

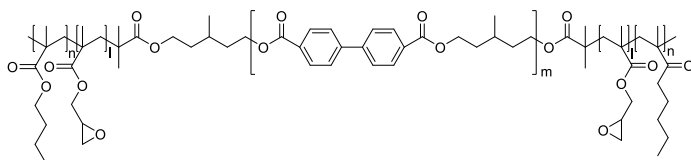
主鎖型液晶性セグメントと架橋非晶性セグメントからなる ブロック共重合体の伸縮挙動

(東京工業大学 物質理工学院) ○池田裕樹、伊藤涼音、戸木田雅利

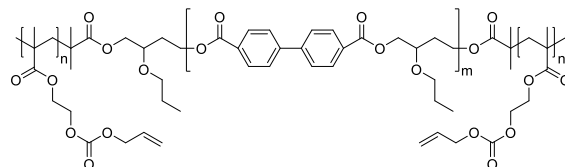
【緒言】液晶一等方相転移に伴い可逆的かつ異方的に変形する液晶エラストマー(LCE)は、人工筋肉やソフトアクチュエーターなどへの応用が期待されている[1, 2]。特に、主鎖中にメソゲンをもつ主鎖型液晶性高分子を基盤とした LCE は、メソゲンの配向秩序が高分子鎖の形態と密接に関連するため、大きく伸縮する[1]。一方で、LCE にはモノドメイン配向した液晶の架橋が簡便でないこと、液晶中の架橋点が欠陥となる問題がある[2]。先行研究において、液晶ブロック共重合体のマイクロ相分離構造に着目し、非晶-主鎖型スメクチック(Sm)液晶-非晶 ABA 三元ブロック共重合体を基盤とした LCE を調製した[3]。共重合体を延伸後、熱処理することで、液晶セグメントとラメラ法線がともに繊維軸に配向したモノドメイン試料が得られ、UV 照射で cinnamoyl 基を有する非晶ブロックを架橋した。この手法により、液晶が配向した状態で、液晶部に架橋点を持たない LCE を調製した。しかし、光架橋のために試料は透明薄膜に限られるという欠点があった。本研究では、薄膜化・透明化が不要な熱架橋法により LCE を調製し、その伸縮挙動を評価した。加えて、中央ブロックを主鎖型ネマチック(N)液晶性ポリエステルとした三元ブロック共重合体[4, 5]の非晶部の thiol-ene クリック反応での架橋を検討した。

【実験】主鎖型 SmCA 液晶性ポリエステルである BB-5(3-Me)の両端に butyl methacrylate (BMA)と glycidyl methacrylate (GMA)のランダム共重合体(BMA-ran-GMA)が結合した ABA 三元ブロック共重合体(B5-BG) (Scheme 1)を合成した。B5-BG のクロロホルム溶液に 2-methylglutaric acid (2MGA)、2-methyl imidazole (2MI)を添加し、キャストしたフィルムを等方相温度で延伸し、液晶温度で熱処理した。熱処理により、液晶およびマイクロドメイン構造を配向させ、2MI を触媒とした GMA と 2MGA との反応で非晶ブロックに架橋を施し、熱架橋 LCE を調製した。

また、主鎖型 N 液晶性 LCE は次のように調製した。主鎖型 N 液晶性ポリエステルである BB-4(2-OPr)の両端に、allyl 基を有するポリメタクリレート(PACEMA)が結合した ABA 三元ブロック共重合体(B4-PA) (Scheme 2)を合成した。B4-PA のクロロホルム溶液にテトラチオール pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate) (PETMP)と、光開始剤 2-methyl-4'-(methylthio)-2-morpholinopropiophenone (MMMP)を添加し、上記と同様の手法でモノドメイン配向フィルムを調製した。このフィルムに UV 光(波長 365 nm、強度 50 mW/cm²)を照射し、PETMP の thiol 基と B4-PA の allyl 基との thiol-ene クリック反応で非晶ブロックを架橋した。



Scheme 1. Chemical structure of B5-BG



Scheme 2. Chemical structure of B4-PA

【結果・考察】B5-BG は数平均分子量が 32000、B ブロックの重量分率が 61%であった。X 線測定から、架橋 B5-BG はラメラ状マイクロ相分離構造を形成し、ラメラ法線と B ブロックの液晶ダイレクターが延伸方向と一致していることを確認した。架橋 B5-BG の昇降温に伴う試料長 L およびラメラ間隔 d について述べる。 L と d は昇温過程では等方相転移に伴いどちらも約 17%減少し、降温過程では液晶相転移に伴いどちらも回復した。B4-PA に関しては発表時に報告する。

【参考文献】 [1] Traugutt, N. A. *et al. Soft Matter* **2017** *13*, 7013-7025. [2] Sánchez-Ferrer, A.; Finkelmann, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2009** *508*, 348/[710]-356/[718]. [3] Tokita, M. *et al. Macromolecules* **2015**, *48* (22), 8354–8360. [4] Tokita, M. *et al. Polym. J.* **2019**, *51* (2), 295–302. [5] Tokita, M. *et al. Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214* (10), 1089–1093.

Liquid Crystalline Elastomers Comprising of Main-Chain Liquid Crystalline Polyesters Connected to Cross-Linked Amorphous Segments at Both Ends

Yuki Ikeda, Suzune Ito, and Masatoshi Tokita: Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

Tel: +81-3-5734-3641, Fax: +81-3-5734-2888, E-mail: yiked@polymer.titech.ac.jp