

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360109

研究課題名(和文)光応答性アクティブサスペンション用材料の開発

研究課題名(英文)Development of photo-responsive materials for active suspension

研究代表者

渡辺 敏行(WATANABE, Toshiyuki)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10210923

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円、(間接経費) 4,320,000円

研究成果の概要(和文)：光応答性分子であるAzobenzene-4,4'-dicarboxy Dichloride と2,2-Bis(4-aminophenyl) hexafluoropropaneを用いて重縮合させ、ポリマーを合成した。得られたポリマーをDMFに溶かし、粘度測定を行った。5 wt%の溶液では光照射と共にSPが増加し、光照射30分程度で最大約11%の増加となった。高分子溶液の濃度が0.6wt%より低い濃度域では紫外光照射下で粘度が減少し、それより高濃度では紫外光照射下で粘度が増加した。重なり合い濃度である0.67wt%を境に光照射による粘度変化の傾向が変化した。

研究成果の概要(英文)：Viscosity coefficient in polymer solution under light irradiation was investigated. Semi rigid polymers containing azobenzene moieties was synthesized with a reaction of 2,2-bis(4-aminophenyl)- hexafluoropropane and azobenzene 4,4-dicarbonyl dichloride in this experiment. In the case of dilute concentration of polymer, inherent viscosity was decreased under blue light illumination, where as inherent viscosity was increased under blue light illumination when polymer concentration is above 0.7 wt%. The maximum increase of inherent viscosity up to 11% was obtained in 5 wt% polymer solution. The relationship between radius of inertia and inherent viscosity of trans form and cis form in azobenzene was revealed.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・知能機械学・機械システム

キーワード：高分子 光応答性 インテリジェント材料 知能機械 レオロジー アゾベンゼン ソフトアクチュエーター

1. 研究開始当初の背景

アゾベンゼンは紫外光照射によってトランス体からシス体に変性化を起こす光応答性分子であり、剛直な高分子主鎖にアゾベンゼンを導入し、照射前後での溶液中の高分子形態を変化させることによって照射後の溶液の粘度を減少させたという報告がある[M.Irie, *Pure & Appl. Chem.*, Vol.62, No.8 1495-1502 (1990)].しかし Irieらの報告では、この高分子溶液の相対粘度変化は、3.2 から 3.1 というごくわずかなものであった。照射により、もっと大きな相対粘度変化を誘起することができれば、これらの材料をアクティブサスペンション等に応用できると考え、本研究に着手した。

2. 研究の目的

申請者らは、以前、半屈曲性高分子の主鎖にアゾベンゼンを導入し、紫外光照射下での粘度が増加するという、先行研究とは逆の粘度変化挙動を示す材料を得た。しかし、このアゾベンゼン導入高分子は、分子鎖同士の水素結合やベンゼン環部位のスタッキングにより、分子量が1万以上であると、1 wt%程度まで溶解することができなかつた。また、高分子同士の凝集によって、紫外光照射による光異性化が抑制されてしまうため、照射による粘度増加はわずかなものであった。そこで本研究では、立体障害の大きな側鎖を導入することによって、高分子の溶解性を向上させ、分子鎖同士の凝集を防ぎ、照射による粘度変化の向上を研究目的とした。

3. 研究の方法

(1) ポリマーの合成

光応答性分子である Azobenzene-4,4'-dicarboxy Dichloride と 2,2-Bis(4-aminophenyl)-hexafluoropropane を用いて重縮合させ、ポリマーを合成した。

(2) 粘度測定

合成したポリマーを DMF(脱水)に溶かし溶液を作成し、可視光照射下、紫外光照射下での粘度を Cannon-Fenske 粘度計で測定した。

(3) ポリマーの回転半径の測定

可視光下、紫外光下でのポリマーの分子量および回転半径を GPC および静的光散乱法を用いて測定した。

4. 研究成果

(1) ポリマーの合成

図1に示した構造式を有するポリマーを得た。

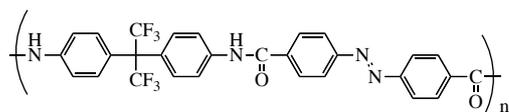


図1 光応答性高分子の化学構造

GPC測定から得た分子量は、Pst換算で  $M_w=7.5 \times 10^5$ 、 $M_n=7.0 \times 10^5$  であった。また、このポリマーは従来のポリマーよりも DMF への溶解性が向上した。これは分子鎖同士の凝集が  $-CF_3$  基の立体障害によって解消されたことに

起因すると考えられる。

(2) 光異性化実験

図2に紫外光照射下での可視紫外吸収スペクトルの変化を示す。実験はまず、可視光を照射し、全てのアゾベンゼンをトランス体に変化させてから行った。紫外光照射後にアゾベンゼンがトランス体からシス体への変化し、350 nm 付近の吸収ピークが減少した。およそ30分で光定常状態に到達した。

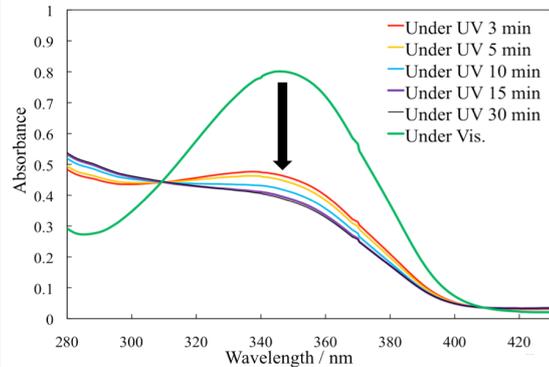


図2 光応答性高分子溶液の可視・紫外吸収スペクトル

(3) 粘度測定

得られたポリマーを DMF に溶解し、粘度測定を行った。典型的な実験結果である、5wt% の高分子溶液の実験結果を図3に示す。

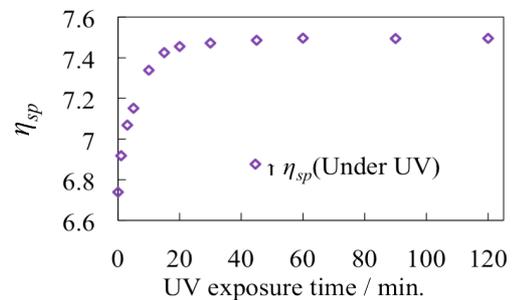


図3 紫外光照射による高分子溶液の相対粘度 ( $\eta_{sp}$ ) 変化

5 wt%の溶液では光照射と共に  $\eta_{sp}$  が増加し、照射30分程度で最大約11%の増加となった。異なる濃度の高分子溶液を作製し、粘度測定を行った。その結果を図4に示す。

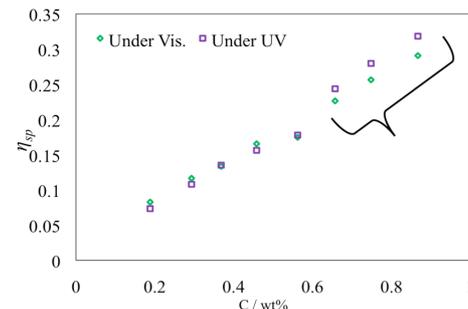


図4 紫外光、可視光照射下での高分子溶液の相対粘度の溶液濃度依存性

高分子溶液の濃度が 0.6wt%より低い濃度域では紫外光照射下で粘度が減少し、高濃度域では紫外光照射下で粘度が増加することがわかった。特に溶液の濃度が高くなるにつれ、光照射による粘度増加の割合が上昇することがわかった。ハギンスプロットから算出したポリマーの固有粘度は 1.6 dL/g であり、重なり合い濃度は 0.63 g/dL=0.67 wt% となることから、重なり合い濃度よりも低濃度では、紫外光照射による異性化が分子サイズを減少させ、粘度が減少することがわかった。一方、高濃度領域における紫外光照射下での粘度の増加は、紫外光照射によって形態を変化させた分子鎖同士の絡み合いを誘起し、物理的な接触が増加したことに起因すると考えられる。

#### (4) 分子サイズあるいは分子凝集サイズの推定

次に 0.01 wt % の低濃度溶液での GPC 測定を行った。図 5 に GPC 測定結果を示す。低濃度溶液では紫外光下での分子量が約 5 万ほど減少した。これは 1 つの高分子鎖が占める体積が、光異性化に伴い減少したことに起因すると考えられる。

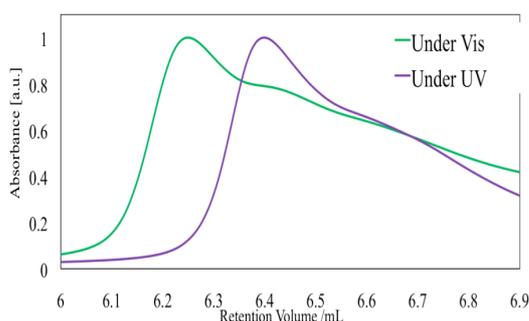


図 5 可視光、紫外光照射直後の GPC 曲線

GPC 測定より、重なり合い濃度前後で、分子サイズが変化することがわかった。一方、高濃度溶液では GPC 測定をすることはできないので、静的光散乱測定により回転半径を求め、紫外光照射時と可視光照射時の違いを比較した。その実験結果を表 1 に示す

表 1 可視、紫外光照射直後の回転半径 R

濃度 (wt%)	R (紫外光照射)	R (可視光照射)
	nm	
0.3	340	310
0.9	340	380

回転半径も GPC の測定結果と同様に紫外光照射により、低濃度領域では低下した。一方高濃度領域では紫外光照射により、回転半径は増加した。この領域は既に重なり合い濃度を超えているので、この回転半径は一つの高分子鎖ではなく、高分子の凝集構造を反映し

ていると考えられる。

以上述べたように、本研究で合成した光応答性高分子は、溶液の濃度が低い場合は紫外光照射によるアゾベンゼンのトランス体からシス体への光異性化により、ごくわずかながら粘度が減少した。一方、溶液濃度が 0.63 wt% を越えると、紫外光照射によるアゾベンゼンのトランス体からシス体への光異性化により分子鎖同士の絡まり合いが起こるために 11% 以上の相対粘度の上昇が得られた。

#### 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 8 件)

① Naoki Yoshihara, Nobuhiko Hosono, Ryota Ohshima, Kenro Totani, Toshiyuki Watanabe “Rigid Polyimide Networks End-linked with Tri- and Tetra-armed Crosslinkers” *Macromolecular Chem. Phys. in press*, 査読有, Article first published online: 19 MAY 2014 | DOI: 10.1002/macp.201470031, Cover Page

② Shuzo Hirata, Kenro Totani, Toshiyuki Watanabe, Hiroyuki Kaji, Martin Vacha, “Relationship between room temperature phosphorescence and dimerization position in a purely aromatic compound”, *Chem. Phys. Lett.*, 591, 119-125(2014). 査読有, 20 January 2014. DOI:10.1016/j.cplett.2013.11.019

③ Shuzo Hirata, Chihaya Adachi, Toshiyuki Watanabe, Kenro Totani, “Efficient persistent room temperature phosphorescence in organic materials”, *Kobunshi Ronbunshu*, 71(11), 623-636(2013). 査読有, DOI:http://dx.doi.org/10.1295/koron.70.623

④ Shuzo Hirata, Kenro Totani, Hironori Kaji, Martin Vacha, Toshiyuki Watanabe, and Chihaya Adachi “Reversible thermal recording media using time-dependent persistent room temperature phosphorescence”, *Adv. Opt. Mater.* 1(6), 433-438(2013). 査読有, 22 MAY 2013, DOI: 10.1002/adom.201300136, Cover Page

⑤ Shuzo Hirata, Kenro Totani, Junxiang Zhang, Takashi Yamashita, Hironori Kaji, Seth R. Marder, Toshiyuki Watanabe\* and Chihaya Adachi, “Efficient Persistent Room Temperature Phosphorescence in Organic Amorphous Materials under Ambient Conditions” *Adv. Func. Mater.*, 23(17), 3386-3397(2013). 査読有, DOI: 10.1002/adfm.201203706

⑥ Nobuhiko Hosono, Naoki Yoshihara, Yoshihiko Murakami and Toshiyuki Watanabe\*, “Hinge-Linked Polymer Gels: A Rigid Network Cross-Linked with a Rotatable Tetrasubstituted

Ferrocene “, *Macromolecular Chem. Phys.*,  
214(12), 1356-1362(2013). 査読有,  
DOI: 10.1002/macp.201200705, Cover Page

⑦ Kenro Totani, Yuya Okada, Shuzo Hirata,  
Martin Vacha and Toshiyuki Watanabe,  
“Thermoresponsive Persistent Phosphorescent  
Color Change Using Efficient Thermally  
Activated Reverse Energy Transfer with a Large  
Energy Difference”, *Adv. Opt. Mater.*, **1**(4),  
283-288(2013) 査読有,  
DOI: 10.1002/adom.201300013 Frontispiece

⑧ Nobuhiko Hosono, Mayumi Yoshikawa,  
Hidemitsu Furukawa, Kenro Totani, Kyoko  
Yamada, Toshiyuki Watanabe, and Kazuyuki  
Horie, “Photoinduced Deformation of Rigid  
Azobenzene-Containing Polymer  
Networks” *Macromolecules*, **2013**, *46* (3), pp  
1017–1026, 査読有, DOI: 10.1021/ma302157u

[学会発表] (計 20 件)

① 白石 亮, 渡辺 敏行「高分子溶液の光照射  
による粘性制御」第63回高分子学会年次大会、  
名古屋国際会議場(平成26年5月30日)

② 白石 亮, 戸谷 健朗、四方 俊幸、下村 武  
史、渡辺 敏行「高分子溶液の光照射による粘  
性制御」第23回インテリジェント材料・シス  
テムシンポジウム 東京女子医大(平成26年1  
月14日)

③ 白石亮、渡辺敏行、戸谷健朗「半屈曲光応  
答性高分子溶液の光照射による粘度制御」第  
23回ポリマー材料フォーラム、奈良県新公会  
堂(平成25年11月6日)

④ 桂田悠基、戸谷健朗、渡辺敏行、平田修造、  
VACHA Martin 「長寿命室温りん光機能の光可  
逆記録」2013年光化学討論会、愛媛大学(平  
成25年9月11日)

⑤ 渡辺敏行 「光で高分子を操る, 高分子で  
光を操る—フォトメカニカルアクチュエー  
ターおよび蛍光記録材料—」、平成25年度繊維  
学会年次大会、タワーホール船堀(平成25  
年6月12日)

⑥ 大島良太、戸谷健朗、吉川真由美、草野大  
地、渡辺敏行「高分子ゲルにおける光照射に  
よる屈曲挙動の高速化」平成25年度繊維学会  
年次大会、タワーホール船堀(平成25年6月12  
日)

⑦ 岡田悠哉、戸谷健朗、渡辺敏行 平田修造  
エネルギー障壁の大きい三重項 - 三重項間  
における効率的な熱活性化エネルギー移動:  
温度感応型リン光材料システム 日本化学  
会第93春季年会、立命館大学(平成25年3月  
24日)

⑧ 堀友恵, 戸谷健朗、渡辺敏行、平田修造  
三重項励起子を利用した低パワー光誘起屈  
折率変調—有機材料を用いた新しい光学材  
料システム— 電子情報通信学会2013年総  
合大会、岐阜大学(平成25年3月19日)

⑨ 大島良太、草野大地、吉川真由美、戸谷健  
朗、渡辺敏行「光照射によって屈曲挙動を示  
す高分子ゲルの高速化」第22回インテリジェ  
ント材料/システムシンポジウム、東京女子  
医科大(平成25年1月8日)

⑩ 白石亮、渡辺敏行、戸谷健朗、「半屈曲光  
応答性高分子溶液の光照射に対する粘度制  
御」第22回インテリジェント材料/システム  
シンポジウム、東京女子医科大(平成25年1  
月8日)

⑪ Shoichiro Yamaura, Toshiyuki Watanabe,  
Hidemitsu Furukawa and Naofumi Naga  
“Mechanical properties of endlinking polymer  
gels having rigidity”, Kobe, Japan, IPC 2012  
(December 11-14, 2012)

⑫ 渡辺敏行「ソフトマテリアルのフォトメカ  
ニカル効果」フォトポリマー懇話会、森戸記  
念館(平成24年12月6日)

⑬ 渡辺敏行、山浦祥一郎、草野大地「高分子  
アクチュエーターの光応答挙動の分子量依  
存性」平成24年度繊維学会年次大会、タワ  
ーホール船堀(平成24年6月7日)

⑭ 山浦祥一郎、渡辺敏行、古川英光、永直文  
「末端架橋高分子ゲルの剛直性がネットワ  
ーク構造に及ぼす力学的効果」平成24年度  
繊維学会年次大会、タワーホール船堀(平成  
24年6月7日)

⑮ Toshiyuki Watanabe, Takumi Kawanishi,  
Shoichiro Yamamura and Daichi Kusanoo  
“Change of viscosity coefficient of polymers by  
light irradiation”, 第59回高分子学会年次大会、  
パンフィコ横浜(平成24年5月30日)

⑯ 河西匠, 山浦祥一郎, 草野大地, 渡辺敏  
行「光照射により粘性率が制御できる高分子  
溶液」第21回インテリジェント材料/シス  
テムシンポジウム&第6回バイオ・ナノテク  
フォーラムシンポジウム、東京女子医科大  
(平成24年1月10日)

⑰ 草野大地、渡辺敏行、古川英光 「末端架  
橋型剛直性高分子ゲルの網目構造と光応答  
特性」第60回高分子討論会、岡山大学津島キ  
ャンパス(平成23年9月29日)

⑱ 草野大地, 吉原直希, 村上義彦, 渡辺敏  
行「四官能性架橋剤を用いた末端架橋型高分

子ゲルの網目構造と光応答性」平成23年度  
繊維学会年次大会、タワーホール船堀（平成  
23年6月9日）

⑱草野大地，吉原直希，村上義彦，渡辺敏  
行「四官能性架橋剤を用いた末端架橋型高  
分子ゲルの光応答とネットワーク構造」第60  
回高分子学会年次大会、大阪国際会議場（平  
成23年5月26日）

⑳山浦祥一郎、渡辺敏行、古川英光「末端架  
橋高分子ゲルの剛直性とネットワーク構  
造」第60回高分子学会年次大会、大阪国際  
会議場（平成23年5月26日）

〔図書〕（計1件）

① 渡辺敏行、平田修造、化学同人、「高  
分子と光が織りなす新機能新物性」分担執筆  
第10章「感熱型蛍光記録材料」112-117、  
東京(2011)

〔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・大学院工学府・技術職員

研究者番号：50397014