



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、一体成型後に微細な構造を構築する素材として、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。刺激応答性材料の本質は、分子レベルの変化が累積されて、マクロスコピックな変化が得られることである。

本プロジェクト研究では、熱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推進している。

2. 熱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。しかし、その多くは光化学反応により屈折率が低下する材料であり、屈折率が増加する材料についての報告例は非常に少ない。すでに我々は、側鎖に芳香族複素環を有する線状および多岐ポリマーのフィルム中で、芳香族複素環の熱転位反応(S-アシル体から N-アシル体への変化)が起こり、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⁾。一般に、屈折率変化が 0.01 程度あれば屈折率変化材料として利用することができる。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** の熱転位反応の進行は

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	T_m (°C)
1a	H	S	O	115
2a	OCH ₃	S	O	^{b)}
3a	CN	S	O	136
4a	H	O	S	123
5a	OCH ₃	O	S	161
6a	CN	O	S	^{b)}

a) Measured by DSC under N₂ flow with heating rate of 10 °C.
b) Clear exothermic peak was not observed.

FT-IR スペクトルより確認され、示差走査熱量計(DSC)により測定された熱転位温度(T_m)は115~161 °Cの範囲であった。次に、光学材料として用いられるポリメチルメタクリレート(PMMA)に対して **1-3a** を 30 wt%含むフィルムを調製し、フィルム内に均一分散した **1-3a** の熱転位反応について検討を行った。それぞれのフィルムを 80 °Cで加熱した結果、熱転位反応の転化率は加熱時間に対して直線的に増加した。PMMA 中に分子分散している **1-3a** はその結晶状態よりも低い温度で S-アシル体から N-アシル体へ転位することが明らかになった。また、熱転位反応の速度は **3a**>**1a**>**2a** の順であり、これ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。この転位反応は、カルボニル炭素(C=O)に対する窒素原子の対電子の求核反応によ

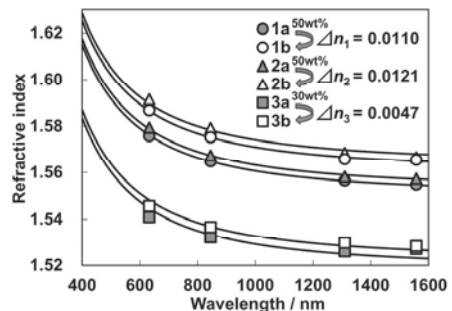


図 1. **1-3a** 含有 PMMA フィルムの加熱前後での屈折率変化。

*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

り進行することから、CN基の場合、よりC=Oの反応性が高められていると考えられる。

次に、屈折率変化材料としての特性を調べるため、1-3aを50 wt% (1-2a), または30 wt% (3a)含むPMMAフィルムを調製し、80 °Cで1h加熱し、加熱前後でのフィルムの屈折率をプリズムカップラーにより測定した(図1)。いずれのフィルムについても波長範囲633~1558 nmで屈折率が増加し、1-2a (50 wt%)のフィルムでは、加熱後に0.011-0.012増加した。今回利用している刺激は熱であるが、赤外線レーザーを用いることで位置選択的に屈折率変化を誘起することも可能である。

3. 光応答性ハイドロゲル微粒子の開発

架橋されたポリマー網目中に多量の水を保持したハイドロゲルは生体適合性があり、様々な応用展開が期待されている。また、刺激応答性を有するハイドロゲルはケモメカニカル材料として注目されている。

スピロピランは疎水性の開環体と親水性の開環体の2種類の状態を取ることが知られており⁽²⁾、一般に水中では開環体が優位に存在する。また、開環体に対するUV光照射により開環体が生成し、これは可視光照射により開環体に戻る(図2)。

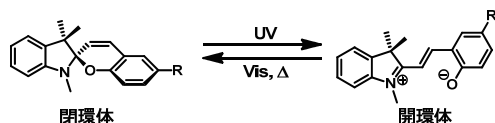


図2. スピロピランの光化学反応。

そこで本研究では、新しい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。

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)。得られたハイドロゲル微粒子の直径はSPA導入量の増加に伴い1098 nm (0 mol%)から315 nm (10 mol%)へと低下した。これは、一部の疎水性の開環体

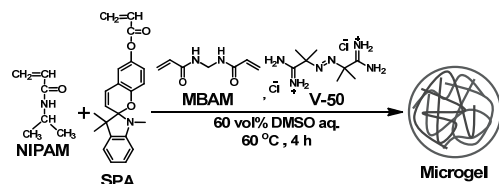


図3. 光応答性ハイドロゲル微粒子の合成。

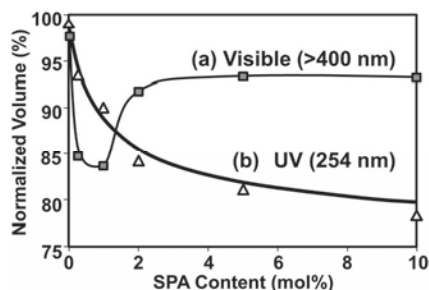


図4. SPA含有ハイドロゲル微粒子の光応答性。

が会合し、水に不溶性物理架橋点を形成したためだと考えられる。

ゲル微粒子に対して水中で可視光(>400 nm)を照射したところ、ゲル微粒子の体積は収縮し、特にSPA導入量が1 mol%の微粒子において最も大きな体積収縮が見られた(図4)。この体積収縮は疎水性の開環体の生成によるが、SPAの導入量が高い微粒子の場合、物理架橋点によりゲルの柔軟性が損なわれ、体積変化が小さくなったと考えられる。

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の平面性が高く、芳香族部分の分子間 π - π 相互作用により会合し、物理架橋点が形成されたためであると考えられる。

今後は、可逆性に優れた光応答性ハイドロゲル微粒子の合成し、その光反応性を明らかにする予定である。

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. Kawabe, A. Kameyama, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2015**, 28, 201-205.

学会発表

- (1) Y. Ishida, Y. Kawabe, A. Kameyama, The 32nd International Conference of Photopolymer Science and Technology, B1-14, (Chiba, 2015-6).
- (2) A. Kameyama, K. Iwasa, Y. Ishida, H. Kawaguchi, Polymer Networks Group Meeting & Gel Symposium 2014, P5d (Tokyo, 2014-11).
- (3) 安田明日美, 石田良仁, 上田充, 安藤慎治, 亀山敦, 第63回高分子学会年次大会, 1Pd100, (愛知, 2014-5).
- (4) 岩佐克己, 石田良仁, 川口春馬, 亀山敦, 第63回高分子学会年次大会, 1Pb104 (愛知, 2014-5).
- (5) 安田明日美, 奥嶋由紀, 石田良仁, 上田充, 亀山敦, 安藤慎治, 第22回ポリマー材料フォーラム, 23PB23 (東京, 2013-11).
- (6) 石田良仁, 川辺優也, 亀山敦, 第22回ポリマー材料フォーラム, 23PB11 (東京, 2013-11).

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。