

令和 5 年 5 月 24 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05621

研究課題名(和文) 光駆動形状変化を示す架橋性高分子微粒子の開発

研究課題名(英文) Cross-linked polymer particles showing light-induced shape change

研究代表者

伊藤 大道 (Itoh, Tomomichi)

愛媛大学・理工学研究科(工学系)・講師

研究者番号：40363254

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は光刺激で形状や特性を制御できる高分子微粒子に関する。反応速度と微粒子形成機構の考察をもとに分子を設計した後、鋭意検討を進め、一般には合成が困難である架橋構造を導入した光機能性高分子微粒子の合成に成功した。この微粒子は紫外光を照射すると変形し、白色光を照射すると回復挙動を示した。また、微粒子乳化剤として油水混合系の光照射による可逆な乳化/解乳化や、空気中で水滴を取り囲んだリキッドマールからの内包水放出の光制御にも成功し、さらにこの微粒子は再利用特性に優れていた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

温和な光刺激で変形や親水性の変化を示すアゾベンゼン含有微粒子は、微細構造の構築や制御への応用が期待されているものの、再利用が困難であったため、持続して利用が可能な材料ではなかった。本研究では分子設計、合成、分子の集積構造の構築、巨視的な形状の形成に至る分野を横断した考察を経ることで光応答性微粒子に可逆性、再利用性をもたせることに成功しており、材料としての用途開拓への道が拓け、たとえばセルギャップの光制御、微小液滴の輸送や放出、油水混合物の分離などに繰り返し使用できる高機能な材料として提案することができた。

研究成果の概要(英文)：Crosslinked azobenzene polymer particles were developed to achieve light-responsiveness, recoverability, and reusability. Precipitation polymerization and dispersion polymerization of an azobenzene monomer bearing asymmetric divinyl groups successfully endowed crosslinked azobenzene polymer particles with a unique oblate shape and narrow size distribution. Polarized optical microscopy studies indicated that the azobenzene groups were aligned in the particles and had a bipolar configuration. The particles exhibited recoverable light-responsive shape changes upon irradiation with ultraviolet and white light. The precipitation-polymerized and dispersion-polymerized particles produced water-in-oil and oil-in-water Pickering emulsions, respectively, both of which were reversibly destabilized and restabilized by irradiation with ultraviolet and white light. Furthermore, the reusability of the particles in light-responsive liquid marbles was achieved.

研究分野：高分子材料化学

キーワード：高分子微粒子 架橋 アゾベンゼン 光応答 変形 乳化剤

### 1. 研究開始当初の背景

高分子微粒子の機能はサイズ、化学構造、表面機能、形状などによって決められ、これらを外部刺激によって変化させることができれば様々な応用展開が可能となる。この中で、アゾベンゼン含有微粒子は、アゾベンゼンの光異性化に伴って形状や双極子モーメントを変えることから注目されており、かつ、光は操作性に優れ、生体温度でも利用できることから、微粒子の *in situ* 制御に最も適した系のひとつである。しかし、この光応答は該微粒子の変形や永続的な癒着等を伴うため、材料としては不可逆な用途に限られ、応用展開を阻んでいた。変形を可逆にし、永続的な癒着を防ぎ、再利用可能なものにするには架橋構造を導入することが有効だが、乳化重合や分散重合といった高分子微粒子合成手法では微粒子の形成と架橋とが同時に起こるため、架橋微粒子の合成は一般には難しい。

### 2. 研究の目的

本研究では光応答性高分子微粒子の可逆性、再利用性を達するため、光刺激で変形する架橋アゾベンゼン高分子微粒子の合成を目的とし、該微粒子の特徴を活かした光機能材料としての用途開拓を行った。

### 3. 研究の方法

まず、微粒子合成時の微粒子の形成と架橋とのタイミングをずらせば上記の課題が克服できると考え、架橋性アゾベンゼンモノマーの分子設計を行い、これの沈殿重合および分散重合を行った。微粒子の形状とサイズは走査型電子顕微鏡観察から決定した。非球形の特徴的な形状をもつ微粒子が得られたため、その内部でのアゾベンゼンの集積構造と微粒子形状との相関について、偏光顕微鏡を用いて検討した。さらに、365 nm の紫外光や青色を含む白色光を得られた微粒子に照射し、微粒子の光変形挙動とその可逆性、および、微粒子乳化剤としての光機能についても検討した。

### 4. 研究成果

まず、非対称なジビニル基をもつ (*E*)-6-(4-((4-(allyloxy)phenyl)diazenyl)phenoxy)hexyl methacrylate (M6AA; 図1上段) を合成した。高分子の架橋を目的とした場合、通常は対象なビニル基を2つもつジビニルモノマーを使用するが、微粒子の合成においては重合に伴う微粒子の形成と架橋とが同時に起こるため、癒着や合体のない独立した微粒子を得ることは一般には困難である。そこで、メタクリレート骨格をもち、アゾベンゼン末端にアリル基が結合している非対称なジビニルモノマーを設計した。M6AA に含まれるメタクリレート基とアリル基はラジカルに対して反応性に30倍の差がある。こうすることで重合に伴う微粒子の形成に対して架橋の進行を遅らせることができ、安定な架橋高分子微粒子が合成できるのではないかと考えた。

M6AA をモノマーとした沈殿重合による架橋アゾベンゼン高分子微粒子の合成を鋭意検討した結果、*N,N*-ジメチルホルムアミドとエタノールとの混合溶媒を用い、ラジカル開始剤として中性の 2,2'-azobisisobutyronitrile に加え、少量のカチオン性 2,2'-azobis(2-methylpropionamide) dihydrochloride (V-50) を添加した沈殿重合で、癒着のない独立した微粒子を得ることができ(図1中段)、上述の分子設計方針が妥当であることがわかった。通常、沈殿重合や分散重合を含む不均一系重合では真球状の微粒子が得られるが、本研究では興味深いことに、得られた微粒子は扁球状であり、そのサイズも均一で、平均の長軸 0.87  $\mu\text{m}$ 、短軸 0.40  $\mu\text{m}$ 、軸比を(扁球の回転軸方向の直径) / (回転軸に垂直な方向の直径) で定義すると 0.46 であった。V-50 のかわりに、立体安定剤である poly(*N*-vinylpyrrolidone) (PVP) を使用した分散重合でも軸比が 0.77 の扁球状の微粒子が得られた。これらの微粒子は良溶媒であるクロロホルムに分散しても形状を維持していたことから、微粒子内部で架橋構造を形成していることが示唆された。沈殿重合で

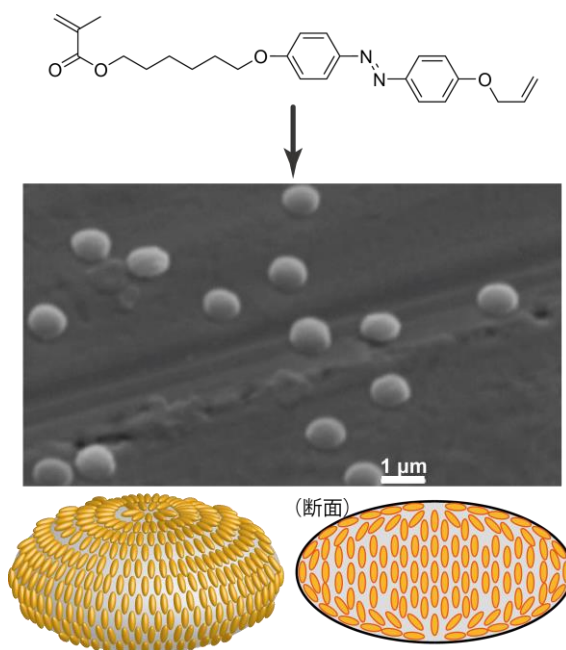


図1. 非対称なジビニル基をもつアゾベンゼンモノマーの沈殿重合による光応答性架橋扁球状微粒子の合成と内部構造の模式図

得られた微粒子は、親水部をもたないため疎水的であり、水には全く分散しなかった。一方、分散重合で得られたものは、表面に安定剤である親水性の PVP が吸着しているため、水によく分散した。このように、機能性高分子からなる架橋微粒子を一段の重合で得ることに成功し、しかも、形状とサイズが同等でありながら表面機能の異なる微粒子を作り分けることができた。なお、粒径や軸比の制御を目的として重合条件を様々に変えて微粒子を合成したが、微粒子が安定に生成される条件範囲が狭く、重合温度や溶媒組成を変えても粒径や軸比を制御することができなかったが、分散重合においては、重合温度を下げると粒径は著しく減少した。

微粒子形成過程と微粒子内部でのアゾベンゼンの集積構造について検討した。まず、重合の初期から微粒子は非球状であり、各々が異方性を保ちながら成長していく様子が観察された。次に、偏光顕微鏡観察から、得られた微粒子内部でのアゾベンゼンの集積構造を確認した。P03 と D04 のいずれも扁球の短軸方向から見ると暗十字を示し、顕微鏡のステージを回転させても像に変化が見られなかった。一方で長軸方向から観察すると明確な複屈折が確認でき、ステージを 45° 回転させるごとに明視野と暗視野とを繰り返した。このことから、微粒子内部でアゾベンゼンは短軸方向に配向しているが、微粒子表面に対してはホモジニアス配向をしているという、双曲型の配向をしていると考えられている (図 1 下段)。扁球状の微粒子を得るには一般には複数の段階からなる操作や複数の成分を添加した重合が必要であるが、剛直主鎖型結晶性高分子の重合誘起相分離においては結晶構造を形成しながら微粒子が成長することで様々な形状の微粒子が得られることが報告されている。我々が以前に報告した、本研究と同様の手法で合成した非架橋性、非球状のアゾベンゼン高分子微粒子でも、GPC 測定を用いた検討から、溶媒中よりも微粒子内部で重合が進行した成分を多く含んでおり、モノマーやポリマーが高次構造を形成しながら微粒子が形成されていると考えられる (ACS Applied Polymer Materials, 2020 年, 2 巻, 2485–2494 頁)。本研究で得られた微粒子は架橋しているため、GPC 測定はできないが、重合条件もモノマーの構造も類似しており、異なるメカニズムでの微粒子形成は考えにくい。アゾベンゼン部位が微粒子の内部で高次構造を形成しながら重合して微粒子が形成されていったため、非球状になったものと考えられる。

架橋アゾベンゼン高分子微粒子の光刺激による挙動を検討した。沈殿重合で得た P03 微粒子を基板上に分散させて 365 nm の紫外光を照射したところ、扁球の異方性を増大させ、長軸が 0.87 から 1.00  $\mu\text{m}$  に、軸比が 0.46 から 0.28 へと変化した (図 2)。紫外光の照射を受けた P03 微粒子は複屈折を失っていた。アゾベンゼンは紫外光に晒されるとトランス体からシス体に光異性化することが知られており、これによって微粒子の内部でアゾベンゼンが配向を維持できなくなったために微粒子が変形したと考えられる。また、シス体のアゾベンゼンは青色光の照射を受けてトランス体に戻ることが知られている。紫外光で変形した P03 に青色を含む白色光を照射したところ、失われていた複屈折を回復し、さらに長軸が 0.90  $\mu\text{m}$  まで回復した。従来の非架橋アゾベンゼン高分子微粒子では紫外光の照射とともに主鎖の流動が起こるため、白色光を照射してアゾベンゼン部位がシス体からトランス体に戻っても形状を回復しなかったが、本研究で得られた架橋アゾベンゼン高分子微粒子は光刺激による微粒子の変形の可逆性を示した。架橋構造を形成していることで主鎖の不可逆な流動が抑制されるため、アゾベンゼンの形状がシス体からトランス体に戻ることによって高次構造が再形成され、主鎖の配置も元に戻り、微粒子の形状も回復したのであろう。一方、分散重合で得られた架橋アゾベンゼン高分子微粒子 D04 では、紫外光を照射してもほとんど変形しなかった。赤外分光スペクトル測定から、すべての側鎖アリル基が架橋に関与しているわけではなく、その転化率は P03、D04 でそれぞれ 8% と 18% であることがわかった。P03 では変形を許容する架橋密度であったのに対して、D04 は架橋密度が高すぎて変形が抑制されたものと考えられる。

沈殿重合で合成した疎水性の P03 は、水中には分散しないがメタノール中には分散した。ここに紫外光を照射したところ、微粒子同士が癒着し、巨視的な凝塊を生成した。この凝塊をクロロホルムに分散させたところ、癒着していた各々の微粒子が独立した。非架橋のアゾベンゼン高分子微粒子では光変形に伴う癒着が永続的であり、クロロホルムには溶解してしまうため、癒着した微粒子の脱着ができなかったのに対して、架橋微粒子の癒着は永続的ではなく、脱着が可能であることがわかる。架橋アゾベンゼン高分子微粒子 P03 の分散性は紫外光の照射で変化し、溶媒を選ぶことで微粒子の回収、再利用が可能であることが示された。なお、分散重合で合成し

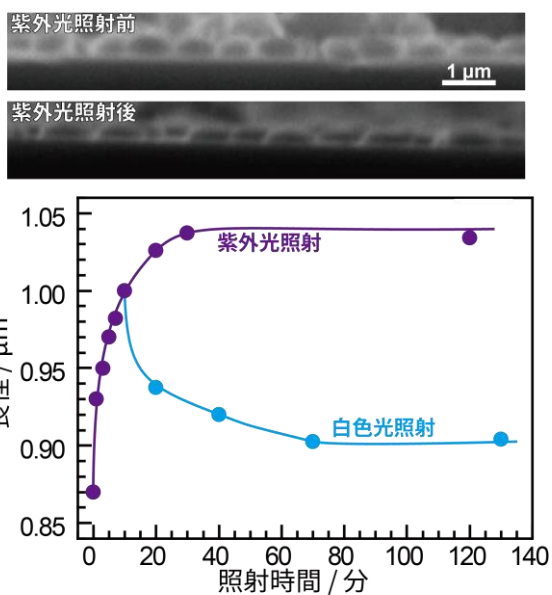


図 2. 架橋アゾベンゼン高分子微粒子の光変形と可逆性



た親水性の **D04** をメタノールに分散したものでは、紫外光を照射しても分散は維持された。微粒子表面に吸着している PVP の立体安定効果がメタノール中でも効いているためである。

微粒子は油水界面に局在することで微粒子乳化剤として機能し、機械的強度の高いピッカリングエマルジョンを与えることが知られている。ヘキサデカンに疎水性 **P03** を分散させ、同量の水を加えて振盪したところ、ヘキサデカンを連続相とした油中水型のピッカリングエマルジョンを生成した。ここに紫外光を照射したところ、ピッカリングエマルジョンは解乳化し、水相と油相の2相に分離した(図 3a 左)。このとき、**P03** 微粒子は油相と水相の界面に局在していた。アゾベンゼンはトランス体からシス体に異性化すると双極子モーメントを増大させ親水性が強くなることが知られている。**P03** をガラス基板上に塗布したところに水滴を垂らして測定した水接触角は  $121^\circ$  であり、紫外光を照射したところ  $91^\circ$  まで低下した。微粒子乳化剤では、水接触角が  $90^\circ$  以上で油中水型、 $90^\circ$  以下では水中油型のピッカリングエマルジョン

を生成するが、 $90^\circ$  では界面の曲率半径が無限大に発散するため、エマルジョンを生成しない。したがって **P03** による油中水型ピッカリングエマルジョンは紫外光で解乳化したことがわかる。また、親水性 **D04** は **P03** とは異なる水中油型のピッカリングエマルジョンを与え、これも紫外光を照射することで解乳化したが、こんどは **D04** が水中に拡散することで2相に分離していた(図 3a 右)。**D04** の水接触角を測定しようと試みたが、水滴中に拡散してしまい、測定ができなかった。しかし、この親水性は水接触角が  $90^\circ$  以下であることを示している。ここに紫外光を照射することでさらに親水性を増したため、**D04** は界面活性を失って水中に拡散し、水中油型ピッカリングエマルジョンは解乳化したことがわかる。このように、架橋アゾベンゼン高分子微粒子の合成法を変えることで、油中水型および水中油型のピッカリングエマルジョンを作り分けることができ、それぞれ紫外光で解乳化させることができた。続いて、これらの解乳化した系に白色光を照射したところ、いずれの系もピッカリングエマルジョンを再形成し、可逆な光応答性ピッカリングエマルジョンの生成に成功した。なお、非架橋アゾベンゼン高分子微粒子でもピッカリングエマルジョンが形成し、紫外光を照射すると解乳化したが、ここに白色光を照射しても同様のピッカリングエマルジョンは再構築されなかった。非架橋アゾベンゼン高分子微粒子の場合、紫外光を照射することで微粒子どうしが不可逆に癒着して凝塊を形成してしまい、不可逆な光応答性しか示すことができない。

油中水型ピッカリングエマルジョンの油相を空気に変えれば、微粒子で水滴が包み込まれたリキッドマーブルを生成することができる。粉状の疎水性 **P03** の上に  $30 \mu\text{L}$  の水滴を垂らし、さらに粉状の **P03** で覆い、これをピンセットでつまんで過剰な **P03** を落とすことで直径  $4 \text{ mm}$  のリキッドマーブルを作製した。ここに紫外光を照射したところ、照射面が徐々に凹んでいき、これに応じて内包していた水が少しずつ放出された(図 3b)。この挙動は内包液の放出量の制御を可能にする。なお、このとき照射面の表面温度が  $70^\circ\text{C}$  に上昇していたが、紫外光照射前のリキッドマーブルを  $70^\circ\text{C}$  のプレートの上に置いても形状に変化が見られなかったことから、紫外光照射によるリキッドマーブルの変形は、**P03** の紫外光吸収による光熱変換によるものではないことがわかる。**P03** の水接触角が紫外光の照射で  $121^\circ$  から  $91^\circ$  まで低下することを考慮すると、紫外光照射面の曲率半径が無限大に発散することで平坦化し、凹んでいったものと考えられる。変形したリキッドマーブルから **P03** を回収し、乾燥させ、白色光を照射したところ、ふたたび微粒子乳化剤として別のリキッドマーブルを作製することができ、再利用性に優れることを確認した。一方、非架橋アゾベンゼン高分子微粒子でも紫外光照射で徐々に変形するリキッドマーブルを作成できたが、このときに微粒子が不可逆に癒着してしまい、再利用することができなかった。

以上のように、本研究では架橋アゾベンゼン高分子微粒子の合成に成功し、可逆な光変形、さらには微粒子乳化剤としての機能を通して可逆で再利用性に優れる光機能材料であることを示し、従来のアゾベンゼン高分子微粒子の課題を克服することができた。なお、これらの成果は学会発表のほか、*ACS Applied Polymer Materials* 2023 年, 5 巻, 2787–2797 頁に論文として掲載された。

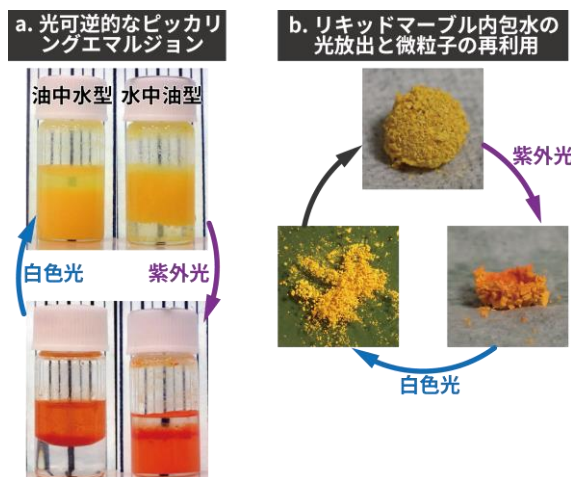


図 3. 架橋アゾベンゼン高分子微粒子の微粒子乳化剤としての光機能

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Itoh Tomomichi, Kimoto Moeka, Kuroda Natsumi, Ishizaki Keisuke, Yukihiro Eiji, Shimomoto Hiroaki, Ihara Eiji	4. 巻 5
2. 論文標題 Light-Responsive Crosslinked Polymer Particles from Heterogeneous Polymerization of an Asymmetric Divinyl Azobenzene Monomer	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 2787 ~ 2797
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsapm.3c00031	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8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 白 洋洋・下元 浩晃・井原 栄治・伊藤 大道
2. 発表標題 ラジカル反応性の差を利用した架橋高分子微粒子の合成
3. 学会等名 第36回中国四国地区高分子若手会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木本 萌花・寺西 太一・行廣 英二・下元 浩晃・井原 栄治・伊藤 大道
2. 発表標題 可逆な変形を示す架橋アゾベンゼン高分子微粒子の沈殿重合による合成
3. 学会等名 第36回中国四国地区高分子若手会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木本 萌花・寺西 太一・行廣 映二・井原 栄治・下元 浩晃・伊藤 大道
2. 発表標題 可逆な変形を示す架橋アゾベンゼン高分子微粒子の沈殿重合による合成
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木本 萌花・行廣 映二・下元 浩晃・井原 栄治・伊藤 大道
2. 発表標題 架橋アゾベンゼン高分子微粒子の合成と光機能
3. 学会等名 第21回ミクロスフェア討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 荒井 美咲・下元 浩晃・井原 栄治・伊藤 大道
2. 発表標題 架橋性アゾベンゼンモノマーを用いた高分子微粒子の合成
3. 学会等名 2020年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 白 洋洋・下元 浩晃・井原 栄治・伊藤 大道
2. 発表標題 ラジカル反応性の差を利用した架橋高分子微粒子の合成
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 木本 萌花・寺西 太一・行廣 英二・下元 浩晃・井原 栄治・伊藤 大道
2. 発表標題 架橋アゾベンゼン高分子微粒子の合成と光応答
3. 学会等名 2022年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 白 洋洋・下元 浩晃・井原 栄治・伊藤 大道
2. 発表標題 ラジカル反応性の差を利用した架橋高分子微粒子の合成
3. 学会等名 2022年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

愛媛大学大学院理工学研究科理工学専攻応用化学講座高分子化学研究室ウェブ  
<http://www.ach.ehime-u.ac.jp/poly/index.html>

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