

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：32641

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05171

研究課題名（和文）高分子光運動材料の液体窒素中における光変形メカニズムの探究

研究課題名（英文）Photoinduced deformation of photomobile polymer materials in liquid nitrogen

研究代表者

宇部 達（Ube, Toru）

中央大学・研究開発機構・機構准教授

研究者番号：80613364

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：光照射によりマクロな変形を示す高分子は、ソフトアクチュエーターとしての応用が期待されている。本研究では、極低温環境で光駆動可能な高分子を開発し、その変形メカニズムを探究した。高分子の架橋部位にブリッジアゾベンゼンを導入することにより、液体窒素中においても可逆的な光変形を誘起することに成功した。分子の熱運動が実質的に凍結された極低温条件においても、光照射により高分子の変形を誘起できることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来、温度・熱・電気・光・湿度・pHなど様々な刺激にตอบสนองして変形する高分子が報告されてきたが、これらの変形は分子の熱運動を前提とするものあり、分子運動が凍結される極低温環境での変形誘起は困難であった。本研究では、極低温条件でも光異性化可能なフォトクロミック分子を用いることにより、液体窒素中における光変形の誘起を可能にした。すなわち、熱運動が凍結された条件においても光により高分子の変形および運動を誘起できることを明らかにした。これにより、多様な条件下における刺激応答高分子の利用可能性を見出した。

研究成果の概要（英文）：Polymers that show macroscopic deformation upon irradiation with light are feasible as soft actuators. In this study, photomobile polymer materials were developed, which can deform under cryogenic conditions in response to light. By introducing bridge azobenzene moieties in crosslink chains, polymer films showed photoinduced deformation even in liquid nitrogen. This result suggests that deformation of macromolecules can be induced by light even under cryogenic conditions where thermal molecular motions are frozen.

研究分野：高分子化学

キーワード：架橋高分子 光異性化 光アクチュエーター 極低温 ブリッジアゾベンゼン

1. 研究開始当初の背景

高分子のソフトな性質は分子運動に由来しており、ゴム状態においては高分子鎖の形態が時々刻々と変化する。このマイクロブラウン運動により、高分子のゴム弾性や粘弾性が生じる。一方、ガラス状態においては高分子鎖のマイクロブラウン運動が凍結され、高分子材料は固くなる。さらに極低温においては、側鎖の局所的な運動までもが凍結される。以上のように、高分子鎖の運動および高分子材料の物性は温度に強く依存する。

高分子にフォトクロミック分子を導入すると、高分子材料の変形や運動を光によって引き起こすことが可能になる。とくにアゾベンゼンを有する架橋液晶高分子はトランス-シス光異性化に伴ってマクロな変形を示し、これまでに屈曲や回転など様々な3次元運動が実現されている。この「光運動材料」はソフトアクチュエーター材料として有望であり、軽量・小型・フレキシブルな駆動システムの構築が期待されている。光運動材料の実用化を勘案すると、多様な環境下において駆動可能であることが望ましい。従来、架橋液晶高分子の光変形はガラス転移温度以上における液晶相-等方相転移により説明されてきた。側鎖および架橋部位にフォトクロミック液晶分子であるアゾベンゼンを導入した系においては、紫外光を照射するとアゾベンゼン部位のトランス-シス異性化が起こり、メソゲンの配向が変化する。これに伴い材料内の高分子鎖の形態変化が誘起され、マイクロレベルでの分子鎖変形が架橋を通じてマクロな材料形状変化へと増幅される。近年では、この等温光相転移以外の変形メカニズムも検討され、光熱効果(無放射失活による温度上昇に伴う配向変化)等による変形が広く研究されている。しかしながら、これまでに報告された光運動材料の駆動温度範囲は、常温および高温に限られる。低温における高分子の光変形誘起は挑戦的課題であり、世界的に未検討の状態であった。

2. 研究の目的

もし低温において高分子の光駆動が可能になれば、極寒地や宇宙空間などにおける高分子アクチュエーターの利用が視野に入る。極低温では分子運動がほぼ凍結されるため、熱運動を伴う変形メカニズムの適用は困難である。極限条件下における光変形メカニズムを開拓することにより、従来のゴム状態とは異なるガラス状態における光駆動の学理を構築することができ、光運動材料の力学物性・光応答性の自在制御が可能になる。本研究では、フォトクロミック高分子の液体窒素中における光変形挙動を探究し、低温環境における光応答性向上を図った。分子レベルの構造とマクロな光応答性との相関を明らかにし、極低温における変形メカニズムを解明することを目指した。

3. 研究の方法

(1) アゾベンゼンを有する架橋高分子フィルムの作製と光応答性評価

フォトクロミック成分としてアゾベンゼン部位を有するジアクリレートおよびジメタクリレートモノマーを合成した(図1)。また、液晶成分としてフェニルベンゾエート・ビスクロヘキシル・フェニルシクロヘキシル部位を有するアクリレートおよびメタクリレートモノマーをそれぞれ合成した。アゾベンゼンモノマーと液晶モノマーを混合してガラスセル中で重合することにより、架橋部位にアゾベンゼンを有する高分子フィルムを得た。これらのフィルムについて、室温および液体窒素中における光異性化挙動と光変形挙動を評価した。高分子フィルムの液晶性を偏光顕微鏡観察により評価し、光応答性との相関を探究した。

(2) ブリッジアゾベンゼンを有する架橋高分子フィルムの作製と光応答性評価

フォトクロミック成分としてブリッジアゾベンゼンを有するジメタクリレートモノマーを合成した(図1)。これをビスクロヘキシルメタクリレートとガラスセル中で共重合することにより高分子フィルムを得た。室温および液体窒素中における光異性化挙動と光変形挙動を評価し、通常のアゾベンゼンを用いた場合との差異を調査した。

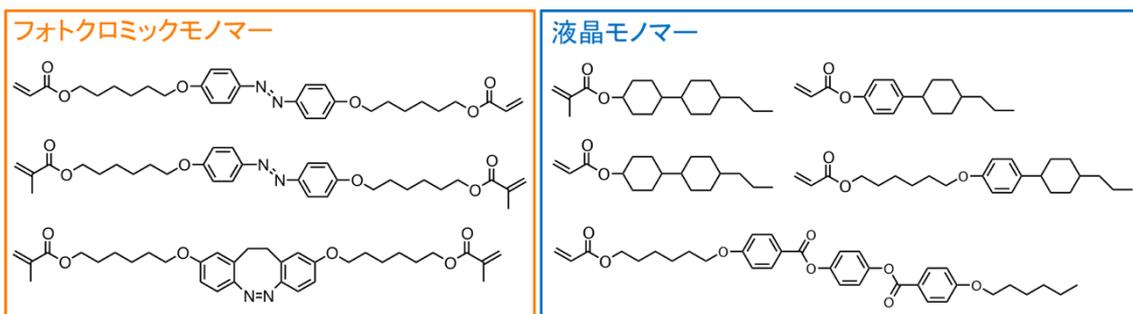


図1 本研究で用いたモノマーの化学構造。

4. 研究成果

(1) 架橋高分子フィルムの液体窒素中における光変形メカニズムの解明

架橋部位に通常のアゾベンゼン、側鎖部位にビスクロヘキシル基を有する架橋高分子のフィルム (図 2 a) について、低温環境における光応答挙動を評価した。このフィルムは液晶性を示さず、アゾベンゼンの配向はランダムであった。室温において紫外光を照射するとフィルムが屈曲したが、液体窒素中で紫外光を照射しても変形は見られなかった。さらに吸収スペクトルを評価したところ、液体窒素中における紫外光照射ではトランス→シス異性化が起こらないことが分かった。一方、このフィルムに予め室温で紫外光を照射してシス体を生成させた後、液体窒素中で可視光を照射すると、アゾベンゼンのシス→トランス異性化およびマクロな変形が起こった (図 2 b)。これは、シス体近傍の局所自由体積が十分に大きく、シス体からトランス体への分子形状変化に必要な空間が存在するためであると考えている。架橋部位のアゾベンゼンの分子形状が変化することにより、共有結合を通じて高分子ネットワークが変形し、液体窒素中においてもマクロな変形が生じると推察している (図 2 c)。

次に、光重合に用いるモノマーの構造と光変形挙動の相関について検討を行った。液晶モノマーがアルキルスぺーサー部位を持たない場合、架橋高分子は液晶性を示さなかった。これらのフィルムは、液体窒素中において上述の試料と同様の光変形挙動を示した。一方、液晶モノマーにアルキルスぺーサーを導入すると、重合後の架橋高分子も液晶性を示した。これらの架橋液晶高分子フィルムに、室温において紫外光を照射すると、液晶の配向変化に伴う迅速な屈曲が見られた。その後、液体窒素中に浸漬して可視光を照射すると変形は僅かであった。これは、極低温条件においては液晶性に起因する分子の配向変化が不可能であるためと考えている。

これらの実験結果から、液体窒素中における架橋高分子フィルムの光変形メカニズムを以下のように考察した。まず、極低温においては架橋部位のアゾベンゼンのトランス→シス異性化は困難であるが、シス→トランス異性化は可能である。アゾベンゼンの光異性化に伴い、アゾベンゼンを有する架橋鎖の両端間距離が変化する。これにより高分子ネットワークが変形するため、マクロな変形が起こる。この変形プロセスにおいて熱エネルギーは不要であり、光エネルギーのみで高分子の変形を誘起できることが明らかになった。

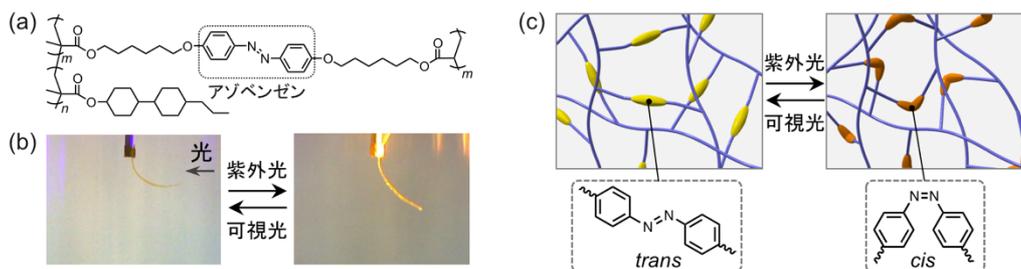


図 2 アゾベンゼンを有する架橋高分子. (a) 化学構造. (b) 液体窒素中における光変形挙動. (c) 変形の模式図.

(2) ブリッジアゾベンゼンを有する架橋高分子フィルムの液体窒素中における光変形誘起

前項の光変形においては、室温における紫外光照射 (予備照射) により、アゾベンゼンのシス体を生成させる必要がある。液体窒素中における光応答性の向上を目的とし、シス体がトランス体よりも熱力学的に安定なブリッジアゾベンゼンの利用を検討した (図 3 a, b)。ブリッジアゾベンゼンを架橋部位に有する高分子フィルムを作製し、液体窒素中において紫色光および黄色光照射下における吸収スペクトルを測定したところ、室温環境と同等の可逆的な異性化挙動が見られた。このことは、高分子中においてブリッジアゾベンゼンの周囲に十分な自由体積が存在することを示している。次に、ブリッジアゾベンゼンを含有する自立フィルムについて、液体窒素中における光変形挙動を評価した。紫色光を照射するとフィルムが屈曲し、黄色光を照射すると元の形状に復元した (図 3 c)。また、試料をらせん状に成形し液体窒素中で光を照射すると、らせん径の増大および減少が起こり、液体窒素中においても運動モードを初期形状により制御できることが分かった (図 3 d)。このように、液体窒素中における光照射のみで高分子のマクロな変形を引き起こすことに成功した。

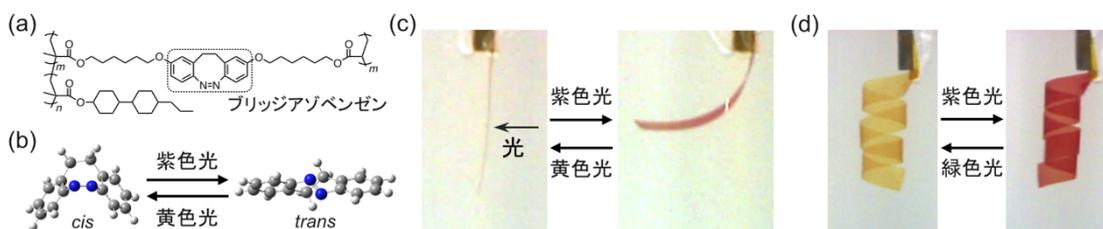


図 3 ブリッジアゾベンゼンを有する架橋高分子. (a) 構造式. (b) 液体窒素中におけるフィルムの光変形挙動. (c) 液体窒素中におけるらせん状試料の光変形挙動.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5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 Ube Toru, Imai Jumpei, Yoshida Marie, Fujisawa Toru, Hasebe Hiroshi, Takatsu Haruyoshi, Ikeda Tomiki	4. 巻 10
2. 論文標題 Sunlight-driven smart windows with polymer/liquid crystal composites for autonomous control of optical properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 12789 ~ 12794
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2tc02754b	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 -
1. 著者名 Ube Toru, Naito Keigo, Ikeda Tomiki	4. 巻 11
2. 論文標題 Shape programming and photoactuation of interpenetrating polymer networks containing azobenzene moieties	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 8100 ~ 8106
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2tc04067k	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 -
1. 著者名 Ube Toru, Nakayama Romu, Ikeda Tomiki	4. 巻 55
2. 論文標題 Photoinduced Motions of Thermoplastic Polyurethanes Containing Azobenzene Moieties in Main Chains	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 413 ~ 420
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.1c01827	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 -
1. 著者名 Ube Toru, Suka Ikumi, Ogikubo Shunya, Hashimoto Gaku, Suda Masayuki, Yamamoto Hiroshi M., Ikeda Tomiki	4. 巻 35
2. 論文標題 Inducing Motions of Polymers in Liquid Nitrogen with Light	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 2306402
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.202306402	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 -

1. 著者名 Ube Toru, Yoshida Marie, Kurihara Seiji, Ikeda Tomiki	4. 巻 16
2. 論文標題 Sunlight-Driven Smart Windows with a Wide Temperature Range of Optical Switching Based on Chiral Nematic Liquid Crystals	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 28638 ~ 28644
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.4c04370	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 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 プッシュ-プルアゾベンゼンを用いた太陽光駆動アクチュエーター
2. 発表標題 宮本晋光、宇部達、池田富樹
3. 学会等名 2022年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 ブリッジアゾベンゼンによる光相転移を用いたスマートウィンドウの創出
2. 発表標題 門脇優子、吉田万里映、今井順平、宇部達、池田富樹
3. 学会等名 2022年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 ドナー・アクセプター型アゾベンゼンを導入した架橋液晶高分子フィルムの太陽光応答性
2. 発表標題 宮本晋光、宇部達、池田富樹
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 ブリッジアゾベンゼンによる光相転移を作用機序とするスマートウィンドウの創出
2. 発表標題 門脇優子、吉田万里映、今井順平、宇部達、池田富樹
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 須賀郁美、宇部達、池田富樹
2. 発表標題 光運動材料における新規メソゲンの検討および極低温条件下の光運動評価
3. 学会等名 2021年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松田光成、宇部達、池田富樹
2. 発表標題 水素結合架橋型液晶ポリマー材料の光誘起変形と成形加工性
3. 学会等名 2021年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 門脇優子、吉田万里映、今井順平、宇部達、池田富樹
2. 発表標題 高速な透過率スイッチングを示すブリッジアゾベンゼン含有スマートウィンドウの創出
3. 学会等名 2023年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 宮本晋光、宇部達、池田富樹
2. 発表標題 太陽光に応答するアゾベンゼン含有ポリウレタンの光運動評価およびスマート繊維への応用
3. 学会等名 2023年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

池田研究室 中央大学研究開発機構 分子配向精密制御研究ユニット
<https://ikedalab.r.chuo-u.ac.jp/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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関