会, 東京理科大学神楽坂キャンパス, 2019 年 12 月 6 日
2. Kyohei Hisano, Invited Talk at Indian Institute of Science Education and Research, Thiruvananthapuram, India, July 30, 2019.