

令和 2 年 5 月 29 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05999

研究課題名（和文）光駆動形状変化を示す高分子微粒子の開発

研究課題名（英文）Polymer particles showing light-induced shape change

研究代表者

伊藤 大道（Itoh, Tomomichi）

愛媛大学・理工学研究科（工学系）・講師

研究者番号：40363254

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は光形状変化を示す高分子微粒子の合成と光操作法の開発に関する。これまでにアゾベンゼンの光異性化に伴って変形を示す微粒子が報告されているが、適用可能な光操作法が基板表面上での白色偏光照射に限られていた。本研究で開発した微粒子は水に分散し、さらに紫外光の利用も可能となり、場と光源に依存して異なる変形挙動を示した。特に、微粒子形状の異方性が紫外光の照射で増大する現象は本研究によって初めて見いだされた。このように、本研究では微粒子の光変形の多様化に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

微粒子の光形状変化は、条件が温和で操作性に優れるため、バイオマテリアル等への応用が期待できる。従来法では固定した微粒子に異方的な外場を与えることで形状を変化させる必要があったが、本研究による微粒子は異方場を微粒子内に構築しており、照射する外場が等方的な点が学術的に大きく異なる。これにより微粒子を固定する必要がなくなったため、細胞内のような不安定な足場での形状変化を可能にした点で、社会的意義が大きい。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed azobenzene polymer particles showing several light-induced shape changes. Conventional azobenzene particles require exposure to polarized white or blue light on a substrate for shape elongation. First, the dispersion polymerization of an azobenzene monomer afforded unique oval or short cylindrical shapes with controlled sizes and narrow size distributions. Then, polarized optical microscopic observations and wide-angle X-ray diffraction measurements suggest that the azobenzene moiety formed a uniaxially-orientated smectic-layered structure in the particles. Finally, the particle shape was altered by the trans-cis photoisomerization of azobenzene. Interestingly, their shape anisotropy increased by ultraviolet and white-light irradiation. The particle shape was changed in a dispersed medium by unpolarized light. Consequently, the combination of a light source and site varied the light-induced shape changes of the azobenzene particles.

研究分野：高分子化学

キーワード：高分子構造・物性 高分子微粒子 光操作

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究は光形状変化を示す高分子微粒子の合成と光操作法の開発に関する。高分子微粒子の形状は微粒子の機能や性能を決める重要な要素であることが知られている。微粒子の形状が外部刺激で変われば、エンドサイトーシスを *in situ* で制御したバイオマテリアルの創成や、微小なアクチュエータ等への展開が可能になる。これまでにアゾベンゼンの光異性化に伴って変形を示す微粒子が報告されている。光刺激は操作性に優れており、生体温度で利用できるなどメリットが大きい。しかしながら、当時は次の課題があり、可能な光操作が限られていた。(1)アゾベンゼンを含む分子は固体であるケースが多く、一般的な高分子微粒子合成法である乳化重合や懸濁重合を適用できない。そこで、アゾベンゼン含有高分子の融体を微小なノズルから断続的に噴出させる方法などがとられているが、生産性が低かった。(2)この合成法では微粒子表面の修飾が困難であり、分散系で使用できないので、微粒子の特徴を十分に引き出せていなかった。(3)アゾベンゼン含有微粒子に偏光を照射して偏光方向に形状を引き伸ばす手法が報告されているが、この手法では微粒子を基板上に固定した単粒子層に対してのみ操作が可能であり、他の光操作法がなかった。

2. 研究の目的

本研究では上記の課題を克服し、微粒子の光形状変化の多様化を目的とした。具体的には、分散重合法によってアゾベンゼン含有高分子微粒子を合成し、分散系を活かした光形状変化手法の開発を目的とした。分散重合はモノマーを溶解した状態で反応を開始するので、アゾベンゼンを含む固体モノマーが適用でき、さらに、微粒子の大量合成を可能にする。このとき、微粒子の癒着を防ぐ目的で添加する分散安定剤として親水性の高い高分子を適用すれば、得られる微粒子の表面はこの高分子で修飾され、水分散系での操作が可能になる。本研究を進めていく中で、得られる高分子微粒子の形状が異方的であることを見いだしたため、微粒子の形成過程も検討することとした。そして、従来のアゾベンゼン含有高分子微粒子では適用できなかった分散系での光形状変化を観察し、アゾベンゼン部位のコンホメーション、アゾベンゼンの集積構造と微粒子の形状からなる階層構造どうしの相関について検討した。

3. 研究の方法

本研究は(1)アゾベンゼン含有高分子微粒子の分散重合による合成、(2)微粒子の形成過程と内部構造の検討、(3)アゾベンゼン含有高分子微粒子の光変形操作の3点について検討を進めた。

(1)微粒子の原料となるモノマーには既報の側鎖型アゾベンゼンモノマーを用い、分散重合による高分子微粒子の合成を試みた。微粒子形成の可否、形状、サイズは走査型電子顕微鏡観察から評価した。(2)得られた微粒子のGPC測定結果を詳細に解析して、微粒子を構成する高分子の重合挙動を検討した。微粒子内のアゾベンゼンの集積構造は偏光顕微鏡観察と広角X線回折測定から評価した。(3)得られた微粒子を基板上に分散して白色偏光を照射する従来法のほか、本研究の光操作では新たに水中への分散系を対象とし、さらに光源として紫外光も採用した。微粒子の変形は走査型電子顕微鏡観察で得られた画像を解析して検討した。

4. 研究成果

(1)分散重合によるアゾベンゼン含有高分子微粒子の合成

アゾベンゼン含有モノマー 6-[4-(4'-methoxyphenylazo)phenoxy]hexyl methacrylate (以下、M6AB) の分散重合を検討し、粒径の揃った M6AB ポリマー (PM6AB) の微粒子を高収率で合成する条件を見いだした。分散重合はバッチ法であり、合成スケールに応じて収量を増大できる手法であるため、従来法と比べて生産性が大きく向上した。興味深いことに、この微粒子は真球状ではなく異方的形状を有しており、楕円体状もしくはドラム缶状 (短いシリンダー状)、さらには角張った形状を示すこともあり、その形状をコントロールすることができた (図 1)。分散安定剤として親水性の高いポリビニルピロリドンを使用したところ、得られた微粒子は水に分散した。また、ポリグルタミン酸マクロモノマーを分散安定剤にしたところ、得られた微粒子の水への分散は pH に応答した (図 2)。これらの結果は、微粒子表面への分散安定剤のグラフトを示している。本研究によってアゾベンゼン含有高分子微粒子の水分散系での操作が可能となった。

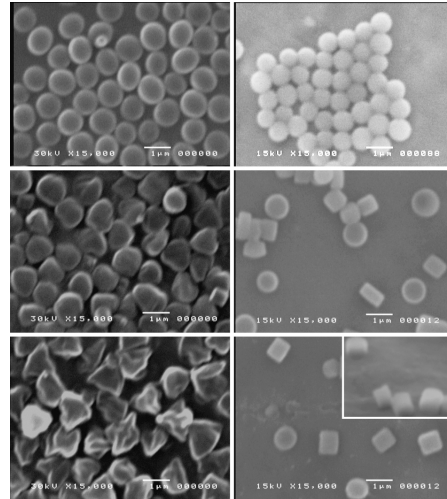


図 1. M6AB の分散重合で得られた微粒子

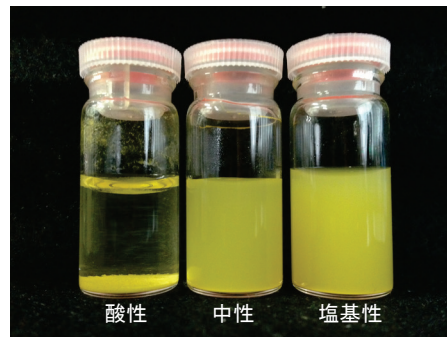


図 2. pH 応答性を示す PM6AB 微粒子の水分散

(2)微粒子の形成過程と内部構造

得られた微粒子の内部で、PM6AB はスメクチック相からなる層構造を形成していることを角度 X 線回折測定から明らかにし、さらにアゾベンゼンがシリンダーの軸方向に一軸に配向していることを偏光顕微鏡観察から明らかにした。

異方的な形状の微粒子が分散重合で形成する要因を探るため、M6AB に紫外線を照射してアゾベンゼン部位をトランス体からシス体にして分散重合を行ったところ、真球状の高分子微粒子が得られた。トランス体のアゾベンゼン部位が集積することとで形成する PM6AB の高次構造が微粒子の異方的形状に関係していることがわかる。また、対応するポリマーがスメクチック相を形成することが知られている 11-[4-(4-butylphenylazo)phenoxy]undecyl methacrylate と 6-[4-(4-methoxyphenyl)phenoxy]hexyl methacrylate についてもそれぞれ分散重合を試み、いずれも M6AB と同様にドラム缶状およびディスク状の高分子微粒子を得た。したがって、スメクチック相が形成する層構造が微粒子の形状に関係していると考えられる。さらに、PM6AB 微粒子の GPC 解析を行ったところ、分散重合の過程で主に微粒子内で重合が進行していることが示唆された。これらを総合すると、M6AB に含まれるアゾベンゼン部位が層状に集積しながら微粒子内で重合が進行することで異方的形状の高分子微粒子が形成されたと考えられる。

(3)アゾベンゼン含有高分子微粒子の光変形操作

本研究で得られた PM6AB 微粒子を基板上に分散し、白色偏光を照射したところ、従来のアゾベンゼン含有微粒子と同様に偏光方向に形状が引き伸ばされた。一方でこの微粒子は水に分散することを特徴としている。そこで、水分散系で紫外線を照射したところ、変形の初期に楕円体やシリンダーの異方性が増大する挙動を見いだした (図 3)。これは、一軸に配向したアゾベンゼン部位がトランス-シス光異性化に伴って層構造を乱す際、最初に層法線方向に広がったためと考えられる (図 4)。微粒子形状の異方性を増大させるためには、従来法では外場に異方性をもたせていたのに対して、本研究で見られた現象は異方場を微粒子に内在化して形状異方性の増大を誘導したという、**新しい概念による微粒子の光駆動形状変化**である。なお、分散系で白色光を照射すると、微粒子の形状は異方性を増大させることなく真球状へと変化していった。このように、本研究では光操作の新たな場と光源の使用を可能にし、**アゾベンゼン含有微粒子の光変形モードの多様化に成功した**。

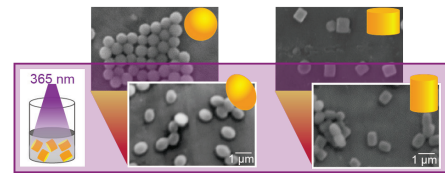


図 3. 紫外線照射による微粒子の伸長

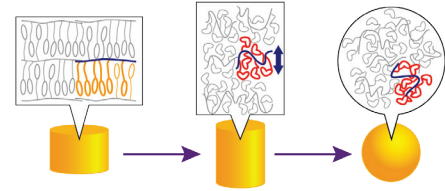


図 4. 紫外線照射による微粒子変形の模式図

以上の成果は学会発表のほか、ACS Applied Polymer Materials 誌に論文として掲載された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Itoh Tomomichi, Tamamitsu Tetsuo, Aki Tatsuro, Tsutsui Kento, Mori Yuki, Kudo Hiroyuki, Tokita Masatoshi, Shimomoto Hiroaki, Ihara Eiji	4. 巻 -
2. 論文標題 Nonspherical Uniaxial Azobenzene Polymer Particles and Their Shape Changes under UV- or White-Light Irradiation for Stimuli-Response Applications	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsapm.0c00475	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 安喜達郎・下元浩晃・井原栄治・伊藤大道
2. 発表標題 アゾベンゼン含有型液晶性モノマーの分散重合による非球状微粒子の合成と形状変化
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 伊藤大道・安喜達郎・玉光徹生・筒井健人・下元浩晃・井原栄治
2. 発表標題 アゾベンゼン含有高分子微粒子の分散重合による合成と光変形
3. 学会等名 第20回高分子ミクロスフェア討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 安喜達郎・下元浩晃・井原栄治・伊藤大道
2. 発表標題 分散重合による非球状微粒子の合成と光形状変化
3. 学会等名 2018年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomomichi Itoh, Tatsuro Aki, Yuki Mori, Kento Tsutsui, Hiroaki Shimomoto, Eiji Ihara
2. 発表標題 Light-induced shape changes of non-spherical polymer particles prepared by dispersion polymerizations of azobenzene monomers
3. 学会等名 The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 安喜達郎・下元浩晃・井原栄治・伊藤大道
2. 発表標題 光および熱により形状変化を起こす高分子微粒子の合成
3. 学会等名 第32回中国四国地区高分子若手研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 守屋良洋・下元浩晃・井原栄治・伊藤大道
2. 発表標題 分散重合におけるブロックコポリマー型安定剤のアンカリング効果
3. 学会等名 第34回中国四国地区高分子若手研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 荒井美咲・下元浩晃・井原栄治・伊藤大道
2. 発表標題 架橋性アゾベンゼンモノマーを用いた微粒子合成の試み
3. 学会等名 第34回中国四国地区高分子若手研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤大道
2. 発表標題 刺激・環境応答性高分子微粒子の合成
3. 学会等名 高分子学会九州支部若手研究者創発フォーラム（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

愛媛大学大学院理工学研究科物質生命工学専攻高分子化学研究室 http://www.ach.ehime-u.ac.jp/poly/index.html 愛媛大学大学院理工学研究科物質生命工学専攻高分子化学研究室ホームページ http://www.ach.ehime-u.ac.jp/poly/index.html
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考