

平成 21 年 5 月 29 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：平成 18 年度～平成 20 年度

課題番号：18550199

研究課題名（和文） 高分子光機能ナノ空間の構築とその機能

研究課題名（英文） Design and Function of Nano-sized Photo Functional Free Volume in Solid State Polymer

研究代表者 東京理科大学・理工学部・准教授・山下 俊

研究者番号：70210416

研究成果の概要：

様々な光機能材料の多くは固相状態での反応を活用しているため、高分子固相中での光反応論を確立することは基礎的に重要であると共にも応用的にも重要である。本研究では高分子ナノ自由空間におけるフォトクロミズムなどの化学反応の不均一分布を定量的に解明し、動的自由空間では光反応分子の律速段階のダイナミクスとマトリックスの緩和のダイナミクスの相関で反応性が決まることが明らかになった。

また、材料のナノ空間を制御することにより巨視的な構造変化や相変化を誘起することに成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 18 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
平成 19 年度	900,000	270,000	1,170,000
平成 20 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子繊維材料

キーワード：高分子機能材料

1. 研究開始当初の背景

有機光機能材料の多くは高分子固体中における機能分子の反応を用いており、その反応は高分子中の自由体積が大きく寄与する。このような固相反応においては、分子固有の光物理過程とマトリックスポリマーの作るナノサイズの自由空間の両者が分子の反応性を

支配し、自由体積の分布およびその緩和現象に対応した不均一分布をもつ。

これまでこのような高分子固体中での反応の不均一性を定量的に材料物性と相関づける理論はなかった。

我々は高分子固相中におけるフォトクロミック反応の量子収率分布、マトリックスポリマーの

構造依存性、マトリックスの緩和の影響、色素の包接による効果について議論してきた。高分子中のナノ自由空間における化学反応の不均一分布を定量的に解明し、それらを制御することにより、高効率の反応空間を構築し、さらに能動的にその空間を制御することによる機能材料を構築することができるかと期待される。

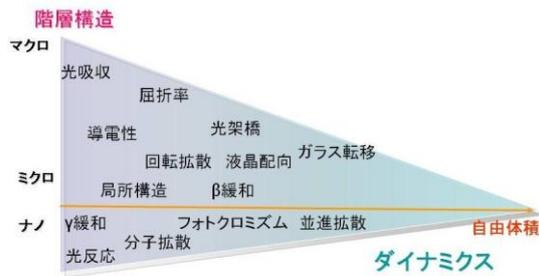


Figure 1 高分子の構造とダイナミクス
2. 研究の目的

そこで、種々の光反応分子の高分子固相中の光反応の不均一分布と材料の物性との相関を明らかにし、さらにそれらの制御による新しい機能材料開発へと展開することを目的としている。

3. 研究の方法

種々のフォトクロミック分子を MMA にドーブルし AIBN を重合開始剤として 50°C 15 時間加熱し、厚さ 1mm のサンプルを得た。得られた試料フィルムに超高圧水銀灯を用い TI、DAI は 548nm、DBI は 580nm に分光した光を照射し、吸光度の変化を測定し(1)式でデコンボリューションすることによって量子収率分布を求めた。また、溶液中の測定は塩化メチレン中に行った。

$$\frac{dOD}{dt} = 10^3 I_0 (1 - 10^{-OD}) \sum \phi_{A \rightarrow B} \times (\epsilon_A + \epsilon_B r_\phi) \left[\frac{OD(\infty)}{OD} - 1 \right] \dots (1)$$

4. 研究成果

本研究では様々な活性化体積を持つフォトクロミック分子の PMMA 中および溶液中における量子収率分布を求め、色素の活性化体積との相関を調べたところ、活性化体積が大きいほど固体中の反応が有利になるという興味深い結果を得た。

Fig2にPMMA中のアゾベンゼンの反応の量子収率分布を示す。

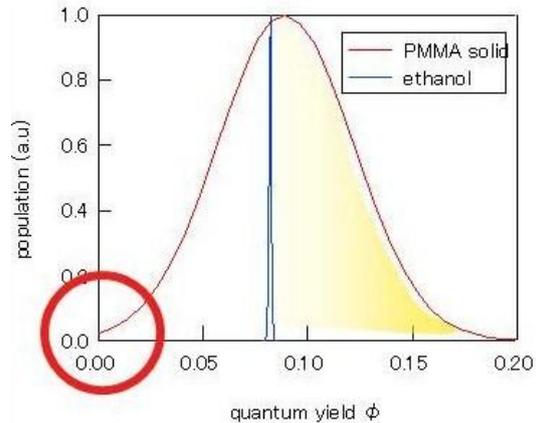


Figure 2 アゾベンゼンの光異性化の量子収率

溶液中では量子収率はほぼ 0.1 であるが、PMMA 中では 0 から 0.2 まで不均一な分布をもつ。溶液中では反応の量子収率は励起状態から異性化に至る光物理過程の占める割合として分子に固有の値であると考えられるが、高分子固体中では Figure 3 に示すような様々なナノ空間の分布があり、1 分子的にみると光物理過程とマトリックスの自由空間の両方で反応の量子収率がさまじり、その自由空間の分布が反応の量子収率の不均一性として表れている。この量子収率の不均一分布はマトリックスの熱処理などによる構造緩和に対応して均一化、不均一化がおこり、また、アゾベンゼンの励起波長を変えると $n-\pi^*$ 励起では量子収率は 0.3 になるが量子収率分布の半値幅は $\pi-\pi^*$ の場合と変わらない。すなわち、量子収率の絶対値は分子固有の光物理過程で決まり、分布はマトリックスの不均一性で決まることが分かる。

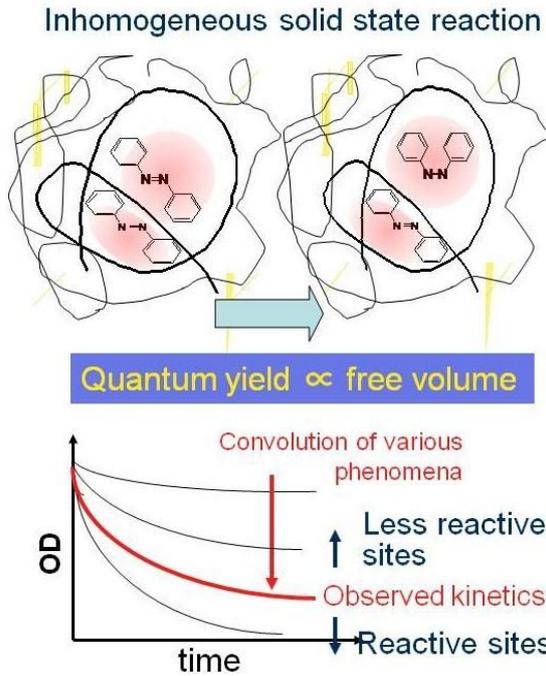


Figure 3 高分子固体中での不均一反応

Figure 4 にインジゴ誘導体の光異性化反応の量子収率分布を示す。チオインジゴはPMMA中では0から0.06までの分布をもつ量子収率分布が得られた。一方、塩化メチレン溶液中では溶液中の量子収率は0.094と単一の値であった。PMMA中の平均量子収率の値が溶液中に比べ小さくなっているのは、チオインジゴが異性化する際にPMMAの自由体積中で高分子鎖の束縛を受けるためと考えられる。また、PMMAの鎖の絡みあいによる不均一性に応じて、局所的な自由体積中の大きさを反映して量子収率の分布が生じたと考えられる。

次にTIよりも活性化体積の大きなインジゴ誘導体の塩化メチレン中、PMMA中の量子収率分布を測定したところ、置換基が大きくなるに伴って溶液中の平均量子収率は低下した(Fig 4)。高分子固体中におけるフォトクロミック反応の平均量子収率と溶液中における量子収率の比を求め、それぞれのフォトクロミック分子の活性化体積(光異性化に要する

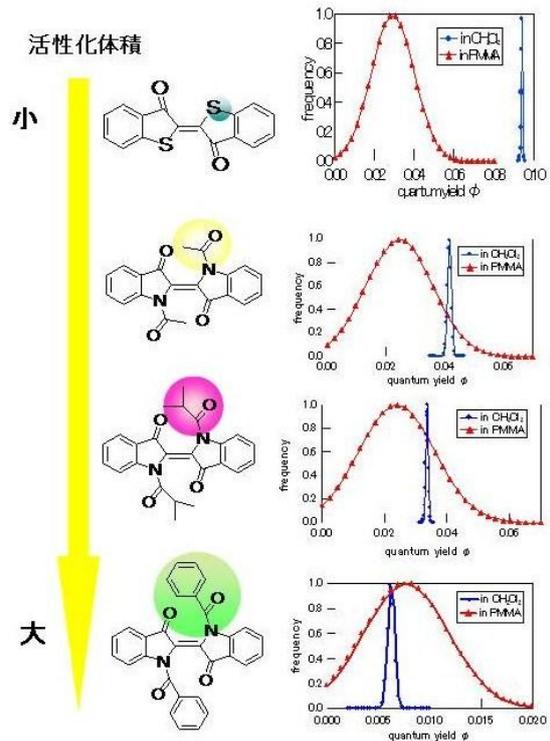


Figure 4 インジゴ誘導体のPMMA中および溶液中の量子収率

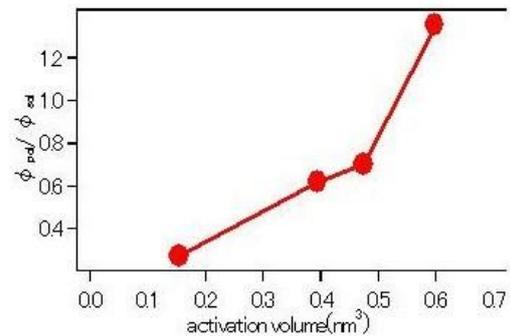


Figure 5 インジゴ誘導体の活性化体積と固体中における量子収率の溶液中の値に対する比

体積)に対するプロットを Fig 5 に示す。分子の活性化体積が大きいほど高分子中における反応が有利になるという大変興味深い結果が得られた。

この結果は、高分子固体中の自由体積分布は静的であり局所自由体積の大きさに応じて反応効率が変化するのに対し、溶液中では自由体積分布は動的であり平均的には

大きな自由体積があったとしても溶媒の分子運動によってフォトクロミック分子が異性化する前に局所自由体積が変化してしまうためと考えられる。即ち、分子の異性化過程のダイナミクスと溶媒やマトリックスの緩和や分子運動のダイナミクスの相関によって、系全体の反応効率が支配されたためである。

このように高分子中の不均一反応分布とマトリックスの相関を定量的に解明することに成功した。この知見は今後分子素子などの単一分子レベルでの機能発現デバイスなどの開発に応用されるものと期待される。

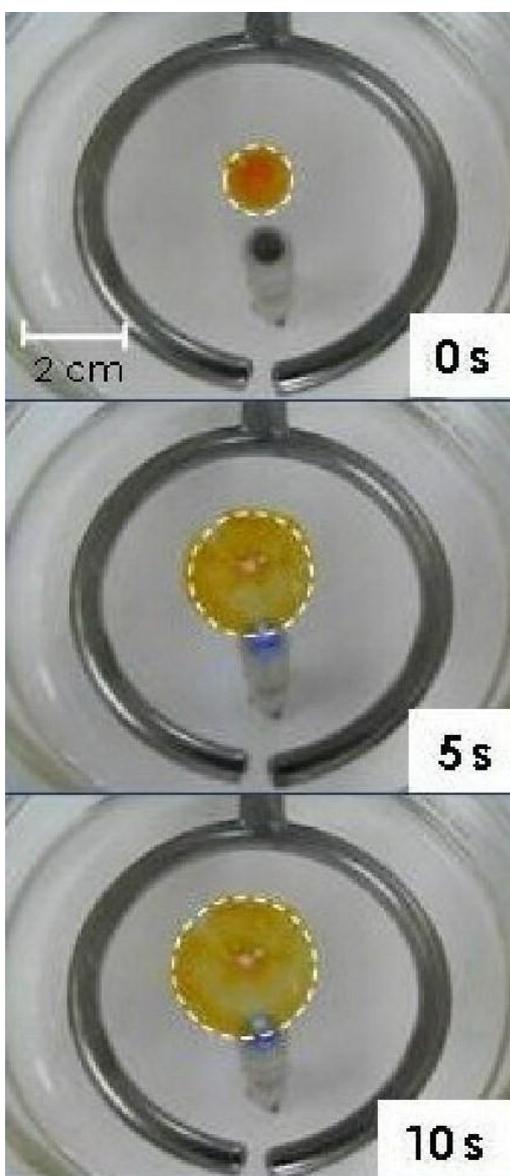


Figure 6 アゾトラン液晶の光形態変化

次にアゾトラン基を含む液晶を水面上に滴下しこれに紫外線を照射したところ、光異性化に伴い分子配向が乱れることにより液晶内部の自由空間の変化にともなう相転移が誘起された。それにより図6に示すような巨視的な形態変化を誘起することに成功した。

これは分子レベルでの光反応を巨視的な形態変化へ増幅させたもので、固体中での光反応挙動の解析を応用した例である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 20 件)

Free volume distribution and local environment of a polymer with photo-reactive probe technique.

T. Yamashita, K. Ishii, M. Hasegawa, J. *Photopolym. Sci. Tech.* **20** 763-766 (2007)

Light-induced deformation of photoresponsive liquid crystals on a water surface

K. Okano, M. Shinohara, T. Yamashita, *Chemistry* **15** 3657-60 (2009)

[図書] (計 9 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

特願2008-095506 「フォトクロミック液晶材料」
東京理科大学 岡野 久仁彦、山下 俊

6. 研究組織

(1) 研究代表者

東京理科大学 理工学部 准教授
山下 俊

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

