

機関番号：17401

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550192

研究課題名 (和文) 光配向性分子で構造制御した高分子材料の開発

研究課題名 (英文) Development of polymer materials with ordered structure using cross-linking agent .

研究代表者

緒方 智成 (OGATA TOMONARI)

熊本大学・イノベーション推進機構・准教授

研究者番号：90332866

研究成果の概要 (和文) :

高分子ネットワークの架橋構造を制御し、本来は均質な特性と構造が特徴の高分子ゲルに異方的な特性を与えることを目的とした。配向方向を制御するために設計・合成した重合反応および光二量化反応を示すアゾベンゼン架橋剤は高分子中で光配向し、重合あるいは光二量化により高分子ネットワークに固定でき、配向性も保持できる事を明らかとした。しかし、マクロ物性である膨潤挙動への架橋剤の配向性の反映はわずかであり、高分子ネットワークの膨潤による乱れの影響が強いことがわかった。

研究成果の概要 (英文) :

In this study, we have tried to give anisotropy on the swelling - shrinking behavior of the hydrogel by ordering the molecular axis of cross-linker using photo-responsible azobenzene structure. We have introduced binding functional groups in the both sides of azobenzene molecule having photo aligning property. These azobenzene cross-linkers shows photo-orientation and light cure ability in solid polymers. And, the mobility of azobenzene molecules was limited by photo curing in a solid polymer matrix. Although, the influence of limitation of the cross-linker on the swelling - shrinking behavior was insignificant due to the larger disordering of polymer network caused by expansion of network at swelling behavior.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：高分子化学

科研費の分科・細目：材料科学 高分子・繊維材料

キーワード：高分子ゲル・光配向・光硬化・アゾベンゼン

1. 研究開始当初の背景

高分子ゲルの用途としてソフトアクチュエーター (人工筋肉) が挙げられ、導電性高分子等で検討されているが、駆動幅、駆動力、作動環境を全て満たすデバイスは得られて

おらず、より高い機能を有する材料の検討が続けられている。アゾベンゼン類はトランス-シス構造 (E-Z型) の光異性化を行うフォトクロミック分子として知られており、トランス体は棒状、シス体は屈曲した分子形状をと

り、光機能分子として多方面で研究に用いられている。光配向はアゾベンゼンの光特性の一つであり、直線偏光を照射すると分子軸が偏光軸に対して垂直に配向する性質（バイゲルト効果）を有し、液晶の配向制御、複屈折性制御などについて検討が行われている。アゾベンゼン類の光配向には、従来、シス体の熱安定性が低いドナー・アクセプター型のアゾベンゼンのみが用いられていたが、シス体の熱安定性が良いアゾベンゼンでも、トランス体とシス体に共通の吸収波長の直線偏光により光配向することが確認されている。これを背景に、両端に反応性を有する官能基を導入したアゾベンゼンを高分子中で光配向し、その状態で高分子鎖と結合させて架橋構造とし、架橋結合の配向状態を制御することを考えた。高分子ゲルは、わずかな架橋剤により溶媒に不溶となっており、この架橋剤分子の配向方向を一意に決定すれば、マクロ物性である膨潤挙動に影響を及ぼし、例えば、膨潤して体積が伸長する方向の制御が期待でき、生体の筋肉により近いソフトアクチュエーターとなりうる。一定方向のみに伸縮するアクチュエーターは効率が高いだけでなく、心臓のような複雑な伸縮挙動を行うデバイスも可能となると考えられる。

2. 研究の目的

高分子ゲルは等方的な組成と物性を示し、刺激応答性ゲルの刺激応答性も同様に均一に形状変化を示すために、運動効率が悪いだけでなく、固定等も困難である。そこで本研究では、架橋高分子の分子軸の方向制御により架橋高分子の二次構造制御を行い、膨潤-収縮による形状変化が異方的に生じる高分子ゲルの作成を目的とした。そのために、プレポリマーと光配向性の架橋剤を用い、光配向状態で高分子網を固定することで、高分子の二次構造を制御することを手段とした。高分子二次構造の制御が容易にできれば、特定の方向に駆動する刺激応答性ゲルの作成等が期待できる。そこで、光で配向する架橋剤を用いてゲルを作製し、その配向性の固定および膨潤挙動に及ぼす影響を検討した。

3. 研究の方法

本研究の目的を達成するため、計画および中期結果のフィードバックによる計画見直しを行いながら研究を進行した。本研究は、主に次の4ステップで行った。

- ・直線偏光に対して光配向性を有する架橋剤の設計と合成
- ・光配向性架橋剤と反応する刺激応答性を有する N-イソプロピルアクリルアミド (NIPAAm) からなる高分子マトリックスの合成
- ・光配向性架橋剤の光配向性と固定の検討

・得られた高分子の物性評価

実施した検討を、マトリックス高分子の反応性の有無により次の二項目に分類した。

- (1) シンナモイル基を側鎖に有する NIPAAm ポリマーをマトリックスとし両端にシンナモイル基を有するアゾベンゼン架橋剤を用いた系。
- (2) 反応性を有さないポリビニルアルコール (PVA)、単官能性モノマー NIPAAm、両端にビニル基を有するアゾベンゼン架橋剤を光重合した *semi*IPN ゲル

これらの検討について項目ごとに以下に述べる。

(1) プレポリマーと架橋剤を光二量化反応により結合し、架橋ネットワークとする検討を行った。光二量化はラジカル重合とは異なり 1 対 1 の反応であり、より秩序性の高いネットワークが構築できる事を期待した。側鎖にシンナモイル基を有するプレポリマー (NIPAAm-VC)、および両端にシンナモイル基を有するアゾベンゼン架橋剤を合成した (図 1-1)。ここで、シンナモイル基は芳香環を含むために疎水性と π 電子の相互作用により、溶媒への溶解性が大きく低下したため、溶媒及びプレポリマーへの溶解性を向上させるため、メトキシ基を導入したアゾベンゼン架橋剤を設計した (図 1-2)。また、NIPAAm とビニルシンナメート (VC) 比率を変えて共重合し、側鎖に光二量化性のシンナモイル基を導入した光二量化性プレポリマーを作製した (図 1-(3))。これらのアゾベンゼン架橋剤の光応答性および光配向性の確認を行った後、架橋剤の配向固定およびそのマクロ挙動への反映について検討を行った。構造制御した高分子ゲルは、プレポリマーに上記のアゾベンゼン架橋剤を加え、可視直線偏光による光配向を行った後、配向状態を乱さないために可視光と平行な紫外直線偏光を照射し、光二量化による架橋反応を行い作製し、評価を行った。

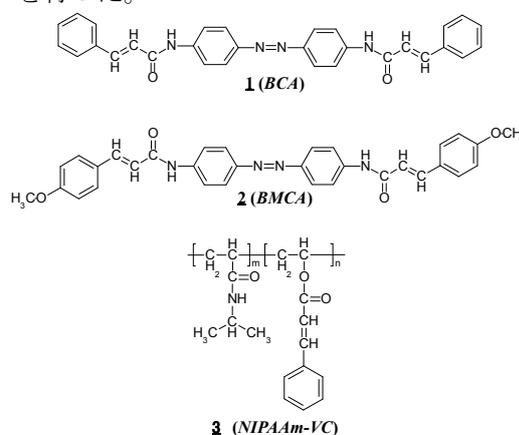


図1 光配向性アゾベンゼン架橋剤および光二量化型プレポリマー

(2) (1) で用いたような反応性プレポリマーは架橋剤としても作用するため、プレ

ポリマーの反応性側鎖の密度を上げると架橋度が過度となる。しかし、この反応性側鎖の濃度が低いと硬化反応性が低く、ゲル化しない課題があった。そこで、光配向後の光硬化における反応性を向上させるために反応性を有さない高分子を母体に、単官能性の低分子モノマーおよびアゾベンゼン架橋剤を加え、光配向後に重合を行うことで *semi*IPN 構造による高分子ゲルの構築を試みた。母体には紫外部に吸収がなく、親水性で製膜性も良いポリビニルアルコール(PVA)、モノマーには感温性の NIPAAm、架橋剤には両端にビニル基を有する光配向性架橋剤を用いた。PVA 中での光配向性の確認と NIPAAm の光重合による母体の PVA を含めた系全体のゲル化の確認を行った。さらに光配向状態で光硬化を行い、得られたゲルの膨潤異方性を確認した。

4. 研究成果

(1) 二種類の光二量化的アゾベンゼン架橋剤が得られた。有機溶媒への溶解性を改善するため、メトキシ基を導入したが溶解性にほとんど差は無く、製膜時には DMSO や DMF などの高沸点極性溶媒を用いざるを得なかった。しかし、これらのアゾベンゼン架橋剤は光異性化性を示し、高分子フィルム中でも光配向性を示した。また、NIPAAm-VC プレポリマーと光配向性架橋剤から作製したフィルムに高圧水銀灯により紫外光を照射したところ、水や溶媒等に不溶となり、この時の吸収スペクトルの変化よりシナモイル基の光二量化的反応を確認した。また、光配向性架橋剤の直線偏光に対する軸選択反応性を確認したところ、アゾ基の長軸に平行な偏光がより高い反応性を示したが、長軸に垂直な直線偏光でも二量化が進行することがわかった。つまり、可視直線偏光により配向したアゾベンゼン分子の配向を乱さない様に照射した可視直線偏光と平行な紫外直線偏光、つまり配向したアゾベンゼン分子の長軸に対し垂直な軸の紫外直線偏光により光二量化が可能であることを確認した。配向性と硬化性を確認したので、光配向性架橋剤を含む NIPAAm-VC プレポリマーのフィルムを用いて光配向と光硬化反応を行い、そのときの配向固定性について評価を行った。光配向処理を行った後、配向したアゾベンゼン分子の配向の乱れやすさを光硬化処理の有無で比較した(図2)。図2の縦軸はアゾベンゼンの長軸の配向性を示しており、ランダム状態では 0 となり、数値が高いほど配向していることを示す。また、グラフの上部に照射した光の種類を示し、LP はアゾベンゼンを配向させる可視直線偏光、CP は配向を乱す可視円偏光を照射している事を示す。三本のラインは、光配向処理前(黒-点線)、光配向処理と同じ方向への配向挙動(赤-実線)、光配向と垂直方向

への配向挙動(青-鎖線)を示している。図2-1 は光配向後に光二量化を行っていないフィルム、図2-2 は光二量化を行ったフィルムである。これらを比較すると、光二量化を行っていない場合には、初期の配向状態にかかわらず、いずれの方向にも同様に配向した。

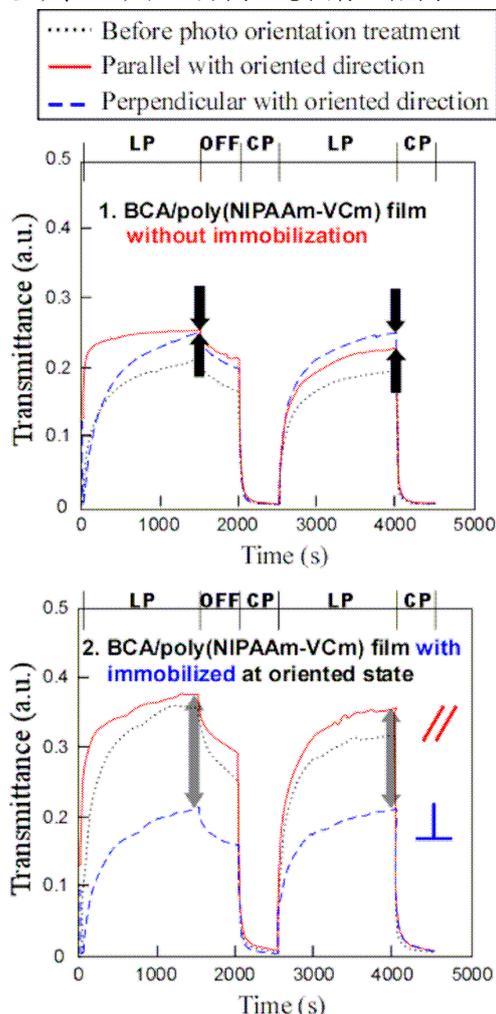


図2 Change in ordered degree of azobenzene in polymer film by Ar⁺ laser. Which show the directional tendency of azobenzene molecule axis.

しかし、光二量化を行った場合、初期の配向と同じ方向へは配向速度、配向度ともに高いが、配向方向に対して垂直の方向へは、配向速度も配向度も低く抑制される事がわかった。つまり、アゾベンゼン基は高分子ネットワークの中である程度自由度を保ったまま、一定方向への配向性が固定されることが明らかとなり、アゾベンゼン架橋剤の分子配向方向が光二量化により束縛できた。光二量化により架橋して得られたフィルムは親水性の NIPAAm を主成分としているためハイドロゲルとなるが、高濃度の疎水性架橋剤を必要としたため膨潤度が非常に低くなり、光配向方向と膨潤度の関連は明確にはならなかった。以上のように、光配向したアゾベンゼン分子軸は高分子ネットワークに光

二量化により固定出来ることが明らかとなったが、マクロ挙動への影響は見いだせなかった。この方法で膨潤-収縮挙動を行うには、より親水性の高いあるいはより反応性の高い架橋剤が必要と考えられたため、イオン性を有する架橋剤を設計して合成を試みたが、溶解性が得られず達成できなかった。同様な目的でアゾベンゼン架橋剤のベンゼン環にメチル基を導入したが、溶解性は改善しない上に反応解析が困難になり、利用に適しておらず検討を断念した。

(2) 母体高分子に PVA、低分子モノマーに NIPAAm、アゾベンゼン架橋剤、光重合開始剤を混合して作製したフィルムに紫外光を照射すると、水に不溶で感温性を示すゲルとなることが確認できた。つまり反応性を有さない PVA に単官能の NIPAAm とアゾベンゼン架橋剤を加えて重合する事で反応に関与していない PVA を含めた *semi*IPN ネットワークを形成し、不溶性のゲルとなった。そこで、この組成のフィルムに可視直線偏光を照射し光配向を行った後、紫外光照射により硬化して得られたゲルの膨潤-収縮に伴う形状変化を観察したが、異方性は見いだせなかった。これは、重合により得られる高分子鎖の自由度が高く、高分子鎖が拡張する膨潤により生じる乱れの程度が大きかったためと考えられる。そこで、高分子ネットワークへの秩序性を与えるため、モノマーを含んだ PVA フィルムを延伸し、PVA 高分子鎖を一方に配向させて重合を行った (図 3(a))。その結果ゲルは、延伸方向への膨潤-収縮が低くなる膨潤異方性を示し、高分子ネットワークの配向方向が重合で固定できることが明らかとなった。続いて、延伸した PVA/モノマーフィルムに延伸方向に対して平行および垂直それぞれに光配向した状態で光重合を行った (図 3)。その結果、光配向せずに硬化させた場合は PVA を延伸した方向への膨潤-収縮の程度は抑制され、異方的な膨潤挙動を示す高分子ゲルが得られた (図 3(a))。さらに光配向を行って硬化した場合、延伸方向に対して垂直に光配向して硬化すると垂直方向への高分子鎖の拡張が抑制され、膨潤は全体的に低下した (図 3(b))。また、平行に光配向して硬化した場合、膨潤が抑制される延伸方向と同じ方向の架橋剤が増えるため、未配向に比べて架橋による延伸高分子鎖の固定効果が低く、延伸による膨潤挙動の差が低下し膨潤度が増加したと推測される (図 3(c))。しかし、これらの差はわずかであり、架橋剤の配向方向の高分子ゲルの膨潤-収縮挙動への影響は明確にはならなかった。固相の高分子中でアゾベンゼン分子の配向およびその固定は可能であるが、マクロ物性である膨潤挙動への影響を及ぼすことは困難である事が示唆された。これは、固相状態でランダムに絡

み合った高分子鎖に光配向で秩序性よりも、膨潤により高分子ネットワークが拡張する際に生じる乱雑性が大きいと考えられる。また、固相で秩序性を十分に高めると膨潤性が失われる事もわかった。

以上のように、従来知られていた高分子中でのアゾベンゼン構造の光配向に加え、テレケリックな二官能性モノマーとして配向状態でマトリックス高分子と反応させると、配向方向の固定が可能であることを明らかに出来た。この配向方向の固定による秩序性は、膨潤のような高分子ネットワーク構造の大きな変化には乱れてしまうが、固相状態での分子運動を束縛することが可能であり、今後の光機能材料への応用が期待できる。

本検討では、高分子ゲルの膨潤-収縮挙動における明確な異方性を発現させることは出来なかったが、膨潤する際の高分子ネットワーク構造の大きな変化を低減するために溶媒を含んだ膨潤状態で秩序性の付与、つまり光配向および硬化を行う方法に検討の余地があると考えられる。

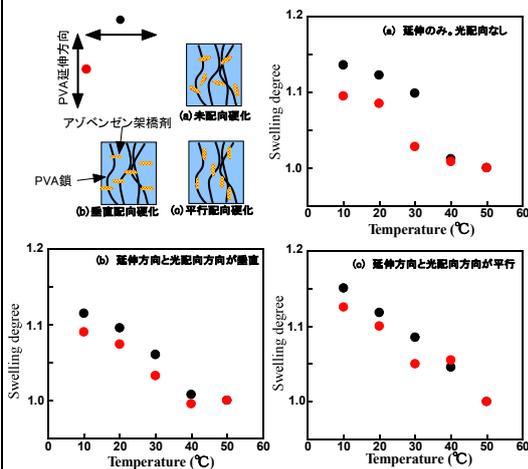


図3 延伸した高分子ネットワークの膨潤異方性への光配向架橋の影響

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)

[学会発表] (計 6 件)

- ① Tomonari OGATA, Kanayo IMURA, Kouhei ITO, Yutaka KUWAHARA, Seiji KURIHARA, "Control of polymer network structure by photochromic cross-linker", 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010/12/17, Hawaii Convention Center
- ② 緒方智成, 居村加奈代, 桑原穰, 栗原清二, "フォトクロミック架橋剤による高分子ネットワークの構造制御", 第 59 回高分子学会年次大会, 2010/5/27, パシフィック横浜
- ③ 居村加奈代, 伊藤浩平, 緒方智成, 栗原清二, "フォトクロミック架橋剤による高

子二次構造の制御”，第 58 回高分子討論会，
2009/9/18，熊本大学

④ 伊藤浩平，居村加奈代，緒方智成，栗原清二，
“フォトクロミックモノマーによる高分子二次構造の制御～光配向性架橋剤の合成と光特性の検討～”，第 58 回高分子学会討論会，2009/9/18，熊本大学

⑤ Kanayo IMURA, Tomonari OGATA, Seiji KURIHARA, “Control of the secondary structure of polymer networks by photochromic monomer”, New Waves in Supramolecular Chemistry and Superstructured Materials. 6th International Forum., 2008/11/21, 熊本大学

⑥ 居村加奈代，緒方智成，栗原清二，野中敬正，
“フォトクロミックモノマーによる高分子二次構造の制御－高分子ゲルのマクロ物性制御”，第 57 回高分子年会，2008/5/28，横浜国際会議場

6. 研究組織

(1) 研究代表者

緒方 智成 (OGATA TOMONARI)

熊本大学・イノベーション推進機構・准教授

研究者番号：90332866

(2) 研究分担者

栗原 清二 (KURIHARA SEIJI)

熊本大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：50225265