

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289062

研究課題名(和文) 高速応答光駆動ソフトアクチュエーターの創製

研究課題名(英文) Development of fast photoresponsive soft actuator

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) 12,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では四官能性アミンの中心部にアゾベンゼンを導入した新規架橋剤N,N-Bis(3,5-diaminobenzoyl)-4,4'-diaminoazobenzene (BDA-Azo)を合成し、二官能性酸無水物との末端架橋法により高分子ゲルを構築した。高分子ゲルのネットワークに導入したアゾベンゼンのうち、光応答性に有効な分子の割合が66%から87%へと大幅に上昇した。新規高分子ゲルの光屈曲速度は従来のゲルの1.5倍に増加した。また、本研究では、架橋密度を高めることにより、セグメント同士の凝集を軽減し、剛直性の高いイミド結合へ変換した後でも本来の変形速度と可逆的光応答性を維持することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Since the oligomer used in the previous study has a molecular weight dispersion, it is considered that the homogeneity of the network is not uniform and, as a result, the photoresponsive speed is slowed. In this study, we synthesized a novel crosslinking agent N,N-Bis(3,5-diaminobenzoyl)-4,4'-diaminoazobenzene (BDA-Azo) with azobenzene embedded in the center of a tetra-functional amine. A polymer gel was synthesized by an end crosslinking method with an anhydride. Among azobenzene introduced in the network of polymer gel, the proportion of molecules effective for photoresponsiveness has greatly increased from 66% to 87%. The light deflecting speed of the new polymer gels increased to 1.5 times that of the conventional gels. In addition, in this research, by increasing the crosslinking density, aggregation between segments was reduced and succeeded in maintaining the original deformation rate and reversible photoresponsiveness even after converting to highly rigid imide bonds.

研究分野：高分子機能材料

キーワード：ソフトアクチュエーター フォトメカニカル 光応答性 高分子ゲル アゾベンゼン ポリアミド酸
ポリイミド

1. 研究開始当初の背景

外部刺激に応答して屈曲するソフトアクチュエーターの開発が活発になされている。例えば 1) 高分子電解質ゲルに電場を印加した際のイオンの移動に伴う、膨潤・収縮を利用したもの、2) 導電性高分子のドーピングによる膨潤・収縮を利用したもの、3) 圧電性高分子を利用したものである。これらのソフトアクチュエーターは数十 Hz から数千 Hz までの、比較的速い応答が可能であるが、電圧を印加するための電極や配線が必要のために遠隔操作ができないという問題がある。そのため、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、マイクロ化学反応容器中では利用することができない。

これに対して光照射による体積変化を利用したソフトアクチュエーターが池田らによって開発された(Y. Yu, *Nature*(2003))。このアクチュエーターはアゾベンゼンを組み込んだ液晶性高分子によって構成されている。光照射はアゾベンゼンのトランス・シス異性化(光異性化)を引き起こし、これが液晶相-等方相転移を誘起するため、光照射部位と照射されていない部位で体積変化が生じる。この現象によってバイメタルのように屈曲するのである。しかし、このアクチュエーターの屈曲速度は圧電アクチュエーターと比較して極めて遅く、数十秒のオーダーである。これはこの屈曲がアゾベンゼン分子自体の変形を反映したものではなく、体積相転移の時間が支配しているからである。

2. 研究の目的

我々はこれまでの研究によって、ネットワーク構造の不完全性や高分子鎖の絡まり合いが応答速度を遅くしていることを見出した(H. Hosono, *Macromolecules*, **46**, 1017, 2013)。そこで、本研究では欠陥の少ないネットワーク構造を形成し、さらに分子鎖の絡まり合いをなくすことにより2秒以下の高速応答性を示す、光駆動型ソフトアクチュエーターの開発を研究目的とする。また、これらの材料を用いて高速光駆動型インテリジェントマイクロポンプを実現する。

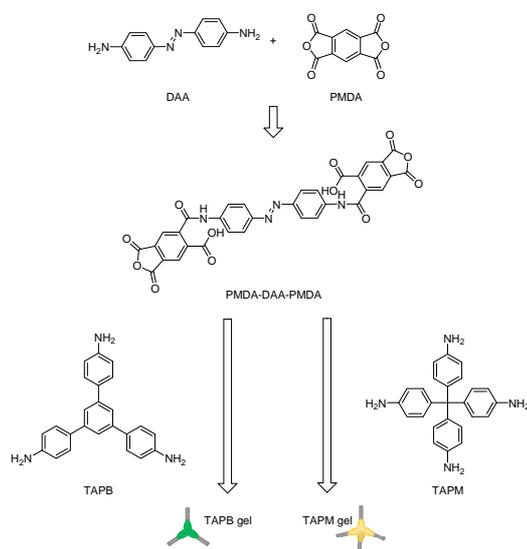
3. 研究の方法

高分子ネットワーク中での電子間の相互作用により、高分子鎖同士が凝集すると、光照射による高分子鎖中のアゾベンゼンの光異性化が抑制され、光応答速度が極端に低下する。そこで、高分子鎖の凝集を防ぐために、側鎖を導入したオリゴマーを設計・合成する。高分子ネットワーク中で網目が切れていると、分子の変形がマクロな鎖に伝搬されないために、光応答速度が遅くなる。従来はオリゴマーと架橋剤の反応率が60%程度しかなかったため、完全な網目の割合が10%程度であった。オリゴマーと架橋剤の反応率を99%以上に向上させ、完全な網目の割合を60%以上に改善し、光応答速度が2秒以下

下のソフトアクチュエーターを開発する。高速光応答性高分子を用いて、光駆動型インテリジェントマイクロポンプを作製し、その性能を評価する。

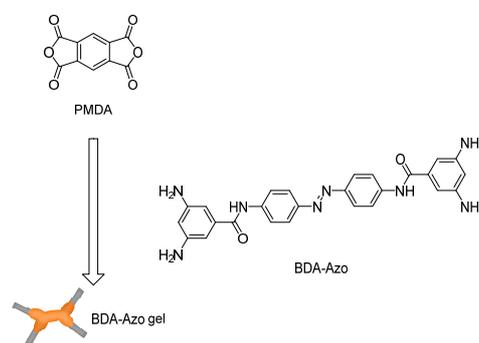
4. 研究成果

4,4'-ジアミノアゾベンゼンを Pyromellitic dianhydride (PMDA) と反応させて分子量が1000程度のアミド酸オリゴマーを合成した。このアミド酸オリゴマーを三官能性の架橋剤 1,3,5-Tris(4-aminophenyl)benzene (TAPB) あるいは四官能性の架橋剤 Tetrakis(4-aminophenyl)methane (TAPM) と反応させて、従来型の高分子ゲルとして、TAPB ゲルと TAPM ゲルを合成した。ゲルの濃度は、アゾベンゼンユニットの数を基準に65 mM となるよう調整し、溶媒には NMP を用いた。以下にその反応スキームを示す。



Scheme 1

四官能性のアゾベンゼン *N,N*-Bis(3,5-diaminobenzoyl)-4,4'-diaminoazobenzene (BDA-Azo) を合成し、これを架橋剤として用い、PMDA と反応させて高分子ゲル(BDA-Azoゲル)を合成した。ゲルの濃度は、アゾベンゼン基が65 mM となるよう調整し、溶媒には NMP を用いた。以下にそのスキームを示す。



Scheme 2

ゲル化直前の液に内径 0.2 mm のガラスキャ

ピラリー的一端を浸し、毛細管現象で液を吸い上げさせることで細い円筒状のゲルを作成した。得られたゲルをキャピラリーごと NMP に 1 日浸漬して膨潤させた。その後、直径 0.15 mm のタングステン線を用いてゲルが崩れないよう慎重に数 cm 押し出し、NMP で満たしたスクリー管に固定した。

まっすぐに伸びたゲルに垂直方向からレーザー光を入射させ、アゾベンゼン基の光異性化に伴うゲルの変形挙動を動画撮影により観察した。*trans* *cis* 光異性化を起こすための光源として I0405SD0030B-IS-TK(オーテックス社製、波長 405 nm、強度 25 mW)、*cis* *trans* 光異性化を起こすための光源として SSL-532-0100-10TM-D(SANCTITY LASER 社製、波長 532 nm、強度 45 mW)を用いた。

TAPB、TAPM、BDA-Azo ゲルすべてにおいて、90° 度以上まで迅速に屈曲した。また、すべてのゲルにおいて、緑色レーザーの照射により、もとのまっすぐな形状に戻った。変形の様子と 90 度まで屈曲するのに要した時間(15 回測定の前平均)を以下に示す。

表 1 90 度屈曲に要した時間

	TAPBゲル	TAPMゲル	BDA-Azoゲル
所要時間 t / s	4.86 ± 0.58	4.75 ± 0.65	3.90 ± 0.49

さらに、青色レーザーの照射を開始した直後、40 度屈曲するまでの様子から、ゲルの変形速度を比較した。

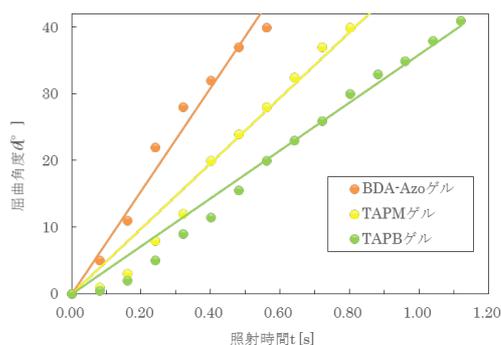


図 1. 青色レーザーの照射時間に対する屈曲角の変化($<40^\circ$)

光照射に対し、今回新たに設計した BDA-Azo ゲルにおいて最も高速な変形特性を發揮した。特に照射開始直後の変形に着目すると、TAPB ゲルの 2 倍、TAPM ゲルの 1.5 倍以上の速度で変形を開始していることがわかった。直径 20 mm の円形に切り抜いた厚さ 2 mm のシリコンシートを型として、スライドガラス 2 枚で挟みこみ、ゲルを作成した。ゲルの重量を測定した後、8 ml の NMP に 10 °C 以下で 48 時間浸漬し、回収した浸漬液を蒸発させることで、ゾルフラクション成分の重量を測定した。溶媒は 24 時間で一度交換した。得られた値から、Miller-Macosko 理論を用いてゲル化反応における反応率、アゾベンゼン基を

含む分子の末端の結合状態、格子点のうち架橋点となるものの割合をそれぞれ見積もった。あらかじめ、各ゲルにおけるアゾベンゼン基の結合状態を、網目鎖 (両末端がゲルの無限ネットワークに結合したもの、光異性化はゲルの変形を導く)、ダングリグ鎖 (片末端のみがゲルの無限ネットワークに結合したもの、光異性化はゲルの変形に直結しない)、ゾルフラクション (ゲルの無限ネットワークに結合しないもの、系外に溶出する) の 3 通りに分類し、それらの割合を反応率に対して見積もった。反応率より求めた、アゾベンゼン基の導入位置を図 2 に示す。

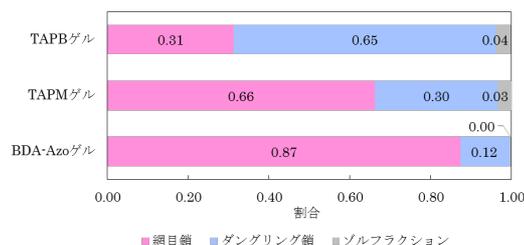


図 2 各ゲルにおけるアゾベンゼン基の導入位置

以上より、BDA-Azo ゲルはアゾベンゼン基が網目鎖に導入されやすく、ダングリグ鎖に導入されにくいことが示された。ゲルの網目構造を変化させ、体積変化に結びつくのは、網目鎖に導入されたアゾベンゼン基の光異性化である。また、ダングリグ鎖に存在するアゾベンゼン基の光異性化は、ゲルの体積変化に直接的には結びつかない。したがって、網目鎖のアゾベンゼン基を増やすと同時に、ダングリグ鎖のアゾベンゼン基を減らすことができる BDA-Azo ゲルは、光応答特性の向上に適した設計であったということが判明した。

得られた各ゲルをキャピラリーごとピリジン : 無水酢酸 = 1 : 1 で混合したイミド化液に 10 日間浸漬し、ゲルをイミド化した。これらのゲルの光応答性を評価した。イミド化した TAPB ゲル、TAPM ゲルは、青色レーザーの照射により屈曲挙動を示した。しかし、緑色レーザーを照射しても、もとの形状には戻らなかった。これに対し BDA-Azo ゲルは、イミド化後でも変形は可逆的に達成された。また、その屈曲速度はアミド酸のものよりも早くなっていた。BDA-Azo ゲルをイミド化することによって当初の目的を達成した。また、このポリイミドゲルが光照射により可逆的なポンプ機能を有していることを確認した。

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 11 件)

Kaeda Aoki, Ryosuke Suga, Yosuke Senga, Kenro Totani, Tei Maki, Hiroshi Ito, Kiichiro

Shinokura, Kazutomo Suenaga, Toshiyuki Watanabe, “Structural analysis and oxygen reaction activity bamboo-like nitrogen doped carbon nanotubes containing localized nitrogen in nodal region”, *Carbon*, 査読有, 119, 2017, 印刷中

Ohsuke Shigehiro, Toshiyuki Watanabe, “Dispersive properties of nitrogen doped carbon nanotubes in solvents synthesized by plasma enhanced chemical supercritical fluid deposition method”, *Colloid. Interface Sci. Commun.*, 査読有, 18, 2017, 印刷中

渡辺敏行, 新奇な光・電子材料の開発、繊維学会誌、査読有、76, 2016, 297-297
DOI:org/10.2115/fiber.72.P-297

Yuichiro Tsubomoto, Kenro Totani, Toshiyuki Watanabe, Shuzo Hirata, Martin Vacha “Long-lived Triplet Excitons Allowed by Intermolecular Hydrogen Bonding in Amorphous Matrix” *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 査読有, 28(4), 2015, 573-577
DOI:10.924/photopolymer.28.573

Takuro Imagawa, Shuzo Hirata, Kenro Totani, Toshiyuki Watanabe, Martin Vacha, “Thermally activated delayed fluorescence with circularly polarized luminescence characteristics”, *Chem. Commun.*, 査読有, 51(68), 2015, 13268-13271
DOI: 10.1039/C5CC04105H

Yuki Katsurada Shuzo Hirata, Kenro Totani, Toshiyuki Watanabe, Vach Martin, “Photoreversible on-off recording of persistent room temperature phosphorescence”, *Adv. Opt. Material.*, 査読有, 3(12), 2015, 1726-1737
DOI:10.1002/adom.201500334

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.*, 査読有, **591**, 2014, 119-125.
DOI:10.1016/j.cplett.2013.11.019

Naoki Yoshihara, Nobuhiko Hosono, Ryota Ohshima, Kenro Totani, Toshiyuki Watanabe “Rigid Polyimide Networks End-linked with Tri- and Tetra-armed Crosslinkers” *Macromolecular Chem. Phys.*, 査読有, **215**, 2014, 988-997
DOI:10.1002/macp.201470031

Daichi Kusano, Ryota Ohshima, Nobuhiko Hosono, Kenro Totani, Toshiyuki Watanabe, “Photo Chemical reaction in azobenzene-containing rigid poly(amide acid) networks”, *Polymer*, 査読有, 55, 2014, 5648-5655.
DOI: 10.1016/j.polymer.2014.09.026

清水美穂、桂田悠基、早崎沙彩、渡辺敏行、藤田恵理、跡見順子「筋芽細胞の張力測定と張力発揮基盤としての細胞接着と細胞外基質」、*体力科学*、査読有、63 (1), 2014, 123-123.

Shuzo Hirata, Vacha Martin, Kenro Totani, Takashi Yamashita, Chihaya Adachi, “Large reverse saturable absorption under weak continuous incoherent light” *Nat. Mater.*, 13, 2014, 938-946
10.138/nmat4081

〔学会発表〕(計 20 件)

軽部瑠美、渡辺敏行、“アゾベンゼン部位を有する四官能性分子を用いた末端架橋型ポリイミドゲルの光応答特性”，第 68 回高分子学会年次大会、2017 年 5 月 29 日～5 月 31 日 幕張メッセ(千葉県・千葉市)

Shinpei Mukadayama, Toshiyuki Watanabe, “Synthesis and Evaluation of absorption Property in Norbornene Copolymer Having 2,4-diamino-s-triazynyl Group”, 日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 16 日～3 月 19 日、慶応義塾大学日吉キャンパス(神奈川県・横浜市)

松本昌也、渡辺敏行、戸谷健朗、「ポリイミドゲルを用いたフォトメカニカルアクチュエーター」, 第 26 回インテリジェント材料/システムシンポジウム, 2017 年 1 月 11 日～1 月 11 日、東京女子医大(東京都・新宿区)

百足山真平、渡辺敏行、“2,4-ジアミノ-s-トリアジニル基を用いた分子吸着剤”, 第 26 回インテリジェント材料/システムシンポジウム, 2017 年 1 月 11 日～1 月 11 日、東京女子医大(東京都・新宿区)

Ohsuke Shigehiro, Toshiyuki Watanabe, “Novel Conductivity Composite Films with Nitrogen Doped Carbon Nanotubes Supercritical Nano Metal Particles”, The 11th SPSJ International Polymer Conference, 2016 年 12 月 13 日～12 月 16 日, Fukuoka International Congress Center(Fukuoka・Fukuoka City)

Kohei Osaki, Toshiyuki Watanabe,
“ Synthesis and Thermal Property
Analysis of Stereo-Block Copolymer
Having 2,4-diamino-s-triazyl group ”,
The 11th SPSJ International Polymer
Conference, 2016年12月13日~12月16
日, Fukuoka International Congress
Center(Fukuoka・Fukuoka City)

Mizuki Kujirai, Toshiyuki Watanabe,
“ Network Structure and
Photoresponsibility in End Cross Linked
Polymer Gel using Novel Cross Linker ”,
The 11th SPSJ International Polymer
Conference, 2016年12月13日~12月16
日, Fukuoka International Congress
Center(Fukuoka・Fukuoka City)

Toshiyuki Watanabe, Ryota. Ohshima,
Kenro Totani, “ Long persistent
Phosphorescence in Metal Free
Polymers ”, 14th International
Conference of Frontiers on Polymers and
Advanced Materials, 2016年11月01日
~11月04日 Daejeon, Korea

軽部瑶美、渡辺敏行、「アゾベンゼンを効
果的にネットワークに導入した新規高
分子ゲルの合成と光応答特性」第65回高
分子討論会 2016年9月14日~9月16日
神奈川大学(神奈川県・横浜市)

渡辺敏行、今川拓郎、平田修造、Vacha
Martin「熱活性化遅延蛍光と円偏光発
光特性を有するメタルフリー有機発
光材料」第25回インテリジェント材
料/システムシンポジウム、2016年1
月08日、東京女子医大(東京都・新
宿区)

今川拓郎、平田修造、渡辺敏行、Vacha
Martin「熱活性化遅延蛍光と円偏
光発光を示すキラルなドナーア
クセプター型分子」有機EL討
論会第21回例会、2015年11
月12日~2015年11月13日、九
州大学伊都キャンパス(福岡県・
福岡市)

小林慶太郎、伊藤満理奈、渡辺敏行「シ
ランカップリング剤でコートした
SrAl₂O₄:Eu,Dyの応力発光特性」
2015年6月12日~2015年6月14
日、平成27年度繊維学会年次大
会、タワーホール船橋(東京都・
江戸川区)

重廣大介、渡辺敏行「窒素含有カー
ボンナノチューブを用いた導電性
フィルムの作製と電気物性」高
分子学会、第64回高分子討
論会、2015年9月15日~2015
年9月17日、東北大学 川内
キャンパス(宮城県・仙台市)

今川拓郎、戸谷健朗、渡辺敏行、平田修造、
Vacha Martin, 「キラルなドナー
アクセプター分子における熱活
性化遅延蛍光と円偏光ルミネ
センス」2015年光化学討論
会、2015年9月9日~2015年9
月11日、大阪市立大学杉本
キャンパス(大阪府・大阪市)

平田修造、Vacha Martin,今川拓郎、戸
谷健朗、渡辺敏行「熱活性化遅延
蛍光と円偏光発光を両立する
分子設計の考察」2015年光
化学討論会、2015年9月9日~
2015年9月11日、大阪市立
大学杉本キャンパス(大阪府・
大阪市)

大島良太、戸谷健朗、渡辺敏行「高
分子にドーピングした燐光色
素の室温大気下での長寿命
発光」第64回高分子学会年
次大会、2015年5月27日~
2015年5月29日 札幌コン
ベンションセンター(北海道・
札幌市)

17 今川拓郎、平田修造、戸谷健朗、
バツハマーティン、渡辺敏行「
トリフェニルアミン部位を有
するナフタセノン誘導体にお
ける光学活性と熱活性化遅延
蛍光」、日本化学会第95春
季年会、2015年3月26日~
2015年3月29日、日本大学
船橋理工学キャンパス(千
葉県・船橋市)

18 小林慶太郎、伊藤満理奈、渡
辺敏行「有機・無機ハイブリ
ッド材料の応力発光特性」
第24回インテリジェント材
料/システムシンポジウム、
2015年1月19日~2015年1
月19日 東京女子医大(東
京都・新宿区)

19 渡辺敏行、軽部瑶美、大島良太
「半屈曲性アゾベンゼン含有
高分子溶液の光照射による
粘性率制御」第63回高分子
討論会、2014年9月24日~
2014年9月26日、長崎大
学文教キャンパス(長崎県・
長崎市)

20 白石亮、渡辺敏行「光照射による
アゾベンゼン含有高分子溶
液の粘性率制御」第63回高
分子学会年次大会、2014年
5月28日~2014年5月30日、
名古屋国際会議場 愛知県
・名古屋市)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：

出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.web.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・技術専門職員
研究者番号：50397014

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()