

(様式5)

学位論文要旨

西暦 2024年 3月 27日

学位申請者

(天沼 竜馬)

学位論文題目

相転移を用いた刺激応答材料の機能増幅

学位論文の要旨

工学は自然科学の原理に基づき社会の質の向上のため価値を創造する学問であり、時代のニーズによりその目的を変化させる。20世紀の急速な科学技術・工学の発展により人類は食糧難や自然災害から解放されると、工学はより快適な生活のための技術の開発を目指し研究が行われた。これにより、石油や原子力などのエネルギー開発、交通輸送や高分子材料をはじめとする新素材、さらに近年のIT技術の発展により人々はより質の高い快適な生活が可能となった。しかしながら、科学技術が発展し、より便利な生活が可能になった引き換えとして、資源の枯渇や海洋汚染、森林破壊などの環境破壊など多くの問題を引き起こした。工学は人々の生活の質の向上という本来の目的に向かい、急速な社会発展を実現した一方で、環境が破壊されたことは本質的には生活の質の向上ではないことが近年ようやく認識されるようになり、こうした地球規模の課題に対処すべく、未来に向けて実現していくべき次世代の社会モデルとして持続的発展が可能（サステナブル）な社会が提唱された。つまり「自然・環境」「産業・経済」「人間・生活」が調和を保ちながら健全な発展を続けていくことが重要であり、それを実現するため持続可能な発展「Sustainable development」の理念のもと新たな工学＝サステナブル工学は今日の工学における重要な課題となっている。

このような背景のもと、再生可能エネルギーの利用や脱石油化などの観点からデバイスの省エネルギー化や環境に配慮したデバイスの開発が急務である。電気モーターなどにより駆動するデバイスは小型化や駆動エネルギーの省電力化などに限界があるが、一方で、極微環境でも様々なデバイスを駆動する技術として刺激応答材料がある。このような材料は熱、光、電場、pHなど様々な刺激を入力として材料の変形や発光、吸収変化など様々な出力が可能であり、身の回りの装置や小型ロボットから次世代モビリティシステムなどの様々な動力として基礎的に重要な技術と期待されている。そこで、電気等の人工的エネルギーではなく、人の体温や太陽光や湿度などにより駆動するアクチュエータが開発できれば、マイクロデバイスの自律的駆動といった有用な応用の可能性があり、次世代のエネルギーデバイスとして期待される。そこで、本研究では人の体温や太陽光などの極低エネルギーを高分子材料の相転移により機能増幅することで駆動可能な機能材料の開発を目的とした。

本論文は9章により構成され、第1章では以上の背景を研究の歴史とともに述べた。2章以降は以下に詳細を記す。

まず、化学的に安定で相転移温度が低いシアノビフェニル誘導体を架橋剤としてビス（メタクリル酸ヘキシルオキシ）ビフェニル、樹脂の柔軟性向上のためにアクリル酸ブチルと共重合することで側鎖型液晶エラストマー（CBPA）を合成した。これを加熱成型処理後、再加

熱することにより形状を回復する形状記憶特性を示した。このような変形は、再加熱による分子緩和に伴う変形であり、液晶相転移に対応した自発的変形は見られなかった。(第2章)

そこで、架橋部にけい皮酸誘導体を含む直鎖型液晶エラストマー**CAPE**を合成した。**CAPE**は一軸配向したのち、UV光照射による架橋形成により形状固定することで、温度変化に伴う液晶部の相転移に対応した可逆的な形状変化を示した。さらに、けい皮酸誘導体の含有率は相転移温度に影響しすることを見出し、ポリマーの組成の制御により40°C程度の温度変化により駆動可能な温度応答材料の開発に成功した。(第3章)

さらに、メソゲン部にアゾベンゼンを導入することで光応答性液晶ポリエステルを合成した。このような材料はUV光照射により可逆的な変形が可能であり、アゾベンゼンの有無によりその変形挙動が変化することを見出した。このような変形の違いはメカニズムの違いにより引き起こされ、アゾベンゼン部を含まない**CAPE**は光熱変換によるビフェニル部位の配向性の変化に伴う変形であるのに対して、アゾベンゼンを含む**CAPEAzo**ではアゾベンゼンの光異性化に伴うフォトメカニカル挙動により説明される。これにより、光/熱により素早い可逆的な形状変化を引き起こす新規液晶ポリマーの開発に成功した。(第4章)

さらに、より簡便な合成操作により低温で駆動可能な温度応答材料の開発のため、ポリエチレンフィルムに刺激応答材料である *N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPAAm) を放射線重合した NIPAAm グラフト PE 膜を合成した。NIPAAm による表面修飾は膜の濡れ性を大きく向上し、表面接触角が修飾前の半分以下となった。また、修飾された膜は温度変化により水中で膨潤と脱水を可逆的に引き起こし、水に十分に浸漬し膨潤した膜は35°C以上の加熱により加熱面に向かって屈曲を示した。このような、加熱面への異方的な変形は NIPAAm の相転移による脱水和により加熱面と非加熱面の体積に違いにより引き起こされたと考えられ、一段階の合成操作により体温程度で変形する刺激応答材料の開発に成功した。(第3章)

一方で、分子の配向性の変化は材料の変形を引き起こすことが可能である一方で、材料の機械的刺激により色や発光性が変化するメカノクロミック材料が知られている。そこで、材料の刺激により発光性を变化するメカノクロミックポリマーの開発のため高柔軟性のメタクリル酸メチル/アクリル酸ブチル共重合体に凝集誘起発光性 (AIE) 分子を複合化した **Poly (DPEPM/MMA/BA)** を合成した。**Poly (DPEPM/MMA/BA)** は分子内の AIE 分子の含有率の増加により蛍光波長の長波長シフトを引き起こし最大で 28 nm 変化した。また、高い自己修復性を示し、切断から 5 時間で破断伸びを 95% まで回復することが分かった。このようなフィルムは波長変換フィルムとしての太陽光パネルの表面フィルムとして用いることで発電効率の向上などが期待される。(第6章)

しかしながら、**Poly (DPEPM/MMA/BA)** は機械的刺激による発光波長の変化を示さなかった。そこで、温度変化に応答し体積変化を引き起こす (*N*-イソプロピルアクリルアミド) ゲルと凝集により強い発光を示す凝集誘起発光分子を組み合わせたヒドロゲルを合成した。溶媒極性および温度変化に伴う PNIPAAm の体積相転移とそれに続くジフェニルアセチレン部の凝集誘起発光の2段階のメカニズムにより刺激応答による蛍光制御が可能であり、20°Cから35°Cの極微環境の変化によりマトリックス樹脂である PNIPAAm の体積相転移プロセスを介して蛍光強度を10倍以上に増幅することを見出した。この新しいメカノクロミックゲルの刺激に応答した体積変化による蛍光強度の増幅メカニズムはセンサーへの応用に有望な可能性が期待される。(第7章)

さらに、リグニンと熱収縮ポリシリコーンのコンポジット樹脂を開発した。まず、マトリックス樹脂であるポリシリコーンの無機フィラーであるフェームドシリカ及び熱可塑樹脂の添加率による力学物性へ依存性を検討した結果、ポリシリコーンに対して無機フィラー40重量部、熱可塑樹脂50重量部加えたシリコーンは無強化のシリコーン樹脂と比較して破断伸びは7倍以上、また最大応力は約40倍以上に強化された。さらに、未修飾リグニンは構造中のフェノ

ール性水酸基によるラジカルの共鳴安定化を引き起こすため樹脂の硬化不良に伴う力学特性の低下を引き起こしたが、水酸基の修飾により、複合化による力学強度の低下を抑制した。その中でトリメチルシリル化リグニンはシリコンとの分散性を向上するとともに複合化により最大応力が向上することを見出した。(第8章)

第9章では、以上の研究を総括した。本研究では、環境中の利用可能なエネルギー源、例えば人の体温変化や、太陽光などわずかな環境の変化を高分子の相転移介して機能増幅し、他のエネルギーに変換する刺激応答性高分子材料の開発を行った。本研究により自然中に存在する再生可能エネルギーの利用により、極低エネルギーで駆動可能な材料の開発が可能であり、持続可能社会の実現のための重要な技術となりえる。また、従来、材料として有効利用されていなかったリグニンの官能基修飾による熱収縮シリコンの強化を見出し、廃棄物として環境に負荷を与えてきたリグニンからサステイナブル材料の開発に成功した。これらの知見から、カーボンニュートラルが進められる現代においてサステイナブルな技術として重要な意義がある。

また学術的には、外部刺激による高分子材料の相転移（分子配向性・相互作用の変化）により機能増幅することで巨視的な材料変形が報告した。その後、フォトクロミック分子と組み合わせることで光応答性が見出されるとともに2次元的な伸縮だけでなく3次元的な材料の屈曲が見出された。その後、光配向技術の発展により複雑な変形が可能になったがいずれも変形には大きなエネルギーが必要であったが、本研究ではポリマーの設計・制御により体温程度での駆動が可能となり、さらに外部刺激に伴う材料の体積変化による機能増幅に着目し発光材料と組み合わせることで革新的な環境応答性メカノクロミック材料の創成に大きな意義がある。このような材料は高分子における刺激応答した相転移に伴う機能増幅材料としての新たな視点を生み出すとともに、今後さらに様々な機能増幅するマトリックスとしてさらなる利用法が展開されることが期待される。

(様式6)

S u m m a r y

Applicant for degree :

Ryoma Amanuma

Title of thesis :

Functional Amplification of Stimuli-Responsive Materials Utilizing Phase Transition

Recently, development of small and energy saving devices considering the environment is required due to environmental destruction caused by rapid social development. However, conventional systems driven using devices such as electric motors have limitations. On the other hand, the application of stimuli-responsive materials is expected as a technology for driving various devices in a microenvironment. In this study, we amplified the function of stimuli-responsive materials through polymer phase transition by slight external stimuli such as human body temperature and sunlight.

First, a main chain liquid crystal polyester containing a cinnamic acid derivative was synthesized, which was uniaxially oriented by heating and stretching, and then a cross-linked film was synthesized by UV-irradiation. The spontaneous deformation associated the phase transition of the liquid crystal was caused by heating at around 40°C. Furthermore, when azobenzene was introduced into the mesogen unit, reversible deformation occurred by UV-irradiation. The two types of LCEs showed interesting behaviors such as different response directions between thermal stimulation and photoreaction.

In addition, a hydrogel was synthesized by combining (*N*-isopropylacrylamide) gel, which causes volume change by the temperature change and aggregation-induced emission molecule, which shows strong emission by aggregation. The gel was found to amplify the fluorescence intensity by more than 10 times through the volume transition of the gel by a slight temperature change from 20°C to 35°C.

In addition, a composite resin of lignin and heat-shrinkable polysilicon was developed. It was found that unmodified lignin caused a decrease in mechanical properties due to inhibition of resin polymerization by resonance stabilization of radicals by phenolic hydroxyl groups in the structure, but modification of hydroxyl groups suppressed the decrease in mechanical strength by the composite, and trimethylsilylated lignin improved compatibility with silicone and increased maximum stress.

Thus, we have developed polymer actuators and mechanochromic materials that can be driven by sustainable energy by functional amplification of stimuli-responsive materials using polymer phase transition.