

高分子光運動材料：ナノからマクロへ

池田 富樹・宇部 達

Photomobile Polymer Materials: From Nano to Macro

Tomiki IKEDA and Toru UBE

Modern society is based on the production of energy from fossil fuels; however, these resources are limited. Although many countries have utilized nuclear power to generate electricity, the tragic disaster at the Fukushima nuclear power station has reminded us that nuclear power is a double-edged sword: it can bare its fangs when we lose control. We have many natural energy resources; thus it is timely to consider developing these natural resources to replace nuclear power. The conversion of light energy into electricity is a useful way of utilizing natural resources; however, devices are necessary to convert the electricity into mechanical work. If polymer materials themselves could convert light energy directly into mechanical work, a new system could be developed, which involves no power machinery and affords a working device of any size, any shape. In this article we demonstrate photomobile polymer materials that can convert light energy directly into mechanical work and exhibit various three-dimensional movements upon irradiation with light.

Key words: photomobile, polymer, crosslinked liquid crystalline polymer, liquid crystalline elastomer, azobenzene

現代社会はエネルギーをおもに化石燃料に依存しているが、化石燃料は有限であり、代替エネルギー源の開発が人類にとって喫緊の課題であることは論をまたない。米国・フランス・日本など多くの国々で原子力が効率のよいエネルギー源として発電に用いられているが、福島第一原子力発電所の惨事が如実に物語るように、原子力は諸刃の刃である。平時は安定的に発電が可能であるが、いったん制御不能に陥ると、もはや人類の手に負える代物ではない。日本は世界で唯一の被爆国であり天然資源に乏しい国なので、逆に原子力を有効に利用してエネルギーを安定的に産出すべきだ、という議論は幻想に過ぎない。原子力は人智の及ぶ技術とはいいがたい。いったん原子力発電所を造ってしまうと簡単には止められない。造るにも莫大な費用がかかるし、止めるにも膨大な費用と年月が必要である。始めるのも止めるのも人間社会に大きな負担とならないようなエネルギー源を開発すべきである。

福島原発事故以降、「再生可能エネルギー」という文言が至るところで使われている。「Renewable energy」の日

本語訳であろうが、あまりしっくり来ない。文言の適性はさておき、太陽光、水力、風力、潮力、地熱など、われわれの身の回りにあるエネルギー源となり得る天然資源を有効活用して、エネルギー産出を考えるべきである。

太陽は古来より人類にとって最も身近な存在である。神としても崇められていたし、生物にとっても不可欠な存在である。植物、藻、細菌の一部は太陽光をエネルギー源として二酸化炭素と水から炭水化物を合成している。光合成色素クロロフィルが太陽光を吸収し、そのエネルギーを用いて水を分解する。光吸収に続いて起こる電荷分離状態を、精緻な構造体を用いて効率的に保ち、逆反応を抑制している。1973年にオイルショックが起こると、この光合成の精緻なメカニズムを模倣し、人工系でも光合成と類似の機構で水を分解すべく、「人工光合成」の研究が世界中で活発に行われた。

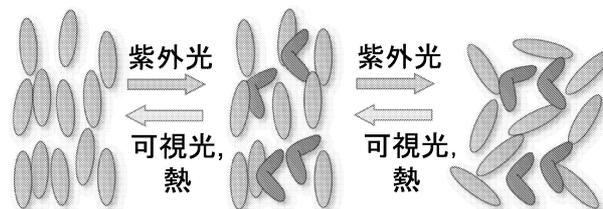
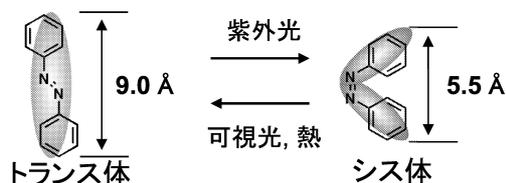
太陽光を電気に変換する光電変換は、現代社会の基盤がエレクトロニクスであることを考えると合理的である。しかし、電気エネルギーを使って仕事をするためには、電気

を機械的な仕事に変換するモーターやギヤなどの道具（デバイス）が必要である。もし高分子材料自身が太陽光を吸収し、その光エネルギーを直接仕事に変換できれば、モーターやギヤなどの道具が不要で遠隔操作が可能な、新しいシステムの構築が可能となる。高分子材料であるので、軽量・安価など高分子の利点を最大限活用した新しい光-仕事変換材料ができる。高分子材料の成形の容易さを考えると、ナノサイズからメートルサイズまで任意のサイズで自在な形をもった機能材料の創出が可能である。本稿では、光エネルギーを直接仕事に変換し、光照射により自由自在に三次元運動を行う高分子光運動材料について、最近の進展を概説する。

1. 視覚のメカニズム

1つの光子のもつエネルギーは小さい。例えば、500 nmの光子のもつエネルギーは 4.0×10^{-19} Jであり、1つの分子がこの光子を吸収すると、1分子が基底状態から励起状態に活性化されるのみである。励起状態分子は種々の緩和過程を経て、元の基底状態に戻る。光化学反応が起こると、別の分子に変換されることもある。

ロドプシンは脊椎動物の視細胞に存在する膜タンパク質で、網膜において光を認識する初期過程で重要な役割を果たす¹⁾。ロドプシンはオプシンとよばれるタンパク質に光を感じる色素（レチナル）が結合した構造をしており、細胞膜中ではオプシンは7本のヘリックスから構成されている。その7本のヘリックスが作り出す空間の中心部にレチナルが結合している。レチナルは暗状態では11-シス体で屈曲した分子形状をとっているが、光を吸収すると棒状のオールトランス体へと異性化する。シス体の分子形状ではオプシンの中心部のポケット内にきっちり収納されているが、オールトランス体へと異性化するとレチナルは屈曲形から棒状へと分子形状が大きく変化するので、オプシンのコンフォメーション（形状）を大幅に変化させる。オプシンの構造変化は視細胞内に存在するGタンパクを活性化し、セカンドメッセンジャーカスケードが誘発される。視細胞の中では、このように1光子により1分子（レチナル）の構造変化（シス-トランス異性化）が起こり、1分子の構造変化が巨大分子オプシンの構造変化を引き起こす仕組みとなっている。1光子のエネルギーはただか1小分子の分子形状変化を誘起するくらいしかないが、巨大分子と組み合わせることにより、その形状変化を誘起できる。このオプシンの構造変化が細胞内における後続過程を誘発し、1小分子の変化が巨大分子の変化、細胞内での大きな変化へと、小から大へとあたかもドミノ倒しのよう



2. 液晶光相転移

図1 アゾベンゼンの光異性化と液晶光相転移。

な増幅過程が次々に起こり、1光子が起こした小さな変化を視細胞全体の変化へと増幅変換している。最終的には視細胞の膜電位の変化に変換される。このような増幅過程が内蔵されているため、視覚はきわめて感度が高い。

一般に、分子レベルで起こるマイクロな変化（ナノスケール）をマクロな物質の変化に変換することは、容易でない。物質に光を照射すると物質を構成する分子が光を吸収し、さまざまな緩和過程を経て吸収したエネルギーを消失させる。分子レベルの変化は光吸収によって起こるが、物質レベルの変化は引き起こされない。しかし、視細胞内では前述のようにレチナルのシス-トランス光異性化が光吸収によって起こり、このナノスケールの変化が巨大分子の構造変化を引き起こし、その後次々と後続の増幅過程を誘発するという協同現象のようなプロセスが起こって、一光子吸収というエネルギー的にごくわずかな過程を、膜電位の変化という系全体の変化に変換している。

2. 液晶光相転移

液晶は協同現象を示す有機化合物である。一部の液晶分子（メソゲン）の配向を光のような外場で変化させると、この配向変化は系全体に広がり、系全体の配向が変化する。視覚におけるレチナルのような光子吸収によって分子形状が変化するフォトクロミック分子は数多く知られている。アゾベンゼンは古くから知られたフォトクロミック分子であり、紫外光照射によってトランス体からシス体へ異性化し、可視光または熱によってシス体からトランス体へ戻る（図1）。少量のアゾベンゼンを液晶中に分散し、トランス-シス異性化が起こる紫外光を照射すると、等温的に液晶-等方相相転移が誘起される（図1）^{2,3)}。トランス体は棒状の分子形状をもち、同様の分子形状をもつ液晶分子

とはきわめて相性がよい。実際、アゾベンゼン誘導体の一部はトランス体の時液晶相を発現する。一方、シス体は屈曲した分子形状をもち、液晶分子との親和性は低い。むしろ液晶分子が液晶相を形成するのを阻害する働きがある。アゾベンゼンを液晶中に混ぜ、光照射を行ってトランス-シス異性化を起こすと、系中にシス体が蓄積されるにつれて液晶相は不安定化され、シス体濃度がある一定値以上になると、もはや液晶相は形成されず等方相となる。つまり等温的に液晶-等方相相転移が誘起されることになる。もちろんこの過程は可逆的であり、可視光照射によりシス-トランス逆異性化を起こせば系中の不純物であるシス体濃度は減少するので、液晶相は復活する。つまり、液晶中にアゾベンゼンを少量添加し光の波長を選んで照射を行えば、等温的かつ可逆的に液晶-等方相(秩序-無秩序)相転移を誘起できるわけである。低分子液晶系では残念ながら、光誘起された等方相は不安定である。これは、低分子液晶の粘性が低く流動性が高いことに起因する。露光部で等方相を誘起しても周囲から液晶分子が露光部に流入し、またシス体のアゾベンゼンも露光部以外に拡散してしまうため、等方相は保持されにくい。一方、側鎖にフォトクロミック分子やメソゲンを導入した液晶高分子(フォトクロミック液晶高分子)においては、色素やメソゲンが化学結合によって高分子主鎖に結合しているために拡散は起こりにくく、等方相は安定に保持される^{4,5)}。フォトクロミック液晶高分子においては低分子液晶系と全く同様に、紫外光照射により液晶-等方相相転移、可視光照射により等方相-液晶相転移を等温的かつ可逆的に誘起できる(光相転移)⁶⁾。さらに、液晶高分子においてはガラス転移点(Tg)が存在するために、Tg以上で光照射しTg以下に温度を下げることににより、長期間安定に光誘起した等方相を保存できる⁶⁾。

3. 架橋液晶高分子の変形

液晶高分子を架橋すると、架橋液晶高分子が得られる。架橋液晶高分子は液晶としての性質と、ゴムのようなエラストマーの性質の両方を示す⁷⁾。液晶エラストマーともよばれている。1975年、de Gennesは架橋液晶高分子の異方的変形に関する興味ある理論を提唱した^{8,9)}。ある温度で液晶相を発現している架橋液晶高分子を熱して液晶-等方相相転移温度(Tc)以上の温度にすると、相転移が起こって、メソゲンは配向状態からランダムな状態に転移する。この相転移に伴って、架橋液晶高分子のサイズがメソゲン配向方向に沿って収縮するという理論的予測である。もちろん、相転移温度以下に下げれば液晶相が復活し、高分子

は伸長して元の長さに戻る。すなわち架橋液晶高分子においては、メソゲンの配向を変化させるだけで、高分子を収縮させたり伸長させたりできることになる。1981年にはFinkelmannらが架橋液晶高分子を合成し、相転移に伴ってサイズが25%に収縮することを実験的に確かめた¹⁰⁾。

このde Gennesによる理論的予測とFinkelmannらによる実験的検証に基づく架橋液晶高分子の異方的変形と2章で述べたフォトクロミック液晶高分子の光相転移を組み合わせると、架橋フォトクロミック液晶高分子においては光で変形が誘起できることになる。すなわち視覚で起こっているように、1光子によりフォトクロミック1分子の構造変化(光異性化)がまず起こり、この1分子の構造変化(ナノスケール)が系全体の液晶分子の配向変化を誘起し、架橋液晶高分子においては架橋によって液晶の配向と高分子鎖のコンフォメーションが強く相関しているので、配向変化により高分子鎖のコンフォメーションが変わって高分子が変形すると考えられる。実際、Finkelmannらは架橋部位にアゾベンゼンを導入した架橋液晶高分子を合成し、紫外光を照射すると約20%試料が収縮することを見いだした¹¹⁾。

架橋フォトクロミック液晶高分子は2通りの方法によって合成されている。1つ目は2段階方式で、最初に軽く液晶高分子を架橋させておき、それを重力場におく。するとメソゲンは高度に配向するので、その状態でさらに架橋させ、メソゲンの配向を固定化する^{12,13)}。ポリシロキサンを主鎖とする架橋液晶高分子は、おもにこの2段階方式により合成されている¹¹⁾。もう1つの方法はジアクリレートのような二官能性モノマー(架橋剤)の共存下、液晶モノマーを光重合する方法である¹⁴⁾。液晶モノマー/架橋剤の混合物(少量の光重合開始剤含有)を等方相においてセル中に注入し、ゆっくり降温して液晶温度まで下げる。液晶モノマーが十分配向した後、光重合して配向状態を保ったまま架橋液晶高分子を作製する。

架橋フォトクロミック液晶高分子の光応答挙動がいろいろな系で検討されている。高分子鎖が架橋されていることは必要であるが、フォトクロミック分子は化学結合によって架橋液晶高分子内に導入されている必要はない。ただ単に架橋液晶高分子と物理的に混合されていてもよい¹⁵⁾。水素結合などのように化学結合と比べると格段に弱い結合によって導入されていてもよい¹⁶⁾。要は光によって架橋液晶高分子中のメソゲンの配向変化を誘起できればよい。フォトクロミック分子の導入位置によって、光応答性が大きく異なることが明らかにされている^{17,18)}。

アゾベンゼンを架橋フォトクロミック液晶高分子中の

フォトクロミック分子として用いる利点は、前にも述べたようにアゾベンゼンと液晶との相性のよさによる³⁾。さらに、アゾベンゼン誘導体の中にはそれ自身で液晶相を発現する化合物も数多く存在する。液晶性アゾベンゼンを架橋液晶高分子に導入すると、アゾベンゼンはメソゲンとしての役割とフォトクロミック分子としての役割の両者を担うことになり、トランス-シス光異性化を起こすとシス体はメソゲンではないので、光異性化と同時に液晶相状態が変化することになり高速応答が期待できる³⁾。

4. 架橋液晶高分子の三次元光運動

3章で述べた架橋フォトクロミック液晶高分子の伸縮は、二次元運動である。光運動材料としては三次元運動が望ましい。クロモフォアとしてアゾベンゼンのみを導入した架橋アゾベンゼン液晶高分子フィルムに紫外光を照射すると、フィルムが光源に向かって屈曲することが明らかにされた¹⁹⁾。アゾベンゼンの分子吸光係数は大きく、366 nm においては 2×10^4 以上である。架橋アゾベンゼン液晶高分子フィルムに366 nmの紫外光を照射すると、99%以上の入射光子がフィルム表面1 μm 以内で吸収され、表層のみでトランス-シス異性化が起こり、表層のアゾベンゼンメソゲンの配向が低下し、表層がアゾベンゼンメソゲンの配向方向に沿って収縮することになる。その結果、フィルムは光源方向に向かって屈曲する¹⁹⁾。可視光を照射すると屈曲したフィルムは元の状態に戻る。すなわち架橋アゾベンゼン液晶高分子においては照射光の波長を選択することにより、屈曲させたり元の状態に還元させたりできる。

De Gennes の理論によれば、架橋液晶高分子の収縮はメソゲンの配向方向に沿って起こる。試料内でメソゲンを単一方向に配向させたモノドメインフィルムでは、架橋液晶高分子フィルムを調製した時点で、収縮あるいは屈曲の方向が決まる。フィルムを合成後に自由な方向に屈曲することは可能か。試料内に直径が1~2 μm のマイクロドメインを多数有するポリドメインフィルムと直線偏光を組み合わせると自由な方向へ屈曲させることが可能であることが明らかにされた²⁰⁾。アゾベンゼンの吸収遷移モーメントは分子長軸とほぼ平行である。直線偏光を照射すると、偏波面と吸収遷移モーメントが平行なアゾベンゼンが選択的に入射光を吸収する (photoselection)。ポリドメインフィルムに直線偏光を照射すると、偏波面と平行にアゾベンゼンメソゲンが配向しているマイクロドメインが選択的に入射光を吸収することになる。すると、それらの表面近傍で光異性化、配向変化が起こり、表層がアゾベンゼンメソゲンの配向方向に沿って収縮する。すなわち照射直線偏光の偏波

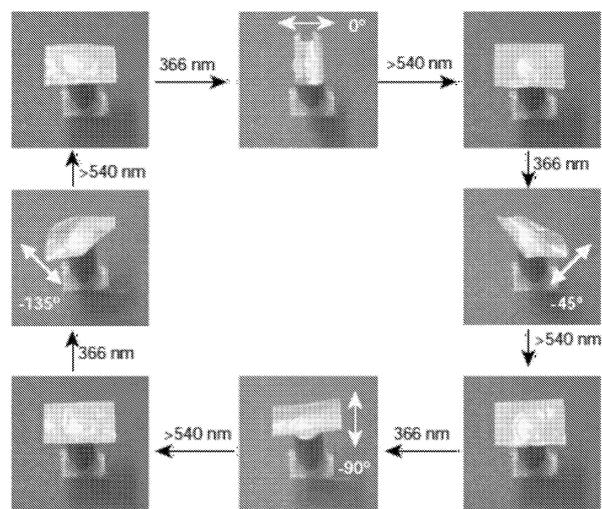


図2 直線偏光によるポリドメインフィルムの方位選択的光屈曲。

面に沿って収縮が起こるので、偏波面に沿ってフィルムが屈曲する。直線偏光は360°自由な方向に偏波面を調整できるので、任意の方向にフィルムを屈曲することが可能である (図2)²⁰⁾。

架橋アゾベンゼン液晶高分子と直線偏光を組み合わせると、いろいろな三次元光運動が可能となる。Photoselection 原理により、直線偏光吸収は偏波面とアゾベンゼンの吸収遷移モーメントの方向により決まることは、前に述べた。トランス-シス異性化が起こってメソゲンの配向度低下が起こればメソゲンの元の配向方向に沿ってフィルムは収縮するが、この変形が起こる前にアゾベンゼンの異なった様式の配向変化が起これば、異なった様式の変形が誘起される²¹⁾。アゾベンゼンがトランス-シス-トランスの異性化サイクルを行うと、アゾベンゼンの遷移モーメント (分子長軸) は照射偏波面と直交する方向に配向する (Weigert 効果)³⁾。これは照射偏波面に直交する方向に配向すれば、照射偏光を再吸収する確率が最小となることに起因する。アゾベンゼンメソゲンが照射偏波面と直交方向に配向変化すると、フィルム表面は膨張する。その結果、フィルムは光源と反対方向に屈曲することになる²¹⁾。

同様な挙動はアゾベンゼンメソゲンがフィルム表面と垂直方向に配向したホメオトロピックフィルムでも観察された²²⁾。この場合、入射光 (非偏光) はやはりフィルム表面で選択的に吸収される。表層における光異性化、配向度低下が起こるが、メソゲンの配向方向が入射方向と平行であるため、de Gennes 理論によれば低配向度部位の体積が高配向度部位より大きい。そのため、ホメオトロピックフィルムでは表層で膨張が起こり、光源と反対方向にフィルムが屈曲する²²⁾。

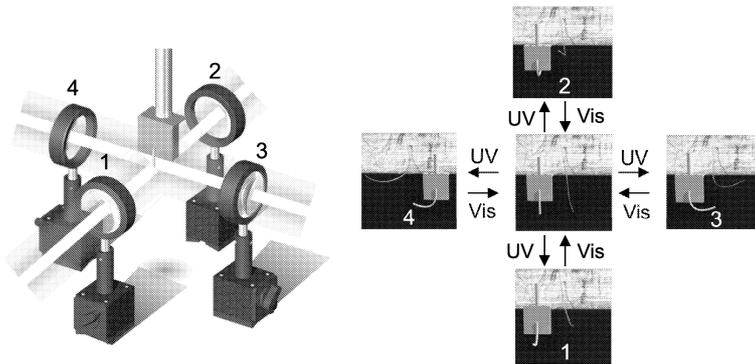


図3 架橋液晶高分子繊維の光屈曲.

光照射によって架橋液晶高分子フィルム中に誘起される応力はどの程度の大きさか。光応力に影響を及ぼす因子は、架橋度、光応答分子濃度、光応答分子導入部位、光浸透距離、試料厚、メソゲン配向度などいろいろ考えられよう。特に光応答分子の濃度と導入部位は重要な役割を果たす²³⁾。光応答分子の導入部位としては側鎖と架橋部の2か所がある。側鎖に存在する場合は、一端は化学結合で架橋液晶高分子に結合しているが、他端はフリーである。このようなアゾベンゼンは光異性化しやすく、異性化率も高い。一方、架橋部位にアゾベンゼンが存在する場合は、分子両端を化学結合で架橋高分子マトリクスに結合しているので、光異性化は難しい。トランス-シス異性化は大きな分子形状変化を伴うので、両端が固定化されている系での異性化率は上がらない。しかし、架橋部位に導入されたアゾベンゼンは、光異性化率は小さいが光応力発生には大きく貢献する。アゾベンゼンを架橋部位に導入し、濃度を最適化した試料では、発生する光応力は2.6 MPaにも達する²³⁾。人間の筋肉で発生する応力が約300 KPaであることを考慮すると、巨大な応力を光照射により高分子材料内に発生させることができるといえよう。

De Gennes理論によれば、高分子鎖のコンフォメーションとメソゲンの配向を強く相関させるためには架橋が必要不可欠であるが、必ずしも化学結合による架橋が必要でないことがわかった¹⁶⁾。水素結合のような弱い結合によって架橋しても光照射によって屈伸を誘起できることが明らかになった。水素結合は容易に切断できるので、リサイクル・再使用が可能な光運動材料ができる¹⁶⁾。

5. 最新の光運動材料

人間の筋肉はアクチン/ミオシン繊維で構成され、各繊維の滑りで精密な三次元運動を実現している。実際に光運動材料として応用展開する場合、材料形態として繊維の可能性が高いので、架橋フォトクロミック液晶高分子繊維の

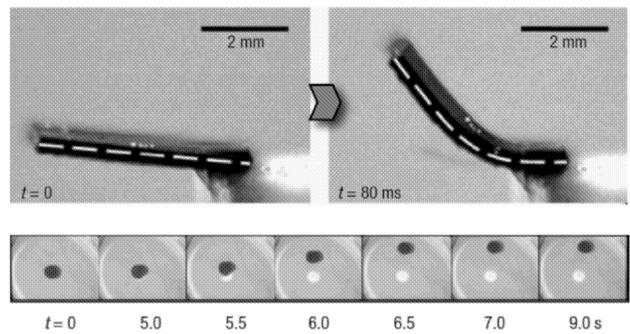


図4 架橋液晶高分子の光屈曲と人工魚.

光応答性が調べられている²⁴⁾。側鎖末端にヒドロキシ基を導入したフォトクロミック液晶高分子とジソシアネートを混合し、液晶相温度で紡糸すると、直径10~80 μm の架橋液晶高分子繊維を作製できる。液晶紡糸を行っているため、アゾベンゼンメソゲンは繊維軸に沿って高い配向を示す。この高分子繊維に紫外光を照射すると、繊維は光源に向かって屈曲し、可視光を照射すると元の状態に戻る。照射方向を制御することにより、自在に光屈曲を誘起できる(図3)²⁴⁾。

架橋液晶高分子に低分子アゾ色素をドープしてアルゴンイオンレーザーを照射すると、大きな屈曲を誘起できる¹⁵⁾。この試料を円盤状に成形し、水面に浮かせ、上からレーザー光を照射すると、円盤状の魚もどきは本物の魚のようにレーザー光から逃れるように泳ぐ(図4)¹⁵⁾。また、人工繊維毛をインクジェット法により作製し、光照射によって繊維毛運動させることに成功している²⁵⁾。さらに、レーザー照射条件を最適化するとフィルムが椋鳥の羽のように羽ばたき(振動し)、照射条件を変えると振動周波数も可変であることが報告されている^{26,27)}。

架橋高分子は機械的強度や成形性の観点からは問題点が多い。脆性であるし、架橋のため成形性はよくない。そこで、機械的強度にすぐれ成形性も良好な高分子基材と積層フィルムを作製し、高性能・高機能高分子材料への展開が

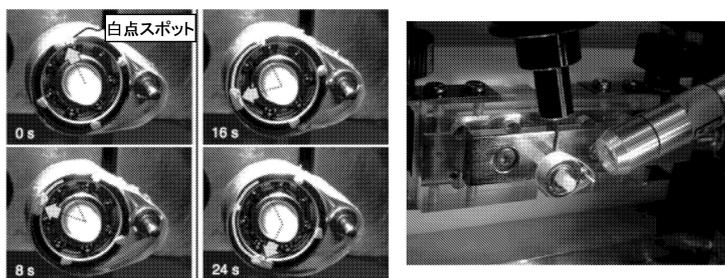


図5 光プラスチックモーター。

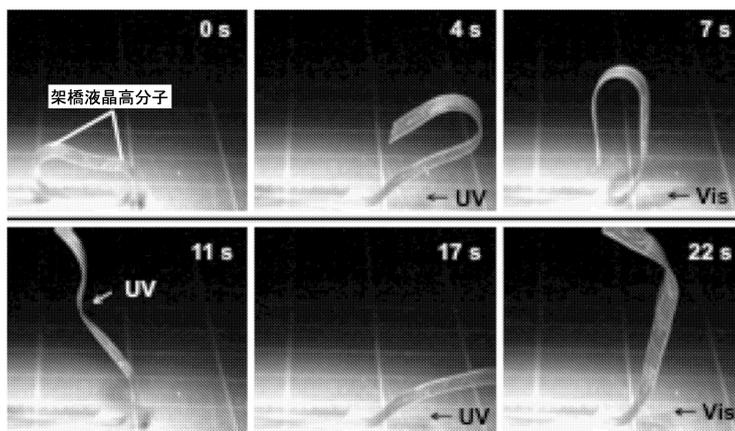


図6 光ロボットアーム。

試みられている。低密度ポリエチレンは T_g が -60°C であり、柔軟かつ強靱な性質を示す。架橋フォトリソミック液晶高分子とポリエチレンとの積層フィルムが作製され、光応答性が検討された^{28, 29)}。アゾベンゼンメソゲンがフィルム面と平行に配向した積層フィルム（ホモジニアスフィルム）に紫外光を照射すると、単層フィルム同様光源に向かって屈曲し、可視光を照射すると元に戻ることが明らかになった。高分子基板フィルムと積層しても、光応答挙動は単層フィルムと変わらない。ホモジニアス積層フィルムでベルトを作製し、2つのプーリーに掛け、小プーリー側に紫外光、大プーリー側に可視光を照射すると、ベルトはプーリーとともに反時計回りに回転する²⁸⁾。光のエネルギーだけで回転するプラスチックモーターである（図5）。紫外光照射部位におけるベルトの光源方向への屈曲が、回転の原動力であると考えられている。また、2か所に光活性部位を貼り付けた積層フィルムは、紫外光照射と可視光照射により、ロボットアームのように光駆動できることがわかった（図6）²⁹⁾。さらに、1か所に光活性部位を貼り付けた積層フィルムは、紫外光・可視光を交互に照射することにより、尺取り虫のように前進運動することが示された（図7）²⁹⁾。

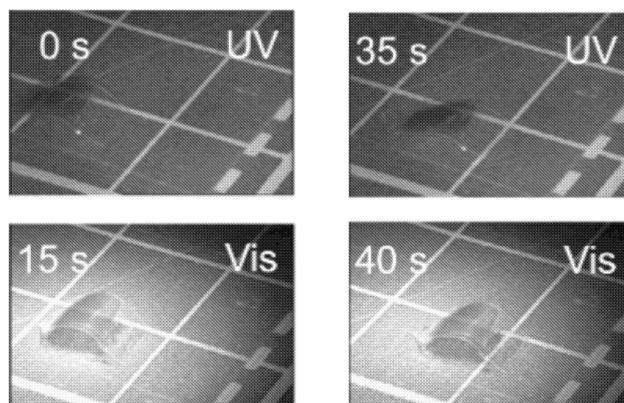


図7 光尺取り虫。

架橋フォトリソミック液晶高分子は、光エネルギーを直接仕事に変換し、光照射条件を制御することにより、さまざまな三次元運動を示すことが明らかになった。これらの光運動材料においては、光で誘起された分子レベルの変化（フォトリソミック分子の光異性化；ナノスケール）が液晶の協同効果により増幅され、架橋液晶高分子の特徴である高分子鎖のコンフォメーションとメソゲン配向の強い相関によって、最終的に物質の変形（マクロスケール）に変換されている。このような高分子材料はいろいろなサイズや形に成形が可能で、電線・電極・モーター・ギヤなどの

駆動部品が不要であり、非接触かつ遠隔操作が可能であることから、マイクロアクチュエーター (microactuator) やマイクロフルイデクス (microfluidics) 分野で大いなる応用展開が期待されている。

文 献

- 1) A. G. Lee: *Rhodopsin and G-Protein Linked Receptors, Part A* (JAI Press, Greenwich, 1996).
- 2) S. Tazuke, S. Kurihara and T. Ikeda: "Amplified image recording in liquid crystal media by means of photochemically triggered phase transition," *Chem. Lett.*, **16** (1987) 911-914.
- 3) T. Ikeda: "Photomodulation of liquid crystal orientations for photonic applications," *J. Mater. Chem.*, **13** (2003) 2037-2057.
- 4) T. Ikeda, S. Horiuchi, D. B. Karanjit, S. Kurihara and S. Tazuke: "Photochemically induced isothermal phase transition in polymer liquid crystals with mesogenic phenyl benzoate side-chains. II. Photochemically induced isothermal phase transition behaviors," *Macromolecules*, **23** (1990) 42-48.
- 5) T. Ikeda, S. Kurihara, D. B. Karanjit and S. Tazuke: "Photochemically induced isothermal phase transition in polymer liquid crystals with mesogenic cyanobiphenyl side chains," *Macromolecules*, **23** (1990) 3938-3943.
- 6) T. Ikeda and O. Tsutsumi: "Optical switching and image storage by means of azobenzene liquid-crystal films," *Science*, **268** (1995) 1873-1875.
- 7) M. Warner and E. Terentjev: *Liquid Crystal Elastomers* (Clarendon, Oxford, 2003).
- 8) P. G. de Gennes: "Réflexions sur un type de polymères nématiques," *C. R. Acad. Sci. Ser., B*, **281** (1975) 101-103.
- 9) P. G. de Gennes, M. Hébert and R. Kant: "Artificial muscles based on nematic gels," *Macromol. Symp.*, **113** (1997) 39-49.
- 10) H. Finkelmann, H. Kock and G. Rehage: "Investigations on liquid-crystalline polysiloxanes, 3. Liquid-crystalline elastomers: A new type of liquid-crystalline material," *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **2** (1981) 317-322.
- 11) H. Finkelmann, E. Nishikawa, G. G. Pereira and M. Warner: "A new opto-mechanical effect in solids," *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001) 015501.
- 12) R. Zentel: "Liquid crystalline elastomers," *Adv. Mater.*, **1** (1989) 321-329.
- 13) J. Küpfer and H. Finkelmann: "Liquid crystal elastomers: Influence of the orientational distribution of the crosslinks on the phase behaviour and reorientation process," *Macromol. Chem. Phys.*, **195** (1994) 1353-1367.
- 14) D. J. Broer, H. Finkelmann and K. Kondo: "In-situ photopolymerization of an oriented liquid-crystalline acrylate," *Makromol. Chem.*, **189** (1988) 185-194.
- 15) M. Camacho-Lopez, H. Finkelmann, P. Palfy-Muhoray and M. Shelley: "Fast liquid-crystal elastomer swims into the dark," *Nature Mater.*, **3** (2004) 307-310.
- 16) J. Mamiya, A. Yoshitake, M. Kondo, Y. Yu and T. Ikeda: "Is chemical crosslinking necessary for the photoinduced bending of polymer films?" *J. Mater. Chem.*, **18** (2008) 63-66.
- 17) P. M. Hogan, A. R. Tajbakhsh and E. M. Terentjev: "UV manipulation of order and macroscopic shape in nematic elastomers," *Phys. Rev. E*, **65** (2002) 041720.
- 18) J. Cviklinski, A. R. Tajbakhsh and E. M. Terentjev: "UV isomerization in nematic elastomers as a route to photo-mechanical transducer," *Eur. Phys. J. E*, **9** (2002) 427-434.
- 19) T. Ikeda, M. Nakano, Y. Yu, O. Tsutsumi and A. Kanazawa: "Anisotropic bending and unbending behavior of azobenzene liquid-crystalline gels by light exposure," *Adv. Mater.*, **15** (2003) 201-205.
- 20) Y. Yu, M. Nakano and T. Ikeda: "Directed bending of a polymer film by light," *Nature*, **425** (2003) 145.
- 21) N. Tabiryan, S. Serak, X.-M. Dai and T. Bunning: "Polymer film with optically controlled form and actuation," *Opt. Express*, **13** (2005) 7442-7448.
- 22) M. Kondo, Y. Yu and T. Ikeda: "How does the initial alignment of mesogens affect the photoinduced bending behavior of liquid-crystalline elastomers?" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45** (2006) 1378-1382.
- 23) M. Kondo, M. Sugimoto, M. Yamada, Y. Naka, J. Mamiya, M. Kinoshita, A. Shishido, Y. Yu and T. Ikeda: "Effect of concentration of photoactive chromophores on photomechanical properties of crosslinked azobenzene liquid-crystalline polymers," *J. Mater. Chem.*, **20** (2010) 117-122.
- 24) T. Yoshino, M. Kondo, J. Mamiya, M. Kinoshita, Y. Yu and T. Ikeda: "Three-dimensional photomobility of crosslinked azobenzene liquid-crystalline polymer fibers," *Adv. Mater.*, **22** (2010) 1361-1363.
- 25) C. L. van Oosten, C. W. M. Bastiaansen, and D. J. Broer: "Printed artificial cilia from liquid-crystal network actuators modularly driven by light," *Nature Mater.*, **8** (2009) 677-682.
- 26) T. J. White, N. Tabiryan, S. V. Serak, U. A. Hrozhyk, V. P. Tondiglia, H. Koerner, R. A. Vaia and T. J. Bunning: "A high frequency photodriven polymer oscillator," *Soft Matter*, **4** (2008) 1796-1798.
- 27) S. Serak, N. Tabiryan, R. Vergata, T. J. White, R. A. Vaia and T. J. Bunning: "Liquid crystalline polymer cantilever oscillators fueled by light," *Soft Matter*, **6** (2010) 779-783.
- 28) M. Yamada, M. Kondo, J. Mamiya, Y. Yu, M. Kinoshita, C. J. Barrett and T. Ikeda: "Photomobile polymer materials: Towards light-driven plastic motors," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47** (2008) 4986-4988.
- 29) M. Yamada, M. Kondo, R. Miyasaka, Y. Naka, J. Mamiya, M. Kinoshita, A. Shishido, Y. Yu, C. J. Barrett and T. Ikeda: "Photomobile polymer materials: Various three-dimensional movements," *J. Mater. Chem.*, **19** (2009) 60-62.

(2011年10月17日受理)