

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月10日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的萌芽

研究期間：2010～2012

課題番号：22656180

研究課題名（和文） 音で変わるソノクロミズムデバイスの開発

研究課題名（英文） Sonochromic device changing with sound stimuli

## 研究代表者

小林 高臣 (KOBAYASHI TAKAOMI)

長岡技術科学大学・工学部・教授

研究者番号：90225516

## 研究成果の概要（和文）：音で変わるソノクロミズムデバイスの開発

本研究は音で変わるソノクロミズムデバイスの開発について、超音波を用いて色素やポリマーの会合状態を制御する事で、新たな音に応答する材料開発を行った。特に 23-143kHz の超音波をポリマーと色素からなる複合系に照射したところ、例えばポリアクリル酸の場合、4級アンモニウム塩を含むカチオン性の色素の会合が、促進され、スペクトロ変化を生じる事がわかった。また、ポリアクリル酸のカルボン酸基同士の水素結合がきれ、赤外窮すスペクトルにも変化を生じた。これによりまた系の粘性も著しく低下するという興味深い現象を見出した。これらの結果は音に応答するデバイスの開発に有用であり、今後、この成果を活用したソノクロミズムについての研究を展開する上で重要な結果を示した。

## 研究成果の概要（英文）：Sonochromic device changing with sound stimuli

This research project is focused on sonochromic device changing with sound stimuli. The subject was studied with ultrasound equipments, which could expose ultrasound having 23 to 143kHz frequencies to aqueous components of polymers and dyes. The idea on this research was applied to be monitored absorption spectra of visible and infrared regions after the ultrasound exposed. Actually resultant data implied that ultrasound influenced the spectral changes of aqueous polymer solution including water-soluble dye, quaternary azopridium benzene. The results suggest that the ultrasound exposure with 43 kHz frequency enhanced the dye aggregation in the aqueous soluble polymer solution for poly acrylic acid. In addition with these results, the research found evidence on that ultrasound exposure extremely reduced the polymer solution viscosity. Infrared analysis also supported that ultrasound broke hydrogen bondings in the polymers. But, the breaking of the polymer was recovered without the exposure to the original condition without decomposition. These results indicated that ultrasound could control the hydrogen bonding breaking and formation in the aqueous polymers. There is possibility to apply this phenomena for new device to sound stimuli-chromism.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,500,000	0	2,500,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	300,000	3,800,000

研究分野：プロセス工学

科研費の分科・細目：反応工学・プロセスシステム

キーワード：超音波、ポリマー、ソノケミストリー、吸収スペクトル変化、クロミズム

### 1. 研究開始当初の背景

我々は、これまでに超音波を外部刺激として、ポリマー内の水素結合が28—100kHzの範囲の音波により切れて粘度等のポリマー物性に影響を及ぼすことや(2009, *Applied Materials and Interfaces*, 1(12), 2755–2762)、感温性ポリマーの水分子の水素結合状況を音効果により影響させ、膨潤状況を制御する研究(2006, Kobayashi et al, *Chem. Lett.*, 35(7), 776-777)を行ってきた。また、両親媒性のアゾベンゼンポリマーの会合制御の研究(2010, Yu, Kobayashishi et al, *Macromol. Rapid Commun.*, 2010, 295(1), 26–31)を行っており、これまでの研究成果を踏まえ、本研究ではソノクロミズムの研究の着想に至った。

本提案で、水素会合性の色素分子の会合状態に超音波を照射し、水素結合形成性色素の状態を制御する事を試みる。特に色素分子はH会合、J会合状態を高濃度においては誘発する。この現象は液晶性を示すアゾベンゼン系色素で、すでに確認済みである。従って、水素結合により誘発されたこれらの色素会合状態に外部刺激として音波を照射し水素結合形成を阻害すれば、色素の会合状態はモノマー体へと移行する。その際に、隣接する環境に存在する溶媒は、色素に溶媒和することになり、会合体の色は、溶媒和した色素の色に変化する。一方、音波照射を止めると、色素の会合が促進され、それに伴い色が元に戻る。この色素会合平衡を、カルボン酸期を含むポリ(メタ)アクリル酸にカルボキシル基、またはアミノ基を有するアゾベンゼン色素を水素結合により会合させ、希薄系においてもポリマーセグメントへの濃縮を誘発させた場合に、音波の有無による吸収スペクトル変化追跡し、ソノクロミズム現象を検討する。

当該分野における本研究の学術的な特色及び予想される結果と意義としては下記があげられる。本研究の学術的特徴は、これまで全く研究されていないソノクロミズムという全く新しい概念を提案し、その未知なる研究を期間内に遂行するところにある。しかし超音波の様な外部刺激に応じて、色物質である色素の会合、凝集状態と単体化状態を制御できれば、今後のデバイス技術の新たな技術展開として、新分野を切り開くことになる。また、これを解明することにより学術的な特色、意義も高く、新規デバイス開発につながり、研究の社会への貢献が期待できる。

### 2 研究の目的

本研究の目的は、ソノクロミズムを提案し、音を利用した材料の色変化の制御について検討する。すなわちクロミズムとは(chromism)は、物質の光物性(色・蛍光など)を外部刺激によって可逆的に変化させる現象であるが、熱、光や電気を利用した研究例は極めて多い。これに対して音を利用したのchromizum例は全くなく、音により色素等の色変化を活用したデバイス開発の基礎研究として挑戦的萌芽研究としてふさわしいものと考えられる。そこで、本提案では、超音波照射により色素分子の会合状態を制御し、これに誘発された可逆的色調変化を詳しく検討する。

### 3. 研究の方法

多くの場合、クロミズムは色素等の共役系分子の $\pi$ 軌道やd軌道の電子状態が変化するために引き起こされ、外部刺激として、熱(サーモクロミズム(thermochromism))、光(フォトクロミズム(photochromism))、電気(エレクトロクロミズム(electrochromism))で、クロミズムを示す物質は目的とする色変化を示すように分子設計された人工物質も多く合成されている。音を外部刺激として利用する研究は、申請らにより精力的に行われてきたが、これに着目している研究者は世界的に見ても極めて少なく、ソノクロミズムの研究例は無い。これは、外部刺激としてクロミック媒体に注入されるエネルギー量に影響するためである。エネルギーとしての熱、光、電気については、共役分子の化学構造を変えるためには十分である。しかし、熱や光のようなエネルギーとしての音となると現段階では、まだその議論は明確な分野の学会でも明確な定義はなされていない。そこで、当該研究では、エネルギーの少ない音場でも、水素結合性会合体がモノマーとの平衡状態を取るという結果から、水素結合により促進された色素会合系に着目した。すなわち、色素間に作用する相互作用状態が、それを促進している水素結合で支配されている場合、その水素結合性を断ち切る事により、色素の相互作用状態は他の平衡系に移行する。この際に、水のような極性分子が近傍に存在する場合、溶媒和により安定化を受け、その状態は安定な吸収スペクトルまたは蛍光を示す。一方、音による刺激供給を断った場合には、色素の会合が優先的に起こり、色、または蛍光状態も会合系のものとなる。

ソノクロミズムのモデル系として、カルボ

ン酸基、またはピリジル基またはアミノ基を有するアゾベンゼンを用い、水素結合会合体を形成させる。また、水素会合性のポリアクリル酸を用いた水系でのモデルアゾベンゼンの水素結合形成によるポリマー系凝縮系を利用し、低色素濃度でも吸収スペクトルを計測できる条件で、超音波を照射する。そのためには、現有の28、45、100、500KHz周波数の超音波反応装置を利用する。照射直後のスペクトルはファイバースコープタイプの分光光度計を利用し、その場観察をした。また、水素結合の超音波による変化は極めて重要な情報をもたらすため、赤外吸収分光法を組み込んだ超音波装置を試作し、赤外吸収スペクトル変化による水素結合の崩壊と超音波がない場合での水素結合の再形成について詳しく検討した。更に超音波を照射した際に、水系にどの程度吸収されるかを、超音波周波数を変化させて、計測できるシステムを構築した。また、カチオン性アゾベンゼン色素と高分子電解質においてソノ色素の会合状態と超音波照射系においてのスペクトル変化を検討し、ソノクロミズムの効果を調べた。

#### 4. 研究成果

本研究では、音で変わるソノクロミズムデバイスの開発を目指し、その基礎的な検討を行うため、超音波システム（現有）を用い、ポリマー色素系、ポリマー系に超音波を水系で照射する事で、素材の吸収スペクトルを可視領域、赤外領域で計測し、超音波で誘発されるクロミズムについて検討した。特に、超音波を23kHz-147kHzと変化させ、照射した結果、水素結合性の高分子水溶液の粘性が著しく減少し、超音波照射を止めると、また徐々に粘性が回復し、元の値に戻る事を見出した(Ultrasonics Sonochemistry, 20(4), 1081-1091(2013))。この結果を受けて、赤外吸収スペクトルを測定したところ、3200cm<sup>-1</sup>と1500-1600cm<sup>-1</sup>領域の吸収が超音波により変化する事を見出し、粘性の回復と同時に、吸収スペクトルも、もとに戻る事を観測できた。この変化を感温性のNIPAM共重合体(Ultrasonics Sonochemistry, 18(5), 1185-1192(2011))やそのマイクロビーズ(Ultrasonics Sonochemistry, 20(5), 1271-1275(2013))で観測した。これらをまとめると下記のような成果が得られた。超音波による水溶性高分子の水素結合について赤外吸収分光法と超音波法を組み合わせた実験を行ない、43kHz照射により著しい粘度低下に対応してスペクトル変化も観測できた特に超音波による水素結合の崩壊が生じている事を示した。特に、赤外吸収スペクトル変化が、超音波照射により特にOH伸縮の領域で可逆的に生ずる事を示した。この効果を周

波数を変化させる事で、調べた結果、水素結合性の高分子水溶液系では、43-45kHzの超音波吸収が促進される事を見出し、その吸収モデルを構築し、それぞれのポリマー系において吸収係数を評価した。

またカチオン性アゾピリジニウムベンゼン色素を新規に合成し(Macromol. Rapid Commun., 32(4), 378-383, (2011)), その色素と種々の電荷の高分子電解質との相互作用における超音波効果について検討した。アニオン性高分子電解質であるアクリル酸とはイオン濃縮により局部的に高濃度の色素濃縮を実現できる事を見出し、超音波照射により会合性が変化させる事を試みた(ソノケミストリー討論会、2012年11月9日明治大学理工学部生田キャンパス)。色素とポリアクリル酸の比率を変化させた結果、色素に対して100倍量のアクリル酸の時に著しい淡色効果が観測できた。

周波数としては43kHz(50W強度)の超音波を色素溶液に照射した結果、紫外可視領域の吸収スペクトルが変化した。超音波を10-30分照射した際に、低濃度の色素濃度にも関わらず、色素同士が会合している事を吸収スペクトル変化は示した。特にアルカリであるpH9付近の溶液で変化が現れ、超音波照射によりポリイオンと色素間のイオン結合に超音波が何らかの作用をし、スペクトル変化が観測できた。

前述のポリマー水溶液の粘度変化の結果を受け、水素結合性のアゾピリジニウム色素を新規に合成し、ポリビニルアルコール水溶液で色素の会合性と超音波照射効果について現在検討しており、イオン結合系に比べて、色素会合性の程度が超音波照射により変化しており、新たなデバイスの可能性を示唆している。この研究成果については今後、研究発表等で報告する予定である。

#### 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6件)

- 1) Sono-respond on Thermosensitive Polymer Microgels Based on Cross-linked Poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid, Josué Addiel Venegas Sanchez, Takayuki Kusunoki, Motohiro Tagaya, Takaomi Kobayashi, Ultrasonics Sonochemistry, 20(5), 1271-1275(2013)
- 2) Ultrasound Effect Used as External Stimulus for Viscosity Change of Aqueous Carrageenans, Josué Addiel Venegas Sanchez, Motohiro Tagaya, Takaomi Kobayashi Ultrasonics Sonochemistry,

- 20(4), 1081-1091(2013)
- 3) Ultrasound Effect of Interpenetrated Hydrogels Having Hydrogen Bonding Networks in Poly(Vinylalcohol)/Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate) by Using FT-IR Spectroscopy Kazuki Nakasone, Venegas S. Josue Addiel, Motohiro Tagaya, Takaomi Kobayashi, Transactions on GIGAKU 1(2012)01021/1-6
- 4) Easy Fabrication and Morphology Control of Supramolecular Liquid-Crystalline Polymer Microparticles  
Hui Liu, Takaomi Kobayashi, Haifeng Yu, Macromol. Rapid Commun., 32(4), 378-383, (2011).
- 5) Ultrasound Stimuli on Viscometric Change of Aqueous Copolymers Having Acrylic Acid and N-isopropyl Acrylamide for Thermo-sensitive segments, Ngo Le Ngoc, Takaomi Kobayashi, Ultrasonics Sonochemistry, 18(5), 1185-1192(2011).

[学会発表] (計 5 件)

- 1) アゾピリジニウム塩色素/ポリアクリル酸水溶液の吸収スペクトルへの超音波効果  
祝懐端、周衛民、多賀谷基博、小林高臣  
第 21 回 ソノケミストリー討論会、2012 年 11 月 9 日 (金) ~ 10 日 (土) 明治大学理工学部 生田キャンパス (東京)
- 2) Ultrasound effect on morphology change in phase separation of azobenzene amphiphilic block copolymers,  
Masato Nakaguchi, Takaomi Kobayashi  
The 20th Annual Meeting of the Japan Society of Sonochemistry &  
The International Workshop on Advanced Sonochemistry 2011 (IWAS 2011) Nagoya November 3-4, p111-112.
- 3) Effect of ultrasound on acrylic acid-N-hydroxyethylacrylamide copolymers containing hydrogen bond networks  
Venegas Sanchez Josue Addiel, Takaomi Kobayashi, The 20th Annual Meeting of the Japan Society of Sonochemistry &  
The International Workshop on Advanced Sonochemistry 2011 (IWAS 2011) Nagoya November 3-4, p106-108.
- 4) Takaomi Kobayashi, Pacificchem 2010, (Invited lecture), Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20 (2010),  
STIMULUS RESPOND TO POLYMER INTERACTION BY ULTRASOUND.
- 5) 水素結合ネットワークを含む非イオン性ポリマー水溶液の超音波吸収  
ヘネカス サンチェス ホスエアティエル,  
コリ コク, 小林高臣, 第 19 回ソノケミスト

リー討論会, 東京工業大学 すずかけ台キャンパス, 10 月 21, 22 日 (2010)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.mst.nagaokaut.ac.jp/function/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小林 高臣 (KOBAYASHI TAKAOMI)

長岡技術科学大学・工学部・教授

研究者番号 : 90225516