

刺激応答性材料の開発

亀山 敦* 石田 良仁** 川口 春馬*** 上田 充***

Development of Stimuli-responsive Materials

Atsushi KAMEYAMA* Yoshihito ISHIDA** Haruma KAWAGUCHI*** Mitsuru UEDA***

1. プロジェクト研究の概要

熱、電場、光などの外部刺激に応答する刺激応答性材料は、複雑なミクロ構造で形成されるデバイスの素材として、また動的な材料(ケモメカニカル材料)として注目されている。本プロジェクト研究では、分子の熱および光転位反応を基盤とする屈折率増加材料、および光で体積が変化するハイドロゲル微粒子の基礎研究を行った。

2. 熱および光応答性屈折率変化材料の開発

熱や光刺激によって屈折率が変化する透明ポリマー材料は光回路への応用が検討されている。我々は、側鎖に芳香族複素環を有するポリマーフィルム中の熱転位反応により、フィルムの屈折率が0.01程度大きくなることを報告した⁽¹⁾。しかし、芳香族複素環の構造と反応性、および屈折率変化の相関関係は明らかになっていない。そこで本研究では、上記ポリマーの参照化合物として、安息香酸誘導体を合成し、前述の課題について詳細に検討した。

安息香酸エステル誘導体 **1-6a** 結晶の熱転位反応の進行はFT-IR スペクトルより確認された。ポリメチルメタクリレート(PMMA)に **1-3a** を 30 wt% 分散したフィルムを 80 °C で加熱したところ、フィルム中の **1-3a** の転化率は加熱時間に対して直線的に増加した。また、熱転位反応の速度は安息香酸エステルの *p*-位の置換基の電子吸引性の序列(CN>H>OCH₃)と一致した。これは *p*-位の電子吸引性置換基がカルボニル炭素(C=O)の δ^+ 性を高め、熱転位の反応性が向上したためだと考えられる⁽²⁾。

次に、**1-3a** を 50 wt% (**1-2a**)、または 30 wt% (**3a**) 含む

表 1. 安息香酸エステル誘導体の構造と熱転位反応

Ester	X	Y	Z	<i>T_m</i> ^{a)} (°C)
1a	H	S	O	115
2a	OCH ₃	S	O	115 ^{b)}
3a	CN	S	O	136
4a	H	O	S	123
5a	OCH ₃	O	S	161
6a	CN	O	S	161 ^{b)}

a) Measured by DSC under N₂ flow with heating rate of 10 °C.

b) Clear exothermic peak was not observed.

PMMA フィルムを 80 °C で 1 h 加熱した。 **1-2a** フィルム (50 wt%) では加熱後に屈折率が 0.011~0.012 増加した。

次に、光転位反応を利用した屈折率変化材料を指向し、芳香族複素環を有するベンジル誘導体の光化学反応および屈折率変化について検討を行った。

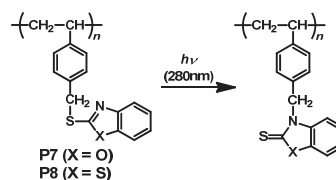


図 1. **P7** および **P8** の光化学反応。

側鎖に芳香族複素環を有する側鎖ベンジルポリマー **P7** および **P8** フィルムへの 280 nm 光の照射に伴う光化学反応を UV-vis スペクトル変化により調べたところ、単一の光化学反応が進行していることが確認された。また、FT-IR スペクトルにおいて、光照射後に 1390 cm⁻¹ 付近に C=S 伸縮結合に基づくピークが生成したことから、光照射によりポリマー側鎖の芳香族複素環が *S*-ベンジル体から *N*-ベンジル体へと転位したことが分かった。この光化学反応は、光により PhCH₂-S 結合が均一開裂してラジカル種が生成し、PhCH₂-N 結合に転位すると考えられる。ポリマー **P7** と **P8** フィルムに 30 分間光照射したところ、フィルムの屈折率がそれぞれ 0.0073、0.0071 増加した。

*教授 化学教室

Professor, Dept. of Chemistry

**特別助教 化学教室

Assistant Professor, Dept. of Chemistry

***客員教授 工学研究所

Guest Professor, Research Institute for Engineering

3. 光応答性ハイドロゲル微粒子の開発

スピロピランは水中において UV 光照射により親水性の開環体、可視光照射により疎水性の開環体となる光応答性分子である。本研究ではこの光応答性を組み込んだ新規光ケモメカニカル材料の開発を目的とし、スピロピランアクリレートモノマー(SPA)と親水性のポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM) からなるハイドロゲル微粒子を合成し、光照射に伴う膨潤・収縮挙動を検討した。

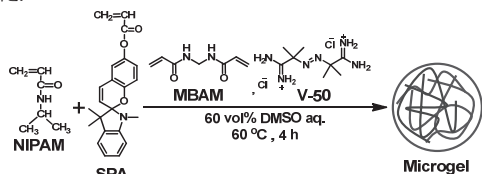


図 3. 光応答性ハイドロゲル微粒子の合成。

ハイドロゲル微粒子は H₂O/DMSO 溶媒中で所定量の SPA と NIPAM、架橋剤である *N,N'*-メチレンビスアクリルアミド(MBAM)、重合開始剤(V-50)を用いた沈殿重合により合成した(図 3)。

SPA 導入量 0~10 mol% のゲル微粒子を水中で可視光(>400 nm)照射したところ、疎水性の開環体の生成によりゲル微粒子の体積は最大 16% 収縮した(SPA: 1 mol%)。一方、UV 光 (254 nm) を照射したところ、予想に反してゲル微粒子は膨潤せずに収縮した。これは UV 光照射により生成した開環体同士の分子間 π - π 相互作用により物理架橋点が形成されたためであると考えられる。

4. 光フリース転位を用いた連鎖的な高分子分解反応

光誘起連鎖分解反応は光照射による複雑なマイクロ構造形成に用いられる。この反応は感光性分子の光分解による活性種(H⁺, OH⁻, ラジカル種など)生成と、生成した活性種が触媒的に多数の分解反応を起こす化学増幅機構から構成される。しかしながら、一般的には材料に開始

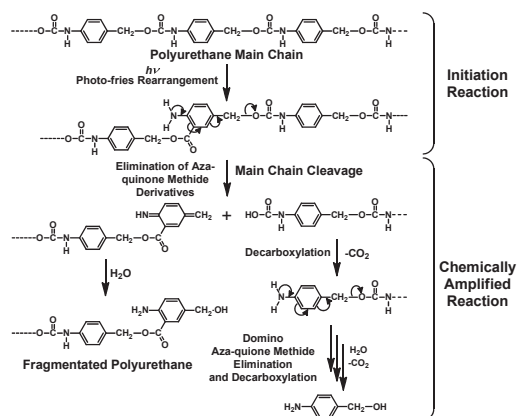


図 4. 光分解性ポリウレタンの連鎖的な分解機構。

反応を起こす感光性分子を添加する必要がある、ポリマー材料自身が連鎖的な分解機構を有する高分子は殆ど報告されていない。そこで、本研究では、光誘起連鎖分解が可能な新規ポリウレタンを設計し、光照射により高分子がモノマー単位まで分解する化学増幅型光分解について検討を行った。このポリウレタンの分解は、光フリース転位により主鎖中で芳香族アミンを生じる開始反応と、アザキノメチドと CO₂ の連鎖的な脱離により構成される(図 4)。

末端に光反応性の無い 4-フェニルブチル基を有するポリウレタン **P9** ($M_n = 4480$, $M_w/M_n = 1.80$) の THF 溶液に対して、250-380 nm 光を照射したところ、UV-vis スペクトルからウレタン結合の光フリース転位の進行が確認された。また、10 秒間の光照射後に暗所下にて静置した場合においても、285-420 nm の吸光度の増加が見られ、光照射後における連鎖的なポリウレタンの分解反応の進行が示唆された。

光分解性ポリウレタンを含むブロック共重合体 **P10-*b*-PMMA** ($M_n = 12300$, $M_w/M_n = 1.82$) の THF 溶液について 380 nm 光を 24 照射したところ、 $M_n = 7300$ まで分子量が減少した。これはブロック共重合体中の PMMA の分子量 ($M_n = 8210$) と良い一致を示した。また **P10-*b*-PMMA** フィルムに対して同条件で光照射を行ったところ、ポリウレタンのみの分解が確認された。以上、本研究では新規なポリウレタンの化学増幅型光分解反応を開発した。今後このブロック共重合体はマイクロ構造パターン形成への応用が期待される。

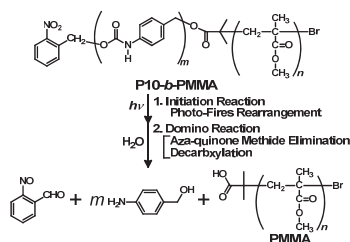


図 5. P9-*b*-PMMA の連鎖的な光分解反応。

参考文献

- (1) M. Miyasaka, A. Higurashi, A. Kameyama, *Chem. Lett.* **2011**, 40, 1363-1365.
- (2) J. H. Lee, S. H. Park and H. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, 28, 1211-1214.
- (3) R. Klajn, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 148-184.

発表論文

- (1) Y. Ishida, Y. Takeda, A. Kameyama, *React. Funct. Polymer* **2016**, 107, 20-27.
- (2) Y. Ishida, Y. Kawabe, A. Kameyama, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2015**, 28, 201-205.

受賞

- (1) 安田明日美, 第 22 回ポリマー材料フォーラム(2013 年 11 月, 東京), 優秀ポスター賞。