

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：平成20年～平成22年

課題番号：20360112

研究課題名(和文) 光駆動型アクチュエーターの開発とインテリジェントマイクロポンプへの応用

研究課題名(英文) Development of photo-responsive actuators and their application to intelligent micropump

研究代表者

渡辺 敏行 (WATANABE TOSHIYUKI)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：10210923

研究成果の概要(和文)：

光応答性部位であるアゾベンゼンを有し、かつ規則正しい網目構造を有するポリアミド酸ゲルを合成した。このゲルに青色レーザー(405 nm)を照射すると、アゾベンゼンの異性化に伴いゲルが収縮し、緑色レーザーを照射すると膨潤した。

可視光線下で青色レーザーの On, Off を繰り返すとゲルが拍動し、その中に含まれている溶媒をはき出し、光応答性ポンプとして機能することが明らかになった。拍動1回あたりの溶媒の吐出量は100pIと見積もられた。光照射の際の高分子ゲルからの溶媒の吐出量は3官能性架橋剤から合成したゲルよりも4官能性架橋剤から合成したゲルの方が20%程度多かった。

研究成果の概要(英文)：

Poly(amide acid) gels containing photosensitive azobenzene groups in the main chain have been synthesized. It was found that 405 nm light induced a decrease of local volume due to trans-cis isomerization and 532 nm light irradiation increases a volume of gel.

The gel works as a photosensitive pump that discharge solvent by blue laser irradiation and aspirate solvent under visible light irradiation. The discharge amount of solvent under one pulsating is estimated to be $1 \times 10^{-10} \text{ m}^3$. The discharge amount of solvent from polymer gels synthesized with tetrafunctional crosslinker is 20% larger than that of polymer gels synthesized by use of trifunctional crosslinker.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
20年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
21年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
22年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
23年度	0	0	0
24年度	0	0	0
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

研究代表者の専門分野：インテリジェント材料

科研費の分科・細目：知能機械学・機械システム

キーワード：

アクチュエーター、アゾベンゼン、高分子ゲル、二光子励起重合、光応答性、マイクロポンプ、末端架橋法

1. 研究開始当初の背景

スライドガラス中に刻まれた微細な流路で化学反応を行うマイクロ化学の発展と共

に、微小ポンプを反応回路に組み込んで使用する機会が増えている。既存のポンプはローター等をメカニカルに回転させて液体を送

るため、単純にダウンサイジングしていくと、表面抵抗の急激な増加により、ローターを回転させることができなくなる。このような観点から、どんなに小さなサイズになっても液体を吸入・排出することのできるポンプが要求されている。また、スライドガラスに封入して利用することを考えると、ポンプ自体が安価でディスプレイに利用でき、遠隔操作が可能であることが理想である。

我々はこれまでに網目構造を有する高分子ゲルの合成と物性解析を行ってきた。その研究過程で、光応答性高分子ゲルをロッド状に加工し、紫外光を照射すると、ゲルの表面だけが光を吸収・収縮し、約30秒でロッドが直角に曲がることを見いだした。また、このロッドに可視光を照射すると、ロッドは元の状態に戻り、しかもその反応が可逆的であることを見いだした。また、剛直な高分子鎖中に光応答性を有するアゾベンゼンを導入すると、紫外光照射により高分子ゲルの網目サイズが2.1 nmから0.8 nmに変化し、それに伴ってゲルが収縮することを見いだした。さらに可視光を照射すると、網目サイズは0.8 nmから2.1 nmへと増加し、膨潤することを見出した。

2. 研究の目的

そこで本研究では二光子励起を利用した三次元光造形法により反応容器を作製し、その中で高分子ゲルの重合を行い、幅200nm、厚さ1 μ m程度の光応答性高分子薄膜を作製する。この薄膜を利用して、光照射により溶媒の排出、吸引が可能なインテリジェントマイクロポンプを開発することを研究目的とする。

3. 研究の方法

(1) 光応答性アクチュエーター用オリゴマーおよび架橋剤の合成

我々は光応答性部位であるアゾベンゼンを有し、かつ規則正しい網目構造を有する高分子ゲルを合成した。

分子動力学法を用いたシミュレーションにより、官能基が3つの架橋剤よりも、官能基が4つの架橋剤の方が、ゲル化の速度が速く、しかも規則正しい網目構造を形成することが理論的に明らかになった。そこで本研究では4官能性の架橋剤を合成した。合成した架橋剤の化学構造はTOF-MS, NMR, FT-IR等を用いてキャラクタリゼーションした。また、我々のこれまでの研究の知見を生かし、励起状態の寿命が長く、光化学反応の量子収率が高い分子をアゾベンゼンの代わりに導入することも検討した。

(2) 光応答性ソフトアクチュエーター用高分子の合成とアクチュエーターの作成

合成したモノマーを利用してアクチュエーター用高分子を合成した。光応答性部位であるジア

ミノベンゼンと酸無水物の割合を変化させ、均一な長さのオリゴマーを合成した。キャピラリーから取り出した高分子の光アクチュエーターとしての機能を評価した。

(3) 光応答性ソフトアクチュエーターの構造解析と光応答性の評価

合成した高分子ゲルの光照射時の高分子の弾性率変化を既存設備であるレオメーターで測定した。

網目構造の均一性に関しては既存設備である、走査型顕微光散乱測定装置を用いて測定した。

(4) 光応答性アクチュエーターの光照射時のマイクロポンプ機能の評価

高分子ゲルの光照射時の収縮、膨潤挙動を顕微鏡下で観察した。青色レーザー照射および緑色レーザー照射による重心の位置変化を既存設備である CCD カメラに接続したデータ解析装置より取り込み、解析した。また、光照射時にキャピラリー状の高分子ゲルのポンプ機能の評価を行った。

4. 研究成果

(1) 架橋剤の合成および光応答性高分子ゲルの合成

図1に示すような3官能性の架橋剤TAPBおよび4官能性の架橋剤TAPMを合成した。TAPBおよびTAPMを架橋剤として使用し、酸無水物には図2のPMDA、ジアミンとしてDAA、

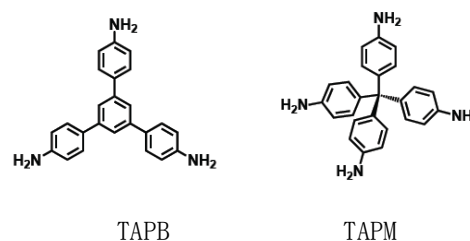


図1 架橋剤 TAPB および TAPM の化学構造

溶媒としてNMPを用いて高分子ゲルを重合した。

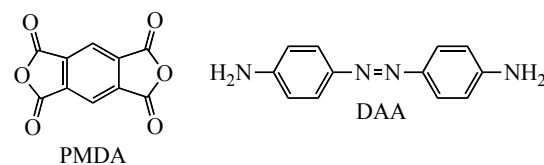


図2 PMDAとDAAの化学構造

(2) 光応答性ソフトアクチュエーターの光応答機能の評価

図3にTAPMゲル、TAPBゲルの応答速度と分子量の関係を示す。応答速度の計測には直径2 mmのロッド状高分子ゲルを作製し、これをNMPに浸漬し、波長405nmのレーザー光線を照射した。レーザー照射後、ロッドが90°まで曲がるまでの時間を計測した。

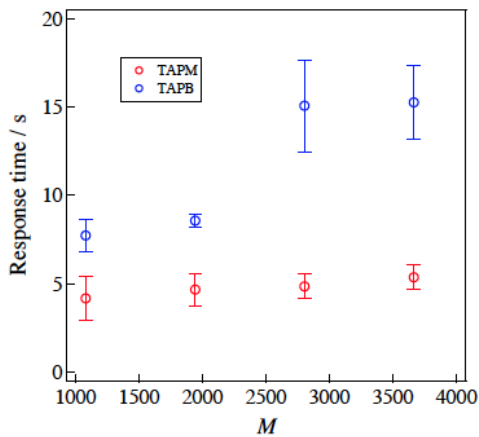


図3 高分子ゲルの分子量と光応答速度

TAPM ゲルはTAPB ゲルより全体として応答速度が速かった。さらにTAPM ゲルでは分子量が増加するとともに応答速度は徐々に遅くなるが、その変化はごく小さかった。一方TAPB ゲルでは、分子量が大きくなるほど応答速度は遅くなった。TAPMゲルは高分子からなるソフトアクチュエーターとしては世界最速の応答速度を有していることが明らかになった。

TAPMゲルとTAPBゲルの光応答速度の差はTAPM ゲルとTAPB ゲルの有効網目密度の違いに起因しているいか可能性がある。剛直鎖を末端架橋法により架橋すると、柔軟鎖とは異なりゲル化過程において分子内ループができにくくなる。ランダムコイルのような柔軟鎖の場合、鎖の一方の末端が反応しても反対側の末端は比較的自由に動くことができる。一方、剛直鎖は片末端が反応すると他方は動きが制限されるため、分子内反応が起こりにくい。鎖の動きが制限されるということは、架橋剤の構造が形成されるネットワーク構造に影響する可能性がある。図4に示したようにTAPB は対称性を有する架橋剤として剛直鎖ネットワークの架橋剤として用いられているが、その構造は平面であり、三次元網目構造を形成させるのには最適であるとは言い難い。それに対して図4に示すようにTAPM はsp³炭素が中心であり、正四面体型の立体対称性を有する。ゆえに三次元的に網目を構築するのに適しており、TAPB とは単なる架橋剤の分岐数が違うだけではないネットワークができている可能性がある。その一つとして有効網目の違い、つまり反応率が異なるためにアゾベンゼンの光異性化による網目の収縮も異なることが考えられる。

次に分子量依存性の違いであるが、図3からもわかるようにTAPB ゲルでは応答速度の分子量依存性が顕著である。これも反応率が関係していると推測される。三次元周期構造を形成しにくいTAPB架橋では、オリゴマーが

高分子量になる、つまりは反応点が少なくなるほど確率的に反応が起きにくくなることにより反応率の低下や各種不均一性（空間不均一性、結合不均一性、トポロジカル不均一性）が起きている可能性がある。

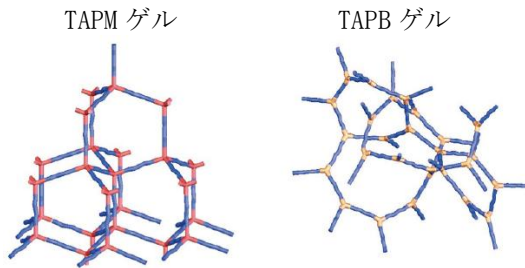


図4 TAPM ゲルと TAPB ゲルの網目構造

次にTAPMゲルとTAPBゲルの有効網目密度を計測した。高分子ゲルのTG-DTAを測定し、その重量減少から、未反応のゾルフラクション量を求め、モノマーの反応率を計算した。この反応率からMiller-Macosko理論を用いて有効網目密度を求めた。この有効網目密度はネットワーク構造の繋がりを表している。架橋剤の官能基が全く反応しないとn=0、1個だけ反応するとn=1、2個反応するとn=2、3個反応するとn=3、4個反応するとn=4と記述する。この時、n>2であればネットワーク構造に組み込まれていると判断する。n=0

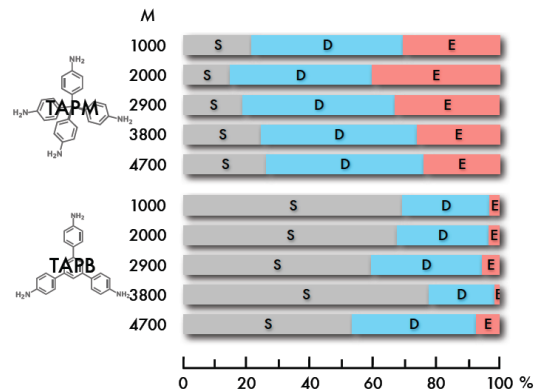


図5 ネットワーク結合状態の割合(S:ゾルフラクション、D:ダングリング鎖、E:有効網目)

の場合はゾルフラクションに相当し、n=1はダングリング鎖に該当し、照射による変形には寄与しないが、ネットワーク中には組み込まれている。有効網目密度は架橋剤、オリゴマーどちらにおいてもn>2以上のもので計算されるものである。

主鎖の変形のように直接網目の収縮にはつながらないが、ダングリング鎖のコンフォメーション変化が収縮速度に影響している可能性は考えられる。吉田らは温度応答性を有するネットワーク主鎖のPNIPAmに同様のPNIPAmをグラフトさせたゲルで高速

収縮を実現している。これは収縮の際に、グラフト鎖が素早く疎水性クラスターを形成し、ネットワークの収縮を促進させるために起こる。

今回算出した各ネットワーク状態の重量分率は、直接網目収縮に寄与する有効網目がTAPMゲルではせいぜい40%程度、TAPBゲルでは10%以下であり、光応答速度には有効網目の割合が一番の寄与をしていることが判明した。また、光照射によりアゾベンゼンがtransからcisに異性化する際に、鎖が収縮し、ダングリング鎖同士が物理的に絡み合うことで網目の収縮を誘起する可能性も示された。

(3) 光応答性アクチュエーターの光照射時のマイクロポンプ機能の評価

次に二光子励起重合で作製したキャピラリーの内部に直径2mmのTAPBおよびTAPMを架橋剤として利用し、合成した高分子ゲルを静置し、その両端に弁を取り付けた。キセノンランプ照射下で青色レーザーのOn、Offを100回繰り返し、キャピラリーから排出された溶媒の重さを計測した。その結果、高分子ゲルの体積が同じであればTAPMゲルからの溶媒の吐出量がTAPBゲルよりも20%多いことが判明した。また光照射1回あたりのTAPMゲルからの吐出量は100pLであることがわかった。以上述べたように光照射によってポンプ機能が発現する材料を世界で初めて開発することに成功した。今後、材料の加水分解を防ぐことにより、マイクロ化学反応容器中での送液ポンプとしての利用が可能になるであろう。

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13件)

- ① Y. Suga, T. Nakajima, T. Watanabe, "Generation of dielectric barrier discharge plasma in supercritical argon", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**(7), 076002/1-076002/4(2010) 査読有
- ② S. Hirata, M. Vach, T. Watanabe, "Investigation of quenching mechanism in thermoreversible fluorescence recording materials using thermo-chromic fluorescence resonance energy transfer (tc-FRET)", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**(5), 052501/1-052501/10 (2010) 査読有
- ③ 渡辺敏行「高分子フォトニクス ナノ構造制御材料のフォトニクスデバイスへの展開」59 (5) 321-324(2010) 査読有
- ④ Y. Suga, T. Watanabe, "Plasma optical emission spectrometry in supercritical fluid for material synthesis process", *Trans. Mater. Res.*

Soc. Jpn., **35**(1), 15-17(2010) 査読有

- ⑤ K. Murata, K. Kajiya, M. Nukaga, Y. Suga, T. Watanabe, N. Nakamura, H. Ohno, "A Simple Fabrication Method for Three-Dimensional Gold Nanoparticle Electrodes and Their Application to the Study of the Direct Electrochemistry of Cytochrome c" *Electroanalysis*, **22**(2), 185-190(2010). 査読有
 - ⑥ K. Totani, H. Hayashi, T. Watanabe, "Scattering-type polarizers consisting of fiber/matrix and method to enhance polarization property", *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**(8), 082403/1-082403/8(2009) 査読有
 - ⑦ S. Hirata, T. Watanabe, K.S. Lee, "Reversible fluorescent on-off recording in a highly transparent polymeric material utilizing fluorescent resonance energy transfer (FRET) induced by heat treatment" *Adv. Func. Mater.* **18**(19), 2869-2879(2008). 査読有
- [学会発表] (計28件)
- ① 草野大地、吉原直希、村上義彦、渡辺敏行、「光照射によって屈曲挙動を示す高分子ゲル」、第20回インテリジェント材料/材料システムシンポジウム、東京女子医大(平成23年1月16日)
 - ② T. Watanabe, S. Hirata, K. Totani, "Reversible Fluorescent On-Off Recording in a Highly Transparent Polymeric Material Utilizing Fluorescence Energy Transfer for Multilayer Recording System", Pacific Chem. 2010, Hawaii, USA, December 16, (2010)
 - ③ 吉原直希、草野大地、渡辺敏行、野本祐作、柴山充弘、酒井崇匡「立体的に対称な四官能架橋剤を用いた末端架橋型剛直性高分子ゲルの物性」第59回高分子学会討論会、北海道大学(平成22年9月16日)
 - ④ N. Yoshihara, N. Hosono, T. Sakai and T. Watanabe, "Synthesis and mechanical properties of novel rigid polymer gels by using hinge-like cross-linker", GelSymposium 2009, Kwansai Gakuin Univ., December 3, 2009)
 - ⑤ 吉原直希、細野暢彦、渡辺敏行「新規ヒンジ型架橋高分子ゲルの力学物性」第58回高分子討論会、熊本大学(平成21年9月17日)
 - ⑥ 吉原直希、細野暢彦、渡辺敏行、細野暢彦「ヒンジ型架橋剤を利用した新規剛直性高分子ゲルの合成と評価」平成21年度繊維学会年次大会、タワーホール船堀(平成21年6月11日)
 - ⑦ 吉原直希、細野暢彦、渡辺敏行「ヒンジ型架橋剤を利用した新規剛直性高分子ゲルの合成」第58回高分子年次大会、神戸国際会議場(平成21年5月27日)

[図書] (計7件)

- ① 渡辺敏行編「高効率二光子吸収材料」シー

エムシー出版、200 頁(2011)

②渡辺敏行 「高効率二光子吸収材料」分担執筆第 1 章「二光子吸収材料の分子設計」シーエムシー出版、東京、1-14(2011)

③渡辺敏行 「高効率二光子吸収材料」分担執筆第 6 章 1 節「二光子励起による三次元光造形の原理」シーエムシー出版、東京、100-115(2011)

④渡辺敏行 「高効率二光子吸収材料」分担執筆第 6 章 4 節「二光子励起重合による細胞培養足場の作製」シーエムシー出版、東京、139-152(2011)

⑤渡辺敏行、魚津吉弘編「光学材料の屈折率制御技術」シーエムシー出版、東京、326(2009)

⑥渡辺敏行 「光学材料の屈折率制御技術」(分担執筆) (第 1 編第 3 章 分子配向と屈折率) 渡辺敏行、魚津吉弘編 シーエムシー出版、東京、31-41(2009)

⑦渡辺敏行、中広貴 「次世代医療のための高分子材料工学」(分担執筆) (第 1 章第 5 節 二光子励起重合による三次元細胞培養材料) 秋吉一成、岸田晶夫編 シーエムシー出版、東京、42-54(2008)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：新規グアナミン化合物、その誘導体及びそれらの製造方法

発明者：大石 哲也、渡辺敏行、藤田弘幸、秋山三郎、豊田昭徳

権利者：大石哲也、東京農工大学

種類：特許

番号：特願 2010-100674

出願年月日：2010 年 4 月 26 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tuat.ac.jp/~watanabe>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡辺 敏行 (WATANABE TOSHIYUKI)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：10210923

(2) 研究分担者

戸谷 健朗 (TOTANI KENRO)

東京農工大学・工学府・技術職員

研究者番号：50397014