

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14291

研究課題名（和文）光刺激でガラス転移温度が変化する高分子を用いた高速フォトメカニカル材料の創製

研究課題名（英文）Fabrication of high-efficient photomechanical materials using polymers with photoswitchable glass transition temperatures

研究代表者

楽 優鳳 (Yue, Youfeng)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

研究者番号：00784109

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）：ポリマーネットワークへの新規高速固体-液体転移を有する「光溶融」アゾベンゼンモノマーを組み込むことによって、室温で可逆的なガラス転移温度変化を示し、光の下での迅速な光機械的作動を示す新しい光応答性ポリマー材料を開発した。ポリマーのガラス転移温度が光によって変化することを利用して、フィルムに高速のフォトメカニカルアクチュエーションを引き起こすことが可能であることが実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光エネルギーを効率よく力学的エネルギーに変換できる機能高分子材料は、次世代機能性材料として大きく注目されている。本研究では、光溶融性モノマーの設計と、高速光応答性ポリマー材料の開発における一般的な基盤的知見を提供することに加え、光エネルギー変換装置、光駆動人工筋肉およびソフトロボットの分野における様々な用途における波及効果が期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, by incorporating photomelting azobenzene monomers with fast solid-liquid transition into the polymer networks, a new photoresponsive polymer material has been developed which exhibits a reversible glass transition temperature change at room temperature and rapid photomechanical actuation under light irradiation. It is possible to trigger fast photomechanical actuation in films using light-induced changes in the glass transition temperature of polymers.

研究分野：高分子化学

キーワード：光応答性ポリマー

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

光などの外部刺激に応答して迅速かつ可逆的に変化する新しい材料の開発は、幅広い分野での応用が期待されているため、大きな注目を集めている。光は、正確な遠隔制御ができ、特定の波長（紫外線～赤外線）、強度または偏光方向で使用できるクリーンエネルギー源で非接触刺激である。光エネルギーを応用するための光応答性材料は様々であり、例えば、光スイッチング、データストレージおよびフォトアクチュエータ等が挙げられ、迅速な応答または作動が達成可能であることが特徴的である。しかし、光エネルギーを直接かつ効率的に機械的運動へ変換することができる高速な光応答性ポリマーの開発は依然として大きな課題があり、その幅広い実用的応用を妨げている。その原因として、光機能性分子アゾベンゼン、スピロオキサジン等はバルク材料の粘度および自由体積に影響されやすいため、固体マトリックス中で高速の機械的作動を得ることが困難である。

2. 研究の目的

本研究では、高速光溶解分子およびポリマーの構造設計を活用し、光スイッチング可能なガラス転移温度を有するポリマーの創製と光誘起高速機械応答性の向上を目指す。

3. 研究の方法

具体的には、(1) 光により高速固体-液体転移を有する新規「光溶解」アゾベンゼンモノマーを合成し、(2) 液晶ポリマーネットワークへ導入することで、室温で可逆的なガラス転移温度変化を有する新しい光応答性ポリマーフィルムを創製することにより、(3) 照射下での迅速な光機械的作動を示す光応答性ポリマーフィルムを創製する。

4. 研究成果

1) 高速固体液体転移を有する新規の「光溶解」アゾベンゼンモノマーの合成

近年、「光照射で固体を液体にさせる」という光溶解現象に着目した材料研究が世界的に盛んであり、多くの応用（例えば光で剥がせる接着材料等）として期待されている。しかし、これまで、多くの光応答性分子は長時間の強いUV照射が必要だった。光照射によって室温下で固体と液体の相変化を可逆的に起こす、かつ重合性官能基を有するモノマーはこれまでに報告されていない。

このことから高い光感受性（例えば、数秒以内に固体から液体へ）を有する新規光機能性分子の開発が求められる。ある新規アゾ分子が室温で光照射すると高速な光溶解現象を示すことを最近発見した。図1に示すように、分子は125mW/cm²の光強度で数秒以内にUV照射で固体状態から液体に変化した。アゾベンゼンのメタ位に置換基を有しない場合はこのような高速な光溶解現象を示さ

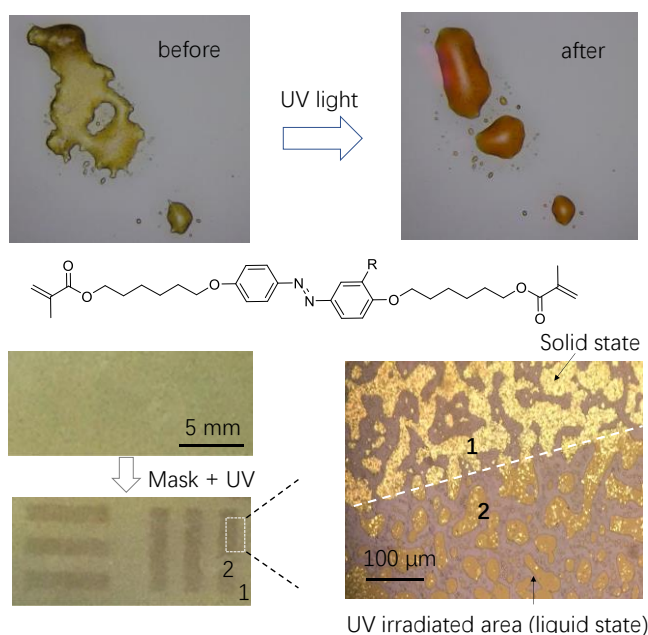


図1. 「光溶解」アゾベンゼンモノマー

ないことから、この位置に置換基を有する分子設計固有の挙動であると推定される。置換基 R (電子吸引力または電子供与性) を変えることで、化合物の光応答性も変化する。また、R はメチル基の場合、光照射により、高速的な固体から液体転移することが確認した。

2) 規則構造をもつ新規自立膜の作製上記の光溶解モノマーを使用して、高分子ポリマーネットワークへ導入する。

イタコン酸グリセリドデシル (DGI) は親水部と疎水部の間にビニリデン基を有する、重合できる分子である。DGI 分子と光溶解アゾベンゼンモノマー一緒にフリーラジカル重合によってポリマーフィルムの作製が成功した (図 2)。DGI 分子は偏光顕微鏡下観察で、大面積で規則的に配列させることが分かった。一方、光溶解モノマーは高い光応答性を示し、また架橋剤としても働くことができる。さらに、DGI およびアゾモノマーの長鎖アルキル鎖 (C12) は、十分な自由体積を可能にし、高次元構造を形成することができる。このポリマーをフィルム材料へと加工するため、光配向セルの中で重合することにより、高い分子配向を持つフィルムを得ることができた。合成したフィルムに関する内部構造の評価は X 線回折、偏光顕微鏡等を使用した。

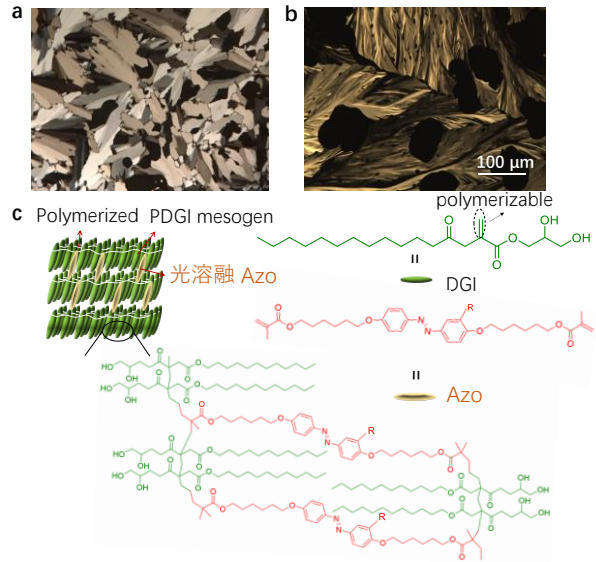


図 2. DGI 分子と高分子フィルムの化学構造

3) 光によりガラス転移温度が変化するポリマーを利用して高速機械応答性を達成する

生体の筋肉組織は、効率よく巨大な筋肉の運動を引き起こすために、究極的な階層構造を持っている。ポリマーの光機械応答性を実現するため、先ず二つ要素が必要だと考えられる。一つは光機能性分子 (アゾベンゼン等) をポリマーに導入する。もう一つはポリマーが規則構造を有する。本研究では、高速光溶解分子を用いて、ポリマー分子鎖の構造は光により変化させられることを利用し、ポリマーのガラス転移温度 (T_g) を変化させることができることを実証した。ポリマーの T_g は UV 照射前後に示差走査熱量計 (DSC) で測定と解析を行った (図 3)。

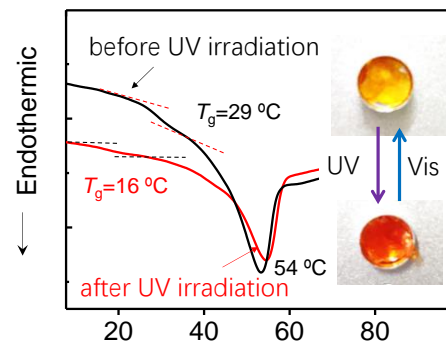


図 3. 光照射によるガラス転移温度の変化

光子の吸収は、まずフィルムの表面で起こり、その後、残留光子が内部領域に吸収される。これは、フィルムの表面と裏面の間の T_g 値の差、すなわち $T_{g-front} < T_{g-back}$ をもたらず。このように、フィルム内部ひずみの差が生じることで、フィルムが入射 UV 光の方向に曲がるという、高速機械応答性を達成させた (図 4)。

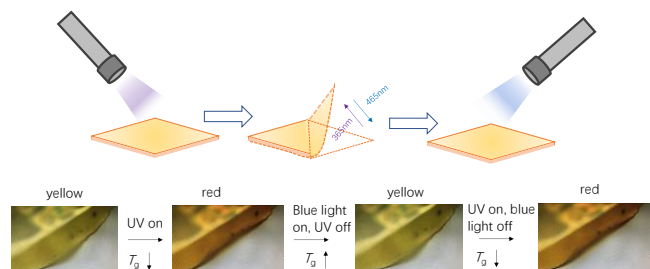


図 4. 光誘起高速機械応答性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Youfeng Yue, Takayuki Kurokawa	4. 巻 11
2. 論文標題 Designing Responsive Photonic Crystal Patterns by Using Laser Engraving	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 10841-10847
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsami.8b22498	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 Youfeng Yue, Yasuo Norikane	4. 巻 11
2. 論文標題 Gold clay from self-assembly of 2D microscale nanosheets	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 568-576
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-019-14260-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Youfeng Yue, Yasuo Norikane, Reiko Azumi, Emiko Koyama	4. 巻 9
2. 論文標題 Light-induced mechanical response in crosslinked liquid-crystalline polymers with photoswitchable glass transition temperatures	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 3234-3241
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-018-05744-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Youfeng Yue, Reiko Azumi, Yasuo Norikane	4. 巻 4
2. 論文標題 Fatigue Resistant Crosslinked Azopolymers with Inhibited H Aggregation for Efficient Photopatterning	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemPhotoChem	6. 最初と最後の頁 5383-5391
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/cptc.202000151	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4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 楽 優鳳、阿澄 玲子、則包 恭央
2. 発表標題 光スイッチング可能なガラス転移温度及び光誘起高速機械応答性を有する液晶ポリマーの創製
3. 学会等名 2019光化学会討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 楽 優鳳
2. 発表標題 ガラス転移温度変化に伴う高速機械的応答を發揮する光応答液晶性高分子材料の創製
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Youfeng Yue
2. 発表標題 Light-induced mechanical response in liquid-crystalline polymers with photoswitchable glass transition temperatures
3. 学会等名 国際光デーシンポジウム2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Youfeng Yue
2. 発表標題 Light-induced mechanical response in crosslinked liquid-crystalline polymers with photoswitchable glass transition temperatures
3. 学会等名 理研-産総研第4回量子技術イノベーションコアワークショップ
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Yasuo Norikane, Koichiro Saito, Youfeng Yue	4. 発行年 2020年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 14
3. 書名 Photosynthetic Responses in Molecules and Molecular Aggregates. Chapter 23.	

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 光応答性アゾ化合物、光応答性組成物	発明者 楽 優鳳、則包 恭 央、Barham Joshua、 小山 恵美子	権利者 産業技術総合研 究所
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2019/010828	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 光応答性高分子化合物、接着剤、光応答体、および光応答性高分子化合物の製造方法	発明者 楽 優鳳、則包 恭央	権利者 産業技術総合研 究所
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2019/009648	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

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
---------	---------