

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288096

研究課題名(和文) 実験と理論の連携による可逆的固液光相転移の機構解明

研究課題名(英文) Study on mechanism of reversible photo-induced phase transition between solid and liquid by means of cooperation between experimental and theoretical manners

研究代表者

木原 秀元 (Kihara, Hideyuki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・機能化学研究部門・研究グループ長

研究者番号：60282597

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：我々は、室温において光照射のみで固体と液体の間を可逆的に相転移する有機化合物を見出していた。本研究では、まず可逆的固液光相転移の機構を解明するために、この相転移を示すアゾベンゼン単量体を開発した。この単量体の結晶構造から有限個のクラスターを切り出し、中心分子の光異性化を時間依存密度汎関法により計算したところ、固体状態でも異性化が可能なが示唆された。次に、この相転移を示す化合物を可逆接着剤へと応用するために、アゾベンゼンを有するポリマーを合成し、その光相転移挙動と接着強度の関係を調べた。その結果、相転移挙動には分子量依存性は見られなかったが、接着強度は高分子量化することにより改善した。

研究成果の概要(英文)：We developed new organic compounds, which showed reversible photo-induced phase transition between solid and liquid at room temperature. In this study, we synthesized an azobenzene molecule showing the photo-induced phase transition and elucidated the crystalline structure to investigate the phase transition mechanism. We calculated photo-isomerization behavior of the azobenzene molecule locating in the center of the crystalline cluster by time-dependent DFT and the calculation result suggested that the photoisomerization from trans to cis of the center molecule is possible even in the crystalline structure. Moreover, we synthesized polymers having azobenzene in the side chain and studied their photo-induced phase transition behavior and adhesion strength in view of application to reversible adhesives. It was found that the phase transition behavior did not depend on the molecular weight, while the adhesion strength was improved as the molecular weight increased.

研究分野：有機材料化学

キーワード：光化学 相転移 有機材料 計算科学 分子動力学 時間依存密度汎関数法

1. 研究開始当初の背景

地球上のあらゆる物質の状態は、気体、液体、もしくは固体のいずれかで一般的に表され、これらの状態は、主に温度によって相互に変化する。例えば、常温で液体の水は0で固体の氷となる。他方、圧力も状態変化を規定する重要なパラメータであり、プロパン、ブタン等の炭化水素は、常温でも高压下で液化することが知られる。では、温度と圧力を変化させることなく、このような気液固の状態変化を可逆的に制御することは可能であろうか。一般的には非常に困難であると考えられるが、もしこのような状態変化が可能な材料ができれば、その応用範囲は、接着剤、粘着剤、記録材料、表示材料、細胞培養基材など、一般民生品分野から情報エレクトロニクス、医療・バイオ分野に及ぶ広範囲なものになると期待される。例えば、不可逆ではあるが「固液」(あるいは「液固」)の状態変化を示すフォトレジスト材料は半導体製造プロセスにおいて必要不可欠なものである。また歯科治療では「液固」の状態変化を示す光硬化性樹脂が利用されている。このように、等温過程での材料の相変化を誘起するには光をトリガーとすることが最も有力であり、実際に産業応用されてきた。しかし、書き換え可能な光記録メディア(DVD-RW など)に利用されている結晶アモルファス相変化が、実際にはレーザー光照射による局所的な加熱を用いているように、真の意味での可逆的固液光相転移を示す材料(図1)はこれまでに知られておらず、従ってその応用例も存在しなかった。

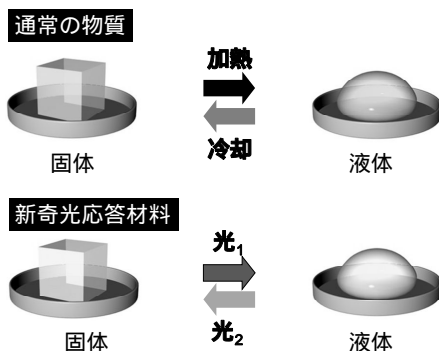


図1. 新奇可逆的光液化固化材料の概念図

このような状況の中、申請者らはアゾベンゼンのトランス-シス光異性化を利用する機能性材料の開発過程で真の意味での可逆的固液光相転移を発現する化合物群を見出した。まず、分子内部に大きなひずみエネルギーを持つ環状のアゾベンゼンを用いることにより、固体結晶から等方性液体への光相転移を発現させることに成功した(図2)。さらに研究を進め、アゾベンゼンを糖アルコール骨格に複数導入した非常に込み合った櫛形構造の化合物において、ついに可逆的固液光相転移の誘起に世界で初めて成功した(図3)。すでに、本研究成果に対して文部科学大

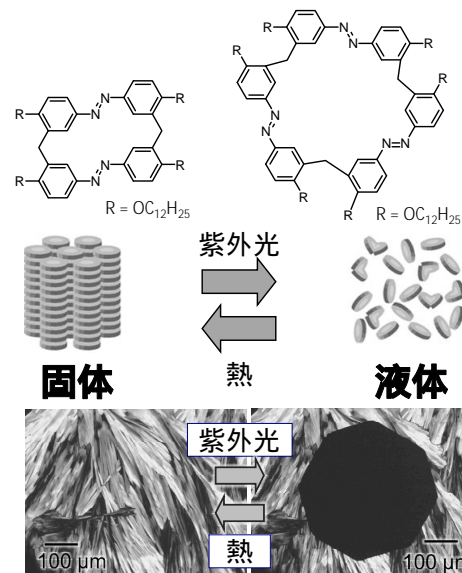


図2. 光固液相転移する環状アゾベンゼン化合物

臣表彰科学技術賞(研究部門)(2013年)が授与されるなど学術的に高く評価されている。また、これら新奇化合物の応用例の1つとして繰り返し利用可能な光接着剤への応用をプレスリリースなどを通して提案してきたところ、これまでに他業種の企業から数多くの問い合わせがあった。しかし、現状では数ミクロンの厚さのサンプルを溶かすために3分間ほど光照射が必要であり、各企業が想定している応用例に対しては感度すなわち相変化速度が遅いという課題が明らかとなった。

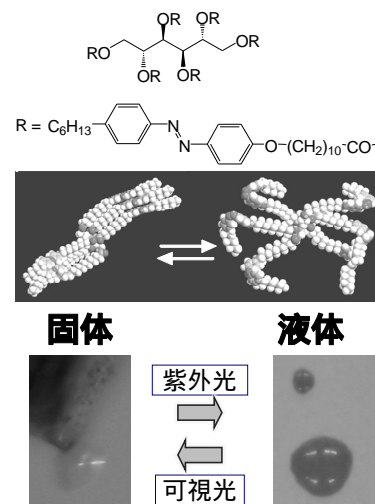


図3. 可逆的固液光相転移する糖アルコールアゾベンゼン誘導体

2. 研究の目的

我々が見出した光誘起固液相転移は、分子構造に着目すると、アゾベンゼン部位のトランス-シス光異性化による幾何学的構造変化に起因することはほぼ間違いないが(図4)、無置換アゾベンゼン分子は溶液中とは異なり、固体中では構造変化に十分な自由体積が確保されず光異性化が困難なことが広く知

られている。このことを考慮すると、我々が見出した新奇化合物群は、固体中において、ある程度の自由体積を有していることが予測される。また、たとえ固体中でトランスシス異性化反応が起こったとしても、固体が融解するかどうかはシス体固有の融点、外界からの熱吸収、シス体とトランス体の相溶性などが複雑に関連していると推測される。これら分子単一の構造とその集合体である固体の物性の相関を実験計測的および計算科学的アプローチの組み合わせにより明らかにし、可逆的固液光相転移のメカニズムを解明すること本研究の目的とする。

また、本材料の有力な応用先の1つとして接着剤が考えらえるが、実用化への課題である硬化・軟化応答速度や接着強度等、接着剤に関わる性能と分子構造の関係を明らかにすることも目的とした。

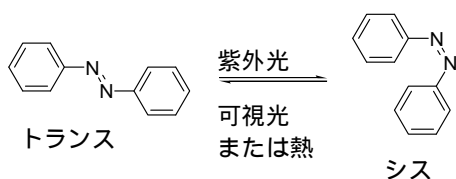


図4. アゾベンゼンの光異性化

3. 研究の方法

(1) アゾベンゼン単量体の分子構造と光相転移の関係および計算科学による検証

まず、議論を単純化するために、アゾベンゼン単量体で光固液相転移を示す化合物を見出し、その分子構造と相転移の関係性を実験により考察した。次に、この実験結果から推察された光固液相転移のメカニズムを検証するために、クラスターモデルに対する時間依存密度汎関数法計算による相転移の再現を試みた。

(2) アゾベンゼン多量体を用いた分子構造と光相転移の関係および接着脱着性能に及ぼす影響

光相転移系化合物を接着剤として応用することを考えた場合、一般的に分子量が大きいほど性能が向上すると考えられる。そこでアゾベンゼンの多量体を合成し、その光固液相転移挙動、および接着剤としての性能を評価し、分子量や分子量分布を含めた分子構造と物性の関係を明らかにした。

4. 研究成果

(1) 理論と実験によるデータを比較するために結晶構造が既知かつ、単純な分子構造を持つアゾベンゼンの単結晶薄膜を作成し、その偏光吸収スペクトルについて検討した。約500ナノメートルのギャップを持つサンドイッチセル内にて、目的のアゾベンゼンの単結晶膜(約1センチ四方)を、光学顕微鏡観察下において成長させることに成功した。この結晶薄膜を用いて偏光吸収スペクトルを測定し、結晶の吸収異方性を実測した。得られた実測結果と、時間依存密度汎関数法によ

る遷移双極子相互作用による理論的なスペクトルを比較した。その結果、実験結果を理論計算が定性的に再現できていることが明らかにになった(図5)。

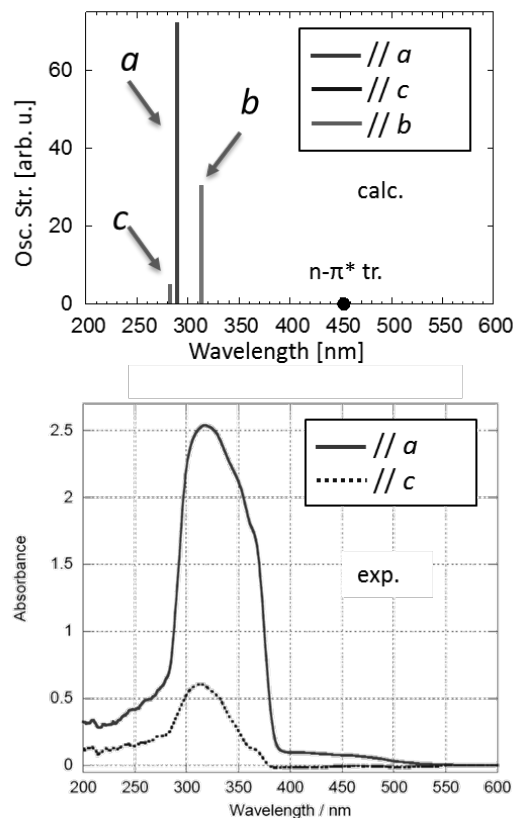


図5. 理論的に求めた結晶の吸収スペクトル(上)および実験で観測された単結晶の偏光吸収スペクトル(下)。a, b, cはそれぞれ結晶方位を示す。

また、固液相転移の素過程であるトランスシス異性化反応が固体状態でどのように起こるかについて理論的に研究した。上記と同様に単純な分子構造を持つアゾベンゼン結晶構造から有限個のクラスターを切り出し、中心に配置した分子に対し異性化反応のポテンシャルエネルギー曲線を、時間依存密度汎関数法により計算した。トランス体からエネルギー障壁に至るまでのエネルギー曲線は、孤立分子のものと比較的似ていることがわかった。このことから周辺分子がある固体状態でもトランスシス異性化が起こりうるということが理論的に示唆された。

このほか、アントラセンの2量体反応プロセスについて理論的研究を行った。

(2) アゾベンゼンの多量体のモデルとして、図3の分子性の糖アルコール誘導体と類似な構造をもつアクリル系の重合体を合成し、その相転移挙動と接着強度について調べた。相転移挙動については、分子性の材料と同様にアルキル鎖長の影響を強く受けることが分かった。一方で相転移挙動に対する分子量

依存性は、検討した範囲内では見られなかった。接着強度については、図6に示すとおり、重合体構造にすることで、大きく改善した。接着の際にホットメルト接着剤と同様な手法で、熱溶解させてから冷やして固める場合を熱硬化、室温において光液化してから光で固める場合と光硬化としてそれぞれの接着強度を測定したところ常に光硬化の方(右の棒グラフ)が熱硬化(左側の棒グラフ)より強い接着強度を示した。分子量依存性の検討から、予想に反して低分子量の重合体で強い強度が観察された。詳細な検討を行うために、制御された重合反応であるリビングラジカル重合法(ATRP法)による合成を試み、これに成功した。この場合もやはり低分子量体において強い接着力を示すことが確認された。

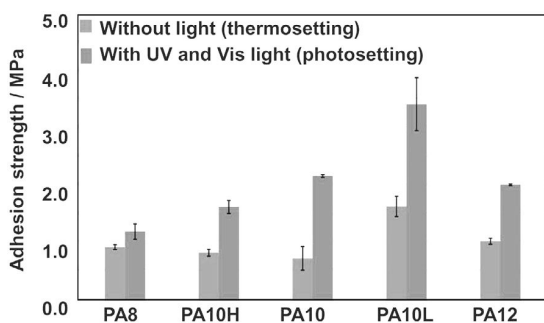


図6. ガラス基板に対するシングルラップシエア試験による接着強度(雑誌論文より)横軸の記号は、高分子の種類を表す。数字はアルキル鎖長(8:オクチル、10;デシル、12:ドデシル)を表し、添え字は分子量(L;約5000、なし;約1万、H;約3万)を表す。

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 4件)

秋山 陽久、光により可逆的に接着/脱着を繰り返す材料、塗装工学、査読有、50巻、2015、25-33

則包 恭央、内田 江美、田中 智子、藤原 享子、永井 英樹、秋山 陽久、Photoinduced Phase Transitions in Rod-shaped Azobenzene with Different Alkyl Chain Length, Journal of Photopolymer Science and Technology、査読有、Vol. 29、2016、149-157

則包 恭央、田中 智子、内田 江美、Azobenzene Crystals Swim on Water Surface Triggered by Light、CrystEngComm、査読有、Vol. 18、2016、7225-7228

秋山 陽久、山下 愛至、深田 環、木原 秀元、吉田 勝、Reworkable adhesives composed of photoresponsive azobenzene polymers、

〔学会発表〕(計 19件)

木原 秀元、秋山 陽久、山本 貴広、松澤 洋子、光化学反応に基づいた機能を発現するソフトマテリアルの開発、高分子同友会勉強会、2014年8月25日、高分子学会(東京都)

下位 幸弘、渡辺 秀治、新津 直幸、アントラセン2量体の光解離に関する理論、日本物理学会2014年秋季大会、2014年9月10日、中部大学(愛知県)

則包 恭央、内田 江美、阿澄 玲子、秋山 陽久、木原 秀元、吉田 勝、フォトクロミック反応を活用した固体-液体相転移現象と固液パターンニング、第63回高分子討論会、2014年9月24日、長崎大学(長崎県)

秋山 陽久、木原 秀元、吉田 勝、則包 恭央、阿澄 玲子、アゾベンゼン誘導体の6量体における光液化固化、第63回高分子討論会、2014年9月24日、長崎大学(長崎県)

木原 秀元、三浦 俊明、下位 幸弘、光相変化を示すアントラセン誘導体-液晶性および光相変化に及ぼすアルキルスぺーサーの偶奇効果、第18回液晶化学研究会シンポジウム、2014年6月13日、香川大学(香川県)

秋山 陽久、可逆接着剤の開発、14-2超分子研究会、2015年1月23日、早稲田大学(東京都)

松本 祐樹、下位 幸弘、則包 恭央、アゾベンゼン誘導体における励起子カップリングにおけるDFT計算、日本物理学会第71回年次大会、2016年3月21日、東北学院大学泉キャンパス(宮城県)

則包 恭央、Light-induced crawling of crystals of azobenzene derivatives on a glass surface、The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (PACIFICHEM)、2015年12月16日、Hawaii Convention Center(米国ホノルル市)

秋山 陽久、木原 秀元、光による可逆接着制御、第64回高分子討論会、2015年9月16日、東北大学(宮城県)

秋山 陽久、木原 秀元、光可逆接着剤の開発、日本接着学会年次大会、2015年6月20日、愛知工業大学(愛知県)

秋山 陽久、木原 秀元、Photochemically reversible adhesives、US Adhesion Society 2016 Annual Meeting、2016年2月21日、Westin Riverwalk(米国サンアントニオ市)

木原 秀元、秋山 陽久、山本 貴広、機能材料:接着と自己修復、シーズとニーズの会「第20回WorkShop成膜」2015年9月2日、産総研臨海センター(東京)

都)
則包 恭央、Crawling of Azobenzene Crystals on a Glass Surface by Light Irradiation, 26th IUPAC International Symposium on Photochemistry, 2016年4月5日、大阪中央公会堂(大阪府)
則包 恭央、Photoinduced Solid-Liquid Phase Transition and Motion of Azobenzene Crystals on a Solid Surface, 2nd International Conference on Photoalignment & Photopatterning in Soft Materials, 2016年11月27日、名古屋大学(愛知県)
秋山 陽久、山下 愛至、木原 秀元、Photochemically reversible adhesives composed of polyacrylates containing mesogenic azobenzenes and effect of molecular weight on adhesion strength for glass plates、2nd International Conference on Photoalignment & Photopatterning in Soft Materials, 2016年11月24日、名古屋大学(愛知県)
秋山 陽久、吉田 勝、Photochemically reversible adhesives based on azobenzene acrylate polymers、2016 Taiwan-Japan Bilateral Polymer Symposium, 2016年9月9日、新竹(台湾)
秋山 陽久、Photochemically reversible adhesives、AIST-IFAM ワークショップ、2016年10月25日、フラウンホーファー-IFAM(ブレーメン、ドイツ)
山下 愛至、秋山 陽久、木原 秀元、青木 健一、Photochemically reversible adhesives and their preparation using living radical polymerization、KJF-ICOMEF 2016、2016年9月5日、ACROS 福岡(福岡県)
山下 愛至、秋山 陽久、木原 秀元、青木 健一、リビングラジカル重合法による光可逆接着剤の合成、第20回液晶化学研究会シンポジウム、2016年7月5日、東京大学(東京都)

〔図書〕(計 1件)

秋山 陽久 他、フロンティア出版、自己組織化マテリアルのフロンティア「光応答相転移を利用するソフトマテリアル」、2015、366

〔産業財産権〕

出願状況(計 1件)

名称: 光可逆接着剤
発明者: 秋山 陽久、木原 秀元、山下 愛

至
権利者: 産業技術総合研究所
種類: 特許
番号: 特願 2016-001777
出願年月日: 2016年1月7日

〔その他〕
ホームページ等
<https://unit.aist.go.jp/ischem/ischem-sm/index.html>

<https://unit.aist.go.jp/esprit/mol-assy/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木原 秀元(KIHARA, Hideyuki)
産業技術総合研究所・機能化学研究部門・研究グループ長
研究者番号: 60282597

(2) 研究分担者

秋山 陽久(AKIYAMA, Haruhisa)
産業技術総合研究所・機能化学研究部門・主任研究員
研究者番号: 80356352

(3) 研究分担者

下位 幸弘(SHIMOI, Yukihiro)
産業技術総合研究所・機能材料コンピュータショナルデザイン研究センター・研究チーム長
研究者番号: 70357226

(4) 研究分担者

則包 恭央(NORIKANE, Yasuo)
産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・研究グループ長
研究者番号: 50425740

(5) 研究分担者

松澤 洋子(MATSUZAWA, Yoko)
産業技術総合研究所・機能化学研究部門・主任研究員
研究者番号: 10358020