

# 博士學位論文

相転移を用いた刺激応答材料の機能増幅  
Functional Amplification of Stimuli-Responsive Materials  
Utilizing Phase Transition

東京工科大学大学院

工学研究科 サステイナブル工学専攻

Tokyo University of Technology

Graduate School of Engineering Sustainable Engineering Program

天沼 竜馬







# —目次—

第1章 緒言 .....	1
1.1 研究背景 .....	1
1.2 サステイナブル社会の実現のカギとなる高分子材料 .....	4
1.2 機能性高分子材料 .....	6
1.3 刺激応答液晶エラストマーの合成方法 .....	6
1.4 熱応答性液晶エラストマー .....	9
1.5 光応答性液晶エラストマー .....	10
1.6 環境応答性高分子ゲル .....	13
1.7 木質バイオマスの利用によるサステイナブル社会の実現 .....	15
1.7 本研究の目的 .....	18
1.8 参考文献 .....	18
第2章 シアノビフェニル骨格を側鎖に有する液晶性ポリアクリレート の熱応答性 .....	22
2.1 緒言 .....	22
2.2 実験 .....	23
2.2.1 物性測定装置 .....	23
2.2.2 観察膜の調整 .....	23
2.2.3 合成 .....	23
2.2.3.1 試薬 .....	23
2.2.3.2 4'-(6-hydroxyhexyloxy)-4-cyanobiphenyl(C6H-CB)の合成 .....	24
2.2.3.3 4'-(3-hydroxypropyloxy)-4-cyanobiphenyl (C3H-CB)の合成 .....	24
2.2.3.4 6-(4-cyano-4'-biphenyloxy)hexyl acrylate (C6M-CB)の合成 .....	24
2.2.3.5 3-(4-cyano-4'-biphenyloxy)propyl acrylate (C3M-CB)の合成 .....	25
2.2.3.6 4,4' - bis(6-hydroxyhexyloxy)biphenyl (BHHBP)の合成 .....	25
2.2.3.7 [1,1'-biphenyl]-4,4'-diylbis(oxy))bis(hexane-6,1-diyl)bis(2-methylacrylate) (BMHBP) の合成 .....	25
2.2.3.8 側鎖型液晶ポリアクリレート(CBPA)の合成 .....	26
2.3 結果と考察 .....	26
2.3.1 側鎖型液晶ポリアクリレート(CBPA)の合成 .....	27
2.3.2 側鎖型液晶ポリアクリレート (CBPA)の熱物性評価 .....	37
2.3.3 側鎖型液晶ポリアクリレート(CBPA)の熱応答挙動 .....	38
2.4 結言 .....	40
2.5 参考文献 .....	40
第3章 直鎖型フェニルこはく酸ポリエステルの熱応答性 .....	41

3.1 序 .....	41
3.2 実験 .....	42
3.2.1 試薬 .....	42
3.2.2 物性測定装置.....	43
3.2.3 観察膜の調整.....	43
3.2.4 架橋フィルムの調整.....	43
3.2.5.1 4,4' - bis(6-hydroxyhexyloxy)biphenyl ( <b>BHHBP</b> )の合成.....	43
3.2.5.2 4-(6-Hydroxyhexyloxy)cinnamic Acid ( <b>6HCA</b> )の合成.....	44
3.2.5.3 熱応答性直鎖型液晶ポリエステル( <b>CAPE</b> )の合成.....	44
3.3 結果と考察 .....	44
3.3.1 熱応答性液晶ポリエステル( <b>CAPE</b> )の合成.....	44
3.3.2 熱応答性液晶ポリエステルの熱物性.....	50
3.3.3 直鎖型液晶ポリマー( <b>CAPE</b> )の光照射による UV スペクトルの変化.....	52
3.3.4 直鎖型液晶ポリマー( <b>CAPE</b> )の一軸延伸による配向性制御 .....	52
3.3.5 直鎖型液晶ポリマー( <b>CAPE</b> )の熱応答性評価.....	53
3.3.6 直鎖型液晶ポリマー( <b>CAPE</b> )架橋膜の可逆的熱応答性の評価 .....	55
3.4 結言 .....	57
3.5 参考文献 .....	58
<b>第4章 アゾベンゼン/ビフェノールハイブリット型液晶ポリエステルの光熱応答性.....</b>	<b>59</b>
4.1 序 .....	59
4.2 実験 .....	60
4.2.1 試薬 .....	60
4.2.2 物性測定装置.....	60
4.2.3 フィルムの調整.....	61
4.2.4 架橋フィルムの調整.....	61
4.2.5 合成 .....	61
4.2.5.1 4,4' - bis(6-hydroxyhexyloxy)Azobenzene ( <b>C6H-AzoBP</b> )の合成.....	61
4.2.5.2 4,4' - bis(6-hydroxyhexyloxy)biphenyl ( <b>BHHBP</b> )の合成.....	61
4.2.5.3 4-(6-Hydroxyhexyloxy)cinnamic Acid ( <b>6HCA</b> )の合成.....	62
4.2.5.4 光-熱応答性ポリエステル( <b>CAPEAzo</b> )の合成.....	62
4.3 結果と考察 .....	62
4.3.1 光-熱応答性液晶ポリエステル( <b>CAPEAzo</b> )の合成.....	62
4.3.2 光-熱応答性ポリエステルの熱物性評価.....	66
4.3.3 光-熱応答性ポリエステル( <b>CAPEAzo</b> )の UV 光照射による UV スペクトル変化 .....	67
4.3.4 光-熱応答性ポリエステルの UV/Vis 光照射による吸収スペクトルの変化.....	68

4.3.5 光-熱応答性ポリエステル(CAPEAzo)の室温暗所下での吸収スペクトルの変化	69
4.3.6 光-熱応答性ポリエステル(CAPEAzo)の一軸延伸による配向性制御	70
4.3.7 液晶ポリエステルの光応答性挙動	72
4.4 結論	74
4.5 参考文献	75
<b>第5章 放射線重合による PNIPPA グラフト膜の合成と熱応答性</b>	<b>76</b>
5.1 序	76
5.2 実験	76
5.2.1 試薬	76
5.2.2 物性測定装置	77
5.2.3 NIPAAm グラフト PE 膜の膨潤率の測定	77
5.2.4 NIPAAm グラフト PE 膜の合成	77
5.3 結果と考察	77
5.3.1 NIPAAm グラフト PE 膜の合成条件検討	77
5.3.2 NIPAAm グラフト PE 膜の走査型電子顕微鏡による観察	80
5.3.3 NIPAAm グラフト PE 膜の時間経過による接触角の変化	81
5.3.4 NIPAAm グラフト PE 膜のグラフト率による接触角の変化	83
5.3.5 NIPAAm グラフト PE 膜の膨潤性評価	84
5.3.6 NIPAAm グラフト PE 膜の熱応答挙動	86
5.4 結言	87
5.5 参考文献	88
<b>第6章 側鎖に AIE 部を有するメタクリル酸メチル/アクリル酸ブチル共重合の自己修復性および光学特性の組成依存性</b>	<b>89</b>
6.1 序	89
6.2 実験	90
6.2.1 試薬	90
6.2.2 物性測定装置	90
6.2.3 フィルムの調整	90
6.2.4 延伸フィルムの調整	90
6.2.5 合成	90
6.2.5.1 4-((4-(dimethylamino)phenyl)ethynyl)benzoic acid (DPEB)の合成	90
6.2.5.2 2-(methacryloyloxy)ethyl4-((4-(dimethylamino)phenyl)ethynyl) benzoate (DPEPM)の合成	91
6.3 結果と考察	92
6.3.1 Poly(DPEPM/MMA/BA)の合成	92

6.3.2 DPEPM の光学物性評価.....	97
6.3.2.1 DPEPM の凝集誘起発光特性の評価.....	97
6.3.2.2 DPEPM の溶媒極性による光学特性への影響.....	100
6.3.3 Poly(DPEPM/MMA/BA)の熱物性評価.....	102
6.3.4 Poly(DPEPM/MMA/BA)の自己修復性.....	104
6.3.5 DPEPM 含有率の変化による Poly(DPEPM/MMA/BA)の光学物性への影響 ...	107
6.3.6 Poly(DPEPM/MMA/BA)のメカノクロミック挙動の評価.....	109
6.4 結言.....	111
6.5 参考文献.....	112
<b>第7章 側鎖に AIE 部を有するポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) ゲルの外部環境応答性凝集発光挙動.....</b>	<b>113</b>
7.1 序.....	113
7.2 実験.....	114
7.2.1 試薬.....	114
7.2.2 物性測定装置.....	114
7.2.3 DPEPM/PNIPAAm gel の体積変化の測定.....	115
7.2.4 4-((4-(dimethylamino)phenyl)ethynyl)benzoic acid (DPEB)の合成.....	115
7.2.5 2-(methacryloyloxy)ethyl-4-((4-(dimethylamino)phenyl)ethynyl) benzoate (DPEPM)の合成.....	115
7.2.6 DPEPM/PNIPAAm gel の合成.....	116
7.3 結果と考察.....	116
7.3.1 DPEPM/PNIPAAm gel の合成.....	116
7.3.2 溶媒組成による DPEPM/PNIPAAm gel の体積変化.....	117
7.3.3 温度変化による DPEPM/PNIPAAm gel の体積変化.....	118
7.3.4 溶媒組成による DPEPM/PNIPAAm gel の光学特性への影響.....	119
7.3.5 温度変化による DPEPM/PNIPAAm gel の光学特性への影響.....	121
7.4 結論.....	123
7.5 参考文献.....	123
<b>第8章 ポリシリコーン複合材料の形状記憶性.....</b>	<b>125</b>
8.1 序.....	125
8.2 実験.....	128
8.2.1 試薬.....	128
8.2.2 物性測定装置.....	128
8.2.3 引張試験.....	128
8.2.4 熱収縮挙動の測定.....	128
8.2.5 改質リグニンの水酸基の定量化.....	129



8.2.6	トリメチルシリル化リグニン (TMS-LG) の合成.....	129
8.2.7	熱収縮ポリシリコーンの合成.....	129
8.3	結果と考察 .....	129
8.3.1	ビニル末端(ポリメチルシロキサン)のビニル基の定量化 .....	129
8.3.2	架橋密度の異なるシリコーン樹脂の合成.....	131
8.3.3	架橋密度の異なる熱収縮シリコーン樹脂の熱物性への影響 .....	132
8.3.4	架橋密度の異なる熱収縮シリコーン樹脂の力学強度への影響 .....	133
8.3.5	熱収縮シリコーンの組成最適条件の検討.....	135
8.3.5.1	無機フィラー含有率の異なるシリコーン樹脂の合成.....	135
8.3.5.2	フェームドシリカ含有率の異なるシリコーン樹脂の熱物性 .....	136
8.3.5.3	フェームドシリカ含有率の異なるシリコーン樹脂の力学物性 .....	137
8.3.5.4	ポリエチレン含有率の異なるシリコーン樹脂の合成 .....	140
8.3.5.5	ポリエチレン含有率の異なるシリコーン樹脂の熱物性 .....	140
8.3.5.6	ポリエチレン含有率の異なるシリコーン樹脂の力学試験 .....	141
8.3.5.7	ポリエチレン含有率の異なるシリコーン樹脂の熱収縮挙動の測定 .....	144
8.3.6	シリコーン樹脂の修飾リグニン添加による力学特性の強化 .....	145
8.3.6.1	改質リグニンのヒドロキシ基の定量.....	145
8.3.6.2	トリメチルシリル化リグニン (TMS-LG) の合成条件の検討 .....	148
8.3.6.3	リグニン含有熱収縮シリコーンの合成.....	151
8.3.6.4	リグニン含有熱収縮シリコーン樹脂の熱物性.....	152
8.3.6.5	リグニン含有熱収縮シリコーン樹脂の力学物性.....	153
8.3.6.6	修飾リグニン/シリコーン樹脂の SEM による断面観察 .....	155
8.4	結言 .....	157
8.5	参考文献 .....	158
第9章	結言 .....	159
	研究業績 .....	164

謝辞

# 第1章 緒言

## 1.1 研究背景

人類は長い時間の歩みの中でより良い生活を求めて工学を発展させてきた。つまり人類の発展は工学の発展である。1998年に工学における教育プログラムに関する検討委員会の文章で「工学とは数学と自然科学を基礎として、ときには人文社会科学の知見に用いて、公共の安全・健康、福祉のために有用な事物や快適な環境を構築することを目的とする学問である」と定義されている[1]。つまり、工学は自然科学の原理に基づき生活ひいては社会の質の向上のため価値を創造する学問である。人類のモノづくりの始まりは、今から約250万年前の旧石器時代にさかのぼる、人類は食糧を求め狩猟等のために打製石器や動物の骨を利用した骨角器が生まれた。その後、古代ギリシャの神殿建築、エジプトのピラミッドなどの建築技術をはじめとする壮大な技術が紀元前までに行われた。近代の学問体系に基づいた工学は18世紀の蒸気機関の開発による産業革命が黎明期であったと考えられる。

工学は目標を達成するために、新しい知識を求め統合・応用するだけでなく、環境、社会のニーズ、広がりに応じてその領域を拡大してきた。つまり工学は時代によりその目的を常に変遷している。1900年以前は、単位面積当たりの農作物の生産には限りがあり、人口増加に追いつかず、人類は常に貧困と飢餓に悩まされるととされ、世界人口は常に食糧生産によって律せられてきたが、1906年ハーバー・ボッシュ法によるアンモニア合成が工業的に行われることで、化学肥料が誕生し、それとともに人口も爆発的に増加し2023年現在、世界人口は80億人を上回った[2]。つまり、19世紀以前の世界人口は食糧生産により律速となっていたが、人間の基本的な生存権の確立したことが、19世紀初頭の工学の大きな目標の1つであったといえる。

基本的な生存権の確立により、工学は生活の質の向上を目指し、18世紀初頭にイギリスの発明家Tomas Newcomenにより気圧機関が開発され、その後1769年にJames Wattにより蒸気機関が改良したことで実用化が進んだ。蒸気機関の実用化は、それまで利用されてきた水力・風力・人力などと比較して飛躍的に安定で強力な動力となり、工場の動力源、そして蒸気機関車など様々に利用されることとなり、特に燃料となる石炭が豊富であったイギリスを中心としてこれらの多くの機械の発明・改良により生産力を飛躍的に高めるとともに、人とモノの流通を促進し人々の生活を豊かにした。さらに、その後、自動車や航空機の発明により、広範囲の移動・輸送が可能となり産業だけでなく文化などの発達にも貢献した。電気工学の発展により照明や電動機を生み出し、さらに、19世紀の後半に真空管やトランジスタの発明により電話をはじめとする情報伝達技術が確立され、さらにテレビなどの娯楽やコミュニケーションなどの新たな文化を生み出した。化学分野では原子論が確立されて以降、石油や原子力などのエネルギー供給やプラスチックなどの材料供給により産業の中で大きな役割を果たした。第二次世界大戦以降、日本では重化学工業の発展により暮らしを劇的に改善し高度経済成長を成し遂げ産業の活性化によりモノがあふれ物質

的な充実感が得られた。さらに、コンピューターなどの情報デバイスの開発が進み、メディア、AIなどの急速な進歩により、生活の量質ともに飛躍的に改善された[3]。

一方で産業革命後、エネルギー需要の増加により資源の消費量が飛躍的に増大した。19世紀中ごろに石油採掘方法の確立により、石油の大量生産が可能になったことで利用方法が急速に発展し、さらに中東やアフリカ地域に油田が発見されたことにより、石炭から石油へとエネルギー燃料が移行した。その後、石油は自動車をはじめとする交通機関、火力発電燃料、また、プラスチックなど、化学材料の原料など大量に使用された。その結果、科学技術が大きく進歩し生活の質の向上をもたらした一方で、限りある地球資源やエネルギーの枯渇、大気、土壌、海洋の汚染汚染などの多くの問題を引き起こした。日本では1955以降の高度経済成長期に自動車産業をはじめとする重化学工業化が進むとともに公害病が各地で確認され、1956年にメチル水銀による水俣病、1960年代には四日市ぜんそく、1965年の第二水俣病、昭和初期のイタイイタイ病とともに四大公害病として広く知られている。また、世界でも同様にロンドンスモッグ事件など様々な公害病が確認された。現在でも、光化学スモッグや粉塵公害、PM2.5などの大気汚染や廃棄物の飽和、マイクロプラスチックなどの海洋汚染など深刻な社会問題となっている。工学は人々の生活の質の向上をもたらすという本来の目的に向かい急速な社会発展を実現したが、それにより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った。そして20世紀後半、こうした地球規模の課題に対処し、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（サステイナブル）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」の理念のもとサステイナブル工学が求められている。

Sustainable development という概念は1972年にローマ・クラブの報告書「成長の限界」の中で用いられたのが最初とされている[4,5]。さらに、1987年には国際連合「環境と開発に関する限界委員会」(ブルントラント委員会)の最終報告書である「Our Common Future」において Sustainable development が提唱され、「環境と開発は互いに反するのではなく共存し得るものであり、環境保全を考慮した節度ある環境が重要である」と考えのもと、国際社会における認識が確立された[6]。その後、1992年のリオ・デ・ジャネイロにおける「環境と開発に関する国際会議（地球サミット）」が開催され、Sustainable development の必要性が認識され、環境と開発の両立に向けた国際的な協力を謳った「リオ宣言」とともに、地球温暖化、オゾン層破壊、海洋汚染、有害物の管理など、具体的な行動計画である「アジェンダ 21」が採択され、世界が環境問題の克服に向けた大きな黎明期となった。その後、2002年ヨハネスブルグにおける持続可能な開発に関する世界首脳会議、2012年にリオ・デ・ジャネイロで再び開催された「国連持続可能な開発会議（リオ+20）」において Sustainable development の概念が再認識され、世界はサステイナブル社会の構築を模索し始めることとなった。2001年に策定されたミレニアム開発目標（MDGs）の後継策として

2015年には国連サミットで「持続可能な開発のための2030アジェンダ」において2016年から2030年までの国際目標として持続可能な開発目標「Sustainable Development Goals (SDGs)」として全会一致で採択された。これは、持続可能な社会(Sustainable Society)の実現のため People (人間)、Prosperity (豊かさ)、Planet (地球)、Peace (平和)、Partnership の5つの分野で、17のゴール・169のターゲットから構成され、地球上の誰一人として取り残さないというコンセプトのもと発展途上国のみならず先進国を含む世界全体が取り組む普遍的な取り組みが進められている[7]。

気候変動を含む環境問題への対策は国際的に進められ、1997年の地球温暖化防止京都議定書(COP3)では二酸化炭素をはじめとする6種類の温室効果ガスの合計排出量を1990年に比べ5%削減することを目的として、締約国の二酸化炭素とそれに換算した他5種類の排出割当量を定めた。その後、2005年のカナダ・モントリオールでのCOP11/MOP1、2007年のインドネシア・バリ島でのCOP13/MOP3では特定の国への削減義務ではなく、世界中すべての国に行動を求める枠組みを作るべく、「京都議定書の下での附属書I国のさらなる約束に関する特別作業部会(AWG-KP)」および「気候変動枠組条約の下での長期的協力の行動のための特別作業部会(AWG-LCA)」を立ち上げること、2009年までに結論を出すことが採択され気候変動に対する正解的な対応が協議された。2009年でデンマーク・コペンハーゲンでのCOP15/MOP5では30近くの国・機関の首脳レベルの協議・交渉の結果、先進国は削減目標、途上国では削減行動を提出することなどを盛り込んだ「コペンハーゲン合意」が作成され、2010年に日本はコペンハーゲン合意への賛同と、合意に基づき「すべての主要国による公平かつ実効性のある国際的枠組みの構築と意欲的な目標の合意を前提として、温室効果ガスを2020年までに1990年比で25%削減する」との目標を提出した。その後、2010年末にメキシコ・カンクンで開かれたCOP16/MOP6で「カンクン合意」、2015年にはフランス・パリで開催されたCOP21/CMP11では159カ国が参加し、気候変動に関する国際的枠組みが作られ、批准111カ国で炭酸ガス排出削減の枠組みが合意され、平均気温の上昇を産業革命以前に比べ2°C未満に抑える(2°C目標)という世界共通の長期目標を含む「パリ協定」が採択された。2020年から本格的にパリ協定の実施を控え、2019年にCOP25がスペイン・マドリードで開催されたが、主要排出国の一つであるアメリカが直前での離脱表明をはじめ、一部の国で積極的な温暖化対策に難色を示したため、各国の足並みがそろわず閉幕となった。その後、政権交代とともに2021年にアメリカのパリ協定への復帰が表明され、2023年にエジプトのシャルム・エル・シェイクにて開催されたCOP27では、努力目標である1.5°C目標について言及されたが、各国の国別削減目標を積み上げても目標達成はできないことが明らかになり、温室効果ガスの排出に対する問題意識は世界で共有されているものの、現状の対策では不十分でありパリ協定の目標実現には各国の環境改善へのさらなる努力と協力が必要不可欠だといえる。

一方で、カーボンニュートラル実現を見据えた取り組みとして自社努力による二酸化炭素排出量を削減するだけでなく排出枠が余っている企業などから排出枠を購入する、「二

酸化炭素排出量のトレード（排出量取引制度）」が日本の一部地域で既に導入されているが、このような制度はあくまで政策的なものであり、本質的に世界の温室効果ガスの排出量を削減する技術ではない。したがって、サステイナブル工学の観点から温室効果ガス排出するための様々な技術開発が切に求められている。

## 1.2 サステイナブル社会の実現のカギとなる高分子材料

このような地球温暖化やエネルギー資源枯渇などの問題を背景に、脱石油化に伴う石油エネルギーからよりクリーンな再生可能エネルギーへのパラダイムシフトが進められている。その中で自然に存在する多様なエネルギー源を様々な動力へと変化するエネルギー変換材料やバイオマス材料は環境問題への対応策として積極的な開発が求められている。例えば太陽光発電、水力発電や地熱発電などの持続供給可能なエネルギー技術の高効率化に向けた研究や、バイオマス・生分解性樹脂の開発が行われている。サステイナブル社会の実現のためには、クリーンかつ自然界に豊富に存在するエネルギー源を利用し無駄なく効率的なモノづくりが必要不可欠であり、省エネルギー化や環境に配慮した材料・デバイスの開発が急務である。

従来の電気モーター等のデバイスにより駆動する従来のシステムは、電源によるエネルギー供給が必要であるため、デバイスの小型化・駆動エネルギーの省力化に限界などの問題がある。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。刺激応答材料は、これまでに熱[8-14]、光[15-20]、湿度[21,22]、電気[23-26]、溶媒[27-29]、pH[30-32]など様々な刺激を入力として、形状変化、力学構造、光吸収、発光、帯電状態など様々な変化を引き起こす材料が報告されている。このような材料はセンサー、ドラッグデリバリー、人工筋肉、自己修復材料などへの応用が可能であり、さらにデバイス駆動の省エネルギー化の観点からも重要な技術であるため、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までの様々な動力を実現するための基礎的技術となると期待されている。例えば、ノーベル化学賞を受賞した Feringa らの分子モーター[33]は、光照射により分子レベルでの駆動を実現しており、また、池田らのフォトクロミック分子を用いたフォトメカニカル材料[16,17]は巨視的な材料の変形を誘起できる。さらに、吉田らが報告している自励振動ゲルは化学的な振動反応を利用してゲルの膨潤収縮を周期的に誘起する技術でマイクロポンプとして応用が可能である[34,35]。これらの刺激応答材料を用いた技術は従来の機械デバイスを必要とせず材料自体を駆動できるという点で優位であり、デバイスの極小型化や省エネルギー化が実現できるという点で重要である。しかし、これらの技術を用いてアクチュエータ等を駆動するためには少なくとも電気や光あるいは化学物質などのエネルギーを常に供給する必要がある。即ちどのように材料やデバイスを小型化しようとも常に人工的なエネルギーを供給しなければデバイスとして機能しないという点に設計の限界がある。

したがって、極限の省エネルギーシステムとして、電気等の人工的エネルギーではなく

環境中で利用可能なクリーンエネルギーにより駆動可能な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、サステナブル社会の実現に貢献できると期待される。永久機関は理論的に実現不可能でことは明白であるが、環境中の利用可能なエネルギー源、例えば、人の体温や、大気中の湿度、あるいは自然光や人の運動による振動など、これらのエネルギーを活用することで、電機などの人工エネルギーを使用しない、極低エネルギーにより駆動可能な材料の開発が期待され、持続可能社会の実現の重要な技術となりえる(Figure 1.1)。

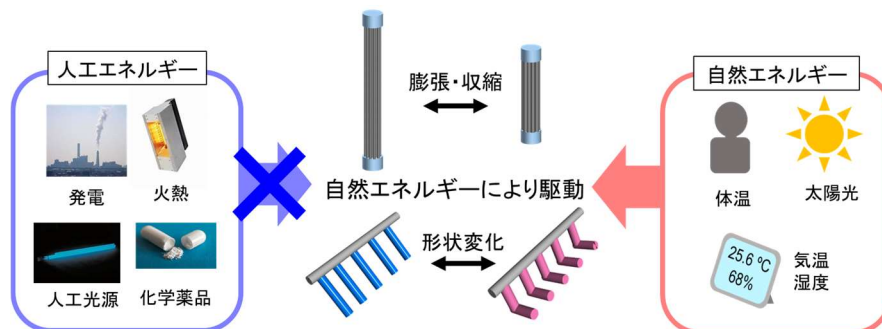


Figure 1.1. Images of stimulus-responsive materials driven by natural energy.

一方で、丈夫で加工しやすいプラスチックは日常の様々な製品に利用される一方で、プラスチックごみが海に流出することで、分解されず半永久的に存在することで生態系の破壊などの問題を引き起こす。またプラスチックの主な原料である化石資源の埋蔵量には限りがあり、非石油材料の開発が世界で求められている。その中で、代替材料として植物資源から作られるバイオマスプラスチックをはじめとするバイオマス材料が注目されている[36-41]。中でも、成長過程で光合成により二酸化炭素を利用し成長する樹木由来の木質バイオマスは、ライフサイクル全体から見たとき、木材のエネルギー利用は、大気中の二酸化炭素濃度に影響しないためカーボンニュートラルな資源といえる(Figure 1.2)。

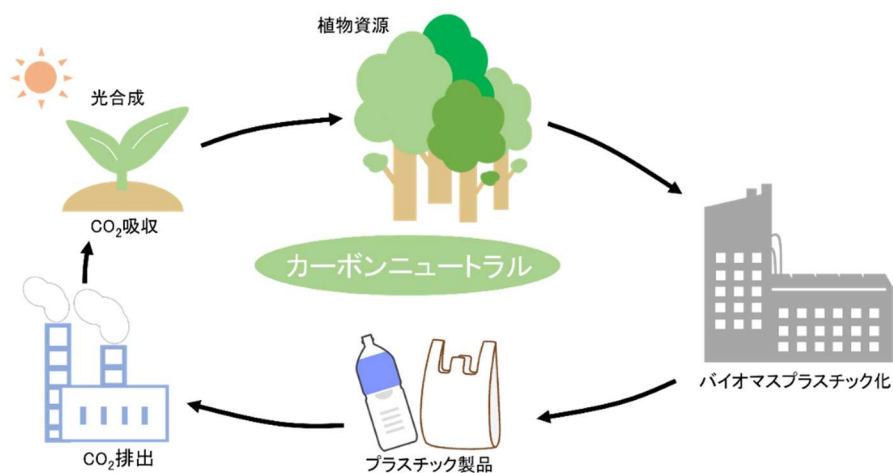


Figure 1.2. Life cycle of woody biomass materials.

これまで、木質バイオマスはパルプに利用されるセルロース以外の成分は火力発電等の燃料として利用されているが、現在までに材料としての有効利用は報告がされていない。したがって、木質バイオマスの石油代替材料として活用をはじめ、有効的な利活用法の確立は重化学工業の発展とともに林業をはじめとした産業として成り立つことで山村の活性化により地方創生につながると期待される。

## 1.2 機能性高分子材料

アクチュエータは、ロボットやメカノクロニクスの駆動力として利用され、人間ではできない高出力、高精度な繰り返し動作を実現し、産業や工業の発展に貢献している。一方で、軽量で柔軟な「ソフトアクチュエータ」のニーズが増えつつある。近年、従来のロボットでは困難であった生物的なしなやかな動作を実現するために、柔軟なアクチュエータの研究開発が行われ人工筋肉などへの応用が期待されている。このような、柔軟なアクチュエータ開発の中で、熱[8-14]、光[15-20]、電場[23-26]、pH[30-32]など外部刺激により材料の変形や応力を発生する刺激応答性高分子材料が注目されている。

刺激応答材料のアクチュエータとしての利用に関する研究は、1950年に Katchalsky らによる pH に応答した高分子電解質ゲルの変形応答が報告され[30]、化学刺激が機械エネルギーに直接変化できるメカノケミカルシステムを報告し注目を集めた。その後、1975年、フランスの物理学者 de Gennes らは、液晶エラストマーフィルム—等方相への相転移温度を制御することにより、わずかな温度変化より秩序—無秩序相転移に伴うフィルムの変形が生じると予測し、人工筋肉などアクチュエータへの応用法を示し液晶エラストマーの概念を提唱した[42]。その後、Finkelmann はポリシロキサン側鎖に液晶分子を導入し架橋した一軸配向液晶エラストマーを調整し、相転移温度以上でメソゲンの配向方向に大きく収縮することを見出した[8]。液晶性とゴム弾性のハイブリット化した液晶ラストマー (LCE) の自発変形の実証により、LCE の研究は急速に発展し、機能性高分子材料の開発は高分子化学に人工筋肉をはじめとする高分子アクチュエータをしての応用など、新たな可能性が見出されたといえる。

## 1.3 刺激応答液晶エラストマーの合成方法

液晶エラストマー(LCE)は、液晶性とゴムのような粘弾性を持つ高分子「エラストマー」のハイブリッド材料である。LCE における液晶分子の役割は熱をはじめとする様々な外部刺激により分子配向を変化させること相転移に対応した変形を引き起こす。一方で、エラストマーはポリマー鎖間の架橋構造の形成により、ゴムのよう荷重により変形した材料が除荷により元の形状へ回復するゴム弾性を示す。このような二つの特性をカップリングすることで得られる LCE は外部刺激による液晶分子の相転移に伴う分子配向の変化がポリマーネットワークを介して増幅することで、材料の巨視的な形状変化を引き起こす。

液晶相は分子配向性の種類により、分子が一方向に配向しその重心がランダムなネマチ

ック相、一つの面内において分子の配向方向が一定であるが、隣接する面では配向方向がねじれてらせん構造を形成しているコレステリック(キラルネマチック)相、分子が一方向に配向しそれぞれの面に垂直にスメクチック A 相および垂直方向から傾いて配向しているスメクチック C 相に分類され(Figure 1.3)、各相の分子配向秩序に由来する特有の物性を利用し、様々な工業デバイスに利用されている。

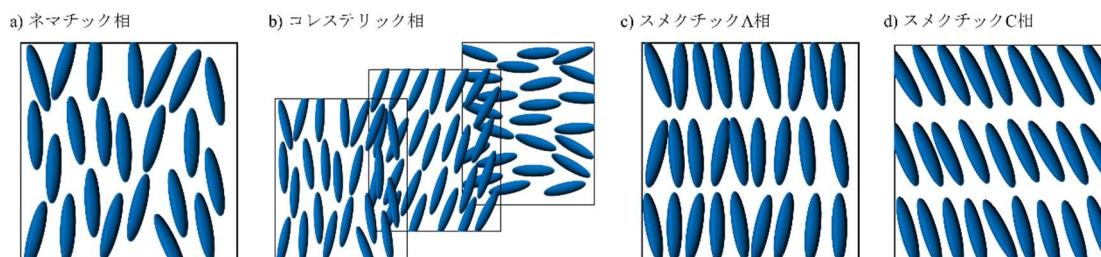


Figure 1.3. Classification of liquid crystal phases (a) nematic phase, (b) cholesteric phase, (c) smectic A phase, (d) smectic C phase.

LCE は、ポリマー構造中に存在する液晶分子などのメソゲン基の組み込まれ方で主鎖型および側鎖型に大別される(Figure 1.4)。メソゲン基がポリマーネットワーク中に直接カップリングしている主鎖型液晶性ポリマーは、メソゲン部の配向性により大きな材料の変形を示す。一方で、側鎖型液晶性ポリマーはメソゲンの一端が結合されていないため、主鎖型と比較すると材料の変形は小さいが、メソゲン部の分子運動性が高いため相転移温度の低下が期待される。

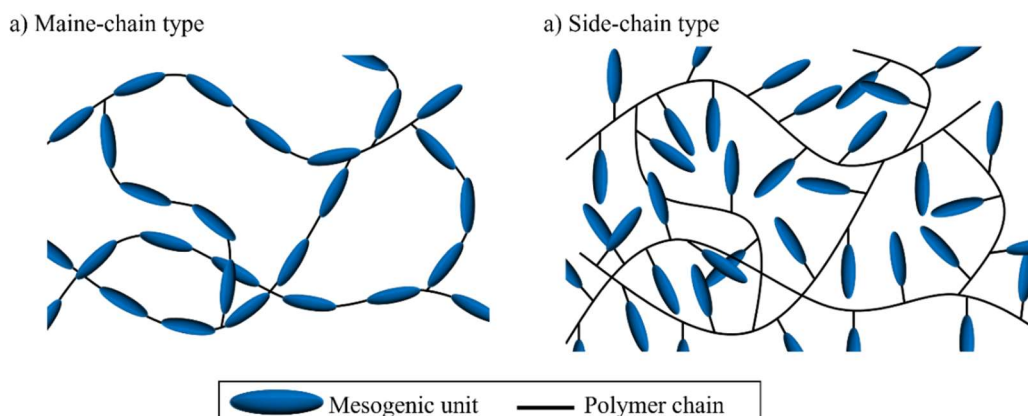


Figure 1.4. Schematic images of main-chain (a) and side-chain (b) LCEs.

刺激応答性 LCE 調整にはいくつかの重要な要素があり、1 つ目にメソゲン部の配向性の制御、2 つ目にポリマー中の架橋構造である。LCE の刺激応答性は、架橋時の液晶部の配向状態により大きく影響される。液晶モノマーが等方相または複数の液晶相がランダムに配



向したポリドメイン状態で架橋形成された場合、ポリドメイン LCE が得られる。ポリドメイン LCE は部分的な分子配向がそろっているが巨視的な配向がなく、それぞれのドメインでは分子配向がランダムであるため、ポリドメイン LCE では液晶配向に対応した異方的な性質はほとんど見られない[43,44]。一方で、液晶分子の配向性の変化に伴う巨視的な材料の変形を示す LCE の作成には、液晶部が一様に配向したモノドメイン状態での架橋形成が必要であり、このような架橋により得られたマクロな液晶配向を持つモノドメイン LCE はメソゲン部の液晶相と等方相の転移により巨視的な材料の変形を引き起こす。これまでに、モノドメイン LCE の作成方法がいくつか報告されており、液晶モノマーを磁場配向させた状態での架橋[45,46]、ラビング法により表面処理されたセル内での合成[47]、弱く架橋されたポリドメイン LCE を一軸延伸により一軸配向膜とした後に、2 回目の架橋反応によるモノドメイン LCE 膜の合成が報告されている[8]。しかしながら、これまで報告されている LCE の多くは化学的に架橋されたシステムでは、ポリマーの不溶、不融を引き起こし材料の加工性が制限される[8-14]。近年、このような問題を解決するために、Figure 1.5 に示す動的共有結合や水素結合などの分子間相互作用を架橋部として利用する方法が報告されている[48,49]。

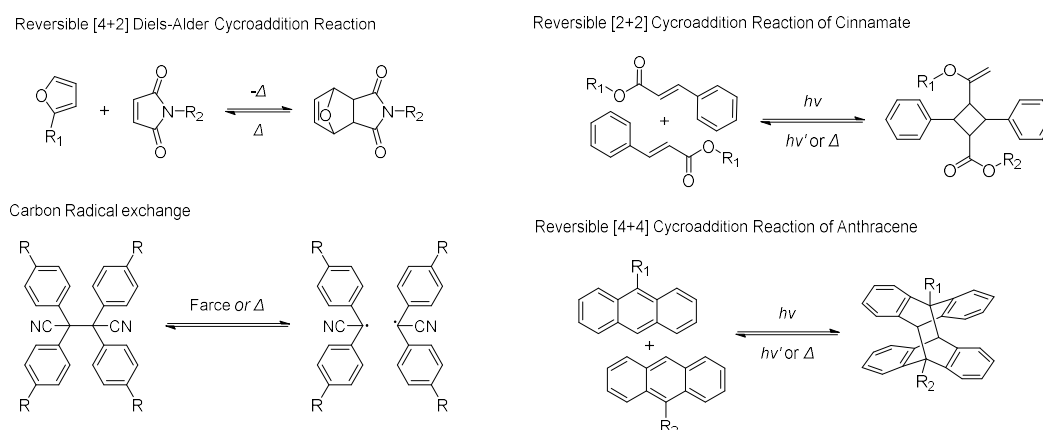


Figure 1.5. Dynamic covalent reactions employed to synthesize LCEs.

例えば、Zhao 氏らの研究グループでは、架橋部位として、熱可逆性 Diels-Alder 反応を利用することで、室温下で形状プログラムを行い、125°C以上での加熱により Diels-Alder 結合部が解離することにより、繰り返しプログラム可能な光応答性ポリマー材料を報告した[50]。また、宇部氏らは、アゾベンゼンを含む熱可塑ポリウレタンを合成し架橋部に共有結合ではなく分子間相互作用を用いることで再加工可能な液晶エラストマーを報告している[20]。このような、動的結合を架橋部として利用した LCE は、溶融し再成型することができ、形状変化の再プログラムが可能であるため、従来の加工性の問題を解決することが可能である。一方で、LCE 中のメソゲン基は剛直さによる液晶形成能と、外部刺激に応答する機能担い手としての役割を果たしており、例えば誘電異方性の大きな構造または大き

な永久双極子を持つ構造を導入により電場応答性を示し、また、光照射により構造異性化するフォトクロミック分子を導入することにより光応答性など、メソゲン部の調整により様々な刺激により形状変化を引き起こすことが可能である。したがって、適切な分子設計により太陽光、人の体温などの、持続可能なエネルギーで駆動可能な刺激応答高分子が開発することができれば、サステイナブル社会構築に貢献する次世代のアクチュエータ材料ができると期待される。

#### 1.4 熱応答性液晶エラストマー

様々な刺激により駆動可能な LCE の中で、Finkelmann らにより温度変化により可逆的な体積収縮が報告されて以来[8]、温度変化による LCE の応答挙動は代表的な物性であり多くの報告がされている[8-14]。これらの熱応答性 LCE の駆動力はメソゲン部のランダム配向と秩序配向の可逆的な相転移である。Figure 1.6 に側鎖型 LCE の温度に対応したサンプル長および配向パラメータを示す[43]。

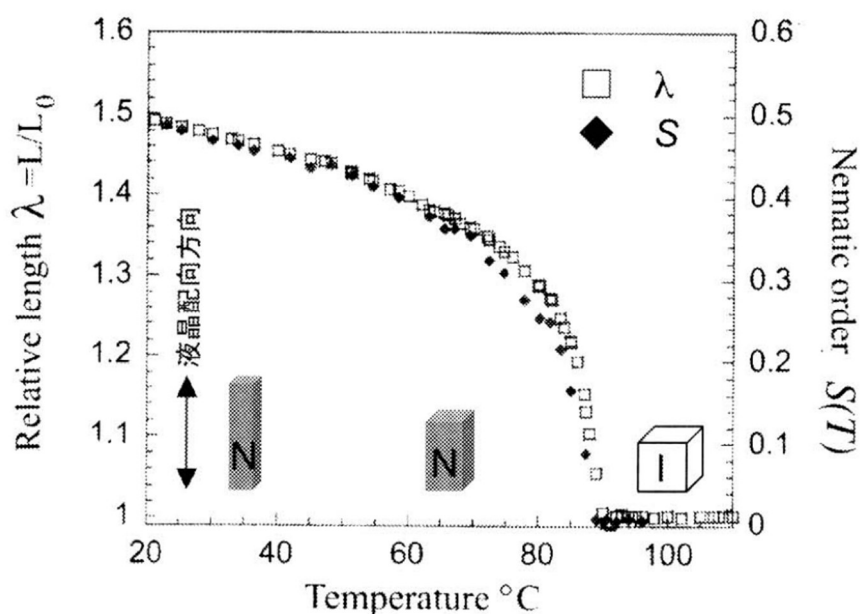


Figure 1.6. Temperature dependence of contraction ratio and nematic order parameter of side-chain monodomain LCE.

配向パラメータは転移温度である 90°C 付近から急激に減少していき、それに伴いサンプル長の収縮している。このような伸縮挙動は液晶の配向パラメータの熱依存性と相関しており、LCE の伸びは液晶分子の誘起されていることが分かる。また、適切に架橋された LCE は架橋時のモノドメイン液晶配向波形に記憶されており、高温のランダムな等方相になっても、再度低温の N 相以下に冷却することにより元のモノドメイン配向を回復することが可能である。このような LCE の熱応答挙動は、各液晶相の配向を反映し巨視的な変形が可能であり、一軸性の SmA 相の LCE は配向方向への伸縮を示すのに対して、垂直方向から

傾いて配向している二軸性のスメクチック C 相の LCE では、一軸方向の伸縮に加え、SmA 相から SmC への転移によるせん断変形が生じる[50]。コレステリック相の LCE ではらせん軸方向への収縮が報告され[51]、液晶の配向性を制御することにより様々な運動への変換が可能である。また、近年では光配向技術の発展より、正確なメソゲン配向性の制御とパターンニング化が可能[52-54]となり、さらに 3D プリント技術を用いた LCE の調整により 2 次元的な伸縮だけでなく、屈曲などの 3 次元的なより複雑な変形プログラムが可能となっている[12,13]。しかしながら、これまでに、体温程度の温度変化により駆動可能な熱応答性 LCE 材料は報告されていない。

これまでポリマー構造による応答温度の影響がいくつか報告され、例えば側鎖の置換基が異なるこはく酸誘導体を含む液晶ポリエステルが合成され機械的特性について検討され、側鎖により大きな置換基を持つ、こはく酸を導入することにより液晶一等方相への転移温度の低下を示し最大 131°C から 66°C まで低下を引き起こす(Figure 1.7)[55]。また、ポリマー中の組成の変化により転移温度が変化することが報告されており[56]、適切な分子設計により体温程度で駆動可能なアクチュエータの開発は可能であると考えられる。

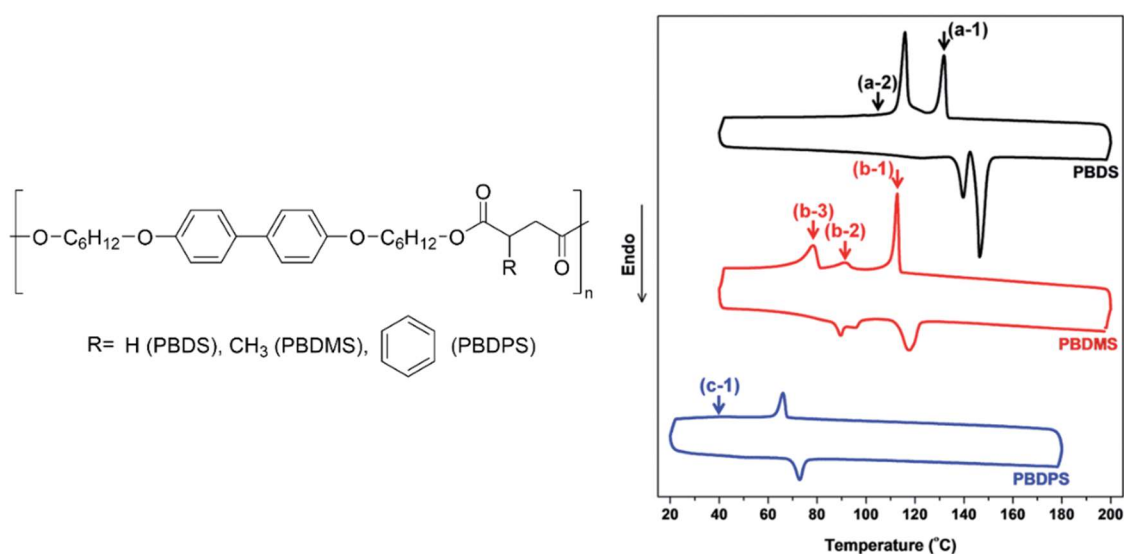


Figure 1.7. DSC curves of liquid crystalline polyester with different substituents on the succinic acid side chain.

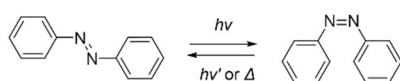
### 1.5 光応答性液晶エラストマー

温度による液晶分子の配向性の変化を利用した熱応答性 LCE に対して、メソゲン部にフォトクロミック分子を導入した光応答性 LCE は、光をエネルギー源としてフォトクロミック分子の光異性化により駆動し、遠隔操作（光照射）により精密な変形の制御が可能であり、駆動部への電気配線や回路を必要とせず小型軽量化が容易であることから、次世代のアクチュエータ材料として注目されている[15-20]。

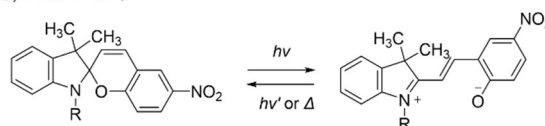
フォトクロミック分子とは、光照射により分子量は変化さず可逆的な構造異性化を引き起こし、それに伴い色をはじめ、屈折率や双極子モーメント、導電性、磁気特性などの様々な性質を変化する。このような特性を利用することで、光スイッチング分子として光記録材料として実用化されているほか、様々な分野での応用が期待されている[57]。可逆的な変化を示す分子として、アゾベンゼン[58]、スピロピラン[59]、ジアリールエテン[60]、フリルフルギド[61]などが知られている(Figure 1.8)。フォトクロミック分子はその呈色体の熱安定性により、室温程度の熱エネルギーにより元の無色体へと熱戻り反応を示す T 型フォトクロミック分子、室温程度では元の無色体へと戻らない P 型フォトクロミック分子の 2 種類に分類されている。このようなフォトクロミック分子を液晶に導入するとフォトクロミック分子の光反応をトリガーとして液晶の分子配向性の変化を誘起することができる。例えば、アゾベンゼンの *trans* 体は棒状の分子形状であるため液晶の分子配向を安定化するのに対し、*cis* 体は屈曲しているため分子配向を不安定化する。

T型フォトクロミック化合物

(a) アゾベンゼン

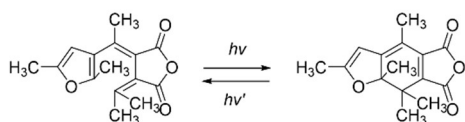


(b) スピロピラン



P型フォトクロミック化合物

(c) フリルフルギド



(c) ジアリールエテン

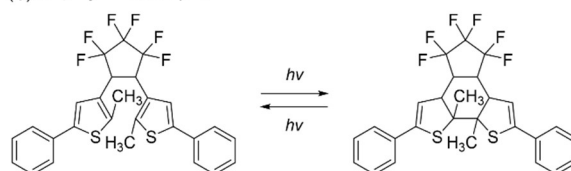


Figure 1.8. Isomerization of photochromic materials.

これを利用し、1971 年に Sackmann はコレステリック液晶にアゾベンゼンを分散させ、光照射による光異性化反応により反射波長が変化することを報告している[62]。その後、液晶相転移を光により引き起こす研究が盛んになり、フォトクロミックと液晶の両方の特性を持つフォトクロミック液晶分子が開発された。1990 年代には、分子配向の固定化など実用材料への応用の観点から、高分子材料への応用が行われ始め、池田氏らは、側鎖型フォトクロミック液晶高分子を合成し、光照射により数百ナノ秒で光相転移を引き起こすことが報告された[63]。このようなフォトクロミック化合物の光メモリー材料への応用が主流となっていた中で、1990 年代後半から、フォトクロミック化合物の小さな構造変化を高分子ネットワークにより増幅し、巨視的な変形を示すフォトメカニカル材料が盛んに研究され、LCE のメソゲン基にアゾベンゼン部位を導入し、光誘起の配向度の変化により等温下で巨視的な変形が報告された。従来のサーモメカニカル LCE の変形は一次的な伸縮のみ

であったが、池田らは高濃度にアゾベンゼンを含む LCE に、紫外線を照射することで、紫外光がフィルム表面ですべて吸収され異性化が起こり、膜表面の配向性のみが乱れることで一方向に屈曲する三次元的な変形を報告した[16]。また、ランダム配向のポリドメインフィルムはあらゆる偏光面に応答することが可能であるため、照射光の偏光方向により正確な曲げ方向の制御を報告している (Figure 1.9) [17]。近年では光配向技術も発展したことで、メソゲンの配向を精密に制御・パターン化することが可能となり、より複雑な変形が可能となり人工筋肉をはじめ、光スイッチングセンサーなど様々なデバイスへの応用が期待される。

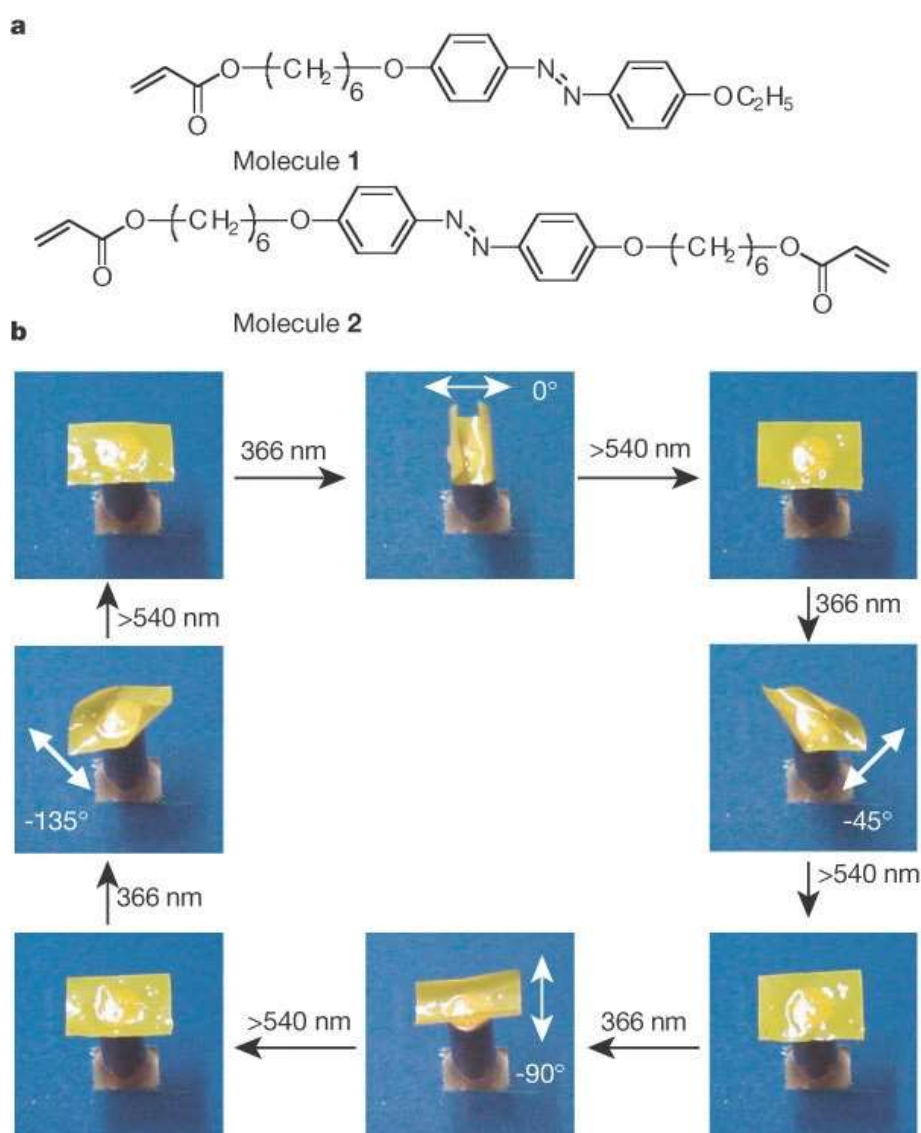


Figure 1.9. (a) Chemical structures of the liquid-crystal monomer (molecule 1) and crosslinker (molecule 2), (b) Precise control of the bending direction of a film by linearly polarized light.

## 1.6 環境応答性高分子ゲル

前項までに、刺激応答性液晶エラストマーについて述べたが、液晶エラストマーとともに、環境応答性高分子として高分子ゲルは古くから様々な研究が行われている[30]。ゲルは三次元網目構造を形成し、その網目が水などの溶媒を吸収し膨潤した状態で液相と固相の中間の物質形態を固液共存体である。ゲルは高分子・架橋・溶媒により構成され、それらの違いにより分類されている。高分子の種類によっては、たんぱく質や多糖類などからなる天然ゲル、合成高分子からなる合成ゲル、天然由来の物質と合成物から構成されるハイブリットゲルに大別される。従来の架橋方法による分類では、共有結合により架橋された化学ゲルおよび、それ以外のイオン結合、水素結合およびヘリックス形成などの物理的な力で架橋した物理ゲルがある(Figure 1.10) [64]。さらに、2001年には伊藤らにより架橋点が自由に動く環動ゲルという新たな架橋方法も報告されている[65]。

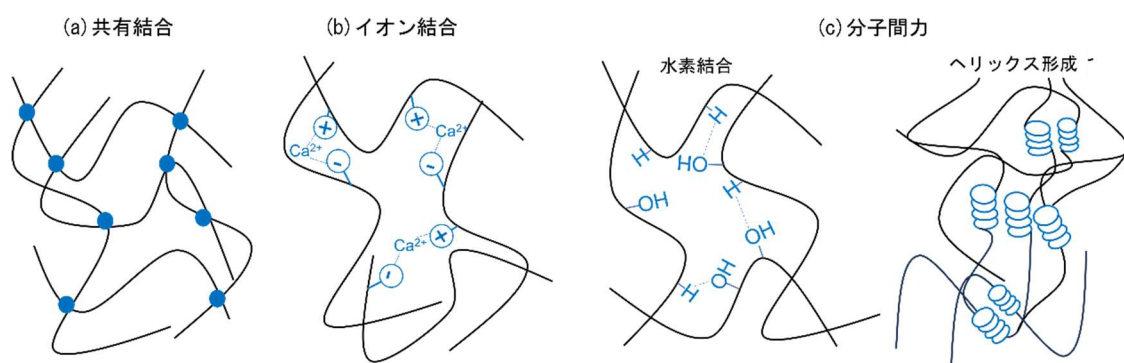


Figure 1.10. Types of cross-linking in the gel network.

また、溶媒による分類では水を媒体としたハイドロゲル、有機溶媒を媒体とするオルガノゲル、空気が媒体であるエアロゲル、キセロゲルおよび、イオン液体を媒体とするイオン液体ゲルなどがある。その中でも、水を溶媒とするハイドロゲルは生体適合性が高い材料が多く、コンタクトレンズをはじめ様々な医療用材料として利用されている。また、刺激応答高分子材料を適切に架橋することで得られる高分子ゲルは、外部環境の変化に応答しゲル自身の水和・脱水和により大きな体積変化を引き起こす。このような体積変化の応答速度は速くはない一方で、LCE と比較して体積の変化量が非常に大きい。また、可逆的な体積変化を引き起こすため繰り返し使用することが可能であるためアクチュエータとしての利用も期待されている。

ゲルの機能性材料としての応用は 1960 年代にソフトコンタクトレンズが開発され、1970 年代には、自重の約 1000 倍もの水を吸水する、高吸水性ポリマーが紙おむつや生理用品をはじめとする様々な分野で高吸水性ポリマーが応用されはじめた。その後、田中らにより溶媒組成、温度、pH 変化などの外部環境の変化により高分子ゲルの可逆的かつ不連続な体積相転移を発見して以来、機能性材料としての研究開発が盛んに行われている[66,67]。

ある種の高分子材料は温度変化により水への溶解性を変化する。低温では水に溶解する

一方で、ある温度(下限臨界溶液温度(LCST))以上での加熱により不溶化し沈殿する。LCSTを示す高分子材料として、たとえばポリ(N-アルキルアクリルアミド)、ポリ(N-ビニルアルキルアミド)などが知られており、置換基による相転移温度への影響などについても研究されている(Figure 1.11)[68]。中でも、ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPAAm)は

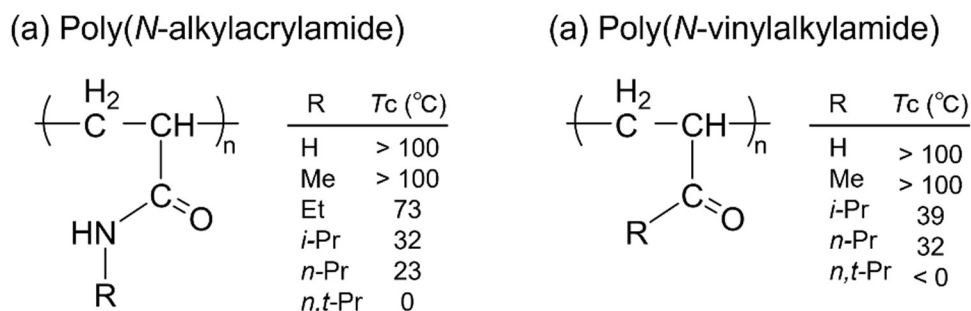


Figure 1.11. Thermal responsive polymers with LCST.

体温付近にLCSTを有しており、LCST以下の温度ではアミド結合部位と水との強い相互作用により高分子鎖は水和しにより引き延ばされるのに対して、LCSTよりも高温では脱水和を起し高分子鎖が凝集したグロビュール状態となる。このようなNIPAAmを塩化ビニルフィルムの片面に放射線グラフト重合することで、加熱による両面での体積の違いにより修飾面へ異方的な変形が報告されている(Figure 1.12)[69]。

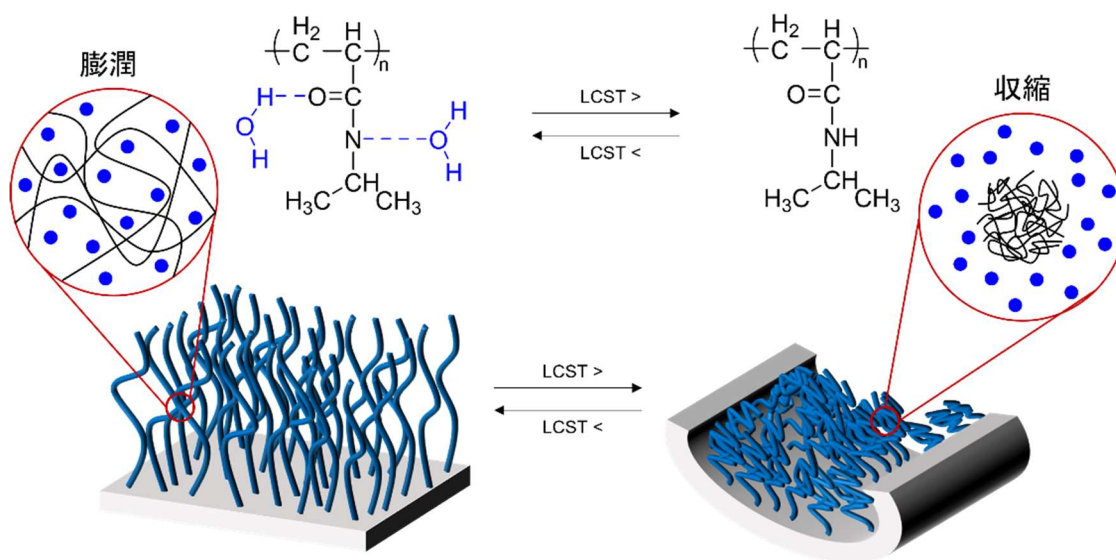


Figure 1.12. Schematic images of thermal response behavior of NIPAAm grafted film.

また、PNIPAAm の架橋形成により得られるゲルは温度応答性および光、溶媒、pH など複数の環境に応答性を示すことが報告されている[66,67]。例えば、形状記憶層としアルギン酸塩/ポリアクリルアミド半相互浸透ヒドロゲル、熱応答層として PNIPAAm からなる二層ヒドロゲルが合成され、アルギン酸塩と金属イオン間の配位による架橋形成の割合により、形状変化のプログラムが報告されている[70]。また、PNIPAAm ゲルに光吸収分子を分散させることにより、光照射により分散する色素の光熱変化によりゲルの可逆的な体積変化が報告されている[71]。また、近年ではこのような外部環境による体積変化と凝集により強い発光性を示す凝集誘起発光 (AIE) 分子を組み合わせることで、外部環境の変化によるゲルの体積収縮を介して、AIE 分子の凝集状態を増幅することによりゲルの発光性を変化させるメカノクロミック材料なども報告されている[72]。一般にヒドロゲルは力学強度が低いという重要な課題がある一方で、様々な刺激に対する応答挙動はアクチュエータやドラッグデリバリーシステム、などの医療用材料のみならず、化学センサー、体積変化を利用した機能増幅など、その応用方法はより発展することが期待される。





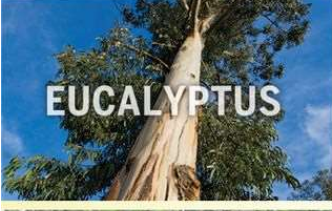

#### 1.7 木質バイオマスの利用によるサステイナブル社会の実現

環境省によるとバイオマスとは、生物資源(bio)の量(mass)を表す概念で「化石燃料を除く、動植物に由来する資源」であり、生命と太陽エネルギーがある限り、再生可能エネルギー、また製品として利用可能な再生可能な資源であり、化石資源由来のエネルギーや製品の代替品としての利用が期待され、化石資源の枯渇や温室効果ガスの抑制が期待されている。さらに、1997 年に地球温暖化防止京都会議 (COP3) において京都議定書の締結により温室効果ガスの削減が義務付けられて以降、早急の対応が必要とされ対策の一環としてバイオマスへの注目度が高まっている。日本では 2002 年に農林水産省が中心となり、バイオマスの総合的な利活用に関する戦略「バイオマス・ニッポン総合戦略」を策定し、①地球温暖化の防止、②循環型社会の形成、③戦略的産業の育成、④農村漁村の活性化という4つの観点から、バイオマスの利用への取り組みが推進されている[74]。その中で、木質バイオマスは燃焼によりエネルギーとともに二酸化炭素を発生するが、原料となる樹木などの植物は成長過程で光合成により大気中の二酸化炭素を吸収する。そのため、ライフサイクル全体から見たとき、木材のエネルギー利用は、大気中の二酸化炭素濃度に影響を与えないためカーボンニュートラルな資源といえる。また、現在までに再生可能エネルギー技術は確立している一方で石油代替材料技術は確立されていない中で、木材中に含まれるリグニンは豊富な芳香環を構造中に含むため、石油代替材料として唯一の可能性を有する。また、日本の国土は 38 万 km<sup>2</sup> に対して森林面積は 25 万 km<sup>2</sup> であり、国土に対する森林率は 68% であり、経済協力開発機構(ECD)加盟国の中で 2020 年のデータでは、フィンランド、スウェーデンにつぎ、第 3 位の森林率である。したがって、現在、原油の輸入を海外に頼る日本にとって木質バイオマスの利用技術の確立は重要な課題であるといえる。

木材は製紙など利用されるセルロースの他、リグニンおよびヘミセルロースを主成分と



して全体の 90%以上を占めている(Figure 1.13)[36]。現在までに、セルロースおよびヘミセルロースはパルプ、バイオ燃料、機能性材料などへの応用が報告されている一方で、リグニンは材料としての報告はなく火力発電等の熱源としての利用に限られている。この一つの理由に「構造の複雑さ」にある。リグニンはフェニルプロパン類（モノリグノール類）が重合した天然高分子であるが、結合形式が複数存在するために複雑な構造となっている。これにより、加工性が乏しく、天然由来であるため物性の不均一性が問題となり現在まで

Plant resource	% Hemicellulose	% Cellulose	% Lignin*
 <b>MISCANTHUS</b>	24-33	45-52	9-13
 <b>SWITCHGRASS</b>	26-33	37-32	17-18
 <b>CORN STOVER</b>	31	37	18
 <b>POPLAR</b>	16-22	42-48	21-27
 <b>EUCALYPTUS</b>	24-28	39-46	29-32
 <b>PINE</b>	23	46	28

\*Typical aromatic polymer containing:

**Syringyl**

Cc1ccc(Cc2cc(OC)c(OC)c2)cc1

**Guaiacyl**

Cc1ccc(Cc2cc(OC)c(O)c2)cc1

**Hydroxyphenyl**

Cc1ccc(O)cc1

Depending on the bioresource and isolation methodology, molecular weights for native lignin have been reported from 78,400 [in spruce (118)] to 8300 [in Miscanthus (119)] g mol<sup>-1</sup>, which are derived from C9 monolignols as described in Fig. 2.

Figure 1.13. Typical biomass constituents for various plants [36].

に材料としての有効利用がされていない[74]。しかしながら、構造中に多くの芳香環を有しているため高い耐熱性もつことが知られおり、石油代替材料への利用が期待されている。

近年、森林総合研究所の山田竜彦らによって、樹木残材を塩基中でエチレングリコールにより処理することにより溶媒に分散可能なエチレングリコール修飾リグニン(改質リグニン)を合成し、修飾する PEG の分子量を変えることで、熱物性の制御が可能であることが報告された(Figure 1.14)[75]。このような、GL は現在までに GL/ポリイミド/無機フィラー複合材は工業用シール材料およびプリンタブルエレクトロニクス用基板など、社会実装が進められているほか、3D プリンター用機材などへの応用が報告されている[76]。リグニンを用いた機能材料の開発は、1000 億円を超える市場開拓が可能とされているほか、再生可能資源であり廃棄後の汚染の心配が低いいため、脱石油社会の実現ひいてはサステナブル社会の実現のためのブレイクスルーとなり、日本産業の活性化のためにも取り組むべき重要な課題といえる。

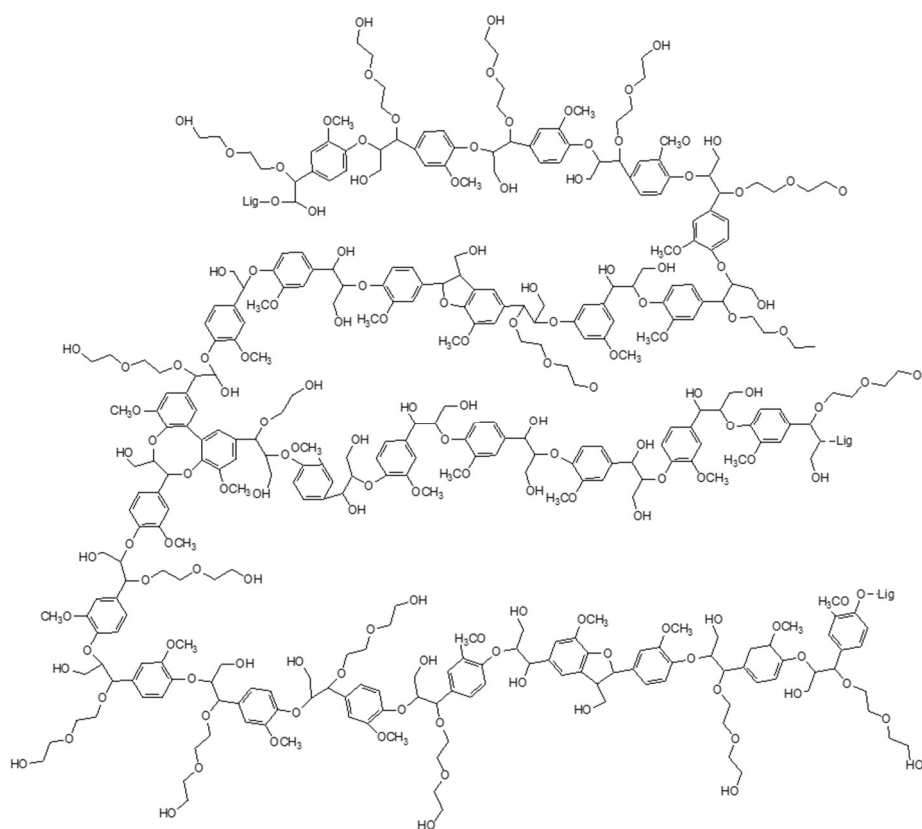


Figure 1.14. Partial structure of glycol-lignin.

## 1.7 本研究の目的

これまでに、サステイナブル社会の実現のカギとなる持続可能エネルギーまた資源を用いた材料とその問題点について述べた。本研究では高分子の相転移を利用した機能増幅により、人の体温や太陽光など持続可能エネルギーにより駆動可能な材料、また、持続的な供給可能なリグニンを用いた材料の機能向上を目的とした。そこで、本論文では続く第 2 章において、シアノビフェニルを用いた熱応答性側鎖型液晶ポリアクリレート合成と熱応答挙動について述べる。第 3 章では直鎖型液晶ポリエステルの組成による相転移温度への影響と一軸配向架橋フィルム熱応答挙動について述べる。第 4 章では、アゾベンゼン/ビフェノールハイブリット型液晶ポリエステルを合成し、ポリマー構造の違いによる光応答挙動の違いについて述べた。第 5 章では放射線グラフト重合による NIPAAm グラフト膜の合成と温度変化による水和・脱水和に伴う変形について述べた。第 6 章では、高柔軟性ポリマーと凝集誘起発光分子の複合化による組成による光学特性への影響および延伸による光学特性の変化について述べる。第 7 章では、*N*-イソプロピルアクリルアミドゲルと凝集誘起発光分子の複合ゲルを合成し、外部環境に応答したゲルの相転移に伴う体積収縮により増幅されたメカノクロミック特性について述べる。第 8 章では、改質リグニンの官能基修飾と熱収縮シリコンの組成による機械的特性および熱収縮挙動について述べた。第 9 章では以上の研究について総括しサステイナブル工学の観点から次世代のエネルギーデバイスの実現する刺激応答材料の将来展望を述べる。

## 1.8 参考文献

1. 工学における教育プログラムに関する検討委員会報告. 平成 10 年 5 月 8 日. <http://www.eng.hokudai.ac.jp/jeep/08-10/pdf/pamph01.pdf> [Accessed 2023.10]
2. 世界人口白書 2023. 2023 年 04 月 19 日. [https://tokyo.unfpa.org/sites/default/files/pub-pdf/shi\\_jie\\_ren\\_kou\\_bai\\_shu\\_2023\\_quan\\_ye\\_230712\\_wan\\_cheng\\_ban\\_.pdf](https://tokyo.unfpa.org/sites/default/files/pub-pdf/shi_jie_ren_kou_bai_shu_2023_quan_ye_230712_wan_cheng_ban_.pdf) [Accessed 2023.10]
3. 小林亜由美 東京工科大学大学院工学研究科サステイナブル工学専攻. 博士学位論文.
4. 芝池成人編、『サステイナブル工学基礎ー持続的に発展する社会の実現に向けてー』
5. D. H. メドウズ、『成長の限界ーローマクラブ「人類の危機」レポート』ダイヤモンド社 (1972).
6. Report of the World Commission on Environment and Development: Our Common Future. 1987 年 3 月 20 日 <https://sustainabledevelopment.un.org/content/documents/5987our-common-future.pdf> [Accessed 2023.10]
7. The Sustainable Development Goals Report 2023: Special edition. 2023 年 07 月 10 日. <https://unstats.un.org/sdgs/report/2023/The-Sustainable-Development-Goals-Report-2023.pdf> [Accessed 2023.10]
8. I. Kundler, and H. Finkelmann, *Macromol. Chem. Phys.*, 199 (1998) .677.

9. H. Warmter, and H. Finkelmann, *e-Polymers.*, **13** (2001) 13.
10. C. Ohm, M. Brehmer, and R. Zentel, *Adv. Mater.*, **22** (2010) 3366.
11. T. J. White and D. J. Broer, *Nat. Mater.*, **14** (2015) 1087.
12. C. P. Ambulo, J. J. Burroughs, J. M. Boothby, H. Kim, M. R. Shanlar, and T. H. Ware, *ACS Appl. Mater. interfaces.*, **9** (2017) 37332.
13. M. O. Saed, C. P. Ambulo, H. Kim, R. De, V. Reval, K. Searles, D. A. Siddiqui, J. M. O. Cue, M. C. Stefan, M. R. Shankar, T. H. Ware, *Adv. Funct. Mater.* **29** (2019) 1806412.
14. H. Li, R. Yang, Y. Peng, H. Cao, and J. Li, *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.*, **57** (2019) 904.
15. H. Finkelmann, E. Nishikawa, G. G. Pereira, and M. Warner, *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001) 015501.
16. T. Ikeda, M. Nakano, Y. Yu, O. Tsutsumi, and A. Kanazawa, *Adv. Mater.*, **15** (2003) 201.
17. Y. Yu, M. Nakano, and T. Ikeda, *Nature.*, **425** (2003) 145.
18. A. Fujimoto, N. Fujinaga, R. Nishimura, E. Hatano, L. Kono, A. Nagai, A. Sekine, Y. Hattori, Y. Kojima, N. Yasuda, M. Morimoto, S. Yokojima, S. Nakamura, B. L. Feringa, and K. Uchida, *Chem. Sci.*, **11** (2020) 12307.
19. M. Tamaoki, D. Kitagawa, and S. Kobatake, *Cryst. Growth Des.*, **21** (2021) 3093.
20. T. Ube, R. Nakayama, T. Ikeda, *Macromolecules.*, **55** (2022) 413.
21. H. Okuzaki, T. Kuwabara, K. Funasaka, and T. Saido, *Adv. Funct. Mater.*, **23** (2013) 4400.
22. Z. Song, L. Ren, C. Zhao, H. Liu, Z. Yu, Q. Liu, and L. Ren, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **12** (2020) 6351.
23. M. Annaka, I. Nishio, S. -T. Sun, and S. Ueno-Nisio, *Science*, **218** (1982) 467.
24. K. Urayama, H. Kondo, Y. O. Arai, T. Takigawa, *Phys. Rev. E.*, **71** (2005) 051713.
25. C. Yang, Z. Liu, C. Chen, K. Shi, Lei. Zhang, X. -J. Ju, W. Wang, R. Xie, and L. -Y. Chu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9** (2017) 15758.
26. Y. An and H. Okuzaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59** (2020) 061002.
27. S. Saeki, N. Kuwahara, M. Nakata, and M. Kaneko, *Polymer*, **17** (1976) 685.
28. Y. Hu, K. Horie, H. Ushiki, F. Tsunomori, and T. Yamashita, *Macromolecules*, **25** (1992) 7324.
29. M. Asano, F. M. Winnik, T. Yamashita, and K. Horiet, *Macromolecules*, **28** (1995) 5861.
30. W. Kuhn, B. Hargitay, A. Katchalsky, H. Einsenberg, *Nature*, **165** (1950) 514.
31. T. Tanaka, D. Fillmore, S. -T. Sun, I. Nishio, G. Swislow, and A. Shah, *Phys. Rev. Lett.*, **45** (1980) 1636.
32. Y. Nagasaki, L. Luo, T. Tsuruta, K. Kataoka, *Macromol. Rapid Commun.*, **22** (2001) 1124.
33. R. A. van Delden, M. K. J. ter Wiel, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Koumura, and B. L. Feringa, *Nature* **437** (2005) 1337.
34. Y. Shiraki, and R. Yoshida, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, (2012) 6112.
35. T. Masuda, T. Ueki, R. Tamate, K. Matsukawa, R. Yoshida, *Angew. Chem.* **130** (2018) 16935.
36. A. J. Ragauskas, G. T. Beckham, M. J. Biddy, R. Chandra, F. Chen, M. F. Davis, B. H. Davison,

- R. A. Dixon, P. Gilna, M. Keller, P. Langan, A. K. Naskar, J. N. Saddler, T. J. Tschaplinski, G. A. Tuskan, and C. E. Wyman, *Science.*, **344** (2014) 709.
37. D. Kai, M. J. Tan, P. L. Chee, Y. K. Chua, Y. L. Yap, and X. J. Loh, *Green Chem.*, **18** (2016) 1175.
  38. H. Li, J.-T. Sun, C. Wang, S. Liu, D. Yuan, X. Zhou, J. Tan, L. Stubbs, and C. He, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **5** (2017) 7942.
  39. S. Wang, W. Liu, D. Yang, and X. Qiu, *Ind. Eng. Chem, Res.*, **58** (2019) 496.
  40. K. Ushimaru, T. Morita, and T. Fukuoka, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **6** (2018) 14831.
  41. G. Zhang, G. Tian, J. Shi, X. Zhang, J. Liu, T. Tan, L. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **14** (2020) 3821.
  42. P. G. de Gennes, and *C. R. Acad. Sci. ser. B*, **281** (1975) 101.
  43. 浦山健治, *日本ゴム協会誌*, **80** (2007) 26.
  44. 浦山健治, *高分子*, **57** (2008) 453.
  45. F. Zhang, and P. A. Heiney, *Physical Review E.*, **73** (2006) 021701.
  46. D. L. Thomsen., P Keller, J. Naciri, R. Pink, H. Jeon, D. Shenoy, and B.R. Ratna., *Macromolecules.*, **34** (2001) 5868.
  47. M. Rogó z, K. Dradrach, C. Xuan, and P. Wasylczyk, *Macromol. Rapid Commun.*, **40** (2019) 1900279.
  48. C. Valenzuela, Y. Chen, L. Wang, and W. Feng, *Chem. Eur. J.*, **28** (2022) e202201957.
  49. Z. -C. Jiang, Y. -Y. Xiao, L. Yin, L. Han, and Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59** (2020) 4925.
  50. K. Hiraoka, W. Sagano, T. Nose, and H. Finkelmann, *Macromolecules.*, **38** (2005) 7352.
  51. S.T. Kim, and H. Finkelmann, *Macromol. Rapid Commun.*, **22** (2005) 413.
  52. T. H. Ware, M. E. McConney, J. J. Wie, V. P. Tondiglia, and T. J. White, *Science.*, **347** (2015) 982.
  53. T. Ube, K. Kawasaki, and T. Ikeda, *Adv. Mater.*, **28** (2016) 8212.
  54. O. M. Wani, H. Zeng, P. Wasylczyk, and A. Priimagi, *Adv. Optical Mater.*, **6** (2018) 1700949.
  55. R. Yang, L. Chen, C. Ruan, H. -Y. Zhang, and Y. -Z. Wang, *J. Mater. Chem. C*, **2** (2014) 6155.
  56. A.R. Tajbakhsh, and E. M. Terentjev, *Eur. Phys. J. E.*, **6** (2001) 181.
  57. 長村利彦, 井川秀記 『光化学 基礎から応用まで』 . 講談社, 2014, p.212.
  58. G.S. Hertly, *Nature*, **140** (1937) 281.
  59. P. S. Becker, and J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **88** (1966) 5931.
  60. M. Irie, *Chem. Rev.*, **100** (2000) 1685.
  61. A. Tomoda, A. Kaneko, H. Tsuboi, and R. Matsushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65** (1992) 1262.
  62. E. Sackmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **93** (1971) 7088.
  63. T. Ikeda, *J. Mater. Chem. Rev.*, **100** (2000) 1847.
  64. 公益社団法人 日本化学会編. 『化学便覧 応用化学編 第 7 版』 丸善出版, (2014), p.1170.
  65. Y. Okumura and K. Ito, *Adv. Mater.*, **13** (2001) 485.

66. T Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **40** (1978) 820.
67. M. Annaka, T. Tanaka, *Nature.*, **355** (1992) 430.
68. 中村正道, *Drug Delivery Dystem*, **23** (2008) 627.
69. 泉佳伸, 木南雅利, 江間喜美子, 西嶋茂宏, *Radiosiotopes*, **52** (2003) 8.
70. H. Lu, B. Wu, X. yang, J. Zhang, Y. Jian, H. Yan, D. Zhang, Q. Xue, and T. Chen, *Small.*, **16** (2020) 2005461.
71. Z. Zheng, J. Hu, H. Wang, J. Huang, Y. Yu, Q. Zhang, and Y. Cheng, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **9** (2017) 24511.
72. H. Zhou, F. Liu, X. Wang, H. Yan, J. Song, Q. Ye, B. Z. Tang, and J. Xu, *J. Mater. Chem. C*, **3** (2015) 5490.
73. バイオマス・ニッポン総合戦力. 平成 18 年 3 月 31 日  
<https://www.maff.go.jp/j/shokusan/biomass/attach/pdf/biojapan-4.pdf> [Accessed 2023.10].
74. 高野俊幸, *ポリマーネットワーク*, **31** (2010) 213.
75. K. Takahashi, R. Ishii, T. Nakamura, A. Suzuki, T. Ebina, M. Yoshida, T. T. Nge, and T. Yamada, *Adv. Mater.*, **29** (2017) 1606512.
76. 令和 4 年度 森林・林業白書 令和 5 年 5 月 30 日  
<file:///C:/Users/admin/Desktop/%E6%A3%AE%E6%9E%97%E3%83%BB%E6%9E%97%E6%A5%AD%E7%99%BD%E6%9B%B8.pdf> [Accessed 2023.10]

## 第2章 シアノビフェニル骨格を側鎖に有する液晶性 ポリアクリレートの熱応答性

### 2.1 緒言

熱[1-5]、光[6-8]、湿度[9,10]、電気[11-14]、磁気[15]、溶媒[16-18]など様々な外部刺激により形状変化を引き起こす刺激応答材料は人工筋肉をはじめとするアクチュエータや化学センサーなどへの応用が期待され注目されている。その中で、液晶とエラストマーを組み合わせることにより、外部刺激に伴う液晶部の配向に変化により自発変形を示す液晶エラストマー(LCE)は Finkelmann らにより報告されて以来、最も注目されている刺激応答高分子材料の一つである[19]。その中でも特に、温度変化を感知し変形する熱応答性液晶エラストマーは最も報告されている。

熱応答性液晶エラストマーの材料設計には 2 つの重要な要素がある。一つはポリマー鎖間の架橋形成である。ポリマー鎖間の架橋構造により材料はゴム弾性を示し、外部刺激による液晶分子の配向性の変化を増幅し巨視的な可逆的な変形を引き起こす。もうひとつは、駆動部および相転移温度に影響を与える液晶分子などのメソゲン部を含む分子設計である。例えば、液晶ディスプレイに用いられる 4-シアノ-4'-ヘキシルビフェニル(6CB)は 21°Cでスメクチック A 液晶相、33°Cでネマチック液晶相、その後、40°C以上で等方相へと変化し、人の体温程度で相転移を引き起こすことが知られている[20]。また、このような液晶の転移温度は側鎖長の長さにより調整が可能である[21]。これまでに、温度変化により可逆的な形状変化を引き起こす液晶エラストマーが報告されてきたが、いずれも 100°C程度の加熱が必要であり、服などの繊維をはじめ日常用品への利用は報告されていない。そこで、本研究では体温程度の変化に応答し、可逆的な変形を示す液晶エラストマーの開発のため、液晶分子としてシアノビフェニルを側鎖に有する液晶ポリアクリル樹脂(CBPA)を設計した (Figure 2.1)。

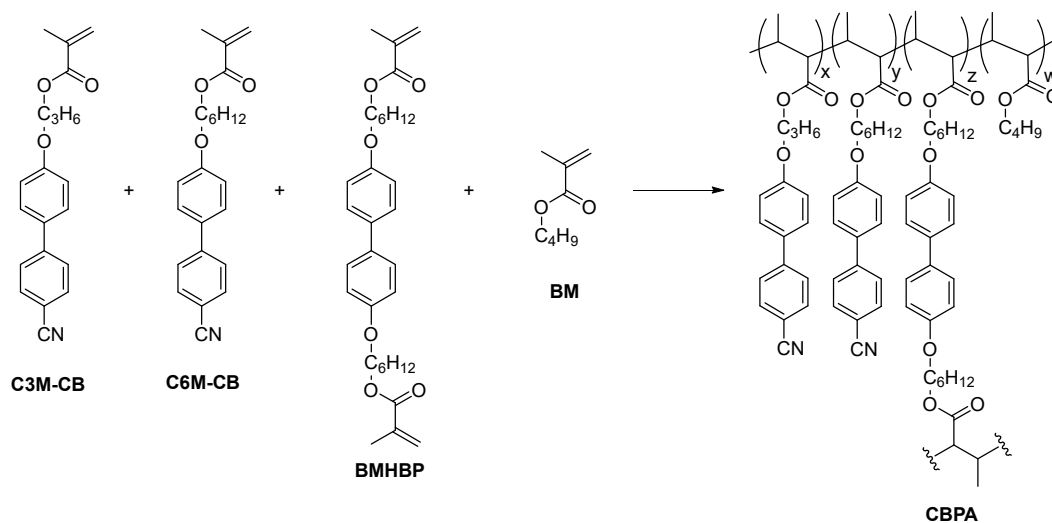


Figure 2.1. Synthesis scheme of side-chain type liquid crystalline polyacrylate (CBPA).

したがって、液晶分子としてメタクリル酸アルコキシビフェニル (**C3M-CB** および **C6M-CB**)、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 (**BMHBP**)、樹脂の柔軟性向上のためにブチルメタクリレート (**BM**) を共重合することで側鎖型液晶ポリアクリル樹脂 (**CBPA**) を合成し、組成による熱物性への影響および熱応答性を検討した。

## 2.2 実験

### 2.2.1 物性測定装置

核磁気共鳴(NMR)分光は Burker 社製 Ascend 400 (400 MHz)を用い、内部標準物質としてテトラメチルシラン(TMS)、重溶媒として DMSO-*d*<sub>6</sub>または CDCl<sub>3</sub>を用いて測定した。赤外吸収(IR)スペクトルは SHIMADZU 社製 IR Affinity-1S を用いて KBr 法により測定した。熱重量/示差熱(TG-DTA)測定は SIMADZU 社製 TG/DTA 同時測定装置 SIMADZU DTG-60 を用いて昇温速度 5°C/min で行い、窒素雰囲気中または空气中(流速 50 mL/min)にて測定した。示差走査熱量計(DSC)測定は Rigaku 製 示差走査熱量計 plus EVO2 DSC8231 および Julabo Japan 製の高低温循環恒温槽 F25-MA を用いて 10°Cから 80°Cの温度範囲で走査速度 5°C/min で大気下にて測定を行った。紫外可視吸収(UV-Vis)スペクトルは JASCO 社製 V-550 を用いて 200-900 nm の波長範囲でにより記録された。偏光顕微鏡による液晶相の観察には METTKER TOLEDO 製の顕微鏡用加熱ステージ(FP82HT)およびサーモシステム制御装置 (FP90)により 25°Cから 120°Cの温度範囲で OLYMPUS 製のコンパクト偏光顕微鏡(CX31PE) にスリーアールソリューション製の Wifi 接続接続式顕微鏡アダプタ(3R-WDKMCO2)を取りつけ観察像を撮影した。

### 2.2.2 観察膜の調整

観察用膜の調整にはアズワン株式会社製の小型熱プレス機(H300-15)を用いて 130°Cで加熱し、10 MPa で5分間の加熱圧伸により製膜した厚膜をそれぞれも用いた。

### 2.2.3 合成

#### 2.2.3.1 試薬

4-cyano-4'-hydroxybiphenyl、3-bromo-1-propanol、2,2'-azodiisobutyronitrile、methacryloyl chloride、potassium carbonate、potassium iodide、triethylamine、acetone、hexane、chloroform、dichloromethane および ethanol は富士フイルム和光純薬株式会社より購入したものをそのまま使用した。6-chloro-1-hexanol は東京化成株式会社より購入したものをそのまま使用した。N,N-dimethylformamide(DMF)および tetrahydrofuran(THF)は富士フイルム和光純薬株式会社製の特級試薬をモレキュラーシーブ 4A で乾燥して使用した。Hydrochloric acid は富士フイルム和光純薬株式会社より購入したものを 1 mol/L に調整し使用した。



#### 2.2.3.2 4'-(6-hydroxyhexyloxy)-4-cyanobiphenyl(**C6H-CB**)の合成

100 mL ナスフラスコに 4-cyano-4'-hydroxybiphenyl 12.13 g (62.1 mmol)、6-chloro-1-hexanol 11.02 g (80.7 mmol)、potassium carbonate 8.65 g (62.6 mmol)、potassium iodide 0.10 g (0.60 mmol)、および DMF 60 mL、を加えて 120 °C で 4 時間半加熱攪拌した。反応終了後、純水 1 L を反応溶液に加え、沈殿物を吸引ろ過し繰り返し純水で洗浄後、一晩真空乾燥を行った。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(dichloromethane : methanol = 20 : 1)で生成物を精製し、溶媒を減圧留去したのち一晩真空乾燥し白色粉末 18.23 g (60.7 mmol)を得た。

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C)  $\delta$  1.31 (t,  $J = 5.2$  Hz, 1H), 1.43-1.59 (m, 4H), 1.61-1.66 (quin,  $J = 5.5$  Hz, 2H), 1.80-1.87 (quin,  $J = 5.5$  Hz, 2H), 3.67 (q,  $J = 6.0$  Hz, 2H), 4.02 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H), 7.00-6.97 (m, 2H), 7.54-7.51 (m, 2H), 7.70-7.62 (m, 4H). IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  3441, 3037, 2972, 2326, 1280  $\text{cm}^{-1}$   
収量 : 18.23 g (60.7 mmol) 収率 : 97 %

#### 2.2.3.3 4'-(3-hydroxypropyloxy)-4-cyanobiphenyl (**C3H-CB**)の合成

300 mL ナスフラスコに 4-cyano-4'-hydroxybiphenyl 15.10 g (77.3 mmol)、3-bromo-1-propanol 10 mL (114 mmol)、potassium carbonate 16.23 g (117 mmol)、acetone 200 mL を加え還流下 18 時間半加熱攪拌した。反応終了後、純水 300 mL に加えジエチルエーテル 100 mL×3 回より有機層を抽出した。回収した有機層を合わせて減圧留去、真空乾燥した。生成物を hexane 300 mL より再結晶を行い、析出した結晶を吸引ろ過により回収後、真空乾燥を一晩行い白色結晶 14.81 g (57.9 mmol)を得た。

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C)  $\delta$  2.09 (q,  $J = 6.0$  Hz, 3H), 3.89 (t,  $J = 6.0$  Hz, 2H), 4.19 (t,  $J = 6.0$  Hz, 2H), 6.99-7.02 (m, 2H), 7.51-7.55 (m, 2H), 7.62-7.71 (m, 4H). IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  2225, 3425, 1184  $\text{cm}^{-1}$   
収量 : 14.675 g (77.9 mmol) 収率 : 75%

#### 2.2.3.4 6-(4-cyano-4'-biphenyloxy)hexyl acrylate (**C6M-CB**)の合成

200mL ナスフラスコに **C6H-CB** 6.02 g (20.4 mmol)、triethylamine 8.0 mL (72.5 mmol)、THF 60 mL を入れ氷浴で攪拌した。冷却した反応溶液に methacryloyl chloride 3.0 mL (31.6 mmol) を少量ずつ加え後、室温で 10 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を 100 mL 純水に加えクロロホルム 50 mL×3 回より有機層を抽出した。回収した有機層を合わせて減圧留去、真空乾燥した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: dichloromethane)で精製し、溶媒を減圧留去、一晩真空乾燥し白色粉末 7.01 g (19.3 mmol)を得た。

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C)  $\delta$  1.43-1.58 (m, 6H), 1.73 (quin,  $J = 5.6$  Hz, 2H), 1.94 (quin,  $J = 5.6$  Hz, 3H), 4.02 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 4.17 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H), 5.55 (s, 1H), 6.10 (s, 1H), 6.97-7.01 (m, 2H), 7.50-7.55 (m, 2H), 7.68-7.71 (m, 4H). IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  2224, 1705, 1167  $\text{cm}^{-1}$  収量 : 7.01 g (19.3 mmol) 収率 : 94 %

#### 2.2.3.5 3-(4-cyano-4'-biphenyloxy)propyl acrylate (**C3M-CB**)の合成

100 mL ナスフラスコに、**C3H-CB** 1.99 g (7.86 mmol)、triethylamine 1.0 mL (9.06 mmol)、THF 30 mL を入れ氷浴で攪拌した。冷却した反応溶液に methacryloyl chloride 1 mL (10.3 mmol)を少量ずつ加えた後、室温で 19 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を純水 300 mL に加え、沈殿物を吸引ろ過で回収し純水により繰り返し洗浄したのち、真空乾燥を行った。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: dichloromethane) で精製し、溶媒を減圧留去、真空乾燥し白色粉末 1.65 g (5.13 mmol)を得た。

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C)  $\delta$  2.21 (m, 2H), 4.14 (quin,  $J = 6.2$  Hz, 2H), 4.37 (t,  $J = 6.2$  Hz, 2H), 5.50 (s, 1H), 6.11 (s, 1H), 6.98-7.02 (m, 2H), 7.51-7.55 (m, 2H), 7.62-7.71 (m, 4H). IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  2223, 1708, 1185  $\text{cm}^{-1}$  収量 : 1.65 g (5.13 mmol) 収率 : 65 %

#### 2.2.3.6 4,4' - bis(6-hydroxyhexyloxy)biphenyl (**BHHBP**)の合成

100 mL ナスフラスコに 4,4'-biphenyldiol 5.034 g (27.0 mmol)、6-chloro-1-hexanol 8.010 g (58.6 mmol)、potassium carbonate 5.486 g (39.7 mmol)、potassium iodide 0.027g、DMF 50 mL を入れ 130°C で 11 時間加熱攪拌を行った。反応終了後、純水 500 mL へ反応溶液を加え、1M 塩酸を用いて中和した。析出した沈殿物を吸引ろ過により回収、純水で繰り返し洗浄したのち一晩真空乾燥を行った。乾燥後、THF 150 mL より再結晶を行った。析出物を吸引ろ過により回収し室温下で 20 時間真空乾燥を行ない白色結晶 8.267 g (21.4 mmol)を得た。

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , 25°C)  $\delta$  1.29-1.48 (m, 12H), 1.68-1.76 (m, 4H), 3.40 (q,  $J = 6.2$  Hz, 4H), 3.98 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4H), 4.35 (t,  $J = 5.0$  Hz, 2H), 6.99-6.95 (m, 4H), 7.53-7.49 (m, 4H). IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  1246, 2933, 2866, 3298  $\text{cm}^{-1}$  収量 : 8.267 g (21.4 mmol) 収率 : 79 %

#### 2.2.3.7 [1,1'-biphenyl]-4,4'-diylbis(oxy)) bis(hexane-6,1-diyl)bis(2-methylacrylate)(**BMHBP**)の合成

200 mL ナスフラスコに **BHHBP** を 3.02 g (7.8 mmol)、triethylamine 10 mL および THF 80 mL を加えた後に氷浴中で 20 分攪拌し十分に溶液を冷却したのち、攪拌したまま、methacryloyl chloride 3 mL (26.6 mmol)を少量ずつ混合溶液へ加え、還流下 8 時間加熱攪拌を行った。反応終了後、反応溶液に純水を 100 mL 加え、dichloromethane 50 mL  $\times$  3 回により有機層を抽出した。抽出した有機層を合わせて減圧留去、真空乾燥した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: dichloromethane) により精製し、溶媒を減圧留去、真空乾燥を行い、白色結晶 1.60 g (3.1 mmol)を得た。

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C)  $\delta$  1.43-1.58 (m, 8H), 1.71 (quin,  $J = 6.6$  Hz, 4H), 1.80 (quin,  $J = 6.6$  Hz, 4H), 1.94-1.95 (m, 6H), 3.99 (t,  $J = 6.4$  Hz, 4H), 4.16 (quin,  $J = 1.6$  Hz, 4H), 5.54-5.55 (m, 2H), 6.10-6.09 (m, 2H), 6.92-6.95 (m, 4H), 7.44-7.47 (m, 4H) IR (KBr)  $\tilde{\nu} = 2941, 2865, 1708, 1035$   $\text{cm}^{-1}$  収量 : 1.6038 g (3.1 mmol) 収率 : 40 %

### 2.2.3.8 側鎖型液晶ポリアクリレート(CBPA)の合成

50 mL ナスフラスコに **C6M-CB** 1.38 g(3.79 mmol)、**C3M-CB** 1.218 g (3.79 mmol)、**BMHBP** 0.793 g(1.52 mmol)、butyl acrylate (BA) 0.539 g(3.79 mmol)、溶媒として THF 5 mL、開始剤 2,2'-Azodiisobutyronitrile (AIBN) 0.016 g (0.10 mmol)を入れた後、容器内をアルゴン置換した。反応溶液を 50 °C で 1.0 h、60 °C で 1.0 h、その後、還流下で 4 h、段階的に昇温し加熱撹拌を行った。生成物を取り出し純水を用いて洗浄した後、真空乾燥を行い、白濁したゲル状ポリマー3.88 g 得た。

### 2.3 結果と考察

体温程度の温度変化により可逆的な形状変化を引き起こす樹脂の開発するために、形状変化の駆動力となる液晶分子 **C3M-CB** および **C6M-CB**、架橋ユニットとして **BMHBP** および樹脂の柔軟性の向上のためアクリル酸ブチルを共重合し熱応答性の側鎖型液晶ポリアクリレート **CBPA** を合成した (Figure 2.2)。

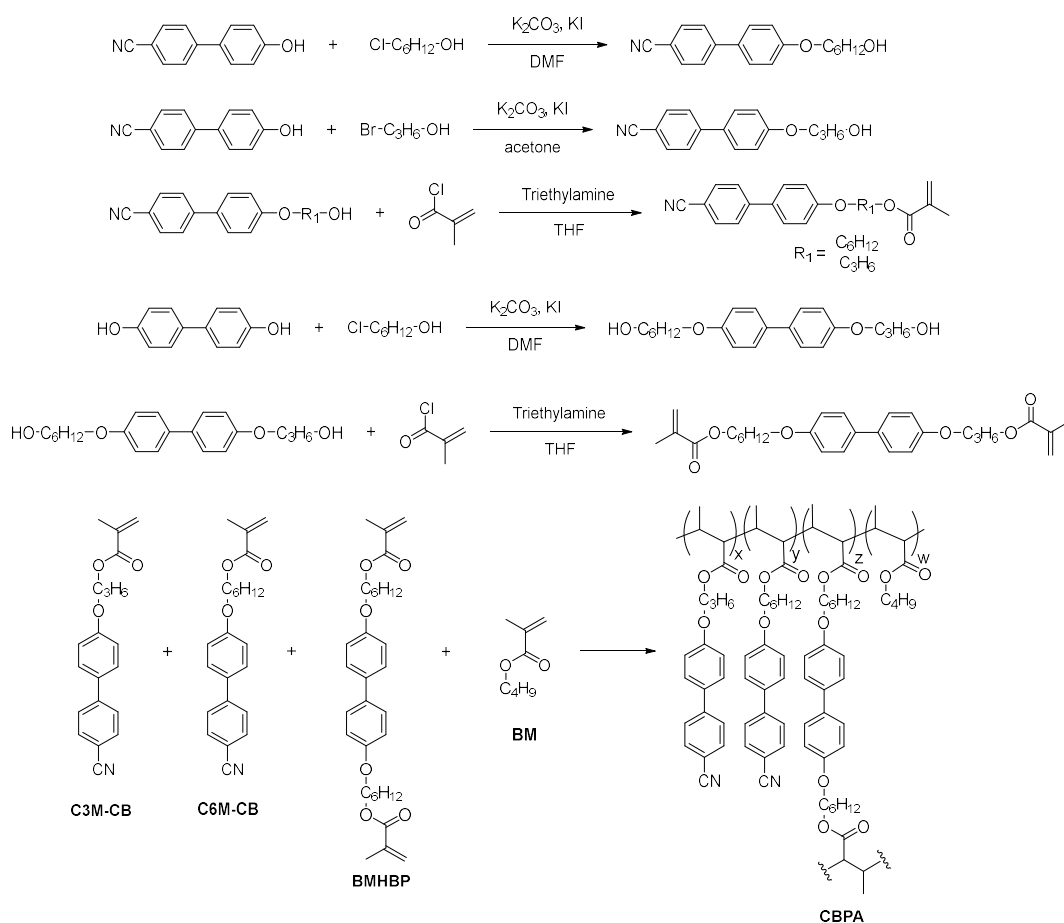


Figure 2.2. Chemical reactions of syntheses of side-chain type liquid crystalline polyacrylate (CBPA).

### 2.3.1 側鎖型液晶ポリアクリレート(CBPA)の合成

初めに、液晶分子 **C6M-BP** の合成のために、100 mL ナスフラスコに 4-cyano-4'-hydroxybiphenyl 12.13 g (62.1 mmol)、6-chloro-1-hexanol 11.02 g (80.7 mmol)、potassium carbonate 8.65 g (62.6 mmol)、potassium iodide 0.10 g (0.60 mmol)、および DMF 60 mL、を加えて 120 °C で 4 時間半加熱攪拌した。TLC により反応の進行を確認した後、純水 1L を反応溶液に加え、析出した茶褐色の粉体を吸引ろ過により回収し純水で繰り返し洗浄後、粗生成物をクロロホルムおよび純水を用いて有機層の抽出を行った。有機層の溶媒を減圧留去したのちに一晚真空乾燥を行った。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (dichloromethane : methanol = 20 : 1) で生成物を精製し、溶媒を減圧留去したのち一晚真空乾燥し白色粉末 18.23 g を得た。生成物の同定のため、IR スペクトルおよび<sup>1</sup>H NMR スペクトルを測定した。Figure 2.3 に IR スペクトルを示す。3400 cm<sup>-1</sup> 付近にヒドロキシ基、また 2326 cm<sup>-1</sup> にシアノ基に対応する吸収が見られた。さらに、側鎖導入に伴い新たにエステル結合 C-O-C に対応する吸収が 1280 cm<sup>-1</sup> に新たに観測された。Figure 2.4 に **C6H-CB** の<sup>1</sup>H NMR スペクトルを示す。芳香族プロトンに対応するシグナルが 7.7 ppm から 7.0 ppm にかけて観測された。側鎖導入によるエステル結合に隣接するプロトンおよび末端ヒドロキシ基に隣接するメチレンプロトンに対応するシグナルが 4.0 ppm および 3.6 ppm にトリプレットおよびカルテットで観測された。また、1.9 ppm から 1.4 ppm に脂肪族プロトンに対応するシグナルおよび末端 OH に対応するシグナルが 1.3 ppm に観測された。芳香族プロトンおよび脂肪族プロトンの積分比は 8 : 13 であり理論値と一致した。このことから、**C6H-CB** 18.23 g (60.7 mmol) が収率 97% で得られたことが分かった。

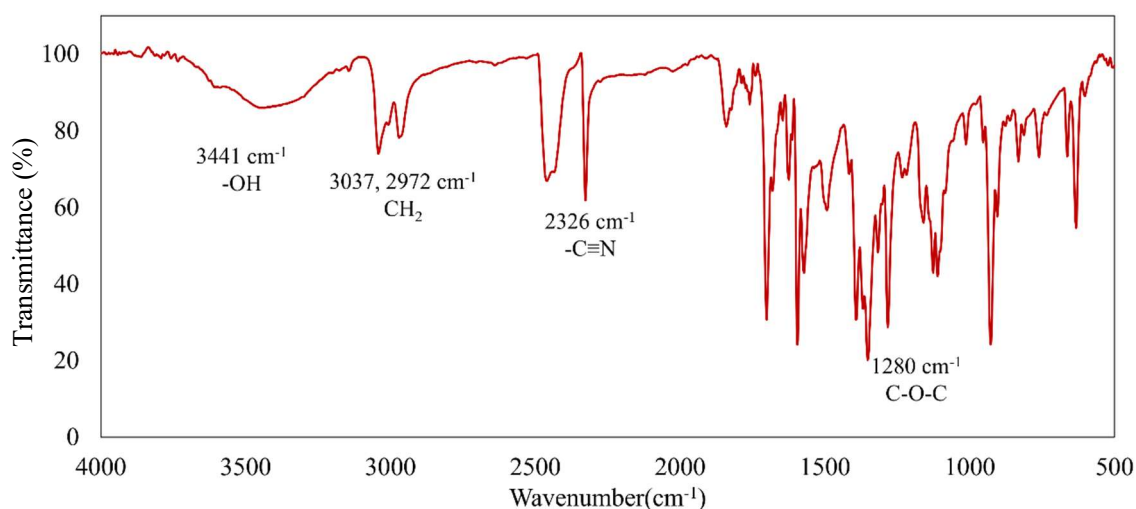


Figure 2.3. FT-IR spectra of **C6H-CB**.

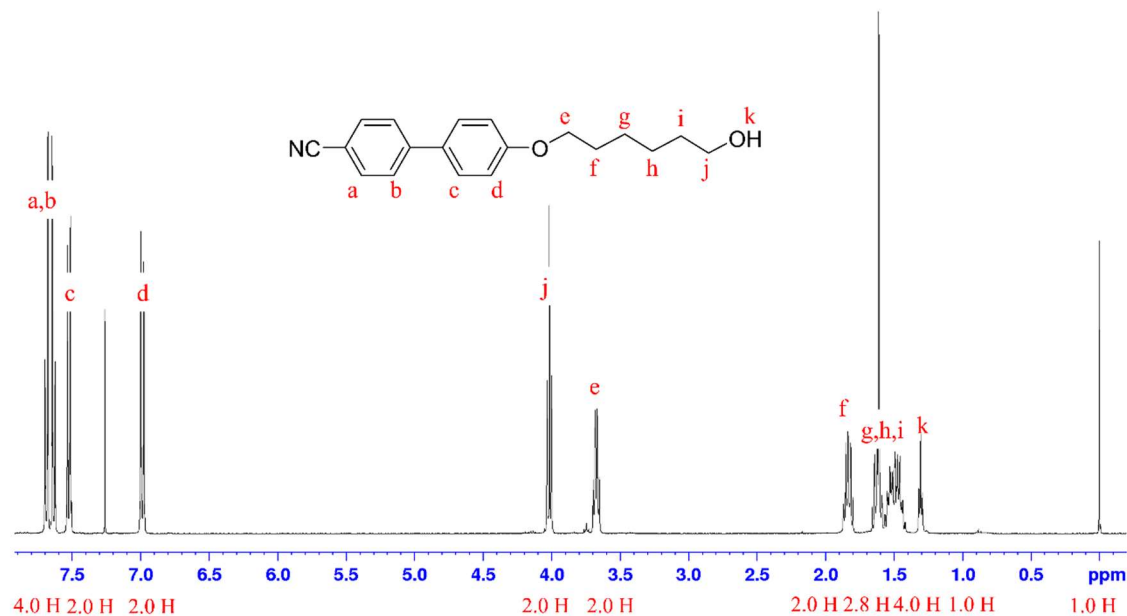


Figure 2.4. <sup>1</sup>H NMR spectra of C6H-CB.

次に、得られた **C6H-CB** へのアクリレート基の付加反応を行った。200 mL ナスフラスコに **C6H-CB** 6.02 g (20.4 mmol)、triethylamine 8.0 mL (72.5 mmol)、THF 60 mL を入れ氷浴で攪拌した。冷却した反応溶液に methacryloyl chloride 3.0 ml (31.6 mmol) を少量ずつ加え、室温で 10 時間攪拌した。TLC により反応の進行を確認後、反応溶液を 100 mL 純水に加えクロロホルム 50 mL×3 回より有機層を抽出した。回収した有機層を合わせて減圧留去、真空乾燥した。粗生成物を展開溶媒として dichloromethane を用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離精製を行い、溶媒を減圧留去、真空乾燥により白色粉末 7.01 g (19.3 mmol) を得た。生成物の同定のため、IR スペクトルおよび <sup>1</sup>H NMR スペクトルを測定した。Figure 2.3 に IR スペクトルを示す。

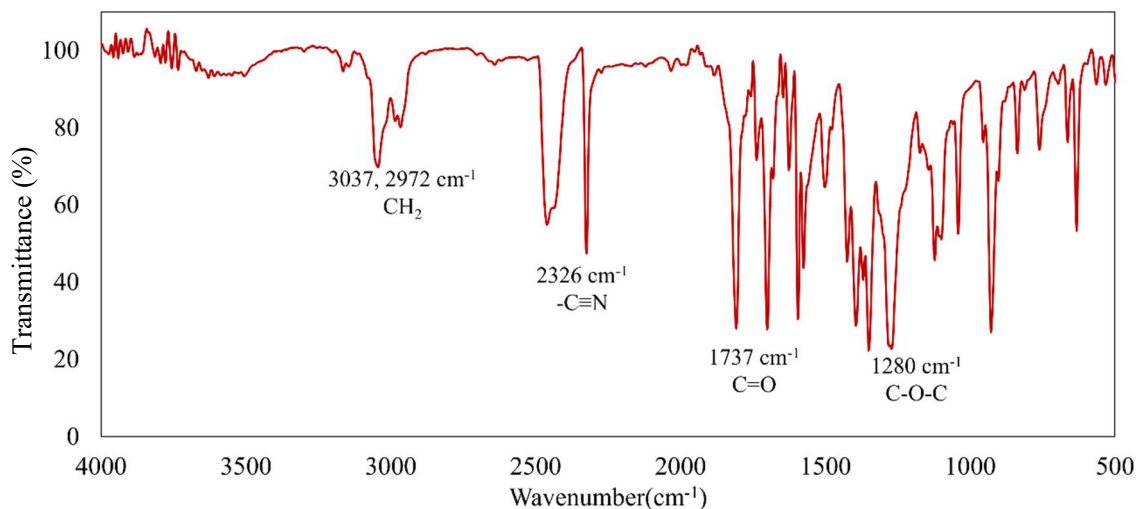


Figure 2.5. FT-IR spectra of **C6H-CB**.

アクリレート導入により、 $3400\text{ cm}^{-1}$  付近のヒドロキシ基に対応する吸収の消失とともに  $1737\text{ cm}^{-1}$  に新たに  $\text{C}=\text{O}$  に対応する吸収を観測した。Figure 2.6 に **C6M-CB** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを示す。メタクリレート導入により、 $6.1\text{ ppm}$  および  $5.6\text{ ppm}$  にアルケンに対応するシグナル観測された。さらに、 $2.0\text{ ppm}$  にメチル基に対応するシグナルが確認された。この時、2つの積分比は  $2:3$  であり、芳香族プロトンおよび脂肪族プロトンの積分比は  $8:17$  であり理論値と一致していることから、目的生成物 **C6M-CB** が  $7.01\text{ g}$  ( $19.3\text{ mmol}$ )、収率  $94\%$  で得られたと断定した。

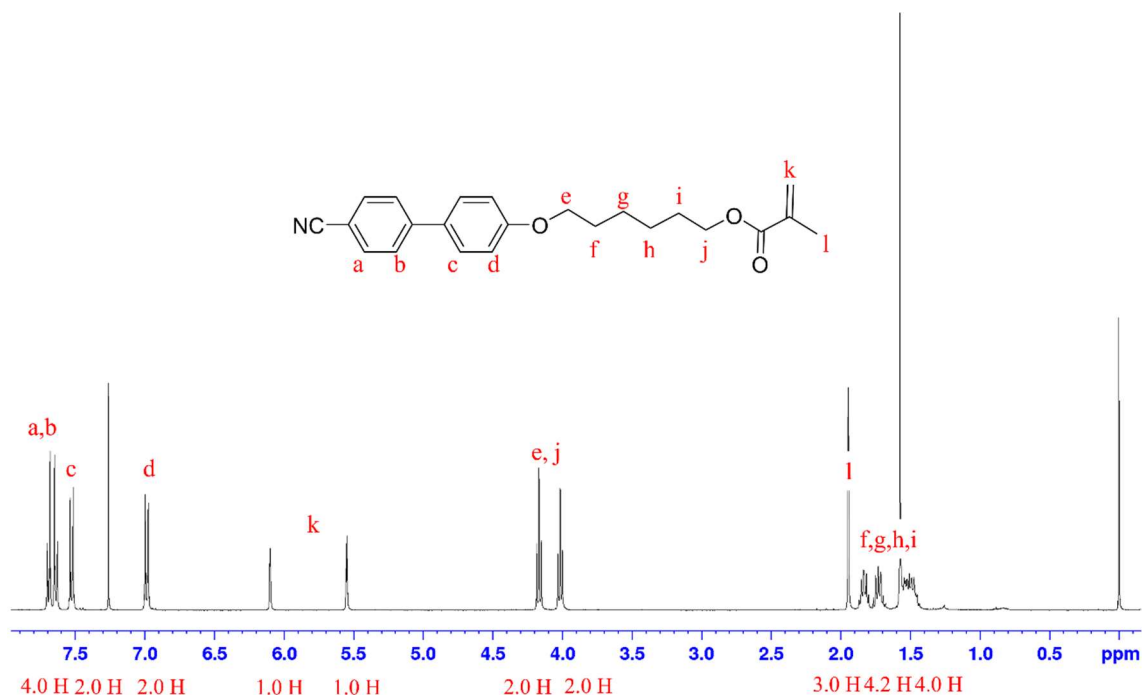


Figure 2.6.  $^1\text{H}$  NMR spectra of **C6M-CB**.

次に側鎖の長さの異なるシアノビフェニル誘導体を共重合することによる相転移温度の低下を期待して炭素数の異なる **C3H-CB** の合成を行った。300 mL ナスフラスコに 4-cyano-4'-hydroxybiphenyl 15.10 g (77.3 mmol)、3-bromo-1-propanol 10 mL (114 mmol)、potassium carbonate 16.23 g (117 mmol)、acetone 200 mL を加え還流下 18 時間半加熱攪拌した。反応終了後、純水 300 mL に加えジエチルエーテル 100 mL×3 回より有機層を抽出した。回収した有機層を合わせて減圧留去、真空乾燥した。生成物を hexane 300 mL より再結晶を行い、析出した結晶を吸引ろ過により回収後、真空乾燥を一晩行い白色結晶 14.81 g を得た。生成物の同定のため、IR スペクトルおよび<sup>1</sup>H NMR スペクトルを測定した。Figure 2.7 に IR スペクトルを示す。

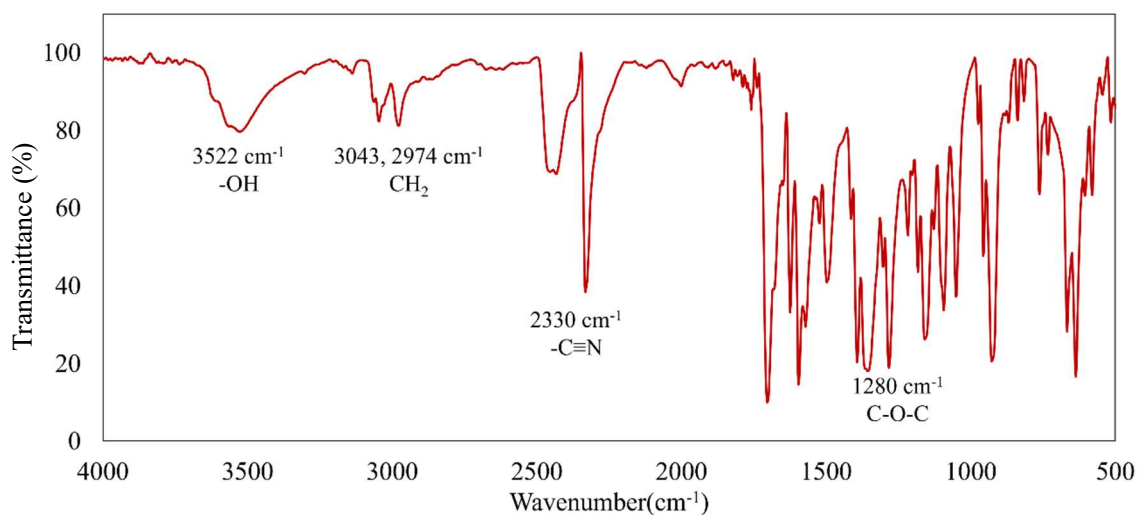


Figure 2.7. FT-IR spectra of **C3H-CB**.

3500  $\text{cm}^{-1}$  付近にヒドロキシ基、また 2330  $\text{cm}^{-1}$  にシアノ基に対応する吸収が見られた。さらに、側鎖導入に伴い新たにエステル結合 C-O-C に対応する吸収が 1280  $\text{cm}^{-1}$  に新たに観測された。次に、Figure 2.8 に **C6H-CB** の <sup>1</sup>H NMR スペクトルを示す。

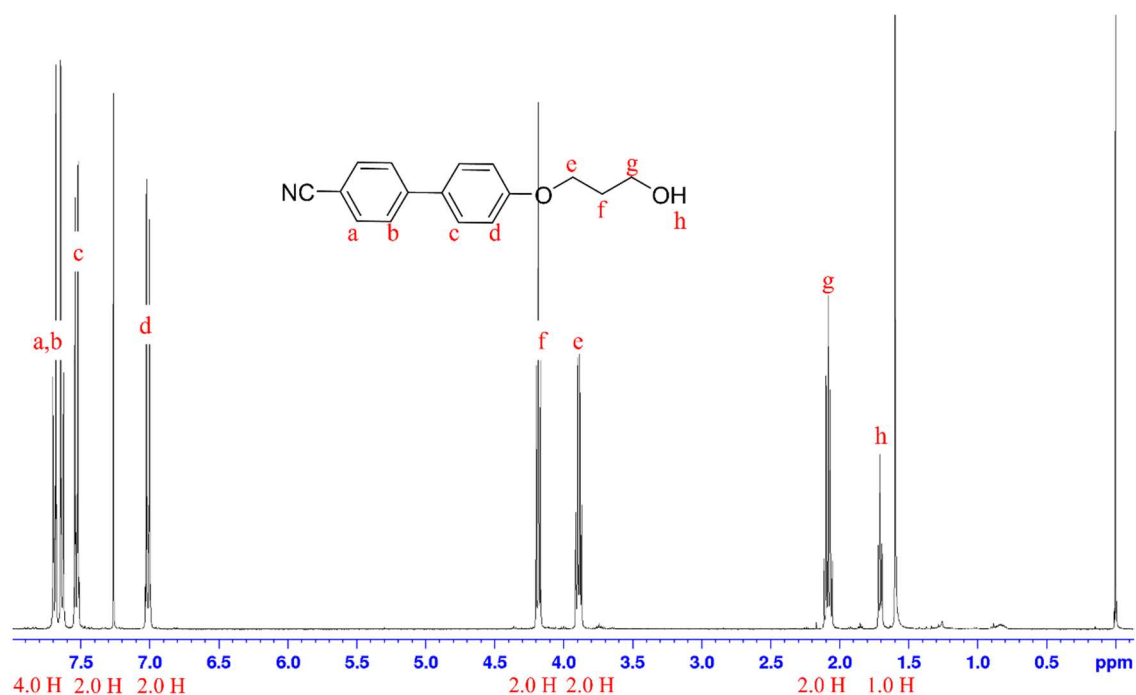


Figure 2.8.  $^1\text{H}$  NMR spectra of **C3H-CB**.

芳香族プロトンに対応する3種類のシグナルが7.7 ppmから7.0 ppmにかけて観測された。4.2 ppmおよび3.9 ppmに側鎖導入によりエステル結合に隣接するプロトンおよび末端ヒドロキシ基に隣接するメチレンプロトンに対応するシグナルがトリプレットおよびカルテットで観測された。また、2.1 ppmおよび1.7 ppmに脂肪族プロトンおよび末端OHに対応するシグナルが観測された。芳香族プロトンおよび脂肪族プロトンの積分比は8:7であり理論値と一致した。次に、**C3H-CB**へのメタクリレート基付加反応を行った。100 mLナスフラスコに、**C3H-CB** 1.99 g (7.86 mmol)、triethylamine 1.0 mL (9.06 mmol)、THF 30 mLを入れ氷浴中で攪拌した。冷却した反応溶液に methacryloyl chloride 1 mL (10.3 mmol)を少量ずつ加えた後、室温で19時間攪拌した。TLCにより反応の進行を確認後、反応溶液を純水300 mLに加え、沈殿物を吸引ろ過で回収し純水により繰り返し洗浄したのち、真空乾燥した。粗生成物を展開溶媒として dichloromethane を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、溶媒を減圧留去後、真空乾燥し白色粉末 1.65 gを得た。生成物の同定のために、IR スペクトルおよび $^1\text{H}$  NMR スペクトルを測定した。Figure 2.9にIRスペクトルを示す。



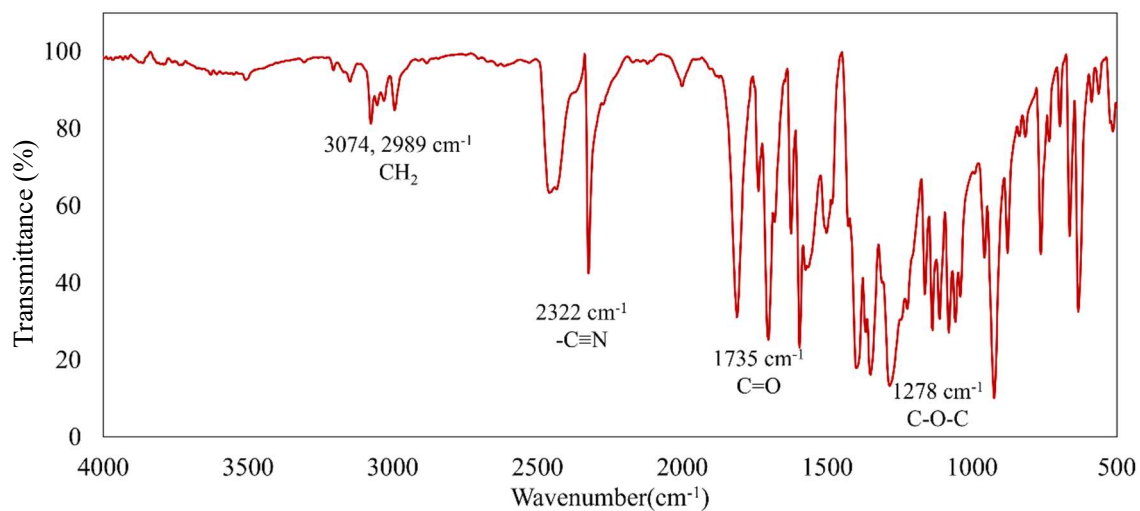


Figure 2.9. FT-IR spectra of **C3M-CB**.

アクリレート導入により、 $3500\text{ cm}^{-1}$  付近のヒドロキシ基の吸収消失とともに  $1735\text{ cm}^{-1}$  に新たに C=O に対応する吸収を観測した。Figure 2.10 に  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを示す。

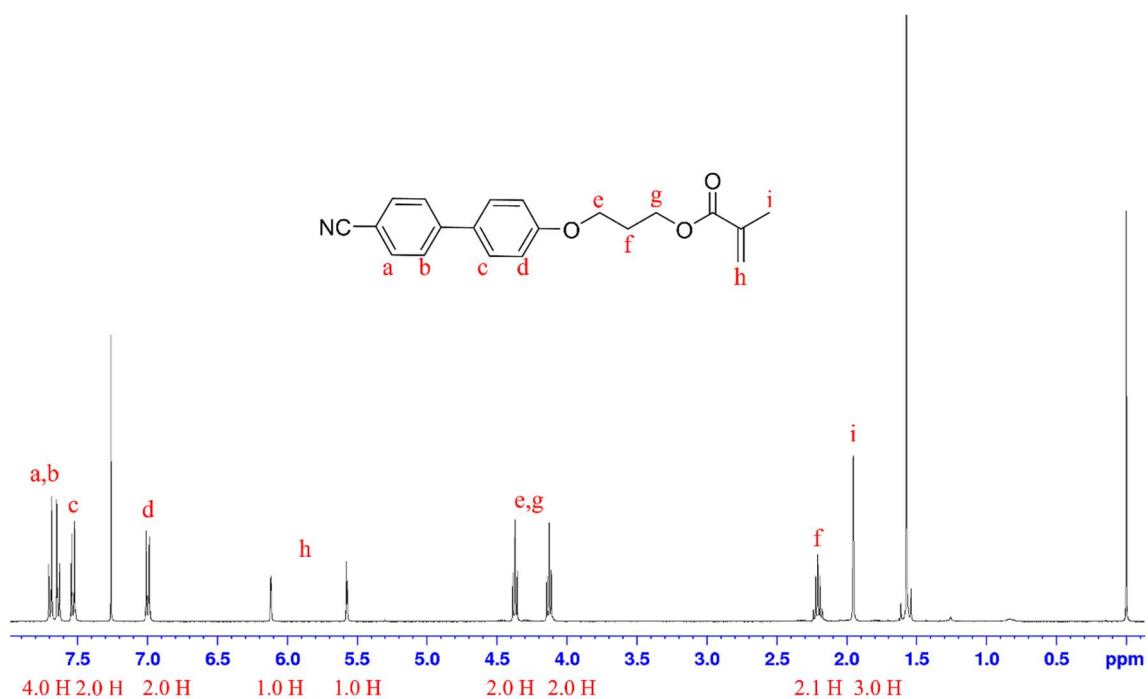


Figure 2.10  $^1\text{H}$  NMR spectra of **C3M-CB**.

7.7 ppm から 7.0 ppm にかけて芳香族プロトンに対応するシグナルおよび 6.1 ppm および 5.6 ppm にアクリレート中のアルケンに対応するシグナル観測された。さらに、2.0 ppm にメチル基に対応するシグナルが確認された。この時、2 つの積分比は 2 : 3 であり、また、芳香族プロトンおよび脂肪族プロトンの積分比は 8 : 11 であり理論値と一致していることから、目的生成物 **C3M-CB** を 1.65 g (5.13 mmol)、収率 65% で得られた。次に、液晶フィルム の形状記憶および柔軟性の向上を期待して架橋ユニットとして **BMHBP** を合成した。100 mL ナスフラスコに 4,4'-biphenyldiol 5.034 g (27.0 mmol)、6-chloro-1-hexanol 8.010 g (58.6 mmol)、potassium carbonate 5.486 g (39.7 mmol)、potassium iodide 0.027 g、DMF 50 mL を入れ 130°C で 11 時間加熱攪拌を行った。反応終了後、純水 500 mL へ反応溶液を加え、1M 塩酸を用いて pH=7 とした。析出した沈殿物を吸引ろ過により回収、純水で繰り返し洗浄したのち一晚真空乾燥を行った。乾燥後、THF 150 mL より再結晶を行った。析出物を吸引ろ過により回収し室温下で 20 時間真空乾燥を行ない白色結晶 8.267 g を得た。生成物の同定のために、IR スペクトルおよび<sup>1</sup>H NMR を測定した。Figure 2.11 に **BHHBP** の FT-IR スペクトルを示す。

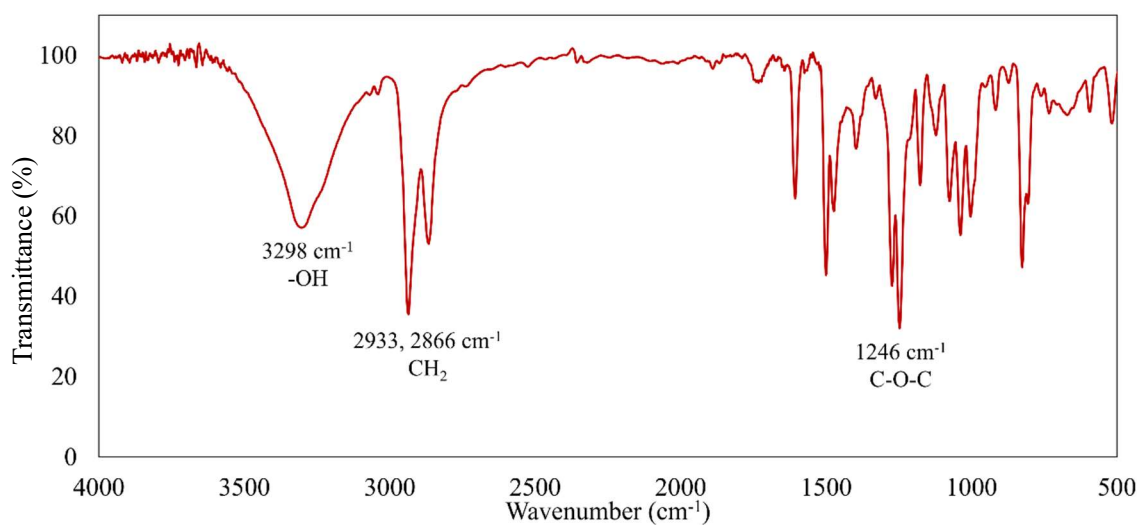


Figure 2.11. FT-IR spectra of **BHHBP**

3298 cm<sup>-1</sup> に末端 OH に対応するブロードな吸収が見られ、また、側鎖導入によりエステル結合由来の C-O-C に対応する吸収が 1246 cm<sup>-1</sup> に観測された。Figure 2.12 に **BHHBP** の<sup>1</sup>H NMR スペクトルを示す。7.5 ppm から 7.0 ppm にかけて芳香族プロトンに対応するシグナルが 2 種類のマルチプレットで観測された。また、側鎖導入によりエステル結合に隣接するメチレンプロトンに対応するシグナルが 3.9 ppm にトリプレットで観測され、末端ヒドロキシに対応するシグナルは 4.3 ppm にトリプレットで観測され、ヒドロキシ基に隣接するメチレンプロトンは 3.4 ppm にカルテットで観測された。その他の脂肪族プロトンは 1.8 ppm から 1.4 ppm にかけてマルチプレットで観測された。芳香族プロトン : 脂肪族プロトン

の積分比は 4 : 13 であり理論値と一致した。このことから、目的生成物 **BHHBP** を 8.267 g (21.4 mmol)、収率 79%で白色粉体として得た。

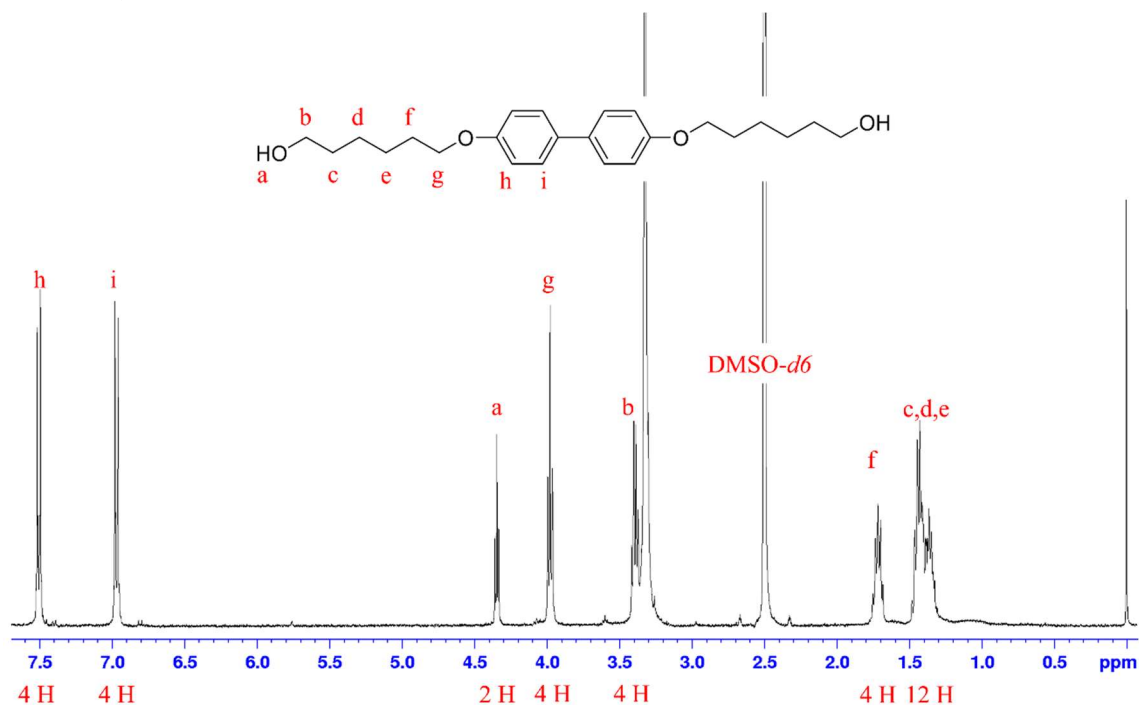


Figure 2.12.  $^1\text{H}$  NMR spectra of **BHHBP**

次に、**BHHBP** へのメタクリレート基の付加反応を行った。200 mL ナスフラスコに **BHHBP** を 3.02 g (7.8 mmol)、triethylamine 10 mL および THF 80 mL を加えた後に氷浴中で 20 分攪拌し十分に溶液を冷却したのち、攪拌したまま、methacryloyl chloride 3.0 mL (26.6 mmol) を少量ずつと混合溶液に加え、還流下 8 時間加熱攪拌を行った。反応終了後、反応溶液に純水を 100 mL 加え、dichloromethane 50 mL $\times$ 3 回により有機層を抽出した。抽出した有機層を合わせて減圧留去、真空乾燥した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:dichloromethane)により精製し、溶媒を減圧留去、真空乾燥を行い、白色結晶 1.60 g を得た。生成物の同定のために IR スペクトルおよび $^1\text{H}$  NMR スペクトルの測定を行った。Figure 2.13 に **BMHBP** の IR スペクトルを示す。メタクリレート基の導入により 3300  $\text{cm}^{-1}$  付近にヒドロキシ基対応するシグナルの消失とともに、1737  $\text{cm}^{-1}$  に新たに C=O に対応する吸収を観測した。Figure 2.14 に **BMHBP** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを示す。**BHHBP** へのメタクリレート基の導入により、6.1 ppm および 5.6 ppm にアルケンに対応するシグナル観測された。さらに、2.0 ppm にメチル基に対応するシグナルが確認された。芳香族プロトンおよび脂肪族プロトンの積分比は 8 : 11 であり理論値と一致していることから、目的生成物このことから **BMHBP** が白色粉体として 1.60 g (3.06 mmol)、収率 39%で得られたことが分かった。

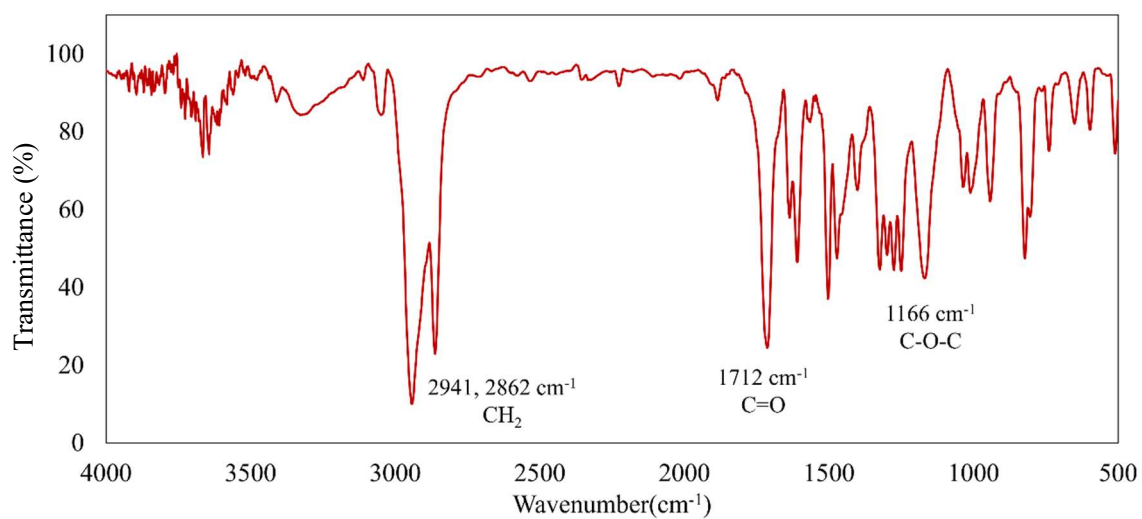


Figure 2.13. FT-IR spectra of **BMHBP**.

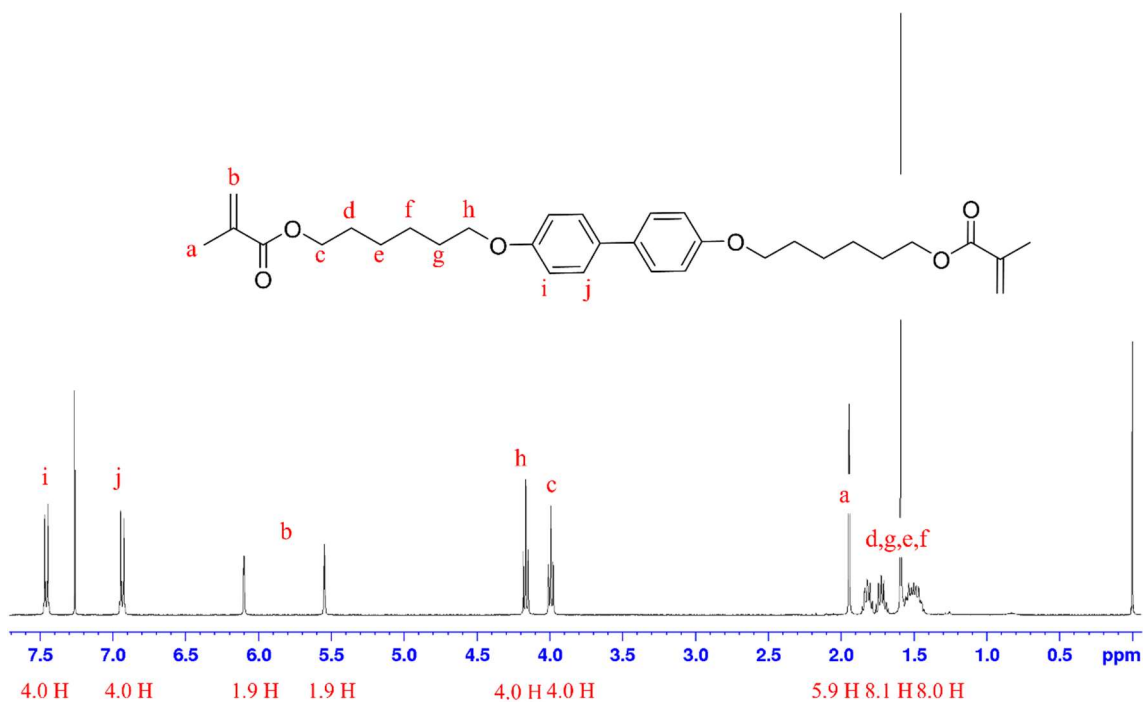


Figure 2.14. <sup>1</sup>H NMR spectra of **BMHBP**.

次に、50 mL ナスフラスコに **C6M-CB** 1.38 g (3.79 mmol)、**C3M-CB** 1.218 g (3.79 mmol)、**BMHBP** 0.793 g (1.52 mmol)、butyl acrylate (BA) 0.539 g (3.79 mmol)、溶媒として THF 5 ml、開始剤 2,2'-azodiisobutyronitrile (AIBN) 0.016 g (0.10 mmol)を用いたラジカル重合によりゲル状の柔軟なアクリル樹脂を得た。同様の操作により、組成の異なる液晶性アクリル樹脂の合成を行った。各樹脂の組成を Table 2.1 に示す。

Table 2.1. Composition ratio of monomer for series of side-chain type liquid crystalline polyacrylate (CBPA).

Sample	C6M-CB		C3M-CB		BMHBP		MA		AIBN		state of polymer
	g	mmol	g	mol	g	mol	g	mol	g	mol	
CBPA-1	3.008	8.28	—	—	—	—	—	—	0.080	0.49	Brittle
CBPA-2	0.668	1.84	0.590	1.84	—	—	—	—	0.015	0.09	Brittle
CBPA-3	1.516	4.17	1.484	4.62	0.016	0.03	—	—	0.015	0.09	Flexible
CBPA-4	1.475	4.06	1.362	4.24	0.022	0.04	—	—	0.015	0.09	Flexible
CBPA-5	1.595	4.39	1.472	4.58	0.023	0.04	—	—	0.016	0.09	Flexible
CBPA-6	1.047	2.88	0.966	3.00	0.060	0.12	—	—	0.010	0.06	Flexible
CBPA-7	0.697	1.92	0.644	2.00	1.002	1.92	—	—	0.013	0.08	No flexibility and hard
CBPA-8	1.377	3.79	1.218	3.79	0.793	1.52	0.539	3.79	0.016	0.10	Flexible and gel

Figure 2.15 に合成した一連のポリマーの外観を示す。シアノビフェニル誘導体 **C6M-CB** および **C3M-CB** のホモモノマーおよび 1 : 1 で共重合により得られた樹脂は、Figure 2.15(a) に示すように柔軟性はなく非常に脆く、フィルム成型は困難であった。そこで、樹脂内に架橋構造を導入によるフィルムの形状記憶特性および樹脂の柔軟性の向上を期待して架橋剤として **BMHBP** を加え共重合した。架橋剤を含む **CBPA-3** から **6** はいずれも加熱圧伸による製膜が可能であり、柔軟な白色フィルムが得られた。一方で過剰量の **BMHBP** を含む **CBPA-7** では、ゲル状となり、その後の乾燥により非常に硬い樹脂を得た。そこでさらに、相転移温度低下および柔軟性の向上を期待してメタクリル酸ブチル(**BM**)を共重合した **CBPA-9** では柔軟なゲル状樹脂を得た Figure 2.15(c)。

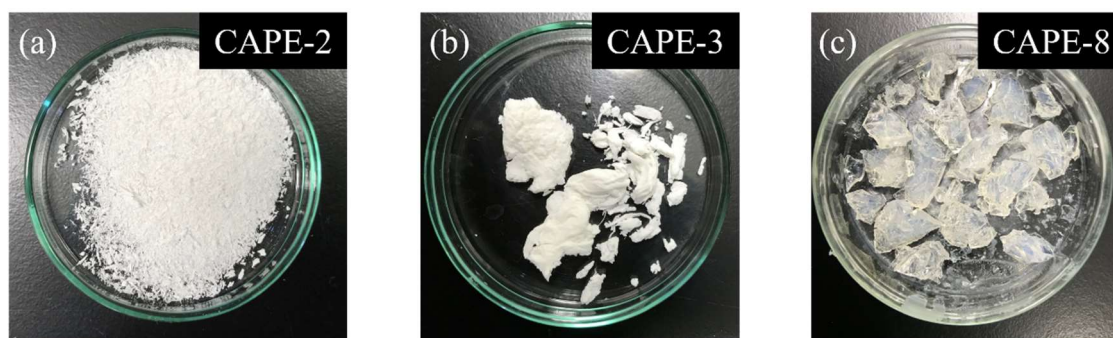


Figure 2.15. Photo of polymers obtained by synthesis ((a)CBPA-2, (b)CBPA-5, (c) CBPA-8).

### 2.3.2 側鎖型液晶ポリアクリレート (CBPA)の熱物性評価

一連の樹脂の熱物性評価には DSC および偏光顕微鏡による液晶相の形成観察により行った。DSC の測定はアルミパンに各サンプルを 5.0 mg 入れ、大気下で走査速度 5.0 °C/min により測定した。偏光顕微鏡観察には加熱圧伸により製膜したフィルムを用いて観察した。Figure 2.16 に一連の液晶ポリアクリレートの DSC 曲線を示す。

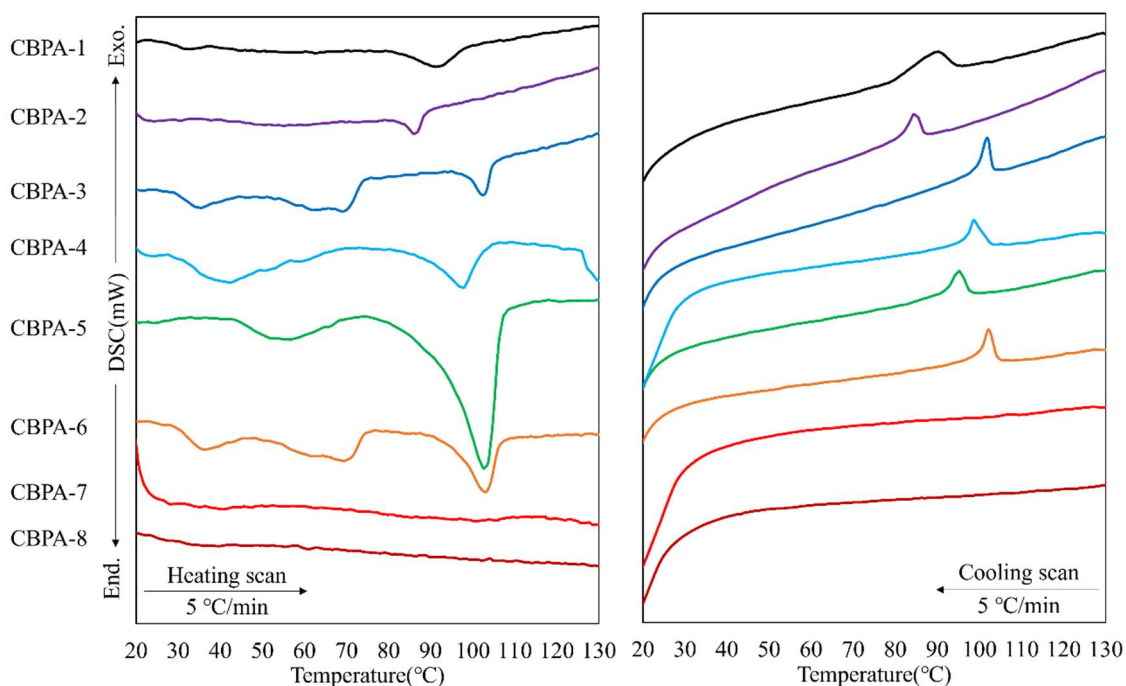


Figure 2.16. DSC curves for series of side-chain type liquid crystalline polyacrylate (CBPA).

CBPA-1 および 2 では強度の弱いシグナルが 100°C および 90°C 付近にそれぞれ見られた。この時、側鎖の炭素数が 6 であるシアノビフェニル誘導体 C6H-CB のホモポリマー(CBPA-1)と、側鎖長の異なるシアノビフェニル誘導体の共重合体 CBPA-2 では共重合により 10 °C 程度ピーク温度の低下が確認された。さらに、架橋剤 BMHBP の導入により、CBPA-3 から 6 では昇温過程において、複数の吸熱ピークが確認され CBPA-6 では 35°C、69°C および 103°C に吸熱ピークが観測された。一方で、ゲル化した CBPA-7 および 8 では明確な吸熱ピークは観測されなかった。Figure 2.17 に偏光顕微鏡による観察像を示す。いずれも室温下では明確な液晶相が確認されたが、昇温により 100°C 付近で観察された液晶相が消失した。これは、等方相への相転移に伴う変化であると考えられる。したがって、DSC 曲線より観測された DSC 測定より観測された 100°C 付近の吸熱ピークはいずれも液晶部の等方相への転移に対応することが分かった。一方で、複数の吸熱ピークが観測された CBPA-3 から 6 は偏光顕微鏡による観察では各ピーク温度でも明確な相の変化は確認されなかった。

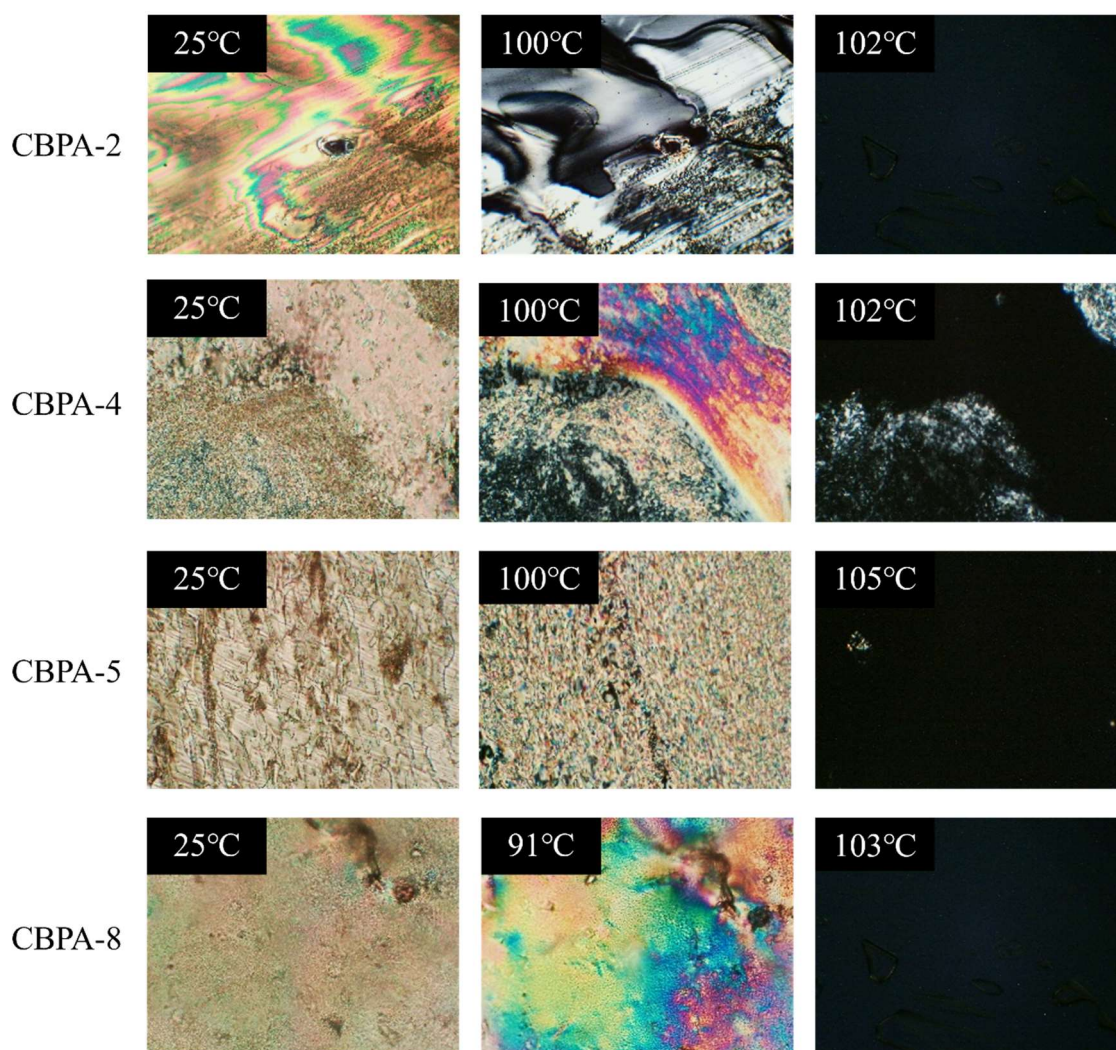


Figure 2.17. PO images for series of side-chain type liquid crystalline polyacrylate (CBPA).

### 2.3.3 側鎖型液晶ポリアクリレート(CBPA)の熱応答挙動

次に熱応答性の観察を行った。**CBPA-1**および**2**のサンプルでは非常に脆くフィルム状に成型できなかったため熱応答性の観察はできなかった。一方で、その他のサンプルの観察には加熱圧伸により作成したフィルムをカッターナイフで短冊状に成形したものを使用し、ホットステージ上での加熱による形状変化を観察した。各サンプルの加熱温度は昇温速度  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  まで観察を行った。Figure 2.18 に加熱前後の **CAPE-3** フィルム観察画像を示す。

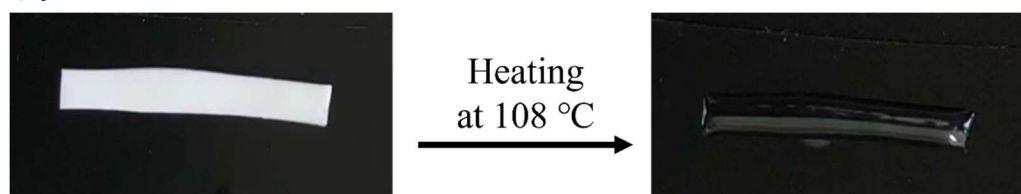


Figure 2.18. Photo images of **CBPA-3** film before and after heating at  $108\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

CBPA-3 は昇温により 100°C付近まで形状の変化は見られず、100°C以上の加熱により溶融し白色から透明へと変化した。同様に、架橋剤を含む CBPA-3 から 7 でも形状の変化は確認されなかった。次に、Figure 2.19 に CBPA-8 フィルムの熱応答挙動の観察画像を示す。

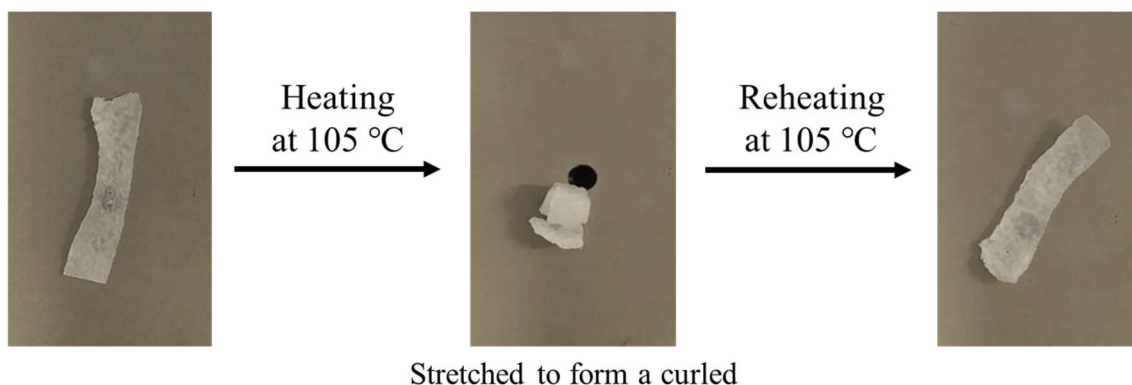


Figure 2.19. Photo images of CBPA-8 film before and after heating.

CBPA-8 は加熱により軟化し、延伸後、ロール状に成形し冷却により形状を保持した。その後再度 100°C以上の加熱により形状を回復し 20 秒の加熱により元の形状へ回復し、形状記憶特性を示した。このような CBPA の熱応答メカニズムは、加熱による分子緩和により熱収縮により引き起こしたと考えられる(Figure 2.20)。つまり、加熱延伸により引き延ばされたポリマー鎖はガラス転移温度以下での冷却により不安定なコンフォメーションで凍結されることで形状が固定化される。さらに、その後のガラス転移温度以上での再度加熱によりフィルム軟化することにより、分子内の架橋構造により記憶された安定なコンフォメーションへ回復することで熱収縮を示したと考えられる。しかしながら、変形温度は 100°C 以上であり、目的とする体温程度での変形は見られず、また、液晶分子の配向-非配向に伴う温度変化による自発変形は見られなかった。

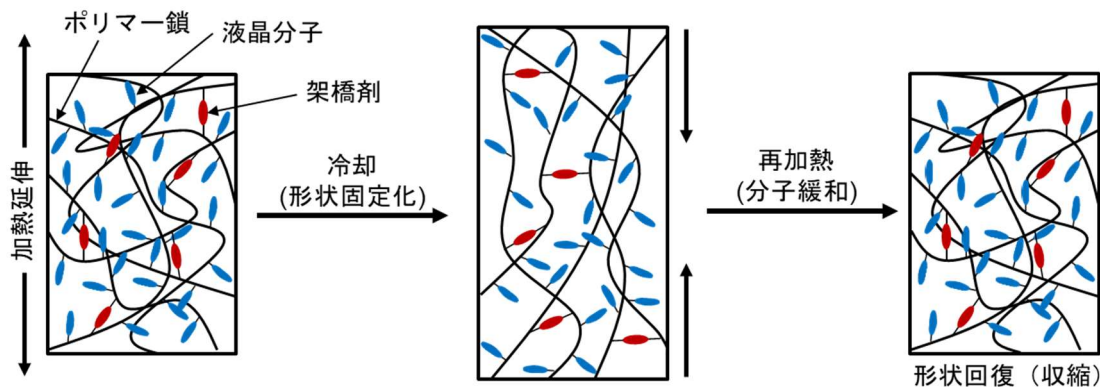


Figure 2.20. Mechanism of thermoresponsive shrinkage behavior of CBPA.



## 2.4 結言

体温程度の温度変化により可逆的変形を引き起こす熱応答材料の開発のために側鎖型液晶ポリアクリル樹脂(**CBPA**)を設計し合成した。形状変化の駆動力となる液晶分子、架橋ユニット **BMHBP** およびアクリル酸ブチルを共重合した **CBPA-8** は加熱成型後、100°C以上で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。このような形状変化は延伸により不安定な状態で形状が凍結され、再加熱によりポリマーの軟化とともに安定な形状へと回復したことにより説明される。

## 2.5 参考文献

1. R. Yang, Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56** (2017) 14202.
2. M. O. Saed, C. P. Ambulo, H. Kim, R. De. V. Raval, K. Searles, D. A. Siddiqui, J. Michael, M. C. Stefan, M. R. Shankar, T. H. Ware. *Adv. Funct. Mater.*, **29** (2019) 1806412.
3. H. Li, R. Yang, Y. Peng, H. Cao, J. Li, *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.*, **57** (2019) 14.
4. F. Ge, Y. Zhao, *Adv. Funct. Mater.*, **30** (2020) 1901890.
5. Z.-B. Wen, D. Liu, X. -Y. Li, C. -H. Lim, R. -F. Shao, R. Visvanathan, N. A. Clark, K. -K. Yang, Y. -Z. Wang. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9** (2017) 24947.
6. T. Ikeda, J. Mamiya, Y. L. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46** (2007) 506.
7. T. Ube, H. Tsunoda, K. Kawasaki, T. Ikeda, *Adv. Optical Mater.*, **9** (2021) 2100053.
8. Z. Liu, H. K. Bisoyi, Y. Huang, M. Wang, H. Yang, Q. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **61** (2022) 202115755.
9. H. Okuzaki, T. Kuwabara, K. Funasaka, T. Saido, *Adv. Funct. Mater.*, **23** (2013) 4400.
10. Z. Song, L. Ren, C. Zhao, H. Liu, Z. Yu, Q. Liu, L. Ren, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **12** (2020) 6351.
11. Y. Yusuf, Y. Ono, Y. Sumisaki, *The American Physical Society*, **69** (2004) 021710.
12. K. Urayama, H. Kondo, Y. O. Arai, T. Takigawa, *Phys. Rev. E*, **71** (2005) 051713.
13. C. Yang, Z. Liu, C. Chen, K. Shi, Lei. Zhang, X. J. Ju, W. Wang, R. Xie, and L. Y. Chu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9** (2017) 15758.
14. Y. An and H. Okuzaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59** (2020) 061002.
15. X. Wang, X. Li, S. Aya, F. Araoka, Y. Ishida, A. Kikkawa, M. Kriener, Y. Taguchi, Y. Ebina, T. Sasaki, S. Koshiya, K. Kimoto, and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **140** (2018) 16396.
16. S. Saeki, N. Kuwahara, M. Nakata, and M. Kaneko, *Polymer*, **17** (1976) 685.
17. Y. Hu, K. Horie, H. Ushiki, F. Tsunomori, and T. Yamashita, *Macromolecules*, **25** (1992) 7324
18. M. Asano, F. M. Winnik, T. Yamashita, and K. Horiet, *Macromolecules*, **28** (1996) 5861
19. J. Kupfer, H. Finkelmann, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **12** (1991) 717.
20. J. I. Mamiya, A. Yoshitake, M. Kono, Y. Yu, T. Ikea, *J. Master. Chem.*, **18** (2008) 63.
21. Z. Cheng, S. Ma, Y. Zhang, S. Huang, H. Yu, *Macromolecules*, **50** (2017) 8317.

### 第3章 直鎖型フェニルこはく酸ポリエステルの熱応答性

#### 3.1 序

前章で、体温程度の温度変化(30-40°C)により可逆的な形状変化を引き起こす材料の開発のため、シアノビフェニル骨格を有する側鎖型液晶ポリアクリレート(**CBPA**)の合成し熱応答特性を検討した。しかしながら、得られた樹脂の相転移温度は 100°C以上であり、また、温度変化による可逆的な形状変化は確認されなかった。刺激に応答した可逆的な形状変化には、高分子鎖間の架橋構造および液晶分子の配向性の制御が重要なファクターであるが、**CBPA** は樹脂成型前にポリマー鎖間に架橋形成していたため、液晶分子がランダムに配向したポリドメイン LCE であったため可逆的な変形を誘起するのに十分な駆動力を生み出すことができなかったと考えられる[1]。従来、液晶エラストマー (LCEs) のメソゲンの配向は延伸などの外力[2,3]、磁場[4]や配向膜[5-7]を使用することで制御され、その後、ポリマー間の架橋形成により形状が記憶される。近年では光配向技術の発展より、正確なメソゲン配向性の制御とパターンニング化が可能となり、より複雑な動きが可能となっている[8-10]。しかしながら、化学的に架橋されたシステムはポリマーの不溶、不融となるため加工性が制限される。近年、このような問題を解決するために、近年、可逆的共有結合や水素結合をはじめとする動的結合を架橋部に利用する材料が報告されている[11-13]。例えば、Zhao 氏らの研究グループでは、架橋部として、熱可逆性 Diels-Alder 反応を利用することで、室温下で形状プログラムを行い、125°C以上での加熱により Diels-Alder 結合部が解離することにより、繰り返しプログラム可能な光応答性ポリマー材料を報告した(Figure 3.1)[11]。また、宇部氏は、架橋部に共有結合ではなく分子間相互作用を用いた光応答性ポリウレタンを報告した [12]。

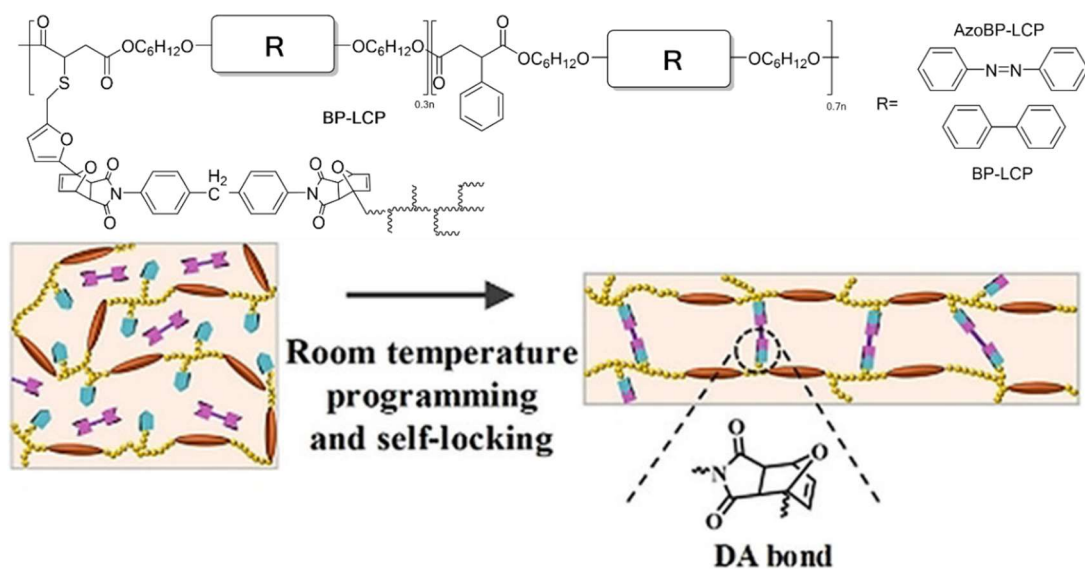


Figure 3.1. Chemical structure of reprogrammable LCE with Diels-Alder crosslinking unit[11].

そこで、本研究では、このような問題を解決するために液晶ポリマーと光環化反応を組み合わせた、けい皮酸部を有するビフェニル型液晶ポリエステルを設計した。構造中のけい皮酸は、UV 照射による光[2+2]付加環化反応が知られている(Figure 3.2a)[14,15]。このような反応は溶液中だけでなく固相中でも報告されており、ポリ(けい皮酸ビニル)の露光部のみ不溶化する特性を利用しフォトレジストやリソグラフィに用いられている[16]。また、けい皮酸の光環化反応はより短波長の光を照射または加熱により、シクロブタンの開裂によりオレフィンが再生するため可逆的なプログラムが可能である。したがって、このような材料は、成型後の UV 照射による架橋形成により形状固定化することで、可逆的な形状変化を引き起こすと考えられる。一方で、フェニルこはく酸は液晶ポリエステルの相転移温度を低下することが報告されている[17]。そこで、本研究では体温程度の温度変化により可逆的な形状変化を引き起こす材料の開発を目的として、けい皮酸誘導体を含む直鎖型液晶ポリエステルを設計した(Figure 3.2b)。したがって、メソゲン部として 4,4'-bis(6-hydroxyhexyloxy)biphenyl (BHHBP)、架橋ユニットとして 4-(6-hydroxyhexyloxy)cinnamic Acid (6HCA)、および相転移温度の低下を期待し phenylsuccinic acid を含むコポリマー CAPE を合成し、組成による熱物性への影響を検討し、延伸による配向性後の光架橋により調整した架橋フィルムの熱応答挙動を検討した。

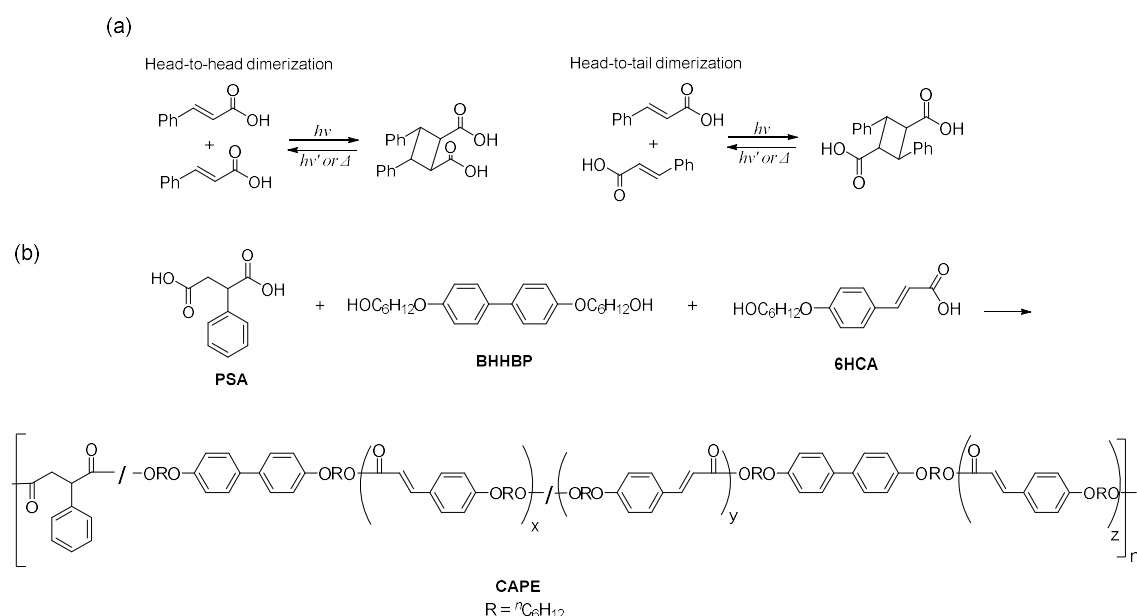


Figure 3.2. Scheme of photocycloaddition reaction of coumaric acid and syntheses of CAPE.

## 3.2 実験

### 3.2.1 試薬

4,4'-biphenyldiol、phenylsuccinic acid、*trans-p*-coumaric acid、potassium carbonate、potassium iodide、antimony(III) oxide、zinc acetate、acetone、hexane および ethanol は富士フ

イルム和光純薬株式会社より購入したものをそのまま使用した。6-chloro-1-hexanol は東京化成株式会社より購入したものをそのまま使用した。N,N-dimethylformamide および tetrahydrofuran は富士フィルム和光純薬株式会社製の特級試薬をモレキュラーシーブ 4A で乾燥して使用した。Hydrochloric acid は富士フィルム和光純薬株式会社より購入したものを 1 mol/L に調整し使用した。

### 3.2.2 物性測定装置

核磁気共鳴(NMR)分光は Burker 社製 Ascend 400 (400 MHz)を用い、内部標準物質としてテトラメチルシラン(TMS)、重溶媒として DMSO-*d*<sub>6</sub>または CDCl<sub>3</sub>を用いて測定した。赤外吸収(IR)スペクトルは SHIMADZU 社製 IR Affinity-1S を用いて KBr 法により測定した。熱重量/示差熱(TG-DTA)測定は SIMADZU 社製 TG/DTA 同時測定装置 SIMADZU DTG-60 を用いて昇温速度 5°C/min で行い、窒素雰囲気中または空气中(流速 50 mL/min)にて測定した。示差走査熱量計(DSC)測定は Rigaku 製 示差走査熱量計 plus EVO2 DSC8231 および Julabo Japan 製の高低温循環恒温槽 F25-MA を用いて 10°Cから 80°Cの温度範囲で走査速度 5°C/min で大気下にて測定を行った。紫外可視吸収(UV-Vis)スペクトルは JASCO 社製 V-550 を用いて 200-900 nm の波長範囲で測定した。

### 3.2.3 観察膜の調整

分光測定には、生成物を THF に溶解しテフロン型にキャスト後 70°Cの乾燥炉で乾燥したキャスト膜を用いた。熱応答性評価には、アズワン株式会社製の小型熱プレス機(H300-15)を用いて 80°Cで溶融し、20 MPa で 10 分間加熱圧伸し製膜した厚膜を用いた。一軸配向膜は加熱圧伸により製膜したフィルムにおもり (約 30 g) を付け、50°Cの乾燥炉中で一軸方向へ 500%延伸することで調整した。

### 3.2.4 架橋フィルムの調整

架橋フィルムはウシオ電機製のキセノンランプ(X-500)、HOYO 株式会社製の UV フィルターUV32 (UV32N)を用いてフィルムの片面に UV 光を 120 分間照射することで架橋フィルムを調整した。

### 3.2.5 合成

#### 3.2.5.1 4,4' - bis(6-hydroxyhexloxy)biphenyl (BHHBP)の合成

100 mL ナスフラスコに 4,4'-biphenyldiol 5.034 g (27.0 mmol)、6-chloro-1-hexanol 8.010 g (58.6 mmol)、potassium carbonate 5.486 g (39.7 mmol)、potassium iodide 0.027 g、DMF 50 mL を入れ 130°C で 11 時間加熱攪拌を行った。反応終了後、純水 500 mL へ反応溶液を加え、1M塩酸を用いて中和した。析出した沈殿物を吸引ろ過により回収、純水で繰り返し洗浄したのち一晩真空乾燥を行った。乾燥後、THF 150 mL より再結晶を行った。析出物を吸引ろ

過により回収し室温下で 20 時間真空乾燥を行ない白色結晶 8.267 g (21.4 mmol)を得た。

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ )  $\delta$  1.29-1.48 (m, 12H), 1.68-1.76 (m, 4H), 3.40 (q,  $J = 6.2$  Hz, 4H), 3.98 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4H), 4.35 (t,  $J = 5.0$  Hz, 2H), 6.99-6.95 (m, 4H), 7.53-7.49 (m, 4H). IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  1246, 2933, 2866, 3298  $\text{cm}^{-1}$  収量 : 8.267 g (21.4 mmol) 収率 : 79 %

### 3.2.5.2 4-(6-Hydroxyhexyloxy)cinnamic Acid (**6HCA**)の合成

100 mL ナスフラスコに *trans-p*-coumaric acid 5.005 g (30.5 mmol)、potassium carbonate 5.038 g (36.5 mmol)、potassium iodide 0.072 g および溶媒として純水 14 mL、エタノール 40 mL を加え攪拌後、6-chloro-1-hexanol 5.044 g (36.9 mmol)を加え還流を合計で 32 時間行い反応終了後室温まで冷却後、純水 200 mL を溶液に加えた。溶液中和のため、1M 塩酸を用いて中和を行い析出した粉末を吸引ろ過により回収、繰り返し純水で洗浄後、真空乾燥を一晩行った。生成物を THF 100 mL を用いて再結晶を行った。析出した粉体を吸引ろ過で回収し室温下で真空乾燥 8 時間を行い白色結晶 5.046 g (19.1 mmol)を得た。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ )  $\delta$  1.40-1.47 (m, 6H), 1.68-1.78 (m, 2H), 3.38 (m, 2H), 3.59 (q,  $J = 6.4$  Hz, 1H), 4.00 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 4.34 (s, 1H), 6.34 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1H), 6.94 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.51 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1H), 7.60 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 12.20 (s, 1H) IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  1246, 1600, 2560, 2860, 2940, 3242  $\text{cm}^{-1}$  収量 : 5.046 g (19.1 mmol) 収率 : 63 %

### 3.2.5.3 熱応答性直鎖型液晶ポリエステル(**CAPE**)の合成

50 mL ナスフラスコに **BHHBP** 4.513 g (11.7 mmol)、**6HCA** 1.035 g (3.92 mmol)、フェニルコハク酸 (PSA) 2.269 g (11.7 mmol)、 $\text{Sb}(\text{AcO})_2$  0.023 g (0.13 mmol)および  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0.023 g (0.8 mmol)を加え、アルゴン雰囲気下  $180^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱攪拌した。その後、1 時間かけ  $200^\circ\text{C}$  まで昇温し、真空下  $200^\circ\text{C}$  で 4.5 時間加熱攪拌した。反応終了後、真空下で室温まで冷却した。THF 30 mL を生成物に加え溶解後、メタノールへ少量ずつ加え再沈殿を行った。沈殿物を吸引ろ過で回収し、 $50^\circ\text{C}$ 、8 時間の真空乾燥により乳白色ポリマー 7.624 g を得た。

## 3.3 結果と考察

### 3.3.1 熱応答性液晶ポリエステル(**CAPE**)の合成

体温程度の温度変化により可逆的な形状変化を引き起こす樹脂の開発のために、形状変化の駆動部となる液晶分子 4,4' - bis(6-hydroxyhexyloxy)biphenyl (**BHHBP**)は 4,4'-biphenyldiol および 6-chloro-1-hexanol とのウィリアムソンエーテル合成し、同様に *trans-p*-coumaric acid および 6-chloro-1-hexanol とのウィリアムソンエーテル合成により 4-(6-hydroxyhexyloxy)cinnamic Acid (**6HCA**)を合成する。その後、合成した **BHHBP**、**6HCA** および phenylsuccinic acid の真空下バルク重合により熱応答性液晶ポリエステル **CAEP** を合成することを考えた(Figure 3.3)。

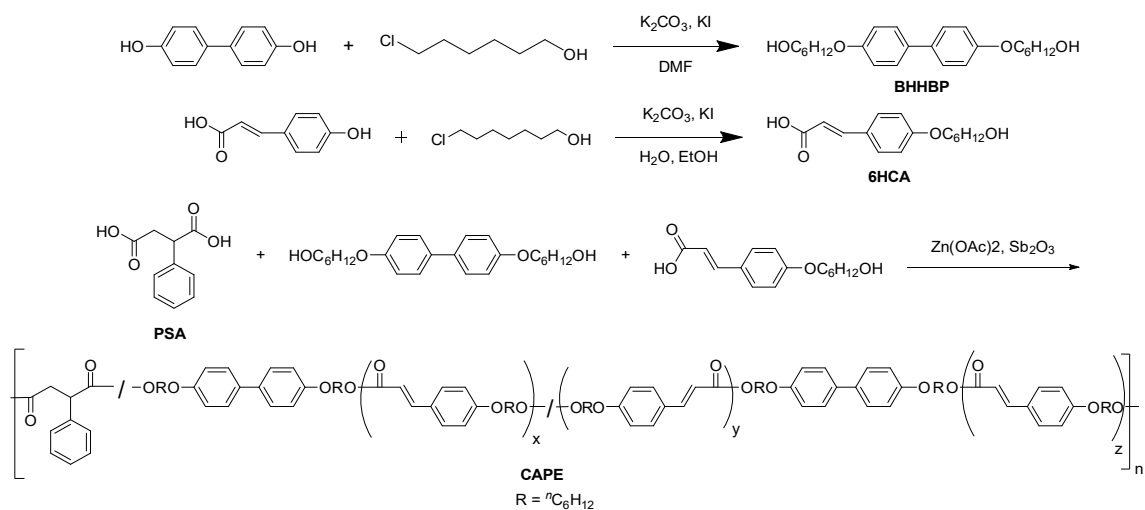


Figure 3.3. Scheme of **CAPE**.

初めに、**BHHBP** の合成のために、100 mL ナスフラスコに 4,4'-biphenyldiol 5.034 g (27.0 mmol)、6-chloro-1-hexanol 8.010 g (58.6 mmol)、potassium carbonate 5.486 g (39.7 mmol)、potassium iodide 0.027 g、DMF 50 mL を入れ 130°C で 11 時間加熱攪拌を行った。反応終了後、純水 500 mL へ反応溶液を加え、1M 塩酸を用いて pH=7 とした。析出した沈殿物を吸引ろ過により回収、純水で繰り返し洗浄したのち一晩真空乾燥を行った。乾燥後、THF 150 mL より再結晶を行った。析出物を吸引ろ過により回収し室温下で 20 時間真空乾燥を行ない白色結晶 8.267 g を得た。生成物の同定のため、IR スペクトルおよび<sup>1</sup>H NMR を測定した。Figure 3.4 に **BHHBP** の FT-IR スペクトルを示す。

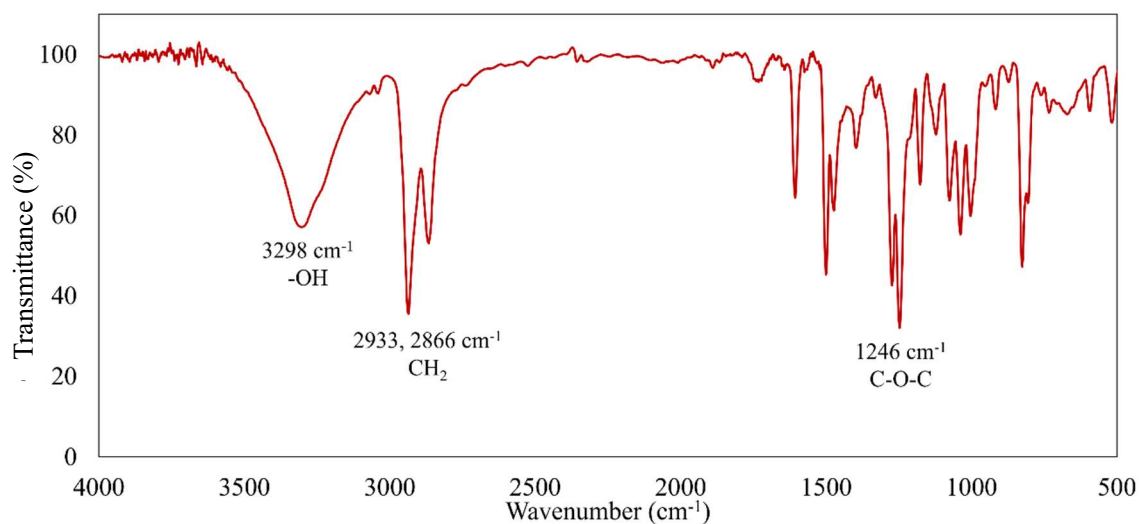


Figure 3.4. FT-IR spectra of **BHHBP**

3298  $\text{cm}^{-1}$  に末端 OH に対応するブロードな吸収が見られ、また、側鎖導入によりエステル結合由来の C-O-C に対応する吸収が 1246  $\text{cm}^{-1}$  に観測された。Figure 3.5 に **BHHBP** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを示す。7.5 ppm から 7.0 ppm にかけて芳香族プロトンに対応するシグナルが 2 種類のマルチプレットで観測された。また、側鎖導入によりエステル結合に隣接するメチレンプロトンに対応するシグナルが 3.9 ppm にトリプレット、末端ヒドロキシに対応するシグナルは 4.3 ppm にトリプレットで観測され、さらに、ヒドロキシ基に隣接するメチレンプロトンは 3.4 ppm にカルテットで観測された。その他の脂肪族プロトンは 1.8 ppm から 1.4 ppm にかけてマルチプレットで観測された。芳香族プロトン：脂肪族プロトンの積分比は 4 : 13 であり理論値と一致した。このことから、目的生成物 **BHHBP** を 8.267 g (21.4 mmol)、収率 79% で白色粉体として得た。

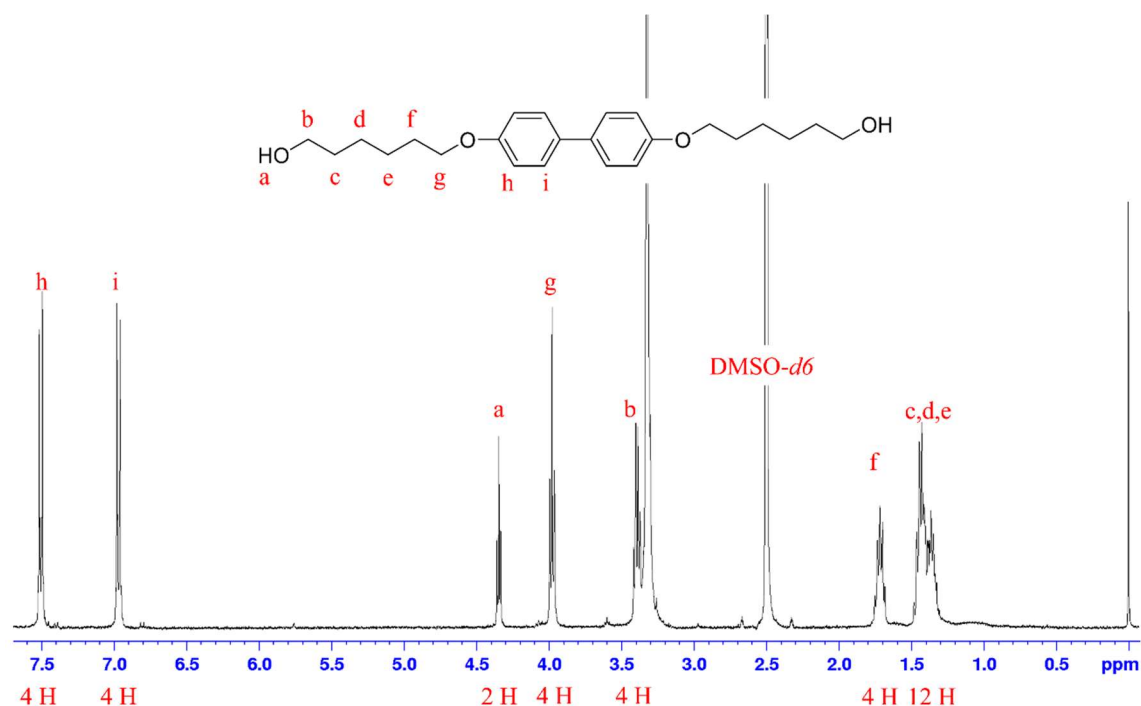


Figure 3.5.  $^1\text{H}$  NMR spectra of **BHHBP**

次に、光架橋ユニット 4-(6-hydroxyhexyloxy)cinnamic acid (**6HCA**)の合成のために、*trans-p*-coumaric acid に側鎖として 6-chloro-1-hexanol の付加反応により側鎖の導入を行った。100 mL ナスフラスコに *trans-p*-coumaric acid 5.005 g (30.5 mmol)、potassium carbonate 5.038 g (36.5 mmol)、potassium iodide 0.072 g および溶媒として純水 14 mL、エタノール 40 mL を加え攪拌後、6-chloro-1-hexanol 5.0444 g (36.9 mmol)を加え還流下攪拌を 32 時間行い反応した。反応溶液を純水 200 mL に加え 1M 塩酸を用いて pH=8 とした。中和により析出した沈殿物を吸引ろ過により回収、繰り返し純水で洗浄したのち、室温下真空乾燥を一晩行った。粗生成物の精製のため THF 100 mL より再結晶を行った。析出した粉体を吸引ろ過で回収しアセ

トンを用いて洗浄した。回収した粉体を室温下で8時間真空乾燥を行い白色結晶 5.046 g を得た。生成物の同定のため IR スペクトルおよび  $^1\text{H}$ NMR スペクトルを測定した。Figure 3.6 に **6HCA** の FT-IR スペクトルを示す。3242  $\text{cm}^{-1}$  および 2560  $\text{cm}^{-1}$  にそれぞれ脂肪族性 OH およびカルボン酸 OH 伸縮振動に対応する吸収が観測された。また、1600  $\text{cm}^{-1}$  に C=O、1264  $\text{cm}^{-1}$  に側鎖導入によるエステル結合 C-O-C に対応する吸収が観測された。次に、Figure 3.7 に  $^1\text{H}$ NMR スペクトルを示す。

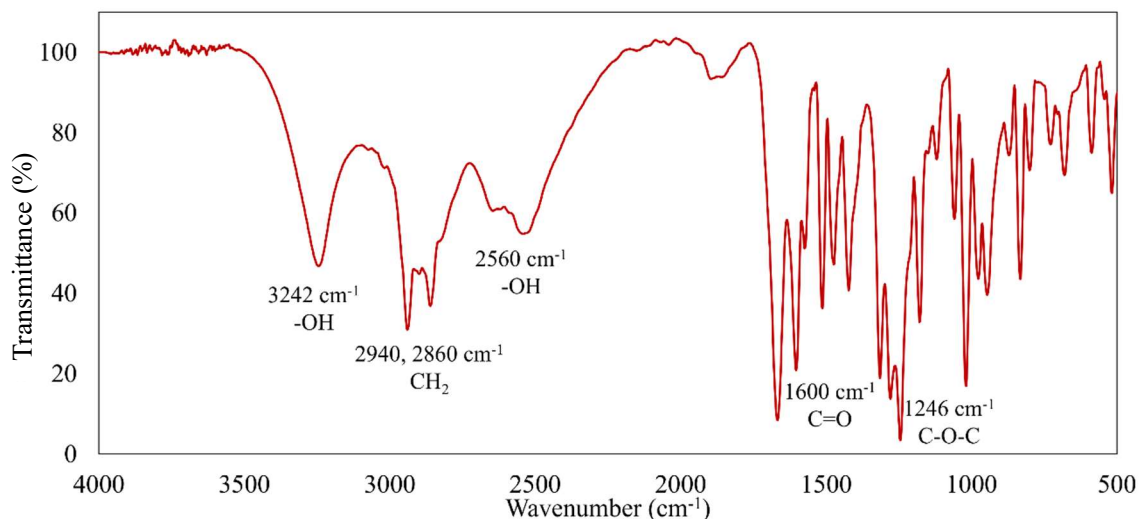


Figure 3.6. FT-IR spectra of **6HCA**.

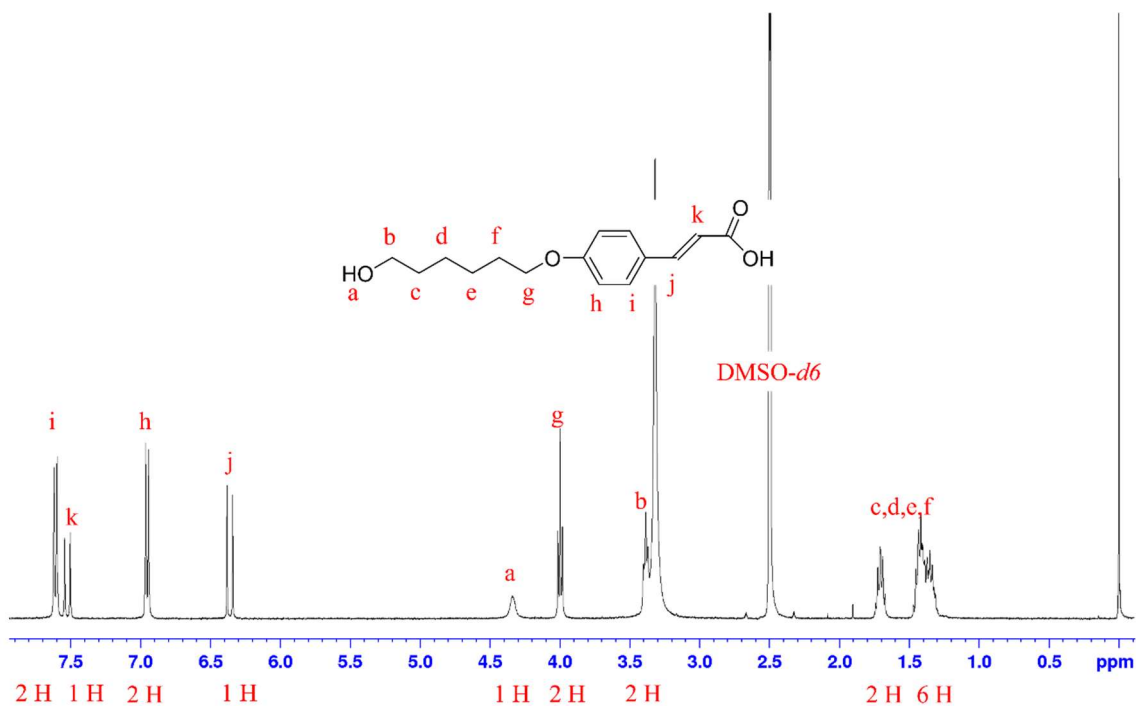


Figure 3.7.  $^1\text{H}$ NMR spectra of **6HCA**



芳香族プロトンに対応するシグナルが 7.6 ppm および 7.0 ppm にダブルットとしていずれも観測された。また、こはく酸中アルケンのプロトンに対応するシグナルがそれぞれ 7.5 ppm および 6.3 ppm に観測された。この時、構造中 k で示すプロトンはカルボキシ基と隣接することから j と比較して電子密度が低下すると考えられることからより低磁場にシフトしたと考え 7.5 ppm は k、6.4 ppm を j と帰属した。また、側鎖導入によりエステル結合に隣接するメチレンプロトンに対応するシグナルが 4.0 ppm にトリプレットで観測され、末端ヒドロキシに対応するシグナルは 4.4 ppm にシングレットで観測され、ヒドロキシ基に隣接するプロトンは 3.4 ppm にカルテットで観測された。その他の脂肪族プロトンは 1.8 ppm から 1.4 ppm にかけてマルチプレットで観測された。この時、芳香族プロトン：脂肪族プロトンの積分比は 4 : 15 で観測され理論値と一致した。このことから、目的生成物 **6HCA** を 5.046 g (19.1 mmol)、収率 63% で白色粉体として得た。合成した **BHHBP**、**6HCA** およびフェニルこはく酸の縮合重合により熱応答性液晶ポリエテルの合成を行った。

50 mL ナスフラスコに **BHHBP** 4.513 g (11.7 mmol)、**6HCA** 1.035 g (3.92 mmol)、フェニルコハク酸 (PSA) 2.269 g (11.7 mmol)、 $\text{Sb}(\text{AcO})_2$  0.023 g (0.13 mmol) および  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0.023 g (0.08 mmol) を加え、アルゴンガスで満たしたバルーンを三方コックの片方に取り付け、真空グリースをすりに塗りフラスコと接続した。もう片方にオイルポンプを接続し、真空脱気を 5 分間後、アルゴン置換を 3 回繰り返した。その後、混合物をアルゴン雰囲気下 180°C で 1 時間加熱攪拌した。さらに容器内を 200°C に昇温後、オイルポンプで減圧下 4.5 時間加熱攪拌を行った。10 mg を  $\text{CDCl}_3$  に溶解し  $^1\text{H}$  NMR を測定した。Figure 3.8 に **CAPE** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを示す。7.5 ppm から 6.9 ppm かけて芳香族プロトンに対応するシグナルが 3 種類のマルチプレットで観測された。また、こはく酸中アルケンのプロトンに対応するシグナルがそれぞれ 7.6 ppm および 6.3 ppm にダブルットで観測された。4 ppm 付近にエーテル結合に隣接する炭素上プロトン、1.9 ppm から 1.3 ppm にかけて脂肪族プロトンがそれぞれ観測された。また、3.5 ppm から 2.5 ppm 付近に観測された 2 種類のシグナルは PSA の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルよりフェニルこはく酸中の不斉炭素の隣接する  $\text{H}_2$  (図中の i で示す) であると断定した。そこで、合成したポリマー組成の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルより算出した。7.6 ppm に観測された光架橋ユニット **6HCA** アルケンに対応するダブルットを積分値 1 とし、3.5 ppm から 2.5 ppm 付近に観測されたフェニルコハク酸中の不斉炭素に隣接する  $-\text{CH}_2$  の積分値 (2.90 H) である。この時、ジカルボン酸である PSA とジヒドロキシ化合物である **BHHBP** は等量モルで反応すると考えられる。したがって、**6HCA** の含有率は

$$\frac{1.00 H}{2 \times 3.04 H + 1.00 H} \times 100 = 14.1 \%$$

と求めた。**CAPE-2** の **6HCA** 含有量は 14.1% であることが分かった。組成の異なる 8 サンプルにおいて、同様の方法により **6HCA** 含有量を算出した。

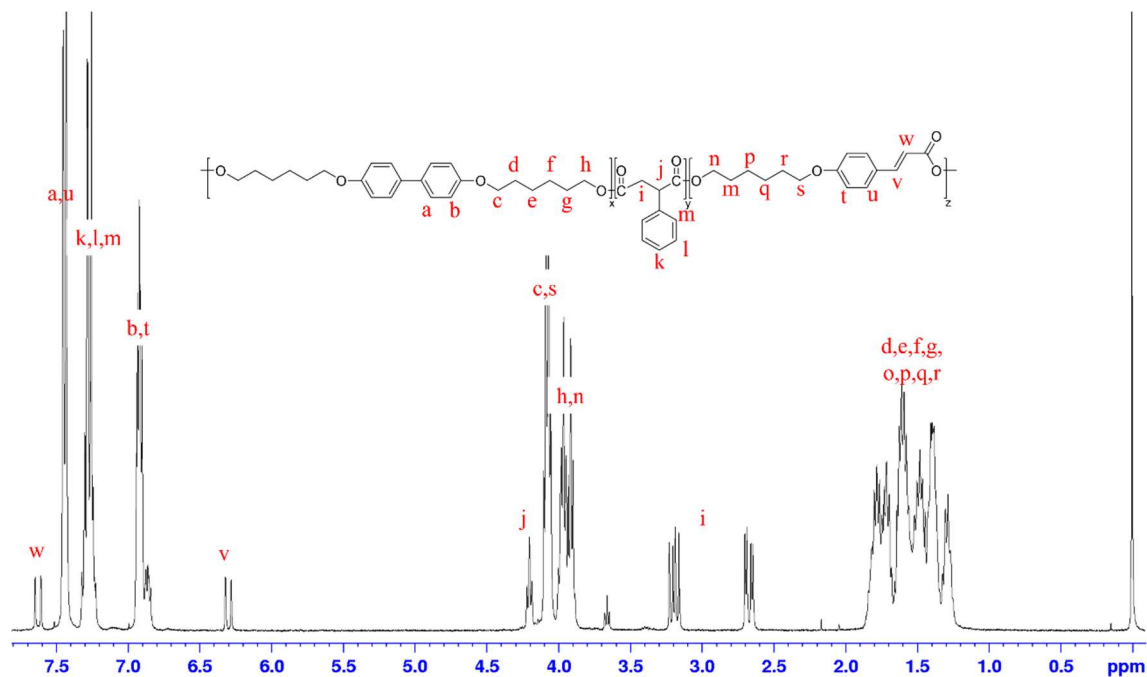


Figure 3.8.  $^1\text{H}$  NMR spectra of CAPE-2

同様の合成操作により **6HCA** 含有率の異なるポリマーを合成した。Table 3.1 各樹脂の合成組成を示す。また、Table 3.2 に  $^1\text{H}$  NMR より算出した各樹脂の **6HCA** 含有率を示す。いずれの樹脂でも柔軟な膜形成が可能であり、**6HCA** 含有率は最小 12%、最大 65%含む樹脂が得られた。

Table 3.1. Composition ratio of monomer for series of thermal responsive polyester (CAPE).

Sample	PSA		BHHBP		6HCA		$\text{Zn}(\text{OAc})_2$		$\text{Sb}_2\text{O}_3$		State of product
	g	mmol	g	mmol	g	mmol	mg	mmol	mg	mmol	
CAPE-1	0.730	3.76	1.454	3.76	0.235	0.89	10.7	0.06	10.6	0.04	white flexible polymer
CAPE-2	2.269	11.7	4.513	11.7	1.035	3.92	23.0	0.13	22.9	0.08	white flexible polymer
CAPE-3	0.550	2.83	1.094	2.83	0.354	1.34	10.3	0.06	10.2	0.03	white flexible polymer
CAPE-4	0.643	3.31	1.280	3.31	0.829	3.14	10.2	0.06	10.1	0.03	white flexible polymer
CAPE-5	0.347	1.79	0.690	1.79	0.894	3.38	11.0	0.06	11.1	0.04	white flexible polymer
CAPE-6	0.303	1.56	0.604	1.56	1.173	4.44	6.5	0.04	6.6	0.02	white flexible polymer
CAPE-7	0.303	1.56	0.602	1.56	1.560	5.90	10.0	0.05	10.2	0.03	white flexible polymer
CAPE-8	0.268	1.38	0.533	1.38	1.727	6.53	10.0	0.05	10.0	0.03	white flexible polymer

Table 3.2. Composition ratio of **6HCA** for series of polymers calculated from <sup>1</sup>H NMR.

Sample	Integral value	Integral value	Composition ratio
	of alkene	of PSA	of 6HCA
	H	H	%
CAPE-1	1.00	3.80	12
CAPE-2	1.00	3.04	14
CAPE-3	1.00	2.22	18
CAPE-4	1.00	1.24	29
CAPE-5	1.00	0.53	48
CAPE-6	1.00	0.44	53
CAPE-7	1.00	0.32	61
CAPE-8	1.00	0.27	65

### 3.3.2 熱応答性液晶ポリエステルの熱物性

熱物性の評価のために DSC 測定および偏光顕微鏡による液晶相の観察を行った。Figure 3.9 に大気下、温度範囲で昇温速度 5°C/min で測定した DSC 曲線を示す。また、Table 3.3 に各ポリマーの相転移温度を示す。

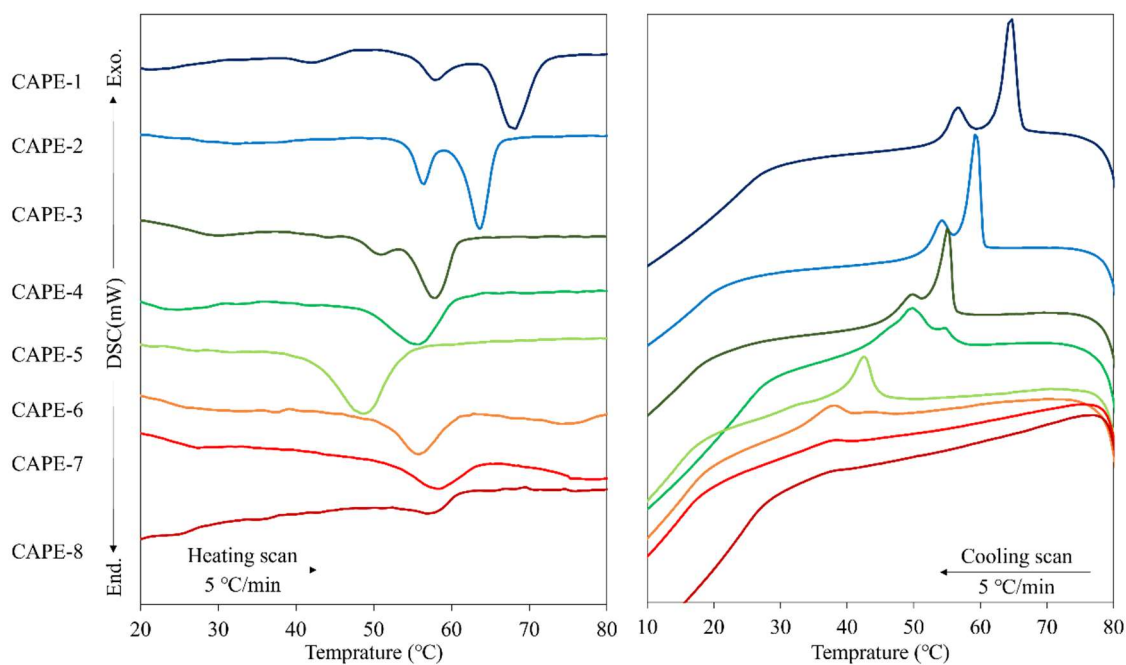


Figure 3.9. DSC curves for series of **CAPE**.

Table 3.3. Phase transition temperature for series of CAPE.

Sample	Composition Ratio of 6HCA	$T_{\text{trans}}$	$T_{\text{iso}}$
	%	°C	°C
CAPE-1	12	58	68
CAPE-2	14	56	64
CAPE-3	18	51	57
CAPE-4	29	41	55
CAPE-5	48	—	48
CAPE-6	53	—	55
CAPE-7	61	—	58
CAPE-8	65	—	56

初めに、最も光架橋ユニット(6HCA)の組成比の最も少ない CAPE-1 では、昇温過程において 58°Cおよび 68°Cに吸熱ピークが観測された。Figure 3.10 に偏光顕微鏡観察による膜の観察画像を示す。CAPE-1 は 55°Cで液晶相の相転移に伴いわずかに像の変化が見られ、その後、70°Cで等方相への相転移に伴い液晶相の消失が見られた。したがって、DSC 曲線において、観測された低温側の吸熱シグナルは液晶相転移( $T_{\text{trans}}$ )であり、高温側の吸熱シグナルは等方相への相転移( $T_{\text{iso}}$ )に対応することが分かった。また、DSC 曲線より 6HCA の組成比の向上とともに相転移温度の低下が見られ、図中黄緑色で示す約 50 mol%の 6HCA を含む CAPE-5 では 48°Cに等方相への相転移に対応する吸熱シグナルが観測された。一方で、さらに過剰の 6HCA を含む CAPE-6 から 8 ではいずれも 60°C付近に吸熱シグナルが観測されたが、偏光顕微鏡による観察より明確な液晶相の形成が確認されなかった。したがって、光架橋ユニット 6HCA の組成比の変化は、相転移温度に影響し 50 mol%以下では 6HCA 組成比の増加に伴い相転移温度を低下し、等方相への相転移温度を 20°C低下することが分かった。

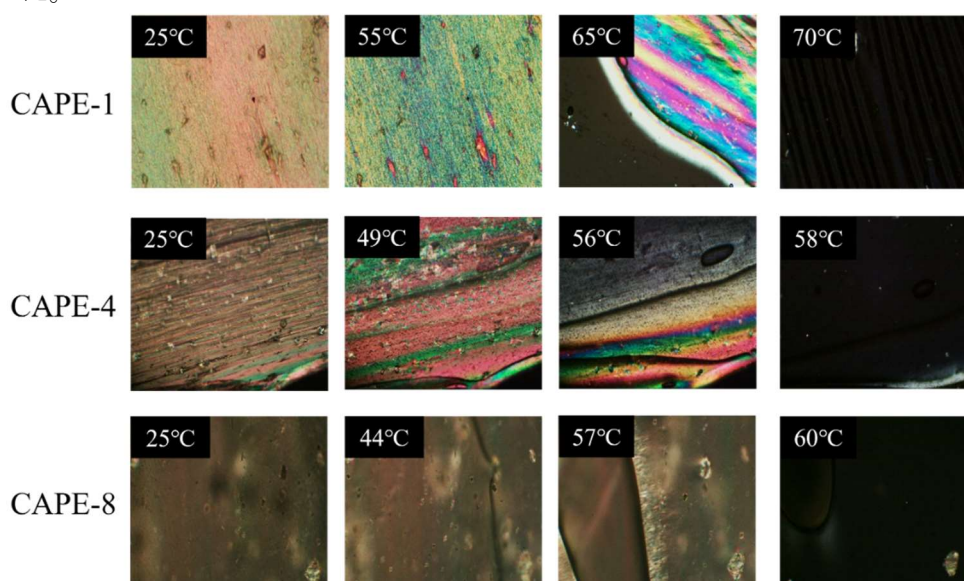


Figure 3.10. PO images of film by CAPE-1, CAPE-4, and CAPE-8.

### 3.3.3 直鎖型液晶ポリマー(CAPE)の光照射による UV スペクトルの変化

次に、UV 光照射によるけい皮酸誘導体 **6HCA** の光二量化反応に伴う架橋形成を観察するために、UV 光照射による吸収スペクトルの変化を測定した。測定には溶媒キャスト法により形成した薄膜(50  $\mu\text{m}$ )を使用し、キセノンランプおよびカットフィルターUV 320 nm を用いてサンプルへ光照射を行った。Figure 3.11 に **CAPE-2** の光照射による吸収スペクトルの変化を示す。光照射前は 320 nm 付近に  $\pi$ - $\pi^*$ 遷移に対応する吸収が見られるが光照射時間の増加に伴い吸収の消失が見られた。このような、吸収の変化は光架橋ユニット **6HCA** の [2+2]光環化反応に伴う吸収の変化に対応すると考えられる。したがって、UV 光照射による光架橋部の光環化反応により高分子中に架橋構造を形成したことを確認した。

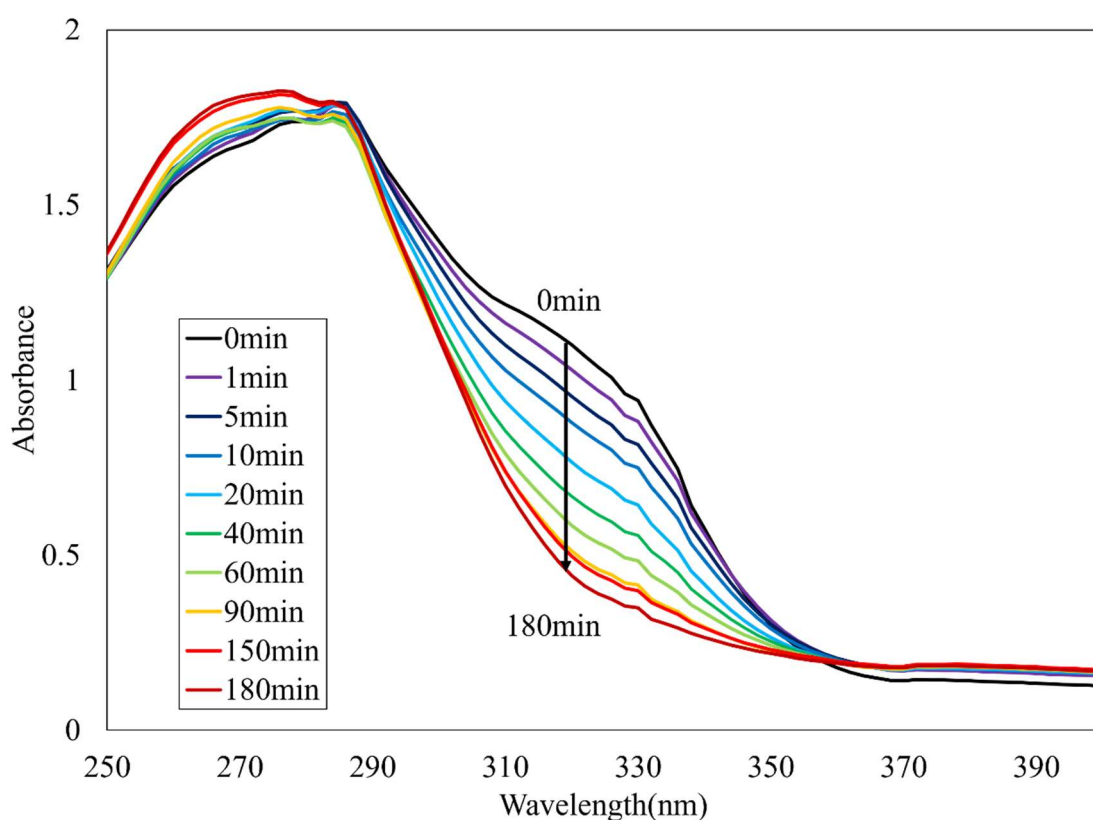


Figure 3.11. UV spectra of the film formed by **CAPE-2** before and after UV-irradiation for up to 180 min.

### 3.3.4 直鎖型液晶ポリマー(CAPE)の一軸延伸による配向性制御

次に延伸による配向性評価のために、偏光顕微鏡による光学異方性を観察した。測定には 80°C の加熱圧伸により製膜したフィルムを 50°C で保温した加熱炉中で重り (27.5 g) を付け 500% に延伸した一軸延伸フィルムを使用した。偏光顕微鏡により延伸前後での光学異方性の観察を行った。Figure 3.12 および 13 に延伸前後の **CAEP-3** の PO 画像を示す。延伸前にはフィルムの回転により像の変化は確認されなかった。一方で、延伸フィルムはフィルムの回転により明確な像の変化が観察され光学異方性を示した。このことから、500% の延

伸により一軸配向膜が得られたと考えた。

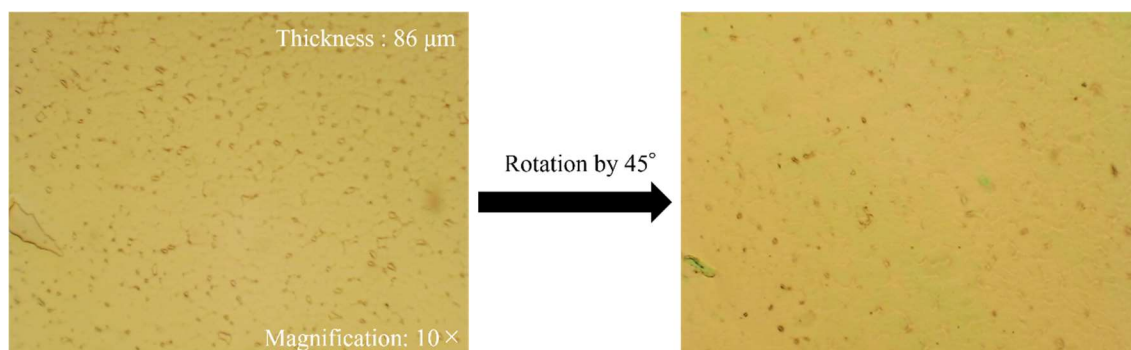


Figure 3.12. PO images of the CAPE-3 film (left: polarizer, right: analyzer).

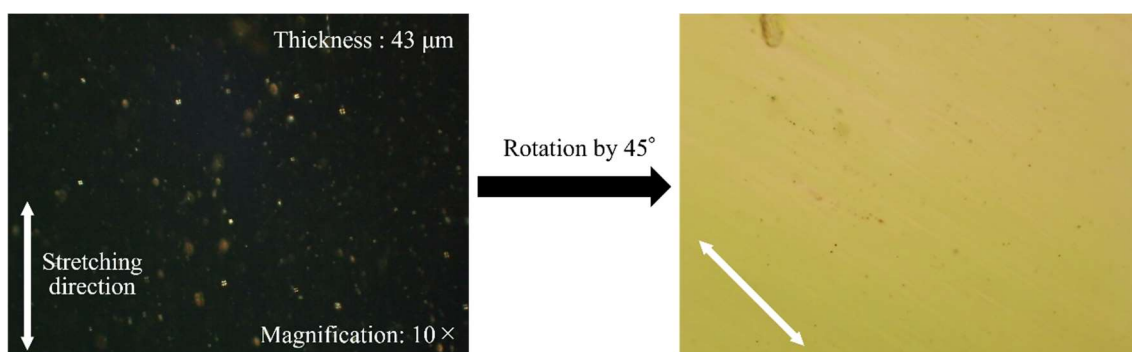


Figure 3.13. PO images of the starched film of CAPE-3 (left: polarizer, right: analyzer).

### 3.3.5 直鎖型液晶ポリマー(CAPE)の熱応答性評価

次に架橋形成前後フィルム of 熱応答挙動の観察を行った。観察用試験片は500%の一軸延伸処理を行った。また、架橋フィルムは延伸処理後フィルム片面に120 minのUV光を照射し一軸配向架橋膜を作製した。Figure 3.14に架橋フィルムの熱応答挙動を示す。

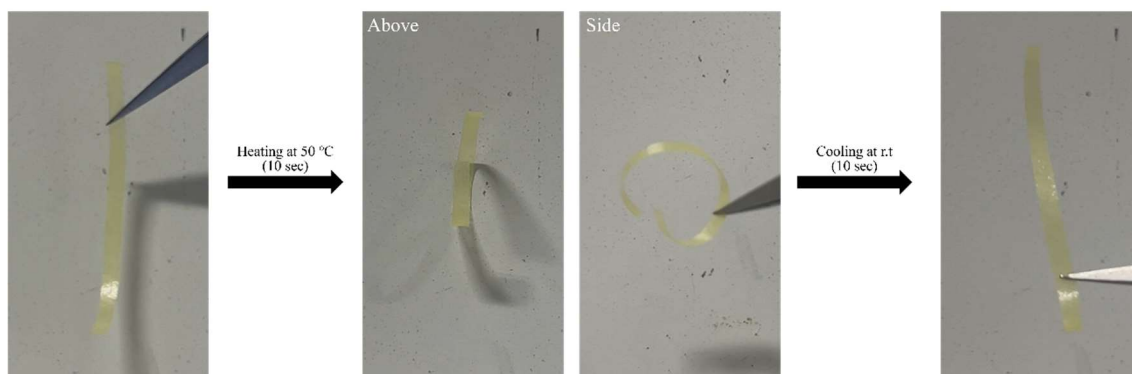


Figure 3.14. Photo images of the cross-linking CAPE-3 before and after heat at 50 °C for the time inserted.

架橋フィルムは50°Cの加熱により図中央に示すように10秒かけ徐々に屈曲した。さらに、加熱変形後、室温で保持することで形状を回復した。また、架橋フィルムは加熱面にかかわらず、いずれも架橋面に対して屈曲することが分かった。Figure 3.15 に架橋前フィルムの熱応答挙動を示す。

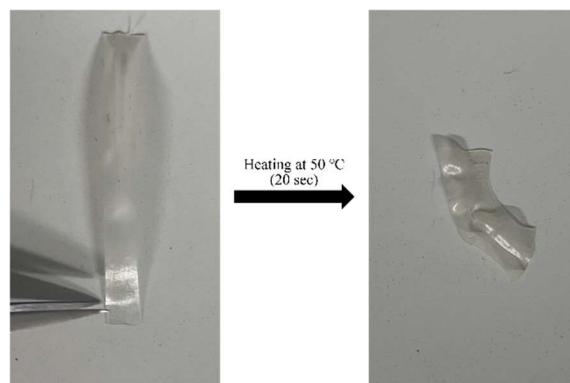


Figure 3.15. Photo images of the without crosslinking CAPE-3 before and after heat at 50 °C for 20 sec.

非架橋フィルムは架橋フィルムの変形とは異なり加熱により収縮し、その後の冷却による形状回復は見られなかった。このような、架橋の有無による変形の違いは、架橋形成による形状記憶により説明される。光照射前に非架橋フィルムは加熱延伸処理後の冷却によりによりポリマー鎖が引き延ばされた状態で凍結された後、再加熱により元の弾性により収縮を引き起こした。一方で、延伸後、光照射により架橋したフィルムは、加熱による液晶分子の相転移に伴い体積変化を引き起こし、その後の冷却による再度、相転移により架橋構造により記憶された形状へ回復したと考えられる。また、架橋面方向への特異的な変形は架橋面と非架橋面の加熱による膨張率の変化によって引き起こされたと考えられる。次に架橋フィルムのTMAを測定し加熱による収縮率を算出した。測定にはサンプル長10 mm × 5 mmの試験片を用いて荷重5 mNで30°Cから70°Cの温度範囲で測定した。Figure 3.16にCAPE-3架橋フィルムのTMA曲線を示す。サンプル長(黒線)は加熱により43°C付近より急激に収縮を引き起こし58°Cで最大320μmまで収縮し、さらに高温でもサンプル長の変化は見られなかった。また、CAPEはその後の冷却により40°C付近で元の長さへと回復した。この時、フィルムの収縮開始温度である43°CはDSC曲線より液晶相への相転移の開始温度に対応しており、収縮率が最大値となった58°Cは等方相への相転移に対応する吸熱ピークと一致していた。したがって、液晶の相転移に対応した可逆的な体積変化を引き起こし等方相の相転移に伴いフィルムは最大で13%の収縮することが分かった。

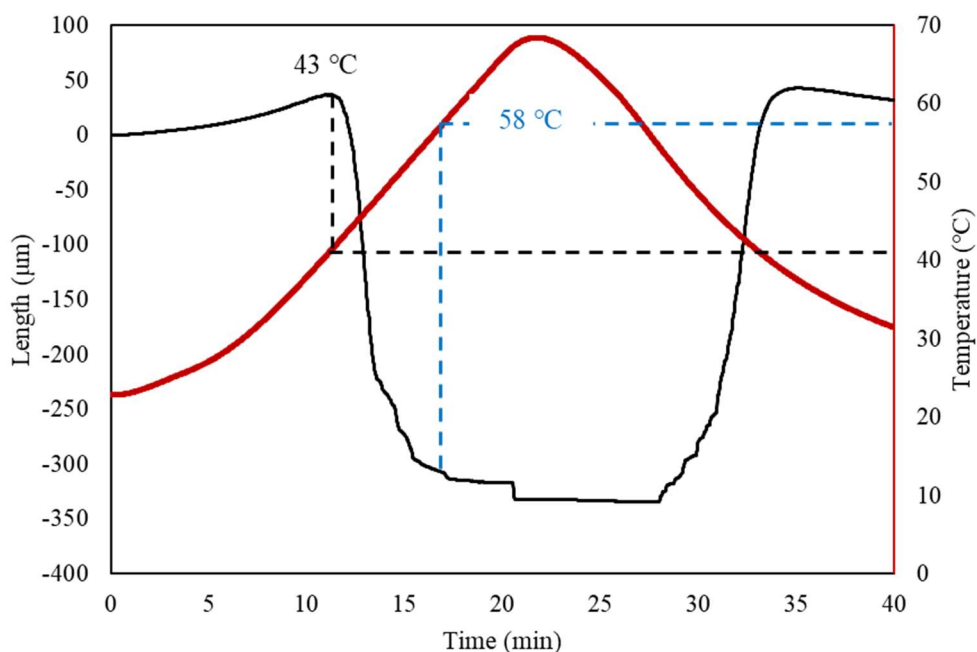


Figure 3.16. TMA curves of cross-linked **CAPE-3**.

### 3.3.6 直鎖型液晶ポリマー(**CAPE**)架橋膜の可逆的熱応答性の評価

アクチュエータへの応用において、その可逆的応答性は重要な物性である。そこで、次に、繰り返しの加熱–冷却による **CAPE** の可逆的熱応答性を評価した。観察には、加熱一軸延伸後、120分のUV光照射により架橋した一軸配向フィルム（長編2.0cm, 短編0.5cm）の下部におもり（2.78 g）を付け 30°Cから 60°Cの温度変化によるサンプル長の変化を観察し温度変化による可逆的変形挙動の評価を行った。Figure 3.17 に温度変化による **CAPE** 配向フィルムの熱応答挙動を示す。また、Table 3.4 にはサンプル長の変化を示す。

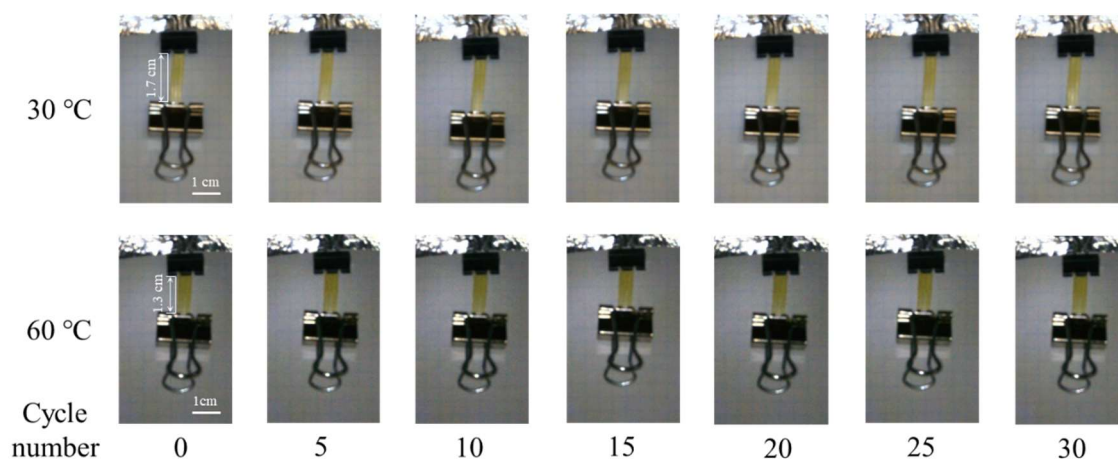


Figure 3.17. Thermally induced deformation behavior of oriented film of **CAPE** by temperature change (The upper images were heated at 30°C, and the lower images were heated at 60°C).



この時、加熱前の固定具とおもりとの具間距離を初期長( $L_0$ )として、加熱後のサンプル長( $L_0$ )よりフィルムの収縮率を算出した。

Table 3.4. Changes in oriented film length of CAPE by temperature change (30 °C and 60 °C).

Run	30 °C		60°C		Run	30°C		60°C	
	Length cm	Degree of Shrinkage %	Length cm	Degree of Shrinkage %		Length Cm	Degree of Shrinkage %	Length cm	Degree of Shrinkage %
1	1.70	0	1.30	-23	16	1.70	0	1.30	-23
2	1.70	0	1.30	-23	17	1.70	0	1.30	-23
3	1.70	0	1.30	-23	18	1.70	0	1.30	-23
4	1.70	0	1.30	-23	19	1.70	0	1.30	-23
5	1.70	0	1.30	-23	20	1.70	0	1.30	-23
6	1.70	0	1.29	-24	21	1.70	0	1.30	-23
7	1.70	0	1.29	-24	22	1.70	0	1.30	-23
8	1.70	0	1.30	-23	23	1.70	0	1.30	-23
9	1.70	0	1.30	-23	24	1.70	0	1.30	-23
10	1.70	0	1.30	-23	25	1.70	0	1.30	-23
11	1.70	0	1.30	-23	26	1.70	0	1.30	-23
12	1.70	0	1.30	-23	27	1.70	0	1.32	-22
13	1.70	0	1.30	-23	28	1.70	0	1.32	-22
14	1.70	0	1.30	-23	29	1.70	0	1.30	-23
15	1.70	0	1.30	-23	30	1.70	0	1.29	-24

配向膜は加熱により 1.7 cm から約 1.3 cm まで収縮を引き起こし、その収縮率は 23%であった。Figure 3.18 に 30°Cおよび 60°Cの繰り返し温度変化したときの CAPE フィルムの収縮率を示す。一軸配向膜は 60°Cの加熱により、いずれも 23%程度の収縮を引き起こし、再度 30°Cまで冷却することにより、初期長まで回復した。合計 30 サイクルの 30–60°Cの温度変化によりフィルムは可逆的なサンプル長変化を引き起こすことが分かった。また、使用したおもりの重量は 2.78 g に対して一軸配向フィルム（長編 2.0 cm, 短編 0.5 cm）の重量は 8 mg であることから、一軸配向 CAPE 膜は約 350 倍の重りを持ち上げることが可能であることが分かった。したがって、アクチュエータへの利用のための十分な変形の再現性と駆動力があることが分かった。

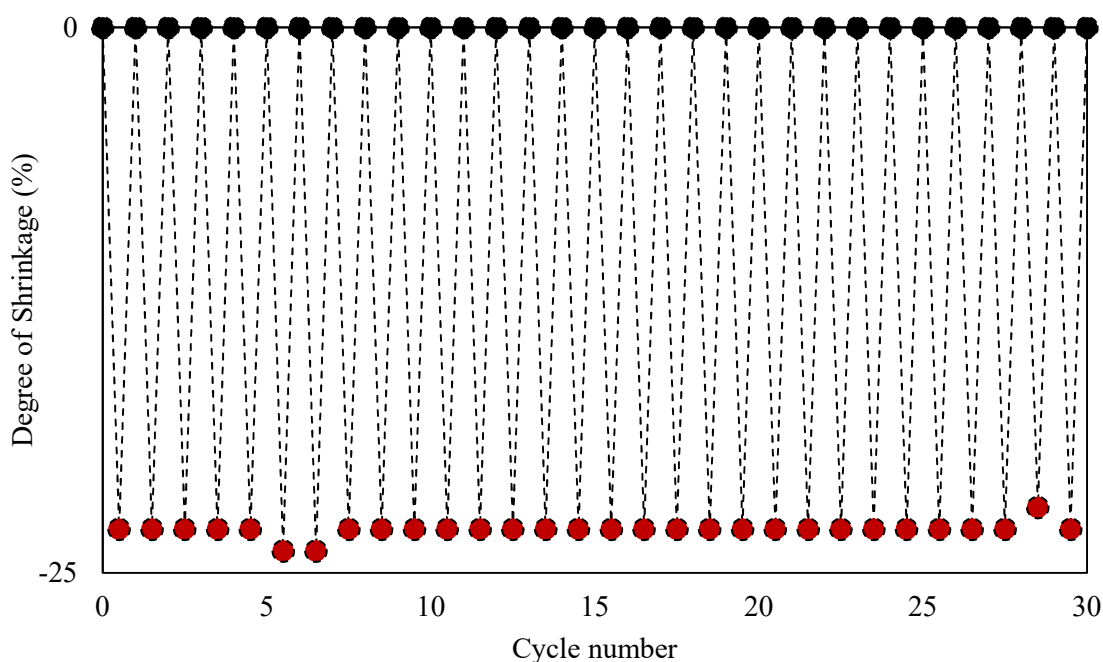


Figure 3.18. Degree of shrinkage of CAPE as a function of cycle number upon repeated temperature changes of 30°C (black dots) and 60°C (red dots).

### 3.4 結言

体温変化により可逆的な形状変化を引き起こす熱応答性ポリマーの開発を目的として、光架橋ユニット(6HCA)有する熱応答性ポリエステル(CAPE)を開発した。CAEPは6HCA含有率の増加により相転移温度の低下を引き起こし、6HCA含有率29%で液晶相転移温度は41°Cであった。UV照射による[2+2]光環化反応により架橋を形成形状記憶が可能であり、架橋の有無により異なる形状変化を示し、また、架橋フィルムは加熱により可逆的な形状変化を引き起こすことを見出した。また、30回の繰り返しの温度変化によっても高い変形の再現性を示し、フィルムの重量に対して約350倍ものおもりの持ち上げが可能であった。さらに、この熱応答性ポリエステルは組成の制御により応答温度を70°Cから40°C程度まで制御が可能であり、体温程度の低エネルギーにより駆動可能な人工アクチュエータとしての応用が期待される。

### 3.5 参考文献

1. H. Finkelmann, H. J. Kock W. Gleim, and G. Rehage, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **2** (1981) 317.
2. J. Kuepfer, and H. Finkelmann, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **12** (1991) 717.
3. I. Kundler, and H. Finkelmann, *Macromol. Chem. Phys.*, **199** (1998) 677.
4. A. Komp, J. Rühle, and H. Finkelmann, *Macromol Rapid Commun.*, **26** (2005) 813.
5. F. Zhang, and P. A. Heiney, *Physical Review E.*, **73** (2006) 021701.
6. D.L.Thomsen., P Keller, J. Naciri, R. Pink, H. Jeon, D. Shenoy, and B.R. Ratna., *Macromolecules.*, **34** (2001) 5868.
7. M. Rogóż, K. Dradrach, C. Xuan, and P. Wasylczyk, *Macromol. Rapid Commun.*, **40** (2019) 1900279.
8. T. H. Ware, M .E. McConney, J. J. Wie, V. P. Tondiglia, and T. J. White, *Science.*, **347** (2015) 982.
9. T. Ube, K. Kawasaki, and T. Ikeda, *Adv. Mater.*, **28** (2016) 8212.
10. O. M. Wani, H. Zeng, P. Wasylczyk, and A. Priimagi, *Adv. Optical Mater.*, **6** (2018) 1700949.
11. Z. C. Jiang, Y. Y Xiao, L. Yin, L. Han, and Y. Zhao, *Angew. Chem.*, **132** (2020) 4955.
12. T. Ube, R. Nakayama, and T. Ikeda, *Macromolecules.*, **55** (2022) 413.
13. Z. Wang, and S. Cai, *J. Mater: Chem. B.*, **8** (2020) 6610.
14. G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.*, **27** (1971) 647.
15. V. Finkelmann, G. Wegner, K. Novak, and K. B. Wagener, *J. Am. Chem . Soc.*, **115** (1993) 10390.
16. L. M. Minsk, J. G. Smith, W. P. Van Deusen, J. F. Wright, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2** (1959) 302.
17. R. Yang, K. Chen, C. Ruan, H. Y. Zhang, and Y. Z. Wang., *J. Mater. Chem. C.*, **2** (2014) 6155.

## 第4章 アゾベンゼン/ビフェノールハイブリット型液晶 ポリエステル of 光熱応答性

### 4.1 序

前章までに、ビフェニル骨格を有する熱応答性の液晶ポリエステルを用いて UV 照射による分子内架橋の有無により異なる形状変化を引き起こすことが分かった。また、架橋フィルムは相転移温度で加熱することで架橋面に向かい屈曲し、冷却により回復した。このような可逆的な形状変化の駆動力は液晶部位の温度変化による分子の相転移に起因し、分子の配向性の変化がポリマーネットワークにより増幅され、ポリマーの巨視的な形状変化を引き起こしたことにより説明される[1]。材料の駆動力となる分子の配向変化は、熱[1-6]以外に光[7-11]、電気[12-15]など様々報告されている。その中で、照射により形状変化を制御可能なフォトメカニカル材料は、電気配線や回路を必要とせず、非接触で材料の形状を制御が可能であることから、次世代材料として注目され研究が盛んに行われている。

フォトクロミック分子は照射により、構造の異性化に伴い吸収波長(色)を可逆的に変化させる[9-13]。その中でも、アゾベンゼンは *trans* 体では棒状の分子形状であるため分子配向を安定化するのに対し、*cis* 体は屈曲しており分子配向の不安定化を引き起こす(Figure

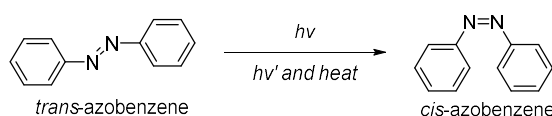


Figure 4.1. Photo-isomerization reaction of azobenzene.

4.1)[16,17]。このようなアゾベンゼンの微視的な構造変化を、ポリマーネットワークを介して増幅することにより巨視的な材料の変形を誘起するフォトメカニカル材料が報告されている。例えば、池田らは高濃度のアゾベンゼンを含む液晶エラストマー(LCE)に UV 照射することで、光がフィルム表面ですべて吸収され異性化が起こり、膜表面の配向性のみが変化することで一方向に屈曲する 3 次元的な変形を報告した[8]。また、ランダム配向のポリドメインフィルムはあらゆる偏光面に応答することが可能であるため、照射光の偏光報告により正確な曲げ方向の制御を報告している[9]。このような材料は、それまでの熱応答 LCE の 2 次元的な伸縮から屈曲などの 3 次元的な動きを可能にした。近年では、光配向技術の発展により、正確にメソゲンの配向制御が可能となりより複雑な運動のプログラミングが可能となっている[18-20]。一方で、光の吸収熱により分子配向性を変化することにより報告がされており、Liu らは近赤外色素を含む LCE を合成し、近赤外光の照射による光熱変換により膜重量 5000 倍以上の重りの持ち上げに成功している[21]。そこで、フォトクロミック分子と低温度応答材料を組み合わせることで、フォトクロミック分子の光異性化と続く光熱変換による液晶分子の配向性変化により、自然光により駆動可能かつ大きな

駆動力を生み出す画期的なシステムになると考え、メソゲン部として 4,4' - bis(6-hydroxyhexyloxy)biphenyl (**BHHBP**)および 4,4' - bis(6-hydroxyhexyloxy)Azobenzene (**C6H-AzoBP**)、架橋ユニットとして 4-(6-hydroxyhexyloxy)cinnamic Acid (**6HCA**)、および相転移温度の低下を期待し phenylsuccinic acid を含むコポリマー**CAPEAzo** を合成し、組成の違いによる光応答挙動への影響を検討した。

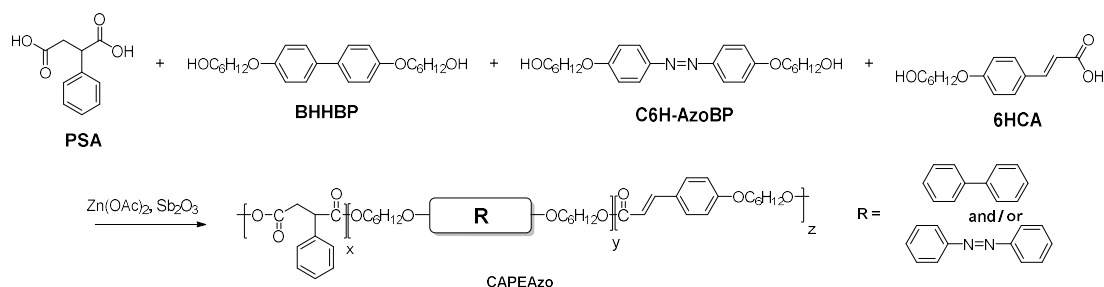


Figure 4.2. Chemical reaction of syntheses of photo responsive polyesters (**CAPEAzo** and **CAPE**).

## 4.2 実験

### 4.2.1 試薬

4,4'-biphenyldiol、phenylsuccinic acid、*trans-p*-coumaric acid、potassium carbonate、potassium iodide、antimony(III) oxide、zinc acetate、acetone、hexane および ethanol は富士フィルム和光純薬株式会社より購入したものをそのまま使用した。4,4-dihydroxyazobenzene および 6-chloro-1-hexanol は東京化成株式会社より購入したものをそのまま使用した。N,N-dimethylformamide および tetrahydrofuran は富士フィルム和光純薬株式会社製の特級試薬をモレキュラーシーブ 4A で乾燥して使用した。Hydrochloric acid は富士フィルム和光純薬株式会社より購入したものを 1 mol/L に調整し使用した。

### 4.2.2 物性測定装置

核磁気共鳴(NMR)は Burker 社製 Ascend 400 (400 MHz)を用い、内部標準物質としてテトラメチルシラン(TMS)、重溶媒として DMSO-*d*<sub>6</sub>または CDCl<sub>3</sub>を用いて測定した。赤外吸収(IR)スペクトルは株式会社島津製作所製 IR Affinity-1S を用いて KBr 法により測定した。紫外可視吸収(UV-Vis)スペクトルは JASCO 社製 V-550 を用いて 200-900 nm の波長範囲により記録された。励起蛍光スペクトルは JASCO 社製 FP-6200 Spectrofluorometer により測定した。各サンプルの膜厚測定には(株)ミットヨ製クーラントブルーフマイクロメータ 293-230-30 MDC-25MX を用いた。

#### 4.2.3 フィルムの調整

光学測定には10%のジクロロメタン溶液を調整し、ガラス板にキャスト後70°Cの乾燥炉で乾燥したキャスト膜を用いた。熱応答性評価には、アズワン株式会社製の小型熱プレス機(H300-15)を用いて80°Cで溶融し、20 MPaで10分間加熱圧伸し製膜した厚膜を用いた。一軸配向膜は加熱圧伸により製膜したフィルムにおもり(約30 g)を付け、50°Cの乾燥炉中で一軸方向へ500%延伸することで調整した。

#### 4.2.4 架橋フィルムの調整

サンプル膜の光架橋には、光源として高圧水銀ランプはセン特殊光源株式会社製HLR100TおよびHOYO株式会社製のUVフィルターUV28(UV28N)を合わせて用いて、膜表面へのUV光照射により架橋フィルムを調整した。

#### 4.2.5 合成

##### 4.2.5.1 4,4'-bis(6-hydroxyhexloxy)Azobenzene (C6H-AzoBP)の合成

50 mL ナスフラスコに4,4-Dihydroxyazobenzene 0.232 g (1.1 mmol)、6-chloro-1-hexanol 0.45 mL (3.4 mmol)、potassium carbonate 0.330 g (2.4 mmol)およびpotassium iodide 0.019 g (0.1 mmol) 溶媒としてDMF 20 mLを入れた。反応溶液を130°C、20時間加熱攪拌した。反応終了後、室温まで冷却後、純水200 mLに加え、1M塩酸により中和した。ジクロロメタン(50 mL×3回)により有機層を抽出した。回収した有機層に硫酸ナトリウムを加え乾燥した。濾過により硫酸ナトリウムを除去し、濾液を減圧留去、真空乾燥した。粗生成物を酢酸エチル40 mLより再結晶した。析出した沈殿物を吸引濾過で回収後、真空乾燥し黄色粉体0.106 g (0.26 mmol)を得た。

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C)  $\delta$  1.47-1.33 (m, 12H), 1.78-1.71 (m, 4H), 3.40 (q,  $J=6.5$  Hz, 4H), 4.06 (t,  $J=6.5$  Hz, 4H), 4.35 (t,  $J=5.2$  Hz, 2H), 7.11-7.08 (m, 4H), 7.83-7.80 (m, 4H), IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  3305, 2938, 2868, 1244  $\text{cm}^{-1}$ , 収量: 0.106 g (0.26 mmol) 収率: 24 %

##### 4.2.5.2 4,4'-bis(6-hydroxyhexloxy)biphenyl (BHHBP)の合成

100 mL ナスフラスコに4,4'-biphenyldiol 5.034 g (27.0 mmol)、6-chloro-1-hexanol 8.010 g (58.6 mmol)、potassium carbonate 5.486 g (39.7 mmol)、potassium iodide 0.027 g (0.2 mmol)、DMF 50 mLを入れ130°Cで11時間加熱攪拌を行った。反応終了後、純水500 mLへ反応溶液を加え、1M塩酸を用いて中和した。析出した沈殿物を吸引濾過により回収、純水で繰り返し洗浄したのち一晩真空乾燥を行った。乾燥後、THF 150 mLより再結晶を行った。析出物を吸引濾過により回収し室温下で20時間真空乾燥を行ない白色結晶8.267 g (21.4 mmol)を得た。

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , 25°C)  $\delta$  1.29-1.48 (m, 12H), 1.68-1.76 (m, 4H), 3.40 (q,  $J=6.2$  Hz, 4H), 3.98 (t,  $J=6.5$  Hz, 4H), 4.35 (t,  $J=5.0$  Hz, 2H), 6.99-6.95 (m, 4H), 7.53-7.49 (m, 4H). IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  1246, 2933, 2866, 3298  $\text{cm}^{-1}$  収量: 8.267 g (21.4 mmol) 収率: 79 %

#### 4.2.5.3 4-(6-Hydroxyhexyloxy)cinnamic Acid (**6HCA**)の合成

100 mL ナスフラスコに *trans-p*-coumaric acid 5.005 g (30.5 mmol)、potassium carbonate 5.038 g (36.5 mmol)、potassium iodide 0.072 g および溶媒として純水 14 mL、エタノール 40 mL を加え攪拌後、6-chloro-1-hexanol 5.0444 g (36.9 mmol)を加え還流を合計で 32 時間行い反応終了後室温まで冷却後、純水 200 mL を溶液に加えた。溶液中和のため、10 %塩酸を用いて中和を行い析出した粉末を吸引濾過により回収、繰り返し純水で洗浄後、真空乾燥を一晩行った。生成物を THF 100 mL を用いて再結晶を行った。析出した粉体を吸引濾過で回収し室温下で 8 時間真空乾燥を行い白色結晶 5.046 g (19.1 mmol)を得た。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- $d_6$ , 25°C)  $\delta$  1.40-1.47 (m, 6H), 1.68-1.78 (m, 2H), 3.38 (m, 2H), 3.59 (q,  $J = 6.4$  Hz, 1H), 4.00 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 4.34 (s, 1H), 6.34 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1H), 6.94 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.51 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1H), 7.60 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 12.20 (s, 1H) IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  1246, 1600, 2560, 2860, 2940, 3242  $\text{cm}^{-1}$  収量 : 5.046 g (19.1 mmol) 収率 : 63 %

#### 4.2.5.4 光-熱応答性ポリエステル(**CAPEAzo**)の合成

50 mL ナスフラスコに **C6H-AzoBP** 0.072 g (0.17 mmol)、**BHHBP** 0.674 g (1.74 mmol)、**6HCA** 0.169 g (0.64 mmol)、フェニルこはく酸 0.373 g (1.92 mmol)、酢酸亜鉛 6.4 mg (0.03 mol) および酸化アンチモン(III) 6.3 mg (0.02 mmol)に入れアルゴン置換した。混合物をアルゴン雰囲気下 180°Cで 1 時間加熱攪拌した。さらに容器内を 200°Cに昇温後、オイルポンプで減圧下 4.5 時間加熱攪拌を行った。反応終了後、減圧下で室温まで冷却した。反応容器に THF を 15 mL 加えポリマーを溶解した。ポリマー溶液をメタノールに滴下し再沈殿を行った。析出した沈殿物を吸引濾過で回収し、室温下で 4 時間真空乾燥を行った。同様の操作で再沈殿を合計 3 回した後、60°Cで 12 時間真空乾燥を行い黄色ポリマー**CAPEAzo** (1.18 g)を得た。

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 光-熱応答性液晶ポリエステル(**CAPEAzo**)の合成

光および熱により可逆的な形状変化を引き起こす光-熱応答性ポリエステル(**CAPEAzo**)を開発するために、初めに液晶性モノマーの合成のために、4,4-dihydroxyazobenzene および 4,4'-biphenyldiol の DMF 溶媒、塩基性下、6-chloro-1-hexanol とのウィリアムソンエーテル合成により diazenediylbis(4,1-phenyleneoxy)]bis[1-hexanol] (**C6H-AzoBP**)および 4,4' - bis(6-hydroxyhexyloxy)biphenyl (**BHHBP**)を合成し、同様に *trans-p*-coumaric acid および 6-chloro-1-hexanol とのウィリアムソンエーテル合成により 4-(6-dihydroxyhexyloxy)cinnamic Acid (**6HCA**)を合成する。その後、合成した **C6H-AzoBP**、**BHHBP**、**6HCA** および phenylsuccinic acid の真空下バルク重合により熱応答性液晶ポリエステル **CAPEAzo** を合成することを考えた。

まず、diazenediylbis(4,1-phenyleneoxy)]bis[1-hexanol] (**C6H-AzoBP**)の合成を行った。50

mL ナスフラスコに 4,4-dihydroxyazobenzen 0.232 g (1.1 mmol)、 6-chloro-1-hexanol 0.45 mL (3.4 mmol)、 potassium carbonate 0.330 g (2.4 mmol) および potassium iodide 0.019 g (0.1 mmol)、 溶媒として DMF 20 mL を入れた。 反応溶液を 130°C で加熱攪拌により反応を行った。 TLC により反応の進行を確認し 20 時間の加熱攪拌により反応を行った。 溶液を室温下で冷却したのち、 反応溶液を純水 200 mL に加え、 1M 塩酸を加え pH=7 とした。 ジクロロメタン(50 mL×3 回)により有機層を抽出した。 回収した有機層をあわせて硫酸ナトリウムを加え乾燥した。 濾過により硫酸ナトリウムを除去し、 濾液を減圧留去、 真空乾燥した。 粗生成物を生成するために酢酸エチル 40 mL より再結晶した。 析出した沈殿物を吸引濾過で回収後、 真空乾燥し黄色粉体 0.106 g を得た。 生成物の同定のために IR スペクトルおよび  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを測定した。 Figure 4.3 に **C6H-AzoBP** の FT-IR スペクトルを示す。  $3305\text{ cm}^{-1}$  に末端 OH に対応するブロードな吸収が見られ、 また、 側鎖導入によりエステル結合由来の C-O-C に対応する吸収が  $1244\text{ cm}^{-1}$  に観測された。

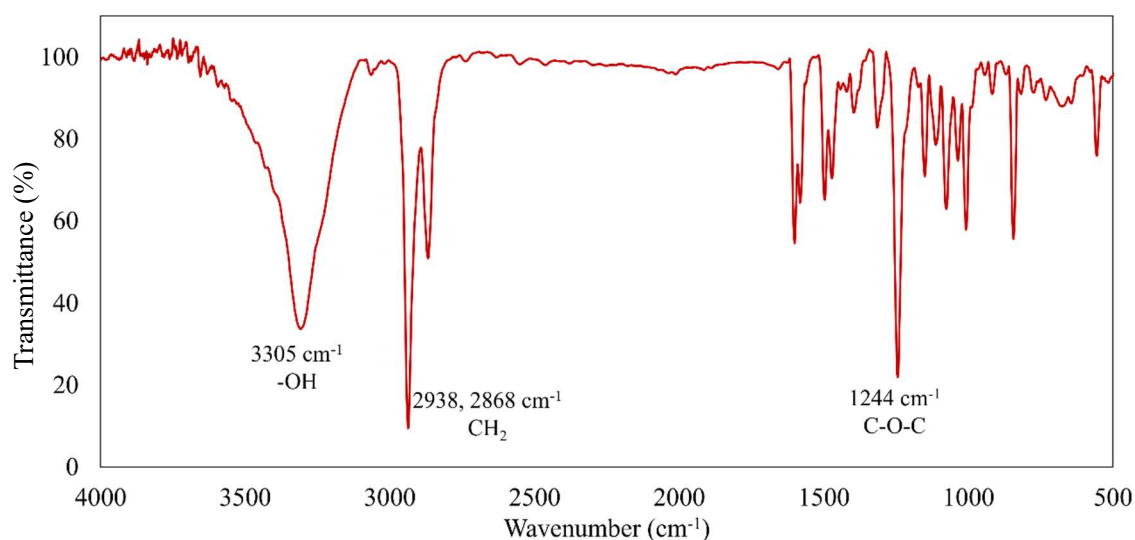


Figure 4.3. FT-IR spectra of **C6H-AzoBP**.

Figure 4.4 に **C6H-AzoBP** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを示す。 7.8 ppm から 7.1 ppm にかけて芳香族プロトンに対応するシグナルが 2 種類のマルチプレットで観測された。 鎖導入によりエステル結合に隣接するメチレンプロトンに対応するシグナルが 4.1 ppm にトリプレットで観測され、 末端ヒドロキシに対応するシグナルは 4.4 ppm にトリプレットで観測され、 ヒドロキシ基に隣接するメチレンプロトンは 3.4 ppm にカルテットで観測された。 その他の脂肪族プロトンは 1.8 ppm から 1.3 ppm にかけてマルチプレットで観測された。 芳香族プロトン：脂肪族プロトンの積分比は 4 : 13 であり理論値と一致した。 このことから、 目的生成物 4,4' - bis(6-hydroxyhexoxy)Azobenzene(**C6H-AzoBP**)を 0.106 g (0.26 mmol)、 収率 24 % で黄色粉体として得た。



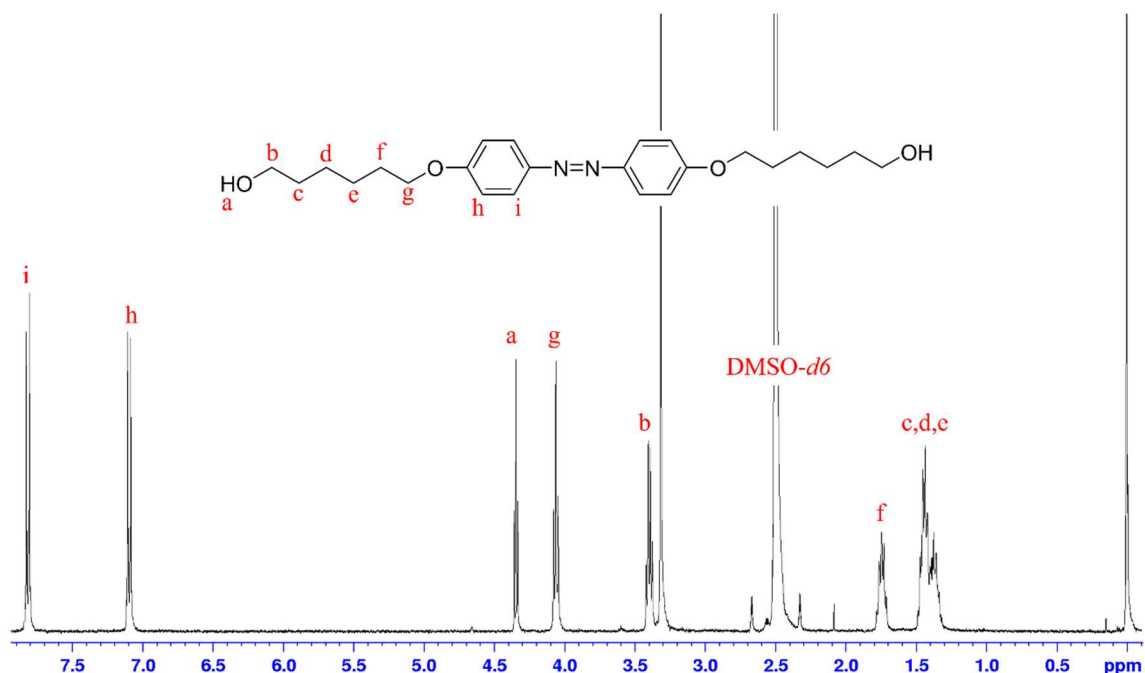


Figure 4.4.  $^1\text{H}$  NMR spectra of **C6H-AzoBP**.

**BHHBP** および **6HCA** は 4,4'-biphenyldiol および *trans-p*-coumaric acid の 6-chloro-1-hexanol とのウィリアムソンエーテル合成によりそれぞれ 79% および 63% で合成した(第 4 章参照)。

合成した **C6H-AzoBP**、**BHHBP**、**6HCA** および **PSA** の無溶媒中減圧下バルク重合により光-熱応答性ポリエステル(**CAPEAzo**)の合成を行った。50 mL ナスフラスコに **C6H-AzoBP** 0.072 g (0.17 mmol)、**BHHBP** 0.674 g (1.74 mmol)、**6HCA** 0.169 g (0.64 mmol)、phenylsuccinic acid 0.373 g (1.92 mmol)、zinc acetate 6.4 mg (0.03 mol) および antimony(III) oxide 6.3 mg (0.02 mmol) に入れ、アルゴンガスで満たしたバルーンを三方コックの片方に取り付け、真空グリースをすりに塗りフラスコと接続した。もう片方にオイルポンプを接続し、真空脱気を 5 分間後、アルゴン置換を 3 回繰り返した。その後、混合物をアルゴン雰囲気下 180°C で 1 時間加熱攪拌した。さらに容器内を 200°C に昇温後、オイルポンプで減圧下 4.5 時間加熱攪拌を行った。反応終了後、減圧下で室温まで自然冷却した。反応容器に THF を 15 mL 加えポリマーを溶解した。ポリマー溶液をメタノールに滴下し再沈殿を行った。析出した沈殿物を吸引濾過で回収し、室温下で 4 時間真空乾燥を行った。同様の操作で再沈殿を合計 3 回した後、60°C で 12 時間真空乾燥を行い黄色ポリマー **CAPEAzo** (1.18 g) を得た。生成物 9.7 mg を  $\text{CDCl}_3$  に溶解し  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを測定した(Figure 4.5)。7.8 ppm にアゾベンゼン中、オルト位(図中の s)プロトンに対応するシグナルがダブルットで観測された。7.4 ppm から 6.9 ppm かけて芳香族プロトンに対応するシグナルが 3 種類のマルチレットで観測された。また、こはく酸中アルケンのプロトンに対応するシグナルがそれぞれ 7.6 ppm および 6.3

ppm にダブルレットで観測された。4 ppm 付近にエーテル結合に隣接する炭素上プロトン、1.9 ppm から 1.3 ppm にかけて脂肪族プロトンがそれぞれ観測された。また、3.2 ppm から 2.7 ppm 付近に観測された 2 種類のシグナルは原料である PSA モノマーの  $^1\text{H}$  NMR スペクトル測定よりフェニルコハク酸中の不斉炭素の隣接する  $\text{H}_2$ (図中の i で示す) であると断定した。そこで、合成したポリマー組成の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルより算出した。7.6 ppm に観測された光架橋ユニット **6HCA** のアルケンに対応するダブルレットを積分値 1 とし、3.5 ppm から 2.5 ppm 付近に観測されたフェニルコハク酸中の不斉炭素に隣接する  $-\text{CH}_2$  の積分値(2.90 H) である。この時、ジカルボン酸 PSA とジヒドロキシである **BHHBP** および **C6H-AzoBP** は等量モルで反応していると考えられる。したがって、**6HCA** の含有率は

$$\frac{1.00 H}{2 \times 2.90 H + 1.00 H} \times 100 = 14.7 \%$$

と求めた。同様に、7.8 ppm にアゾベンゼン中、オルト位(図中の s)プロトンに対応するシグナルの積分値(0.95 H)より **C6H-AzoBP** の含有率は

$$\frac{0.95 H}{2 \times 2.90 H + 1.00 H} \times \frac{1}{4} * 100 = 3.5 \%$$

と求めた。

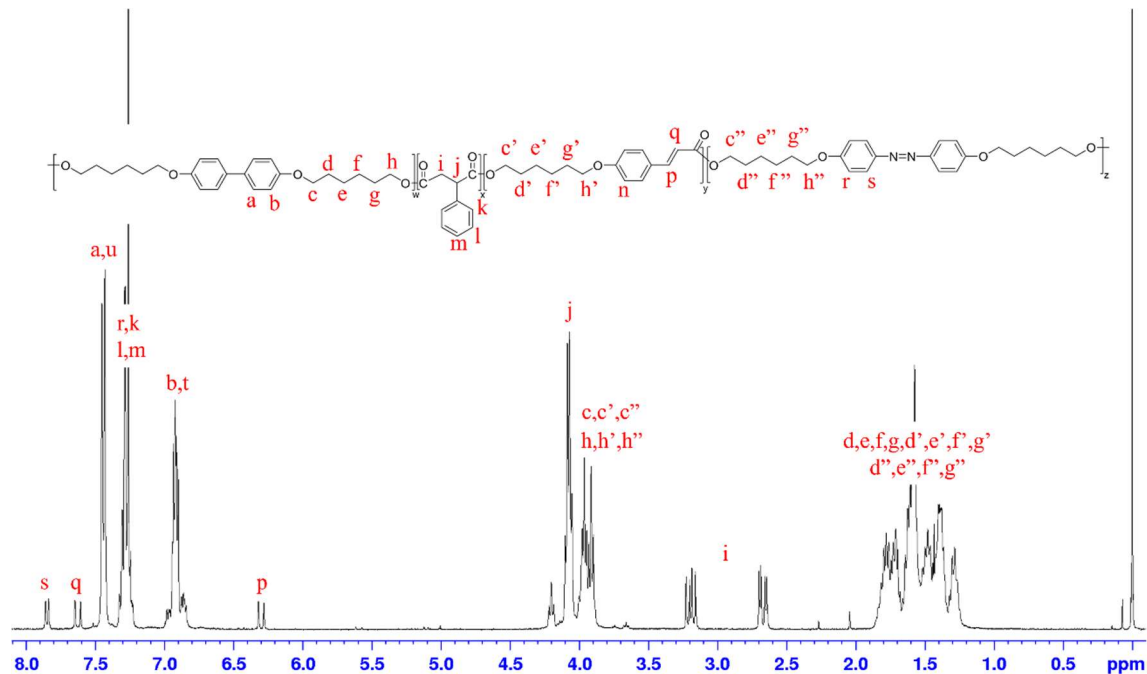


Figure 4.5.  $^1\text{H}$  NMR spectra of **CAPEAzo**.

同様の操作により光応答部位(**C6H-AzoBP**)を含まない熱応答性ポリエステル(**CAPE**)は同様の操作により合成した。以下、Table 4.1 に各ポリマーのモノマー組成を示す。

Table 4.1. Composition ratio of monomer for series of polyesters.

Sample	PSA		C6H-AzoBP		BHHBP		6HCA		Zn(OAc) <sub>2</sub>		Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		State of product
	g	mmol	g	mmol	g	mmol	g	mmol	mg	mmol	mg	mmol	
CAPEAzo	0.373	1.92	0.07	0.02	0.674	1.74	0.169	0.64	6.4	0.03	6.3	0.02	Yellow flexible polymer
CAPE	2.269	11.7	—	—	4.513	11.7	1.035	3.92	23.0	0.13	22.9	0.08	White flexible polymer

#### 4.3.2 光-熱応答性ポリエステル熱物性評価

初めに組成の異なる液晶ポリエステルの熱物性を DSC 測定により評価した。Figure 4.6 に大気中において昇温速度 5°C/min で 0°C から 100°C まで測定した CAPEAzo および CAPE の DSC 曲線を示す。昇温過程において、CAPE は、24°C にガラス転移 ( $T_g$ ) に伴うベースラインシフト、また、48°C および 58°C に吸熱ピークが見られた。一方で、CAPEAzo は、26°C にガラス転移、47°C および 59°C に吸熱ピークが見られた。Figure 4.7 に、昇温速度 5°C/min で 30°C から 100°C まで昇温し観察した偏光顕微鏡観察像を示す。観察にはガラス板に溶媒キャスト法により作成した薄膜を剥離せずそのまま使用した。30°C 付近ではそれぞれ明確な液晶相は確認できなかった。その後、50°C 付近ではそれぞれ全体に液晶相特有のシュリーレンテクスチャが見られ、液晶分子の相転移 ( $T_{trans}$ ) に対応する温度であることが分かった。その後、さらに高温では、完全に液晶相は消失しことから等方相への相転移 ( $T_{iso}$ ) に対応すると考えた。したがって、DSC 曲線で観測された低温側の吸熱ピークは液晶相転移、高温側の吸熱ピークは等方相への相転移であり、組成による転移温度に大きな変化は見られなかった。

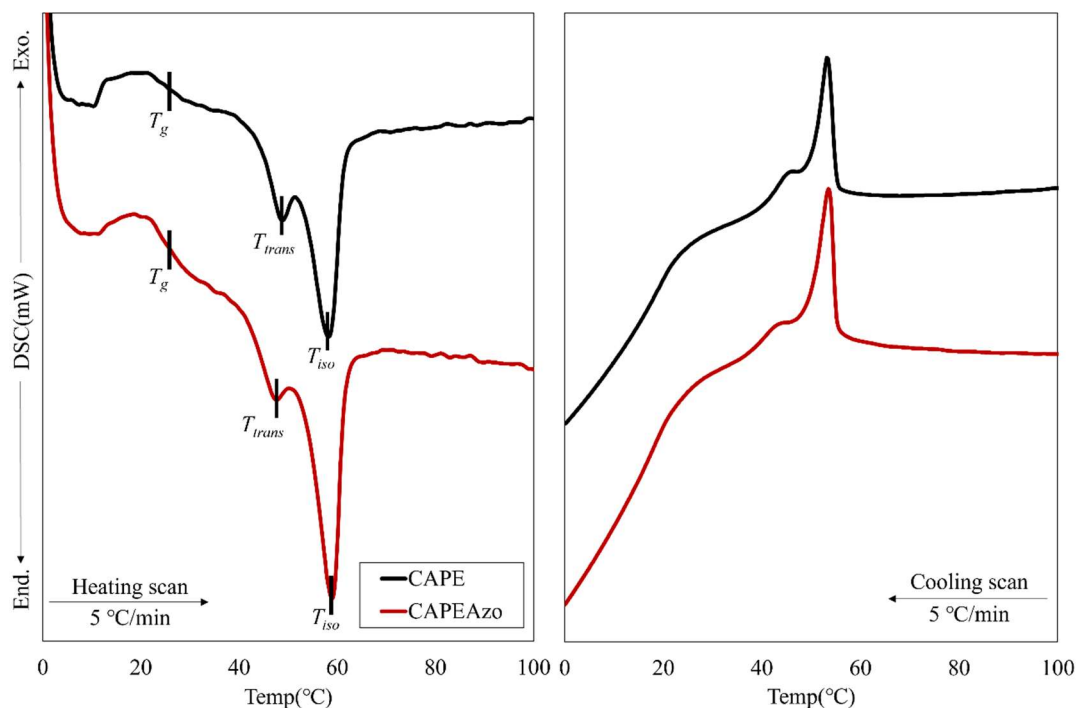


Figure 4.6. DSC curves for series of liquid crystalline polyesters.

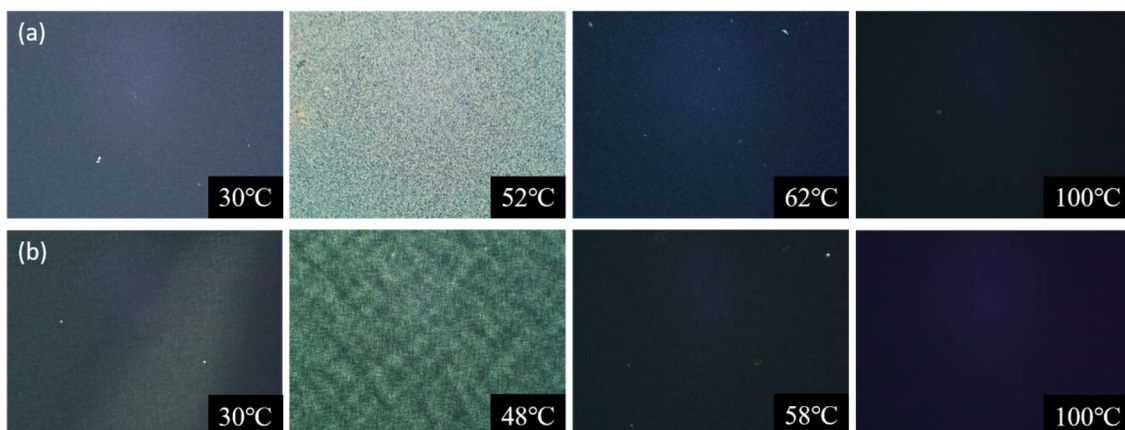


Figure 4.7. PO images for series of liquid crystalline polyesters.

#### 4.3.3 光-熱応答性ポリエステル(CAPEAzo)の UV 照射による UV スペクトル変化

次に、UV 照射による吸収スペクトルの変化を測定した。測定には溶媒キャスト法により形成した薄膜(39  $\mu\text{m}$ )を使用し、高圧水銀ランプおよびカットフィルターUV 280 nm を用いてサンプルへ光照射を行った。Figure 4.8.に CAPEAzo の光照射 0 分から 120 分による吸収スペクトルの変化を示す。

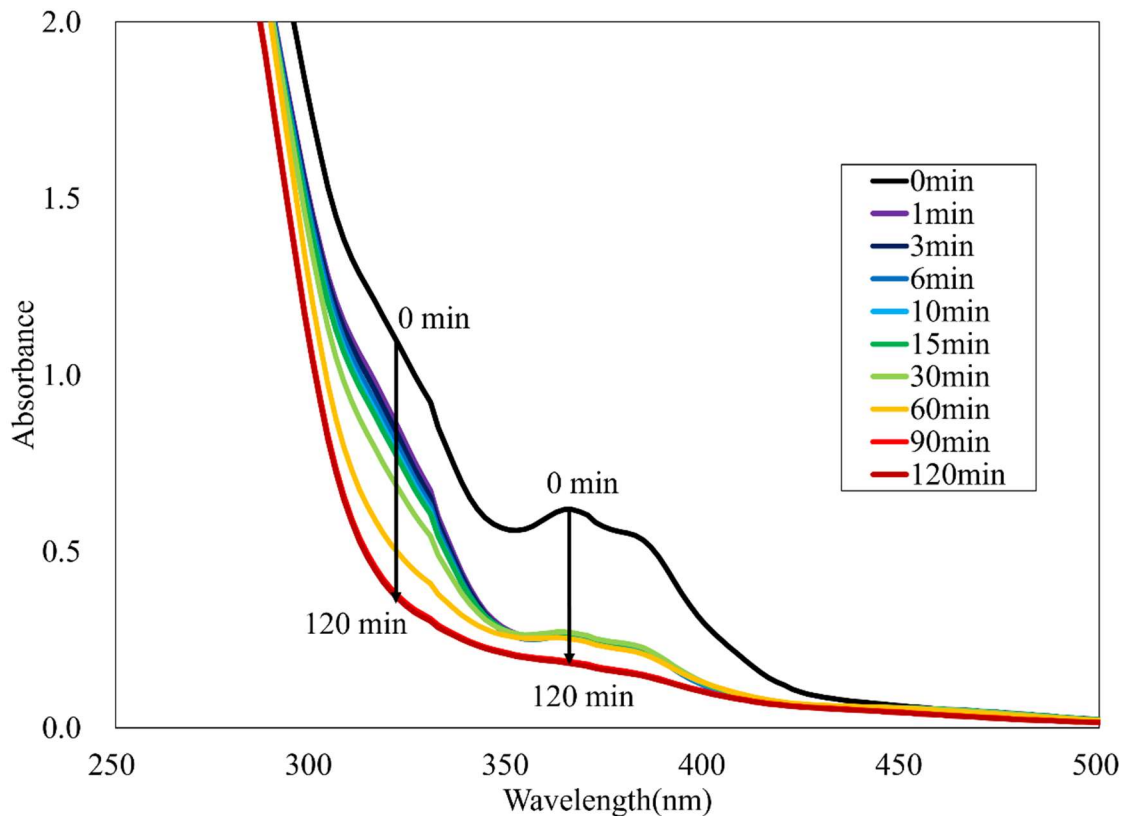


Figure 4.8. Absorption spectra of the film formed by CPAEAzo before and after UV-irradiation for up to 120 min.

UV 光照射により 320 nm および 365 nm の吸収スペクトルの減少が見られた。320 nm 付近の吸収の変化は **CAPE** と同様の变化であり、けい皮酸ユニットの分子内光[2+2]付加環化反応の進行に伴う変化に対応すると考えられる。一方で、365 nm の吸収変化はアゾベンゼンモノマーの *trans-cis* 光異性化に伴う吸収変化と同様であることからポリマー中のアゾベンゼンユニットの光異性化による吸収変化に対応すると考えた。したがって、UV 光照射によりけい皮酸の環化反応に伴う架橋形成が進行し架橋材料が得られたと結論づけた。

#### 4.3.4 光-熱応答性ポリエステルの UV/Vis 光照射による吸収スペクトルの変化

アゾベンゼンは紫外・可視光の照射により *trans-cis* 異性体のスイッチングが可能である。そこで、架橋形成後の **CAPEAzo** 薄膜の可逆的光誘起スイッチング特性を検討のために紫外・可視光の照射による吸収スペクトルの変化を測定した。サンプルへの紫外光照射には 365 nm の LED 光源(光量: 2.75 mW)を用い、可視光照射には 430 nm の LED 光源(光量:2.65 mW)を用いた。Figure 4.9 に 365 nm の UV 光照射による吸収スペクトルの変化を示す。

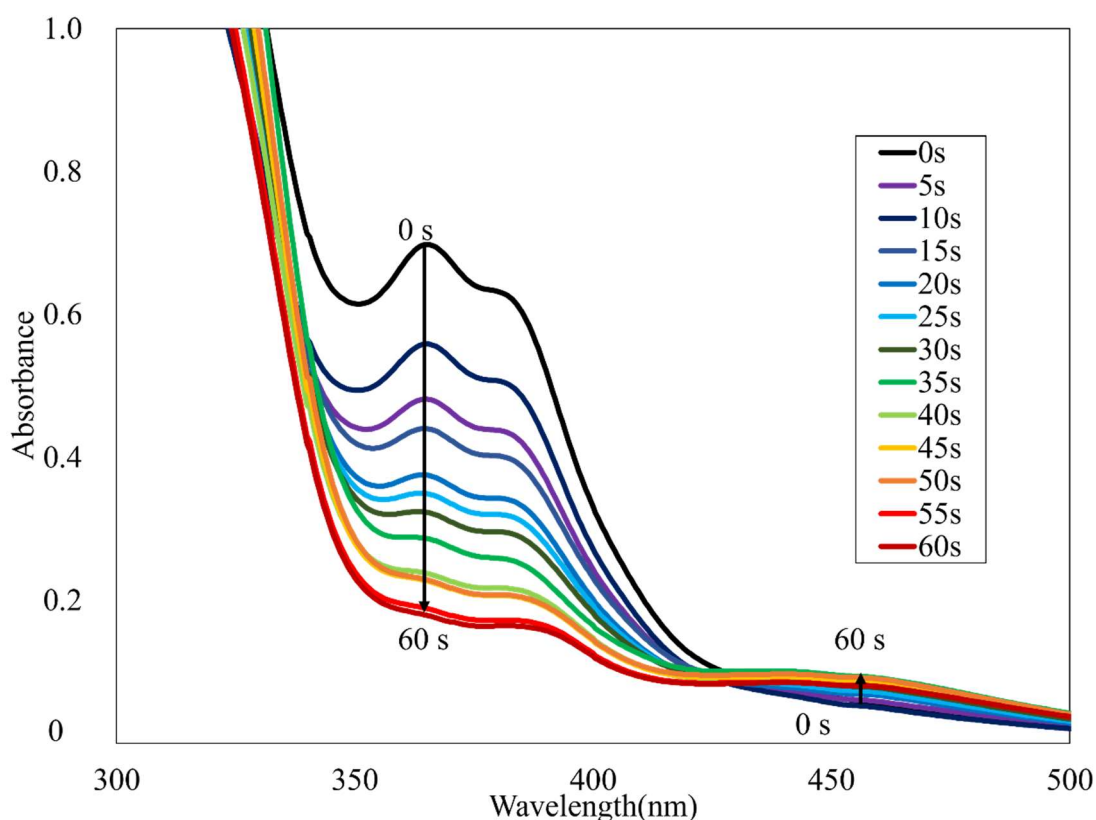


Figure 4.9. Absorption spectra of **CAPEAzo** film changed by before and after UV-irradiation at 365 nm.

UV 光照射により徐々に 365 nm 付近の吸収の減少が見られ、一方で、365 nm 吸収の減少に伴い新たに 430 nm の吸収が観測された。このような吸収の変化はアゾベンゼンの *trans*

体から *cis* 体への光異性化に伴う吸収の変化に対応すると考えられる。次に Figure 4.10 に、UV 光照射直後に可視光照射による吸収スペクトルの変化を示しめす。可視光の照射により、365 nm の吸収の増加、及び 430 nm の吸収の減少が見られた。アゾベンゼンの *cis* 体から *trans* 体の異性化に伴う変化に対応すると考えられる。したがって、紫外/可視光の照射により **CAPEAzo** 中のアゾベンゼン部位は可逆的な光スイッチングを引き起こした。

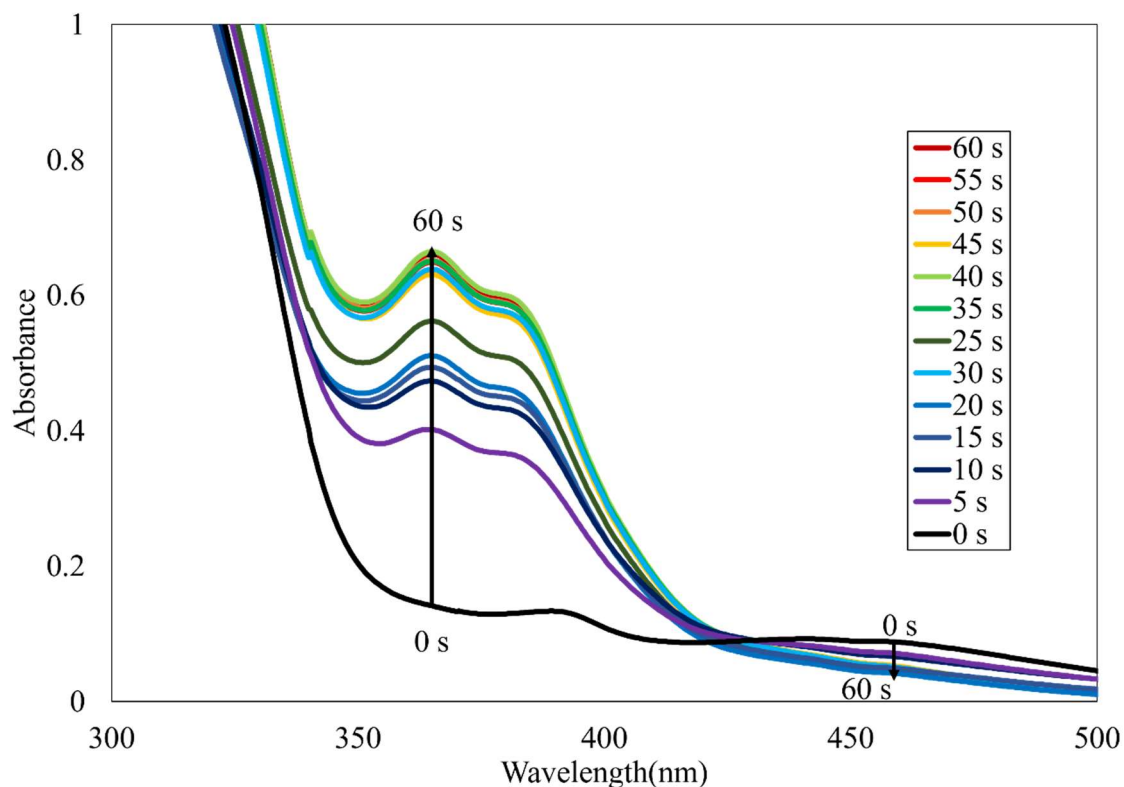


Figure 4.10. Absorption spectra of **CAPEAzo** film changed by before and after Vis-irradiation at 430 nm.

#### 4.3.5 光-熱応答性ポリエステル(**CAPEAzo**)の室温暗所下での吸収スペクトルの変化

アゾベンゼンは *trans* 体では棒状の分子形状であるため分子配向を安定化するのに対し、*cis* 体はベンゼン環同士の立体反発により歪んだ構造をしているため、熱的に安定な *trans* 体への熱異性化を引き起こすことが報告されている。そこで、架橋形成後の **CAPEAzo** 薄膜の熱異性化の評価のために紫外光照射後、室温暗所下での保持による薄膜の吸収スペクトルの変化を測定した。**CAPEAzo** 薄膜は測定前に 5 分間 365 nm の UV 光を照射した。Figure 4.11 に室温暗所下で最大 3 時間半の保持による **CAPEAzo** の吸収スペクトルの変化を示す。

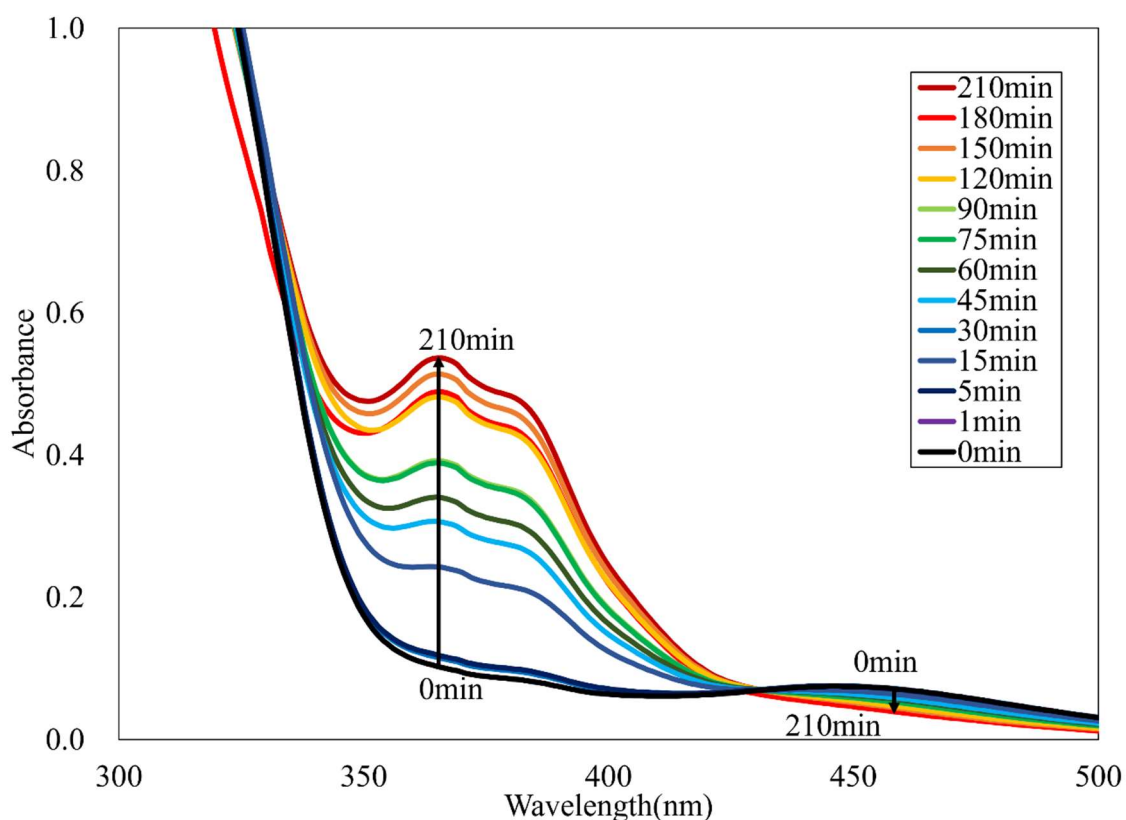


Figure 4.11. Changes in absorption spectra of the CAPEAzo film at room temperature in the dark.

UV 光照射直後 365 nm 付近の吸収は見られなかったが、時間経過により 430 nm の吸収の消失とともに 365 nm 付近の吸収の増加が見られた。このような変化は可視光の照射と同様であり、ポリマー中のアゾベンゼンユニットは、光照射だけでなく室温下でも時間経過により *cis* 体から *trans* 体への熱戻りを引き起こすことを確認した。

#### 4.3.6 光-熱応答性ポリエステル(CAPEAzo)の一軸延伸による配向性制御

延伸による配向性評価のために、延伸前後のフィルムの吸収異方性および光学異方性を測定した。初めに、加熱圧伸により製膜した CAPEAzo 膜の偏光顕微鏡による光学異方性の観察画像を Figure 4.12 に示す。延伸前のフィルムでは 45° の回転により PO 像の変化は見

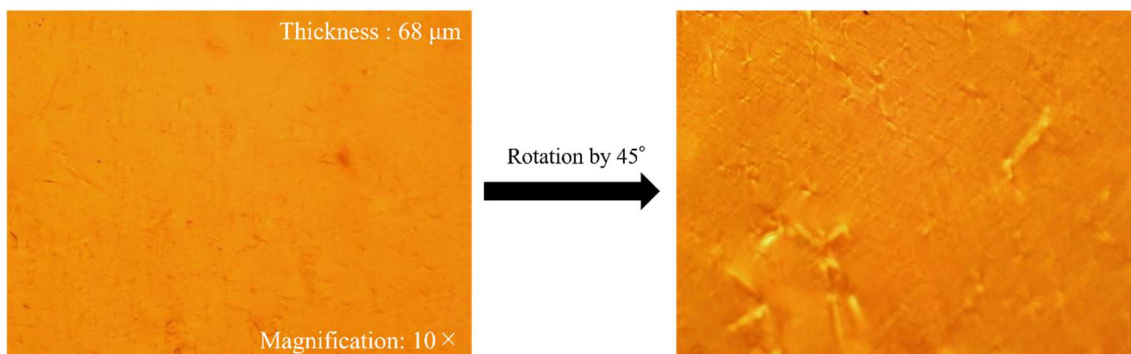


Figure 4.12. PO images of a **CAPEAzo** film before stretching (left: polarizer, right: analyzer).

られず光学異方性は見られなかった。Figure 4.13 に加熱圧伸により製膜した **CAPEAzo** 膜の偏光吸収スペクトルを示す。配向方向に対して平行に偏光した光に対する吸光度( $A_{\parallel}$ )、配

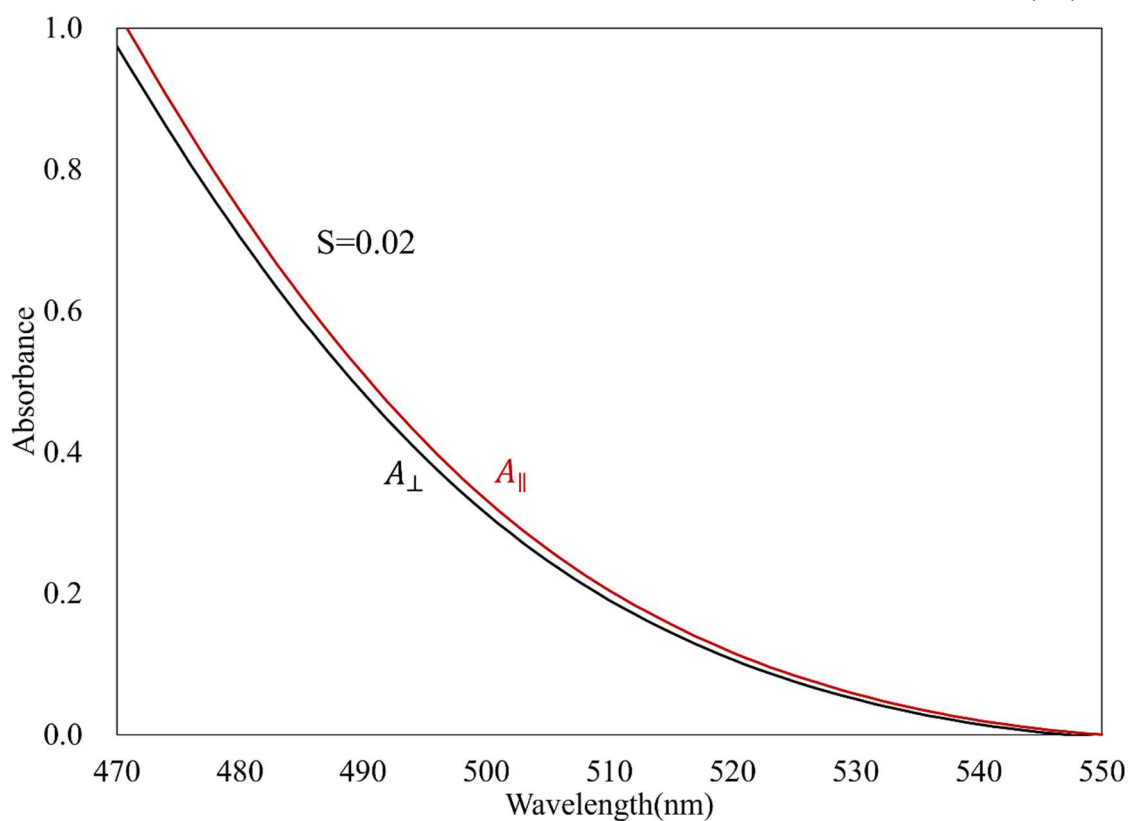


Figure 4.13. Polarized absorption spectra of a **CAPEAzo** film before stretching.

向方向に対して垂直に偏光した光に対する吸光度( $A_{\perp}$ )とすると延伸前のフィルムの配向パラメータ( $S=(A_{\parallel}-A_{\perp})/(A_{\parallel}+2A_{\perp})$ )は  $S=0.02$  であった。Figure 4.14 に 500%一軸延伸処理後の **CAPEAzo** 膜の偏光顕微鏡による光学異方性の観察画像を示す。延伸後処理後のフィルムは光学異方性を示し、サンプルの回転により PO 像の変化が見られた。Figure 4.15 に 500%一軸延伸処理後の **CAPEAzo** 膜の偏光吸収スペクトルを示す。配向方向に対して平行 ( $A_{\parallel}$ )お



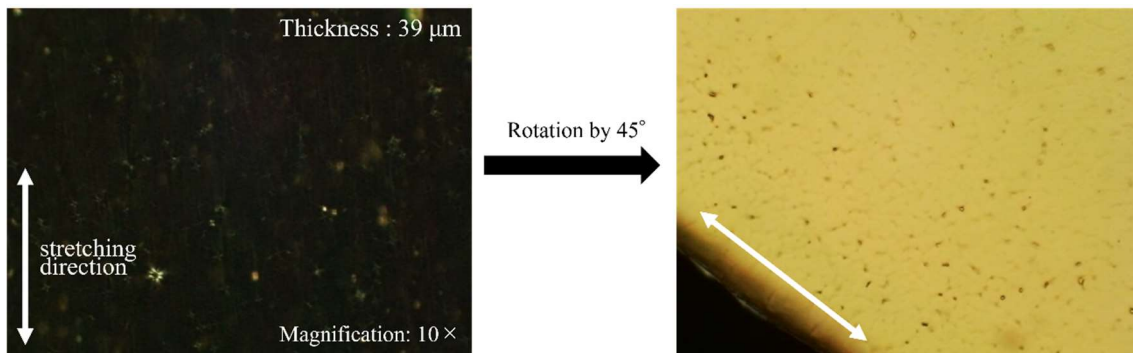


Figure 4.14. PO images of a CAPEAzo film after stretching (left: polarizer, right: analyzer).

よび配向方向に対して垂直 ( $A_{\perp}$ )の吸光スペクトルより一軸延伸処理後の CAPEAzo 膜の配向パラメータは  $S=0.46$  であった。配向パラメータは等方相つまり無秩序では  $S=0$  であり、完全配向状態では  $S=1$  である。したがって 500%延伸処理後のフィルムは高い秩序配向を示し、一軸配向膜が得られたと考えた。

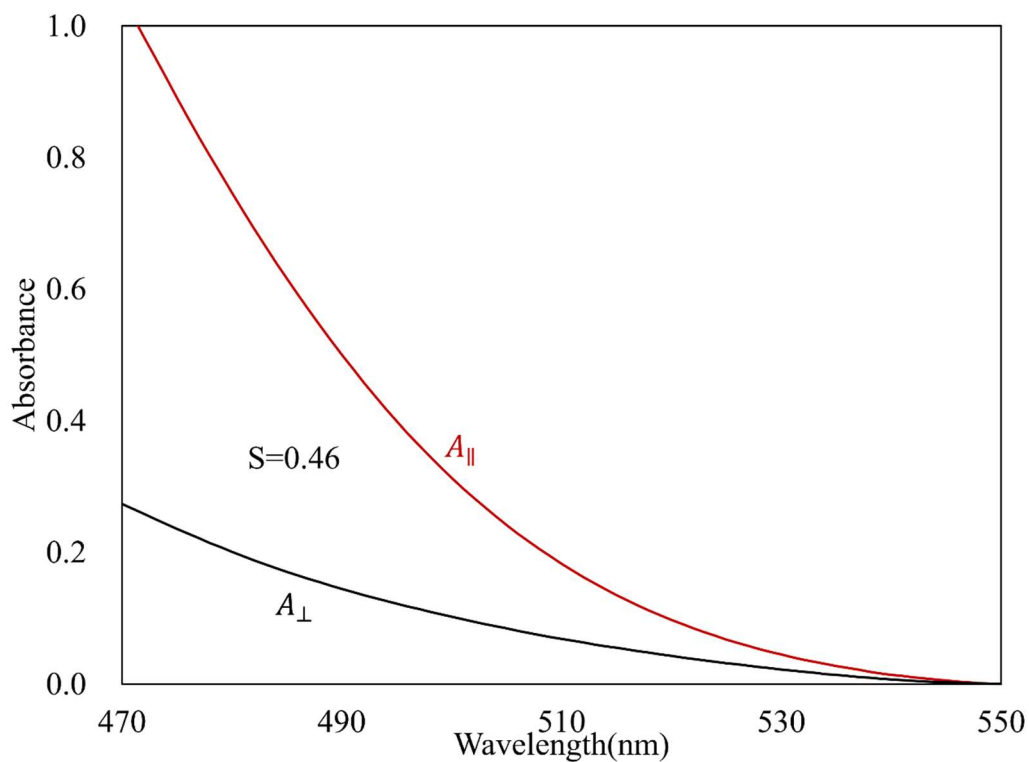


Figure 4.15. Polarized absorption spectra of a CAPEAzo film after stretching.

#### 4.3.7 液晶ポリエステル光応答性挙動

2種類の液晶ポリエステルの光応答性評価を行った。観察にはフィルムは加熱一軸延伸により 500%延伸したフィルムへ、カットフィルターUV28 及び高圧水銀灯を用いてサンプルの片面に 180 分間の UV 光照射により片面のみ架橋したフィルムを用いた。365 nm の UV

照射による 2 種類の架橋フィルムの光応答性の観察画像を示す。Figure 4.16 に示す、アゾベンゼン部位を含む **CAPEAzo** フィルムは、光架橋面のかかわらず UV 光照射から 30 秒で光照射方向に大きく変化し最大で 90°光照射方向に屈曲を示した。また、UV 光照射停止後、室温下暗所で保持することで変形が急速に元の形状に回復した。このようなフィルムの形状変化は、光照射の ON/OFF により変形と形状変化の回復が繰り返され可逆的な変形を示した。このような、フィルムの変形は一軸延伸により引き伸ばされたポリマー鎖が光架橋により固定化され、その後の UV 光照射に伴うアゾベンゼンの光異性化により、ポリマー鎖のコンフォメーションの変化が、架橋ネットワークを介して巨視的な変形を伝達したことによるものであると考えられる。一方で、Figure 4.17 にアゾベンゼン部位の含まないポリマー (**CAPE**) の光応答性観察画像を示す。UV 光照射によりポリマーは光架橋方向に屈曲した。つまり、**CAPEAzo** はフィルムの両側から光照射を行っても入射光方向に屈曲し、**CAPE** は架橋面方向にのみ屈曲を引き起こした。**CAPE** の形状変化の推進力は光照射による吸収した熱により液晶分子の配向・非配向に伴う体積相転移によるものであり、光架橋面及び非架橋面での収縮率の差により一方の面への屈曲を引き起こしたと考えられる。これらのことから、二つの異なる組成のポリマーの、形状変化の違いは形状変化プロセスの違いにより引き起こされ、**CAPEAzo** はフォトメカニカル挙動であり、**CAPE** はフォトサーマルメカニカル挙動に起因する。したがって、構造の違いにより光誘起変形が異なることが分かった。

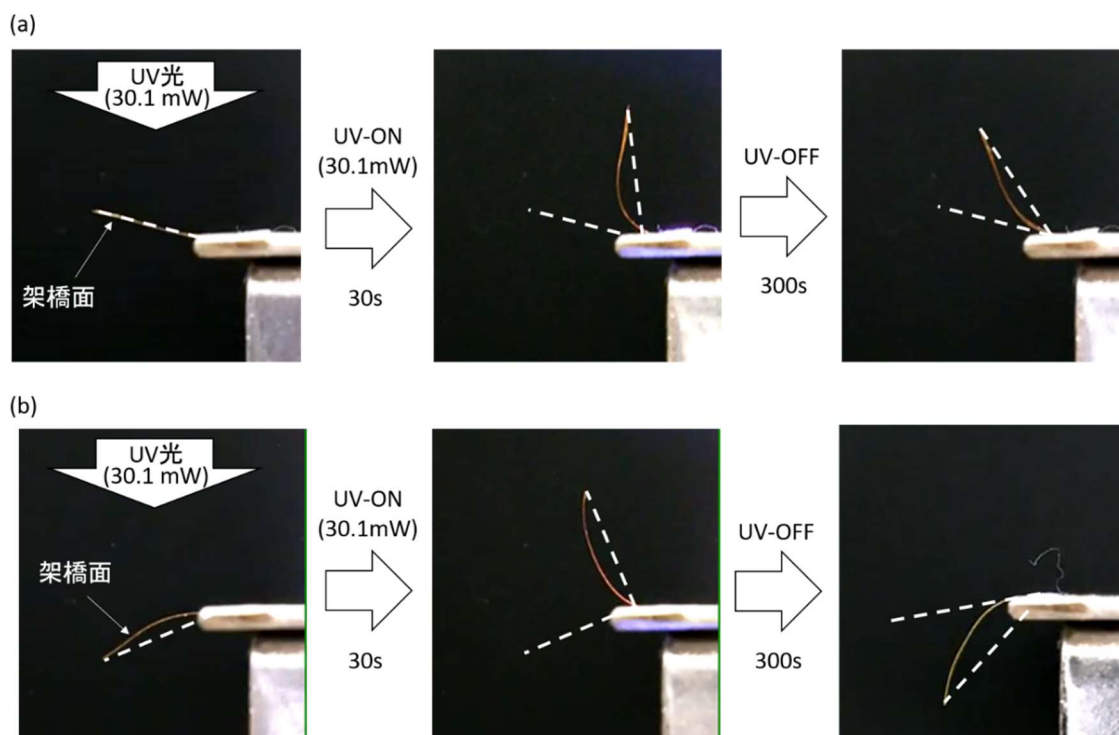


Figure 4.16. Photo images of the photo-responsive shape changed of **CAPEAzo** photoirradiation.

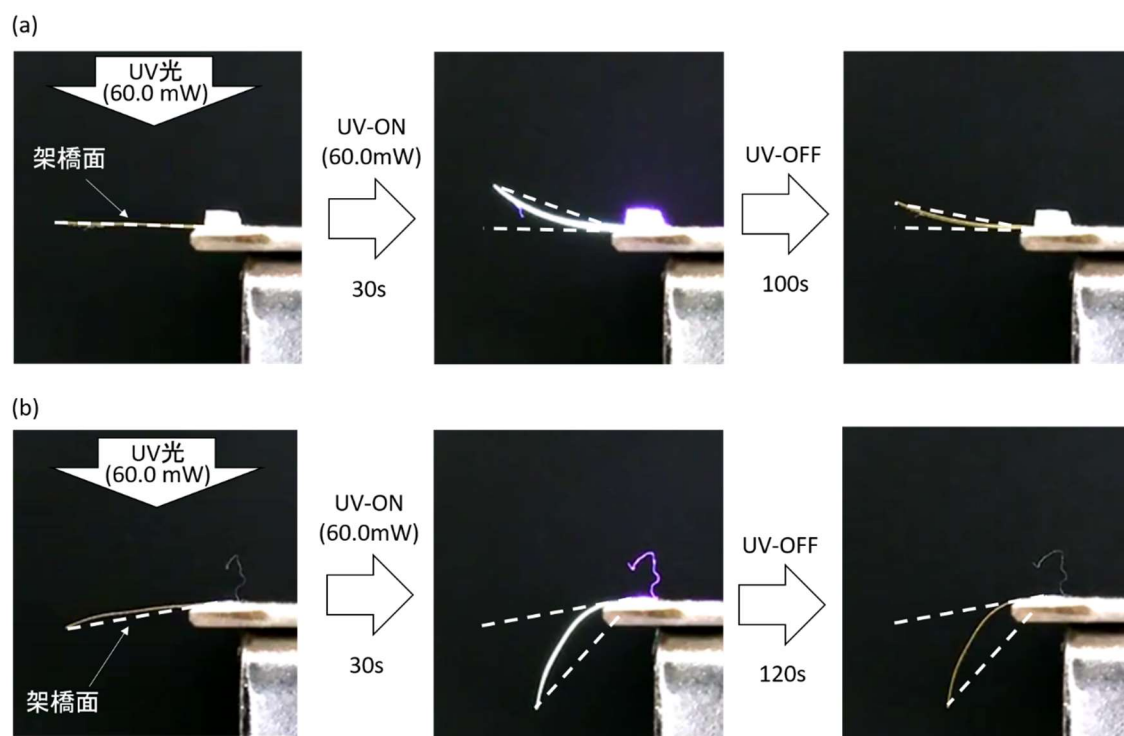


Figure 4.17. Photo images of the photo-responsive shape changed of CAPE photoirradiation.

#### 4.4 結論

主鎖にアゾベンゼン部位を含む光駆動性液晶ポリエステル **CAPEAzo** 及び熱応答性液晶ポリエステル **CAPE** を設計し合成した。二つのポリエステルはともに室温付近に  $T_g$  を持つため非常に柔軟であり、加工性にも非常に優れている。フィルムの配向性の制御は加熱一軸延伸により制御され、その後の UV 照射により簡便に架橋形成することが可能である。これらの材料は光により可逆的な形状変化を示した。これらの光誘起運動は、物理的に架橋されたネットワークを介して、ポリマー鎖のコンフォメーションの変化が巨視的な変形に伝達されることにより引き起こされる。また、2種類の液晶ポリエステルはメソゲン部の違いにより光応答変形方向が異なることが分かった。このような、2つ材料の変形の違いはその変形メカニズムの違いにより引き起こされ、**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体積変化であり、**CAPEAzo** ではアゾベンゼン部位の光異性化に伴うフォトメカニカル挙動によるものと考えられる。このことから、光/熱により屈曲方向を制御できる材料として応用が可能である。

#### 4.5 参考文献

1. H. Li, R. Yang, Y. Peng, H. Cao, and J. Li, *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.*, **57** (2019) 904.
2. H. Warmter, and H. Finkelmann, *e-Polymers.*, **13** (2001) 13.
3. C. Ohm, M. Brehmer, and R. Zentel, *Adv. Mater.*, **22** (2010) 3366.
4. T. J. White and D. J. Broer, *Nat. Mater.*, **14** (2015) 1087.
5. H. Li, R. Yang, Y. Peng, H. Cao, J. Li, *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.*, **57** (2019) 14.
6. M. O. Saed, C. P. Ambulo, H. Kim, R. De, V. Reval, K. Searles, D. A. Siddiqui, J. M. O. Cue, M. C. Stefan, M. R. Shankar, T. H. Ware, *Adv. Funct. Mater.* **29** (2019) 1806412.
7. H. Finkelmann, E. Nishikawa, G. G. Pereira, and M. Warner, *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001) 015501.
8. T. Ikeda, M. Nakano, Y. Yu, O. Tsutsumi, and A. Kanazawa, *Adv. Mater.*, **15** (2003) 201.
9. Y. Yu, M. Nakano, and T. Ikeda, *Nature.*, **425** (2003) 145.
10. M. Tamaoki, D. Kitagawa, and S. Kobatake, *Cryst. Growth Des.*, **21** (2021) 3093.
11. T. Ube, R. Nakayama, T. Ikeda, *Macromolecules.*, **55** (2022) 413.
12. M. Annaka, I. Nishio, S. -T. Sun, and S. Ueno-Nisio, *Science*, **218** (1982) 467.
13. K. Urayama, H. Kondo, Y. O. Arai, T. Takigawa, *Phys. Rev. E.*, **71** (2005) 051713.
14. C. Yang, Z. Liu, C. Chen, K. Shi, Lei. Zhang, X. -J. Ju, W. Wang, R. Xie, and L. -Y. Chu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9** (2017) 15758.
15. Y. An and H. Okuzaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59** (2020) 061002.
16. D. Bléger, J. Schwarz, A. M. Brouwer, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (2012) 20597.
17. M. Dong, A. Babalhavaeji, C. V. Collins, K. Jarrah, O. Sadovski, Q. Dai, G. A. Woolley, *J. Am. Chem. Soc.*, **139** (2017) 13483.
18. O. Yaroshchuk, and Y. Reznikov, *J. Mater. Chem.*, **22** (2012) 286.
19. L. T. de Haan, V. Gimenez-Pinto, A. Konya, T. -S. Nguyen, J. M. N. Verjans, C. Sánchez-Somolinos, J. V. Selinger, R. L. B. Selinger, D. J. Broer, and A. P. H. J. Schenning, *Adv. Funct. Mater.*, **24** (2014) 1251.
20. O. M. Wani, H. Zeng, P. Wasylczyk, and A. Priimagi, *Adv. Optical Mater.*, **16** (2018) 1700949.
21. L. Liu, M. -H. Liu, L. -L. Deng, B. -P. Lin, Hong, H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 11333.

## 第5章 放射線重合による PNIPAA グラフト膜の合成と熱応答性

### 5.1 序

前章までに、熱また光によりポリマー中の液晶分子の配向性を変化することで材料の可逆的形狀変化を報告した。しかしながら、これらの材料の合成には多段階の合成ステップが必要であるため、合成コストなどの観点から、衣類などをはじめとする日用品への利用が困難である。そこで、既存ポリマー表面に機能性材料をブラシ状に修飾したグラフト膜とすることで、低コストかつ簡便に刺激応答高分子を合成することを考えた。このような、刺激応答材料が表面修飾された PE 膜は、わずかな環境変化に応答し、修飾面—非修飾面での体積収縮率の違いにより巨視的な変形を引き起こすと考えられる。

ある種の高分子は、温度変化により水に対する溶解性の変化を示し、低温では水に溶解するが、下限臨界溶液温度(LCST)以上の加熱により水に不溶化する。このような、感温挙動は温度変化に応答したポリマー鎖と水分子との相互作用により可逆的に変化し、LCST 以下の温度では、アミド結合部と水との相互作用により高分子鎖は水和し引き延ばされ、ランダムコイル状のコンフォメーションをとることで水へ可溶化する。一方で、LCST 以上の加熱により、アミド結合部と水との水素結合が不安定となるため疎水性相互作用により脱水和を引き起こし、高分子鎖が凝集したグロビュール状態となることで不溶化する。これまでに、このような特性を利用した温度応答性高分子の研究がされているが、その中で *N*-イソプロピルアクリルアミド(NIPAAm)の LCST は体温程度であるため、環境応答センサー、バイオマテリアルやドラッグデリバリーシステムなど 様々な分野での応用が期待され研究が盛んに行われている[1-7]。

一方で、グラフトとは「接ぎ木」という意味であり、ある高分子鎖に異なる高分子鎖を結合することグラフト重合と呼ばれている。その中で、グラフト重合方法のひとつである放射線グラフト重合は反応の際に添加剤が不要であるため廃液、不純物が残らないことや、材料の形状を維持したまま処理できるなどの工業的メリットが多く工業利用としての最も利用されている重合反応の一つである。そこで、本研究では刺激応答材料として NIPAAm を放射線重合によりグラフト化した NIPAAm グラフト膜を設計した。したがって、放射線重合による膜への NIPAAm グラフト化の反応条件の検討を行い、グラフト膜の熱応答挙動の検討を行った。

### 5.2 実験

#### 5.2.1 試薬

*N*-isopropylacrylamide (NIPAAm)は東京化成株式会社より購入したものを hexane より再結晶により精製したものを使用した。基材に用いたポリエチレン(PE)膜はタマポリ製(膜厚 40  $\mu\text{m}$ )を使用した。NIPAAm グラフト膜は量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所で作成していただいたものを使用した。

## 5.2.2 物性測定装置

赤外吸収分光(IR)測定は、株式会社島津製作所の IRAffinity-1S を使用した。走査型電子顕微鏡(SEM)は、日本電子データ株式会社 JSM-6060 を使用した。接触角計は協和界面科学株式会社製の固液界面解析システム(DropMaster 300 Face)を使用した。ホットプレートはアズワン製の ND-2A を使用した。

## 5.2.3 NIPAAm グラフト PE 膜の膨潤率の測定

合成したグラフト PE 膜を純水で繰り返し洗浄後、50°Cで 24 時間の真空乾燥後使用した。グラフト膜を 50 mL の純水に一定温度で 1 時間浸漬した膜を用いた。膜膨潤率( $(W_1 - W_0)/W_0 \times 100$ )は初期重量( $W_0$  [mg])、膨潤後 (25°C) の膜重量( $W_1$  [mg])および膨潤後 (40°C) の膜重量( $W_2$  [mg])より算出した。

## 5.2.4 NIPAAm グラフト PE 膜の合成

PE 膜を照射用ガラス容器に入れアルゴン雰囲気下、室温でガンマ線(30 kGy)照射した。反応容器に 10 wt% NIPAAm 水溶液を注入し窒素雰囲気下 60°Cで 6 時間反応した。反応後修飾膜をアセトンおよび水で洗浄後、真空乾燥により NIPAAm グラフト膜を合成した。

NIPAAm grafting PE film: IR (ATR)  $\tilde{\nu}$  2918, 2848, 1636, 1539  $\text{cm}^{-1}$ .

## 5.3 結果と考察

体温の変化により駆動する高分子アクチュエータの開発のために、刺激応答材料として NIPAAm を PE 膜に放射線重合によりグラフト化した NIPAAm グラフト PE 膜を設計した (Figure 5.1)。したがって、放射線重合による PE 膜の NIPAAm グラフト化の反応条件の検討を行い、合成した NIPAAm グラフト膜の熱応答挙動を調べた。

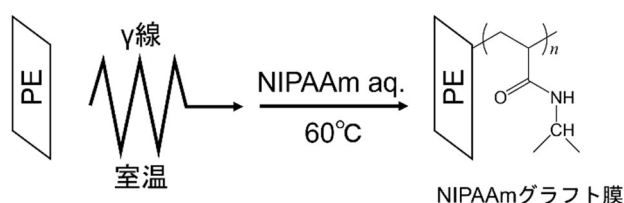


Figure 5.1. Synthesis scheme of NIPAAm grafted film.

### 5.3.1 NIPAAm グラフト PE 膜の合成条件検討

PE 膜を照射用ガラス容器に入れアルゴン雰囲気下、室温でガンマ線(30 kGy)照射した。反応容器に 10 wt% NIPAAm 水溶液を注入し窒素雰囲気下 60°Cで反応した。加熱反応後、修飾膜をアセトンおよび水で洗浄後、真空乾燥により NIPAAm グラフト膜を合成した。グラフト膜を真空乾燥後の膜重量( $W_1$ )を測定し、修飾前の膜重量( $W_0$ )より膜グラフト率を( $(W_1 - W_0)/W_0 \times 100$ )と求めた。初めに、修飾基材として汎用ポリマーであるポリエチレン(PE)およ

びポリエステル(PET)を用いて基材によるグラフト率への影響を検討した。反応時間 6 時間、NIPAAm溶液濃度 10 wt%および 5 wt%で基材の異なる NIPAAm グラフト膜を合成した。Table 5.1 に NIPAAm グラフト膜の反応条件及びグラフト率を示す。

Table 5.1. Reaction conditions and graft ratio.

Base film	Solvent	NIPAAm	Reaction	Weight before	Weight after	Grafting	Average
		concentration	time	modification	modification	ratio	
		wt%	h	mg	mg	%	%
PE	H <sub>2</sub> O	10	6	11.2	49.4	341	322
PE		10	6	10.7	43.2	304	
PE	H <sub>2</sub> O	5	6	11.4	20.3	78	83
PE		5	6	10.1	19.0	88	
PET	H <sub>2</sub> O	10	6	20.9	21.1	1	1
PET		10	6	20.0	20.2	1	
PET	H <sub>2</sub> O	5	6	19.8	19.9	1	1
PET		5	6	22.3	22.5	1	

修飾基材により、グラフト率に顕著な変化が見られ PE 基材では 10 wt% NIPAAm 溶液中では最大 341%であり、一方で PET は溶液濃度にかかわらずいずれもグラフト率は 1%であった。このような、グラフト率の変化は、放射線照射によるラジカル生成効率の差により変化していると考えられる。芳香族を含むポリマーの耐放射線性は優れており、例えば芳香族性カプトンでは 100 MGy の放射線の照射にも耐えることが報告されている、一方でポリオレフィン数 MGy しか耐えられない[8]。したがって、構造中に芳香環を含む PET は放射線に対しオレフィン系の材料に比べて放射線に対して安定である。この放射線に対する安定性の違いによりグラフト率に大きな変化をおよぼしたと考えた。このことから、修飾基材として PE が適していることが分かった。次に、溶媒組成によるグラフト率への影響を検討した。溶媒として、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O/1-PrOH(80/20 v/v)および H<sub>2</sub>O/MeOH(80/20 v/v)の 3 種類の溶媒で検討した(Table 5.2)。

Table 5.2. Reaction conditions and graft ratio.

Base film	Solvent	NIPAAm	Reaction	Weight before	Weight after	Grafting	Average
		concentration	time	modification	modification	ratio	
		wt%	h	mg	mg	%	%
PE	H <sub>2</sub> O	10	6	11.2	49.4	341	322
PE		10	6	10.7	43.2	304	
PE	H <sub>2</sub> O/MeOH (80/20 v/v)	10	6	10.0	35.9	259	248
PE		10	6	9.9	33.3	236	
PE	H <sub>2</sub> O/1PrOH (80/20 v/v)	10	6	10.3	15.3	49	48
PE		10	6	8.9	13.2	48	

H<sub>2</sub>O/1-PrOH 混合溶媒では最も低い 48%であり、H<sub>2</sub>O の単一溶媒中では 322%と最も高いグラフト率を示すことが確認された。したがって、溶媒組成には膜グラフト率に大きく影響することが分かった。このような溶媒によるグラフト率の変化は、溶媒の水素引き抜きのされやすさにより変化したと考えられ。水素引き抜きによりラジカルの失活によりグラフト率へ影響したと考えられる。このことから、溶媒 H<sub>2</sub>O が反応溶液に適していることが分かった。次に反応時間によるグラフト率の変化を検討した。反応時間は 1 時間から最大 6 時間までグラフト率の変化を検討した(Table 5.3)。

Table 5.3. Reaction conditions and graft ratio.

Base film	Solvent	NIPAAm	Reaction	Weight before	Weight after	Grafting	Average
		concentration	time	modification	modification	ratio	
		wt%	h	mg	mg	%	%
PE	H <sub>2</sub> O	10	1	11.0	25.1	128	131
PE		10	1	10.2	23.8	133	
PE	H <sub>2</sub> O	10	2	10.4	39.6	281	298
PE		10	2	11.9	49.4	315	
PE	H <sub>2</sub> O	10	4	10.3	51.2	397	394
PE		10	4	11.1	54.6	392	
PE	H <sub>2</sub> O	10	6	11.2	49.4	341	322
PE		10	6	10.7	43.2	304	

反応時間が 1 時間では、グラフト率は 131%であったが、反応時間の向上とともにグラフト率は向上し 4 時間では最大 394%であった。その後 6 時間ではわずかにグラフト率の低下が確認され 322%となった。次に、NIPAAm 溶液の濃度によるグラフト率への影響を検討した (Table 5.4)。溶液濃度 5 wt%から 8 wt%では明らかに溶液濃度の向上に伴いグラフト率の向上が見られ 83%から 321%変化した。一方で 8 wt%から 10 wt%では変化は見られず 8 wt%で最大値となることが分かった。

Table 5.4. Reaction conditions and graft ratio.

Base film	Solvent	NIPAAm	Reaction	Weight before	Weight after	Grafting	Average
		concentration	time	modification	modification	ratio	
		wt%	h	mg	mg	%	%
PE	H <sub>2</sub> O	5	6	11.4	20.3	78	83
PE		5	6	10.1	19.0	88	
PE	H <sub>2</sub> O	7	6	10.5	26.7	154	192
PE		7	6	12.7	41.9	230	
PE	H <sub>2</sub> O	8	6	10.9	45.0	313	321
PE		8	6	10.1	43.4	330	
PE	H <sub>2</sub> O	10	6	11.2	49.4	341	322
PE		10	6	10.7	43.2	304	



放射線重合により NIPAAm がグラフト修飾されたことを確認するために IR スペクトルを測定した。Figure 5.2 に NIPAAm グラフト率 322% の PE 膜の IR スペクトルを示す。非修飾の PE 膜と同様に 2918 および 2848  $\text{cm}^{-1}$  に  $\text{CH}_3$  伸縮振動に対応する吸収が観測され、NIPAAm 修飾により、1636 および 1539  $\text{cm}^{-1}$  にアミドに吸収に対応する吸収が新たに観測された。このことから、PE 膜表面に NIPAAm がグラフト修飾されていることが分かった。したがって、反応条件として反応基材としてポリエチレン、10 wt% の NIPAAm 水溶液で 60°C、4 時間以上の加熱反応が最適であり最大で 397% のグラフト膜を得た。

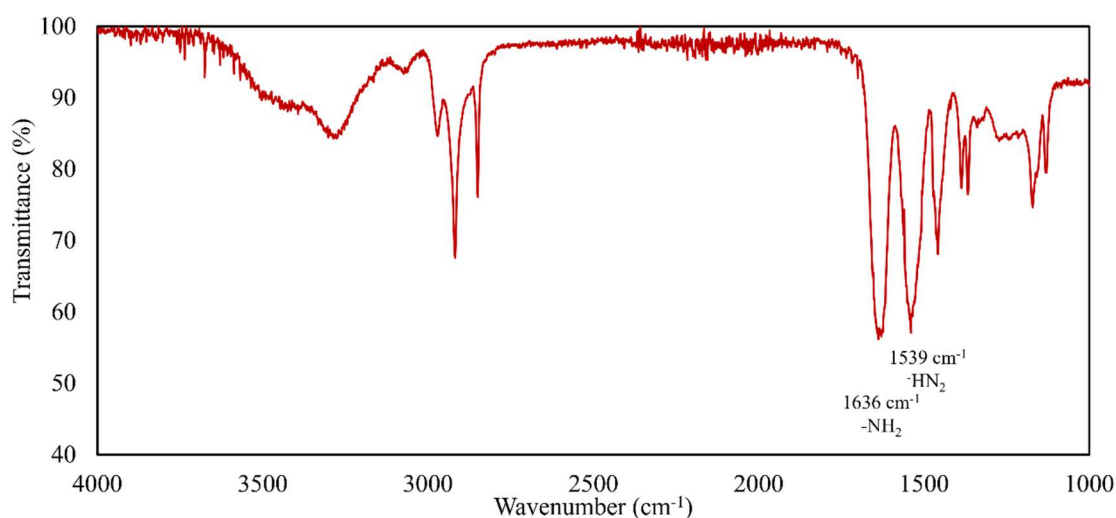


Figure 5.2. IR spectra of NIPAAm graft PE film.

### 5.3.2 NIPAAm グラフト PE 膜の走査型電子顕微鏡による観察

PE 膜の NIPAAm グラフト重合による膜表面の変化を観察するために、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察を行った。表面観察にはグラフト率 341% の NIPAAm グラフト PE 膜を用いた。また、比較として修飾前の PE 膜表面および断面を観察した。Figure 5.3 に NIPAAm グラフト PE 膜および非修飾 PE 膜の断面および表面の SEM 像を示す。非修飾 PE 膜、表面および断面はいずれも滑らかであり凹凸は見られなかった。一方で、NIPAAm グラフト PE 膜は断面では大きな変化は見られなかったが、膜表面に凹凸が見られ、表面修飾により膜表面の粗さの変化が見られた。

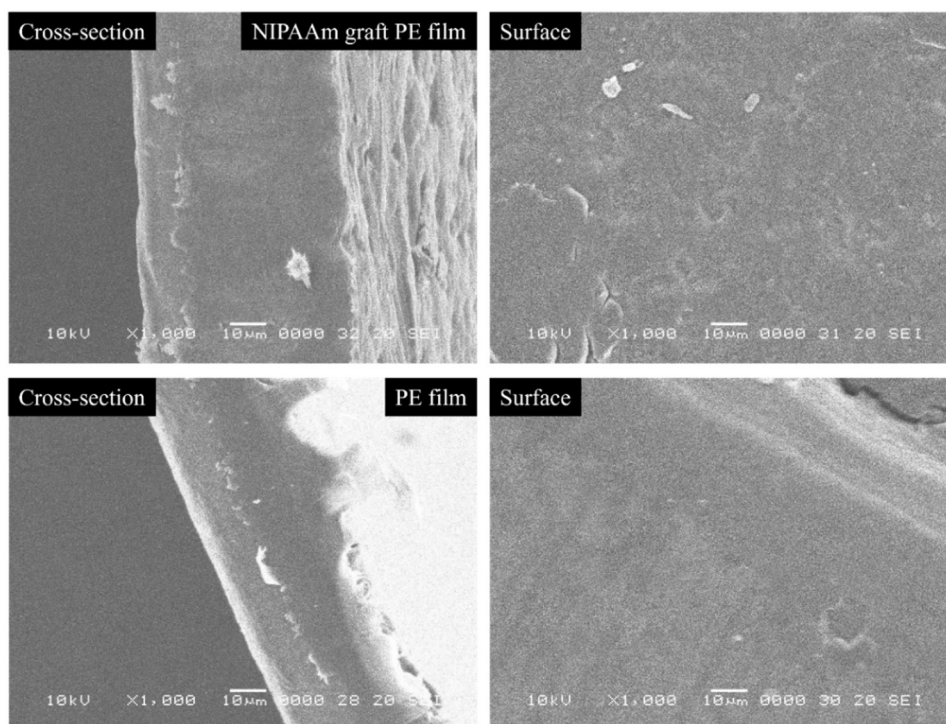


Figure 5.3. SEM images of the cross-section and surface of the films.

### 5.3.3 NIPAAm グラフト PE 膜の時間経過による接触角の変化

PNIPAAmは室温下では高い親水性を示すことが知られている。そのため、表面修飾により膜表面の濡れ性が大きく向上していると考えられる。そこで、表面修飾による表面濡れ性の変化を評価するためにフィルムの表面接触角を行った。初めに、非修飾PE膜の水滴滴下後時間経過による接触角の変化を測定するために10秒ごとの接触角を測定した(Figure 5.4)。非修飾PE膜の接触角は $64^{\circ}$ であり、時間経過により接触角は一定であり変化は見られなかった。Figure 5.5に341%のグラフト率のNIPAAmグラフトPE膜の時間経過による接触角の変化を示す。修飾膜は滴下直後、接触角は $80^{\circ}$ であり非修飾PE膜と比較して高い接触角を示した。しかしながら、グラフト膜の表面接触角は時間経過により徐々に低下し、180秒後では $50^{\circ}$ となった。さらにその後も徐々に接触角の低下し360秒では $48^{\circ}$ となり吸水によりフィルムがわずかにたわんだ。このような時間経過による接触角の変化は表面に修飾されたことによる親水性の向上および、NIPAAmの膨潤に伴い変化したと考えられる。

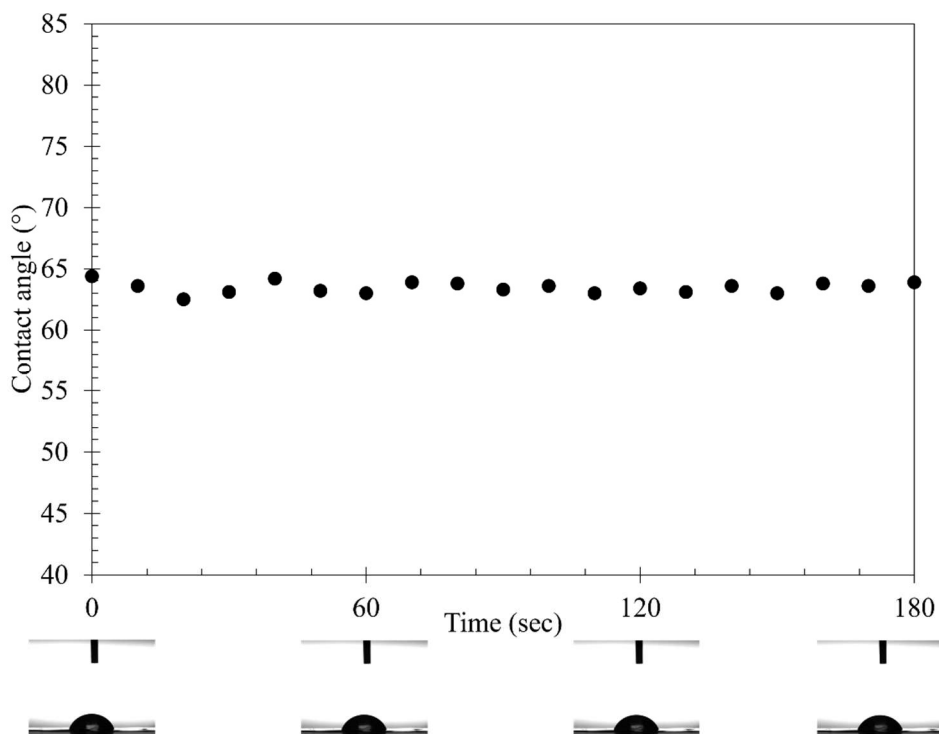


Figure 5.4. Change in contact angle with time of unmodified PE.

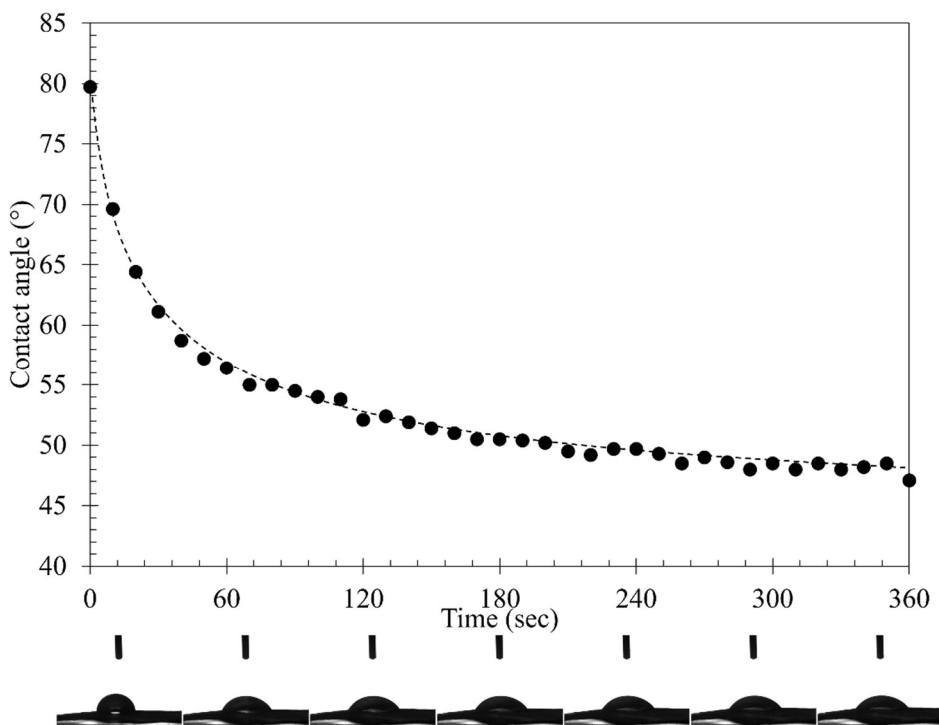


Figure 5.5. Change in contact angle with time of NIPAAm grafted PE film film.

### 5.3.4 NIPAAm グラフト PE 膜のグラフト率による接触角の変化

次にグラフト率による接触角の変化を測定した。時間経過による接触角の測定より水滴の滴下より 5 分保持し、各 NIPAAm グラフト PE 膜、5 か所で接触角を測定した (Table 5.5)。各 PE 膜のグラフト率に対する接触角を Figure 5.6 に示す。非修飾 PE 膜 (Control) の接触角は、平均で 67° であった。一方で、NIPAAm の表面グラフトにより接触角の明らかな低下が確認され、グラフト率 6% の PE 膜の平均接触角は 28° であり非修飾フィルムの半分以下となり、膜表面の親水性の向上が確認された。また、グラフト率 100% 以下の PE 膜の接触角はグラフト率の向上とともに低下傾向を示し、最小で 11° まで低下した。しかしながら、100% 以上のグラフト膜の接触角はグラフト率に対する接触角の相関性は見られず、各膜の接触角のばらつきも大きくなった。修飾率の向上に伴う接触角のばらつきは、表面にグラフトされた NIPAAm が水滴を吸水による体積膨張によりたわんだことが影響したと考えられる。したがって、PE 膜は NIPAAm 修飾により、水との親和性を向上した。一方で、NIPAAm 修飾率と濡れ性には相関性は見られず 6% のグラフト率で非修飾 PE 膜の半分以下の接触角を示すことが分かった。

Table 5.5. Surface contact angle of each film.

Sample	Grafting ratio (%)	Contact angle (°)					Avg.
		1	2	3	4	5	
control	0	70.3	63.0	63.3	65.2	73.2	67.0
1	6	20.3	28.1	29.5	21.8	28.3	27.6
2	11	32.2	30.5	29.0	27.1	25.9	28.9
3	48	49.7	25.1	48.5	25.0	24.6	36.3
4	49	12.4	16.9	11.8	21.3	11.0	14.7
5	78	12.7	13.4	11.9	13.7	13.7	13.1
6	88	4.4	9.4	6.1	16.8	17.2	10.8
7	128	33.3	19.7	14.8	21.3	24.1	22.6
8	133	41.1	36.5	25.3	26.3	18.2	29.5
9	154	27.6	46.0	24.7	36.5	40.7	35.1
10	230	7.6	7.5	8.1	13.4	8.4	9.0
11	236	10.1	18.8	18.6	21.0	16.7	17.0
12	259	20.6	24.5	20.2	14.8	20.3	20.1
13	281	35.8	35.8	14.1	22.4	34.4	28.5
14	304	26.5	26.1	28.7	30.5	28.3	28.0
15	313	30.4	30.2	32.0	35.5	32.4	32.1
16	315	26.0	22.2	31.3	31.2	17.3	25.6
17	330	20.6	30.4	33.9	30.3	25.7	28.2
18	341	12.1	13.2	16.8	17.2	15.1	14.9
19	392	43.7	51.0	38.7	24.6	42.4	40.1
20	397	36.3	17.3	21.4	29.6	12.1	23.3

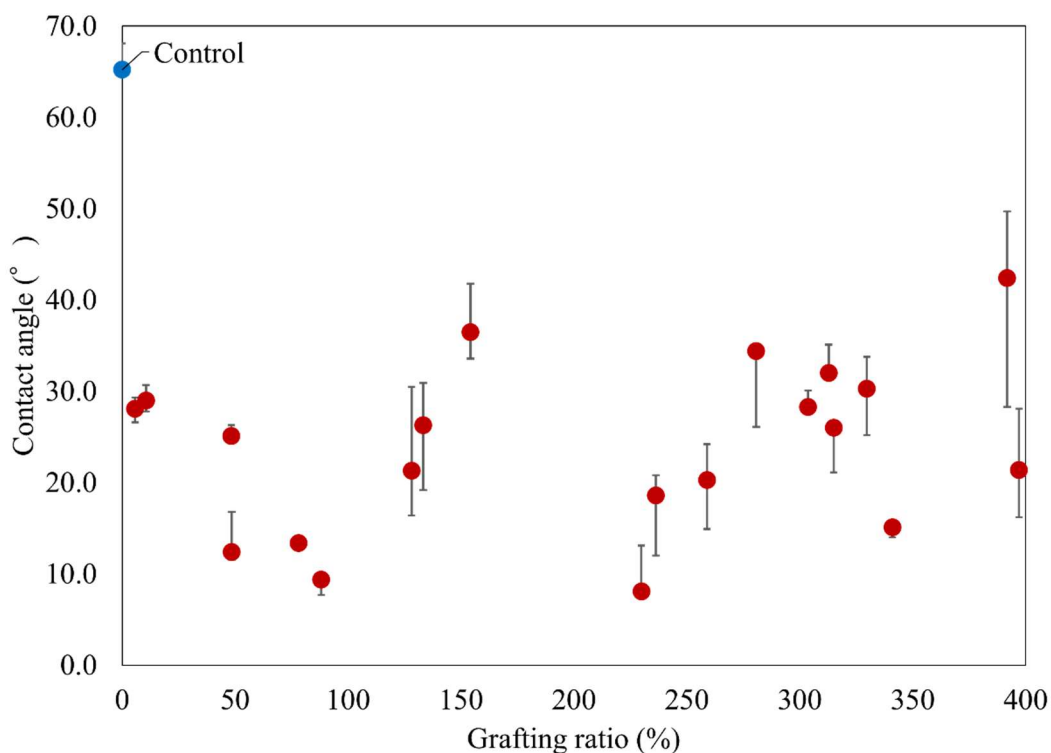


Figure 5.6 Change in contact angle of surface depending on grafting ratio of PE film.

### 5.3.5 NIPAAm グラフト PE 膜の膨潤性評価

次にグラフト PE 膜の膨潤特性および温度に応答した膨潤率の変化を評価した。水への浸漬前の膜重量( $W_0$ )に対して、25°Cの純水への浸漬後膜重量( $W_1$ )および 40°Cの純水への浸漬後膜重量( $W_2$ )の変化より膨潤率を算出した(Table 5.6)。Figure 5.7に NIPAAm グラフト率に対する 25°Cおよび 40°Cの膨潤率を示す。NIPAAm グラフト膜は 25°Cの時、膜膨潤率はグラフト率の向上に対応し増加が見られ、グラフト率 330%の PE 膜は 25°Cにおける膨潤率は 95%であり最大となった。一方で、40°Cでは、いずれも膨潤率が低下した。グラフト率 330%の PE 膜は 40°Cにおける膨潤率は 35%であり、25°Cと比較して膨潤率はおよそ 1/3 となった。このような、温度に応答した膨潤率の変化は NIPAAm の相転移による水への溶解性の変化により説明される。NIPAAm は、水中において下限臨界溶液温度である 32-40°C 以上で疎水性となりポリマー鎖が凝集するが、一方で LCST 以下では親水性となる。したがって、25°Cでは水和により PE 膜は膨潤し、40°Cでは脱水和により膨潤率の低下を引き起こした。これらのことから、NIPAAm グラフト PE 膜は温度に応答した膨潤率の変化を引き起こすことが分かった。次に、可逆的応答性の評価のために、NIPAAm グラフト率 330%の PE 膜を用いて、繰り返しの温度変化に伴う膨潤率の変化を評価した。Figure 5.8に 25°C および 40°Cの繰り返し温度変化に伴う膨潤率の変化を示す。NIPAAm グラフト膜は繰り返しの温度変化により、膨潤率を約 35%から 100%に変化を引き起こし、NIPAAm の相転移に伴い可逆的な熱応答挙動を示すことが分かった。

Table 5.6. Change in swelling ratio with temperature of each film.

Grafting ratio %	Wight before immersing in water mg	Wight after immersing in water at 25°C mg	Degree of swelling at 25°C %	Wight after immersing in water at 40°C mg	Degree of swelling at 40°C %
6	11	12.6	15	11.0	0
11	12.5	16.0	28	15.8	26
48	13.2	17.7	34	16.1	22
49	15.3	21.7	42	18.1	18
78	20.3	29.1	43	24.7	22
88	19	32.2	69	29.2	54
128	25.1	35.0	39	29.6	18
133	23.8	35.4	49	28.6	20
154	26.7	38.9	46	35.2	32
230	41.9	66.7	59	58.5	40
236	33.3	56.8	71	45.1	35
259	35.9	62.5	74	50.5	41
281	39.6	72.2	82	57.5	45
304	43.2	73.2	69	56.6	31
313	45	77.2	72	61.7	37
315	49.4	80.5	63	64.3	30
330	43.4	84.8	95	58.5	35
392	54.6	101.2	85	76.4	40
397	51.2	94.5	85	67.1	31

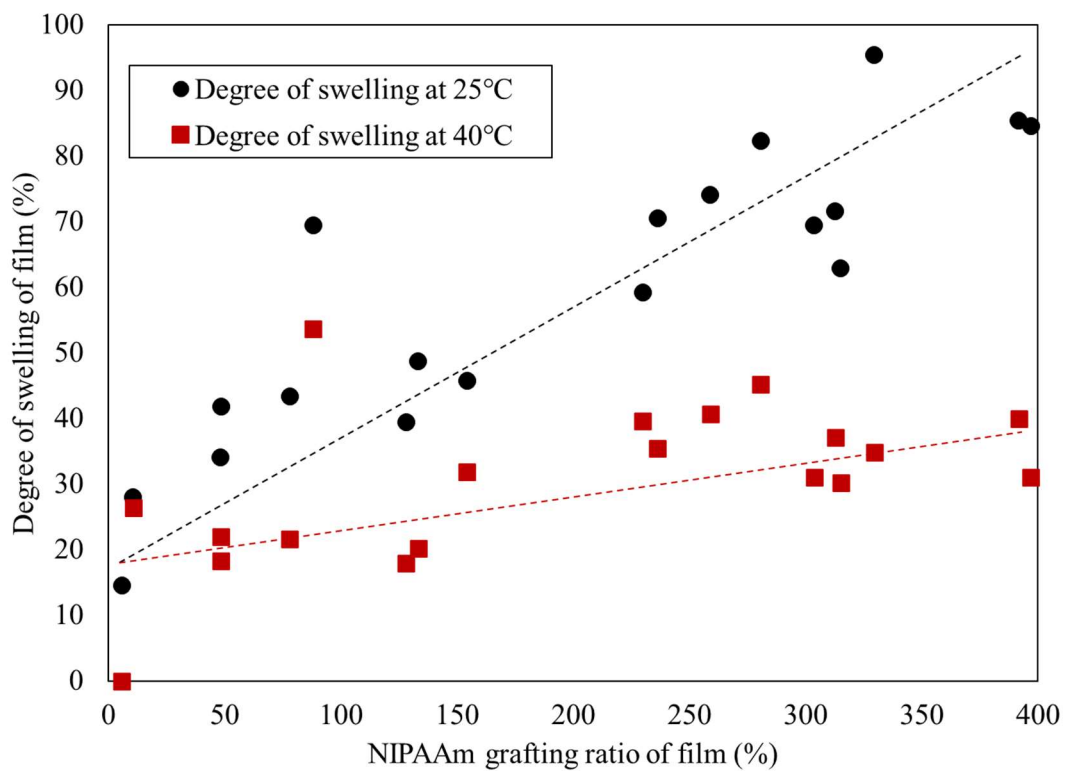


Figure 5.7. Change in swelling ratio with temperature of PE films with different grafting ratio.

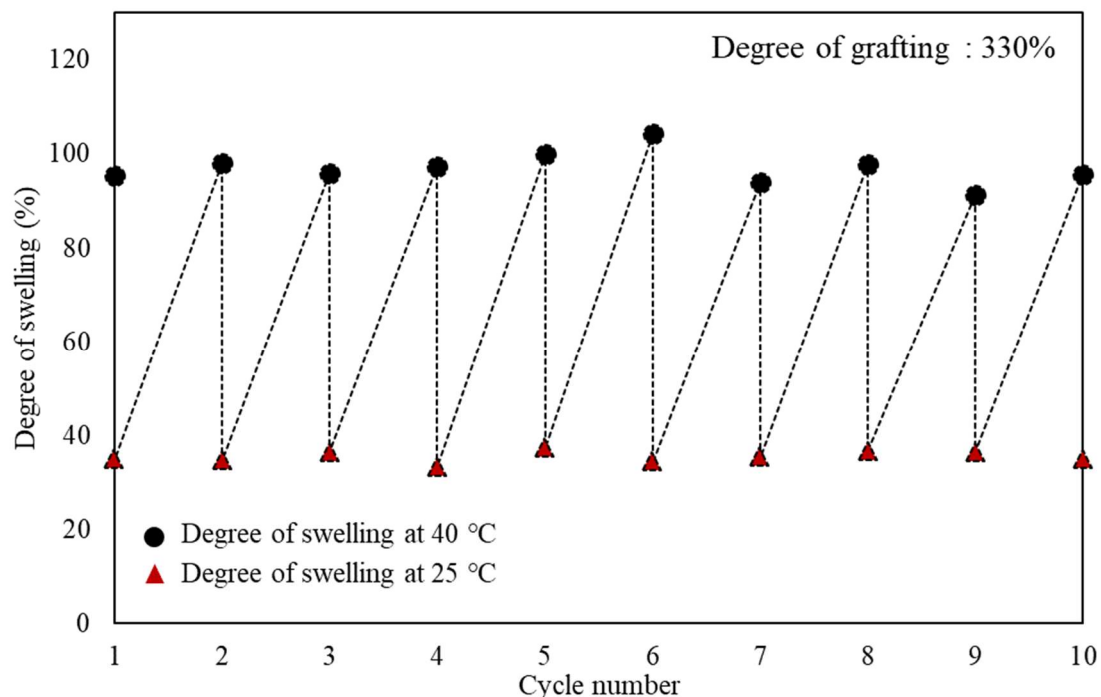


Figure 5.8. Change in degree of swelling of NIPAAm graft film with repeated temperature change of 25°C and 40°C.

### 5.3.6 NIPAAm グラフト PE 膜の熱応答挙動

次に、膨潤前後のフィルムを大気下、各温度で加熱することでグラフト膜の熱応答挙動の観察を行った。初めに、水への浸漬前の乾燥フィルムをホットプレート上、各温度で加熱した。Figure 5.9 に乾燥フィルムの観察画像を示す。乾燥したフィルムは加熱による変形

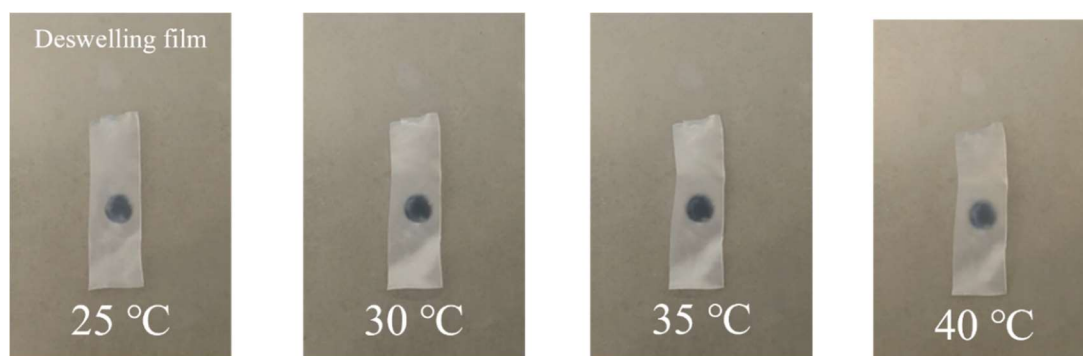


Figure 5.9. Photos of NIPAAm grafted film before swelling heated at each temperature for 5 min.

は見られなかった。次に、純水 100 mL に 30 浸漬し膨潤させたフィルムの熱応答性の観察を行った(Figure 5.10)。膨潤フィルムは乾燥したフィルムと異なり 35°C以上の加熱により加熱

面に向かって大きく屈曲した。NIPAAmのLCST温度は32°Cから40°C程度であり、修飾膜の温度応答変形は相転移に伴う脱水和に浸漬により膨潤した膜表面の体積変化により引き起こしたと考えられる。したがって、膨潤フィルムは加熱による脱水和による体積変化によって変形したのに対して、乾燥フィルムでは加熱によりNIPAAmの相転移に伴う体積変化しないため変形なかった。また、膨潤フィルムの加熱面への特異的な変形は、加熱面と非加熱面での体積変化の違いによって説明され、ホットプレートと直接接触している加熱面では非加熱面と比較しより大きく体積収縮を引き起こすため加熱方向に屈曲を引き起こしたと考えられる。一方で、膨潤フィルムを大気下で25°Cまで冷却したが形状は回復せず可逆的な形状変化を示さず、形状の回復には水への浸漬が必要であった。したがって、NIPAAmグラフトPE膜は相転移温度以上での加熱より屈曲し、変形した膜は水への再浸漬により形状を回復した。

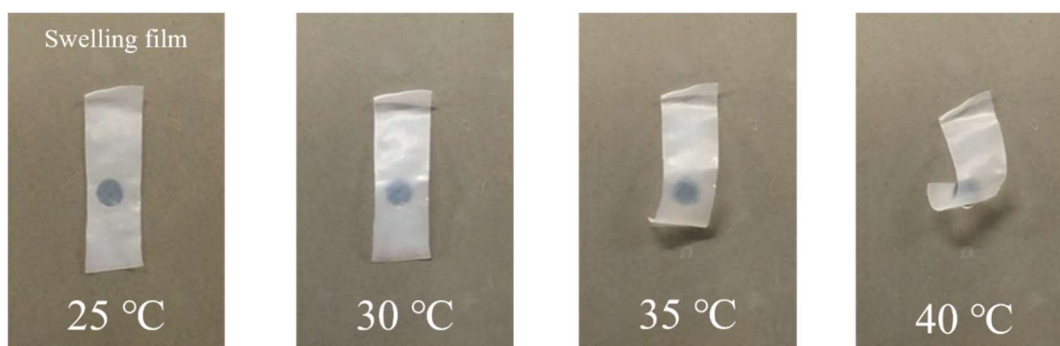


Figure 5.10. Photos of NIPAAm grafted film after swelling heated at each temperature for 5 min.

#### 5.4 結言

したがって、一段階の合成操作により体温程度の温度変化に応答し変形する刺激応答性高分子材料の開発を目的として、水への溶解を変化させるNIPAAmを放射線グラフト重合によりPE膜表面に修飾することでNIPAAmグラフトPE膜を合成した。PE膜はグラフト率にかかわらず表面修飾により表面接触角が低下し親水性の向上が見られた。さらに、NIPAAmグラフトPE膜は十分に水により膨潤したフィルムは35°Cから40°Cの加熱により加熱面に向かい屈曲した。このような異方的な変形は加熱面と非加熱面でのNIPAAmの相転移に伴う体積の違いにより引き起こされた。NIPAAmは温度のみならず溶媒やpHによっても体積変化を引き起こすことが報告されており、このようなグラフト膜は様々な外的刺激により駆動する可能性があり、アクチュエータとしてのみならず環境応答センサーなどへの応用も可能であると考えられる。



## 5.5 参考文献

1. H. Chen, and Y. L. Hsieh, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **42** (2004) 6331.
2. H. Yang, H. Zhu, M. M. R. M. Hendrix, N. J. G. M. Lousberg, G. de With, A. C. C. Esteves, and J. H. Xin, *Adv. Mater* **25** (2013) 1150.
3. H. Lu, B. Wu, X. Yang, J. Zhang, Y. Jian, H. Yan, D. Zhang, Q. Xue, and T. Chen, *Small* **16** (2020) 2005461.
4. X. Li, W. Lu, J. Zhang, T. Chen, *Adv. Sci.*, **6** (2019) 1801584.
5. P. Tzeng, C. C. Kou, S. T. Lin, Y. C. Chiu, and W. C. Chen., *Macromol. Chem. Phys.* **211** (2010) 1408.
6. X. Wang, K. Xu, H. Yao, L. Chang, Y. Wang, W. Li, Y. Zhao, and J. Qin, *Polym. Chem.*, **9** (2019) 5002.
7. R. Chang, X. Wang, X. Li, H. An, and J. Qin, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **8** (2016) 25544.
8. 貴家 恒男, 萩原 幸, *高分子論文集*, **42** (1985) 283.

## 第6章 側鎖に AIE 部を有するメタクリル酸メチル/アクリル酸ブチル共重合の自己修復性および光学特性の組成依存性

### 6.1 序

前章までに、熱および光などの外的刺激により材料の形状変化を引き起こす刺激応答高分子材料を報告した。これらの材料の形状変化の駆動力は温度変化による液晶分子の配向・非配向に伴う体積相転移および、アゾベンゼン部の UV 光照射による *trans-cis* 光異性化による分子配向の変化により説明される[1,2]。一方で、この逆の仕組みにより、材料の延伸などの機械的刺激によりフォトクロミック分子の構造異性化を引き起こし色や発光性を変化するメカノクロミック材料が開発され、材料の受ける力学的ストレスなどを感知する化学センサーなどへの応用が期待され研究が行われている[3-8]。例えば、フォトクロミック分子の一種であるスピロピランをポリマーと複合化することで、延伸によりメロシアニンへの構造異性化に伴い色を変化させるメカノクロミックポリマーが報告されている[3-6]。また、ジフルオレニルスクシノニトリルを含むエラストマーを合成し、延伸により有色のシアノフルオレンラジカルを形成することにより透明からピンク色に変化するメカノクロミックエラストマーが報告されている[7,8]。そこで、凝集誘起発光性(AIE)分子を高柔軟性のポリマーを組み合わせ、ジフェニルアセチレン部を有するメタクリル酸メチルおよびアクリル酸ブチル共重合体を設計した。このような材料は、延伸によりジフェニルアセチレンの凝集状態が変化に伴い蛍光制御が可能であると考えた。

ジフェニルアセチレン誘導体は AIE 色素の一種であり、溶媒の極性に依存し蛍光波長を変化することが報告されている[9,10]。一方で、メタクリル酸メチルおよびアクリル酸ブチルは一定の割合で共重合することによって、分子間のファンデルワールス相互により柔軟性、また自己修復性を示すことが報告されている[11]。本研究ではマトリックス樹脂として AIE 分子とメタクリル酸メチルおよびアクリル酸ブチル共重合体を組み合わせた **Poly (DPEPM/MMA/BA)** を設計した(Figure 6.1)。したがって、AIE ユニットとして(2-(methacryloyloxy)ethyl)-4-((4-(dimethylamino)phenyl)ethynyl) benzoate (**DPEPM**)を含むコポリマー **Poly (DPEPM/MMA/BA)** を合成し、ポリマー組成およびフィルムの延伸による光学特性の変化を検討した。

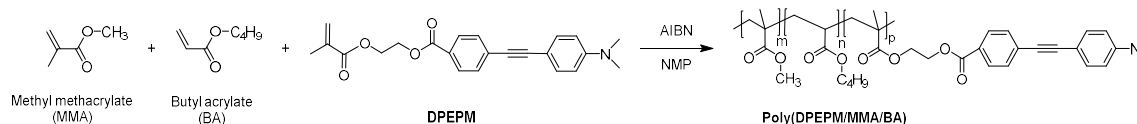


Figure 6.1. Chemical reaction of syntheses of **Poly(DPEPM/MMA/BA)**

## 6.2 実験

### 6.2.1 試薬

Triethylamine、copper(I)、bromide、bis(triphenylphosphine)palladium(II)dichloride、hexane dichloromethane、および ethyl acetate は富士フィルム和光純薬株式会社より購入したものをそのまま使用した。4-ethynyl-*N,N*-dimethylaniline、*p*-bromobenzoate、sodium hydroxide 1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride および 4-dimethylaminopyridine は東京化成株式会社より購入したものをそのまま使用した。Dimethyl sulfoxide(DMSO)は富士フィルム和光純薬株式会社製の特級試薬をモレキュラーシーブ 4A で乾燥して使用した。また、光学測定に使用した、acetone、dichloromethane、chloroform および tetrahydrofuran(THF)は富士フィルム和光純薬株式会社製の分光分析用試薬をそのまま使用した。

### 6.2.2 物性測定装置

核磁気共鳴(NMR)分光は Burker 社製 Ascend 400 (400 MHz)を用い、内部標準物質としてテトラメチルシラン(TMS)、重溶媒として DMSO-*d*<sub>6</sub>または CDCl<sub>3</sub>を用いて測定した。赤外吸収(IR)スペクトルは SHIMADZU 社製 IR Affinity-1S を用いて KBr 法により測定した。熱重量/示差熱(TG-DTA)測定は株式会社島津製作所製 TG/DTA 同時測定装置 SIMADZU DTG-60 を用いて昇温速度 5°C/min で行い、窒素雰囲気中(流速 50 mL/min)にて測定した。紫外可視吸収(UV-Vis)スペクトルは JASCO 社製 V-550 を用いて 200-900 nm の波長範囲で測定した。励起蛍光スペクトルは JASCO 社製 FP-6200 Spectrofluorometer により測定した。

### 6.2.3 フィルムの調整

光学測定および顕微鏡観察にはアズワン株式会社製の小型熱プレス機(H300-15)を用いて 80°Cで溶融し、10 MPa で 10 分間加熱圧伸し製膜したフィルムを用いた。

### 6.2.4 延伸フィルムの調整

加熱圧伸により製膜したフィルムより長辺 5.0 cm、短辺 3.0 cm の短冊状にカッターを用いて成型した試験片を用いた。試験片の両端を井元製作所製手動一軸延伸機(B309 型)の治具に具間距離 1.0 cm (*L*<sub>0</sub>)になるように固定し室温下で所定の長さまで延伸することで延伸フィルムを調整した。

### 6.2.5 合成

#### 6.2.5.1 4-((4-(dimethylamino)phenyl)ethynyl)benzoic acid (DPEB)の合成

50 mL ナスフラスコに 4-ethynyl-*N,N*-dimethylaniline (1.25 g, 8.61 mmol), methyl *p*-bromobenzoate (1.75 g, 8.68 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.14 g, 0.20 mmol), CuI (0.02 g, 0.11 mmol)およびトリエチルアミン 30 mL を入れ、アルゴン雰囲気下、70°Cで 6 時間加熱攪拌を行った。反応終了後、沈殿物を吸引濾過により取り除き、濾液を酢酸エチル 200 mL および純水 100

mL×3 回により有機層を抽出した。回収した有機層に硫酸アンモニウムを加え乾燥後、濾過により回収した濾液を集め減圧留去、真空乾燥を行った。乾燥後、反応容器に純水 50 mL のおよび水酸化ナトリウム (2.70 g, 67.5 mmol) を加え、還流下 6 時間加熱攪拌を行った。反応終了後、200 mL の純水に反応溶液を加え、1M 塩酸を用いて中和した。中和により析出した沈殿物を吸引濾過により回収し、繰り返し純水で洗浄した。洗浄後、室温下での真空乾燥を一日行い **DPEB** 1.97 g, (7.43 mmol) を収率 86% で得た。

**DPEB**:  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C)  $\delta$  3.0 (s, 6H), 6.72 (d,  $J=8.0$  Hz, 2H), 7.37 (d,  $J=8.0$  Hz, 2H), 7.52 (d,  $J=8.0$  Hz), 7.90 (d,  $J=8.0$  Hz, 2H); IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  3315, 2206, 1597  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 6.2.5.2 2-(methacryloyloxy)ethyl4-((4-(dimethylamino)phenyl)ethynyl) benzoate (**DPEPM**) の合成

50 mL ナスフラスコに **DPEB** (1.95 g, 7.36 mmol),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (70 mL), 2-hydroxyethyl methacrylate (1.51 g, 11.6 mmol), および 4-dimethylaminopyridine (0.31 g, 2.51 mmol) を入れアルゴン雰囲気下水浴中で 10 分攪拌後、1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride (2.11 g, 11.0 mmol) を少量ずつ加えた。反応溶液をアルゴン雰囲気下室温で 5 時間攪拌により反応を行った。反応終了後、純水 (250 mL) を加え、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 × 30 mL) により有機層の抽出を行った。抽出した有機層を合わせて、硫酸ナトリウムを加え乾燥した。濾過により硫酸ナトリウムを除去したのち、濾液を減圧留去した。粗生成物のシリカゲルカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル/ヘキサン=1/2 (v/v)) より精製し、**DPEPM** 1.02 g (2.70 mmol) を収率 37% で得た。

**DPEPM**:  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C)  $\delta$  1.96 (s, 3H), 3.00 (s, 6H), 4.48-4.58 (m, 4H), 5.60 (s, 1H), 6.15 (s, 1H), 6.67 (d,  $J=9.0$  Hz, 2H), 7.42 (d,  $J=9.0$  Hz, 2H), 7.54 (d,  $J=8.6$  Hz, 2H), 7.99 (d,  $J=8.6$  Hz, 2H); IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  2208, 1710, 1598, 1296  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 6.2.5.3 Poly (MMA/BA/ DPEPM) の合成

50 mL ナスフラスコに methyl methacrylate 2.601 g (26.0 mmol)、butyl acrylate 4.073 g (31.8 mmol)、**DPEPM** 0.221 g (0.59 mmol)、NMP 20 mL 及び開始剤として AIBN 0.023 g (0.14 mmol) を入れた。フラスコにジムロート冷却器及びアルゴンガスを封入した風船を取り付け、ダイヤフラムポンプを用いて減圧し、3 回容器内をアルゴン置換した。アルゴン雰囲気下、50°C、1 時間オイルバス中で加熱攪拌したのち、70°C で 5 時間半、130°C で 30 分間加熱攪拌を行い重合した。反応終了後、反応溶液を純水に滴下し再沈殿を行った。沈殿物を吸引濾過により回収後、50°C で 3 時間真空乾燥を行った。乾燥後、生成物を THF 100 mL に再溶解し、純水より再沈殿により精製を行った。同様の操作を 3 回行いポリマーの生成を行い、沈殿物を 50°C で真空乾燥を 10 時間行いわずかに黄色透明固体とし **Poly (MMA/BA/ DPEPM)** を 6.12 g を得た。

### 6.3 結果と考察

#### 6.3.1 Poly(DPEPM/MMA/BA)の合成

外部からの機械的刺激により発光性を変化させるメカノクロミック樹脂を開発のため、高柔軟性を持つ methyl methacrylate および buthyl acrylate 共重合体に凝集誘起発光分子ジメチルアミノトランカルボキシ誘導体を含む Poly (DPEPM/MMA/BA) を設計した。初めに、4-Ethynyl-*N,N*-dimethylaniline と、*p*-bromobenzoate の菌頭カップリング反応後、純水中、塩基として水酸化ナトリウム (NaOH) を用いてメチルエステルの加水分解により 4-((4-(dimethylamino)phenyl)ethynyl)benzoic acid (DPEB) の合成を行った。さらに、DPEB および 2-hydroxyethyl methacrylate との縮合により DPEPM の合成を行った。合成した DPEPM とメタクリル酸メチルおよびアクリル酸ブチルとの開始剤 AIBN を用いたラジカル重合により Poly(DPEPM/MMA/BA)を合成した(Figure 6.2)。

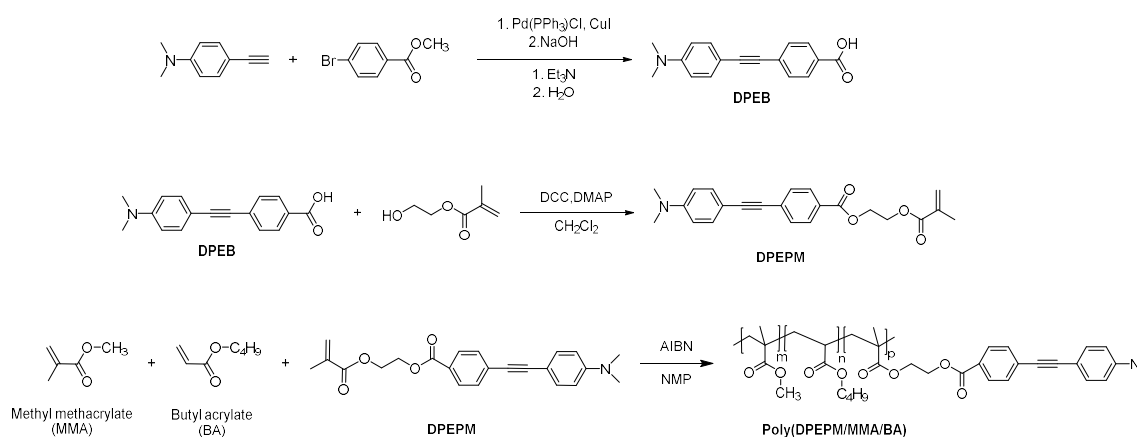


Figure 6.2. Scheme of Poly(DPEPM/MMA/BA)

初めに、トリエチルアミン中、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>をPd触媒として4-ethynyl-*N,N*-dimethylaniline と *p*-bromobenzoate を菌頭カップリング反応により、4-((4-(dimethylamino)phenyl)ethynyl)benzoic acidを合成した。50 mLナスフラスコに、4-Ethynyl-*N,N*-dimethylaniline (1.25 g, 8.61 mmol), *p*-bromobenzoate (1.75 g, 8.68 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.14 g, 0.20 mmol), CuI (0.02 g, 0.11 mmol)および溶媒として triethylamine 30 mLを入れ、ナスフラスコにジムロート冷却器およびアルゴンガスを封入した風船をつけた三方コックを取り付けた。ダイヤフラムポンプを用いて減圧を行い、容器内を3回アルゴン置換した。70°Cで保温したオイルバス中で6時間加熱攪拌後、TLCにより原料の消失を確認後、室温下で冷却した。反応溶液中の沈殿物を吸引濾過により取り除き、濾液を酢酸エチル 200 mL および純水 100 mL×3回により有機層を抽出した。回収した有機層に硫酸アンモニウムを加え乾燥した。濾過により硫酸ナトリウムを除去し回収した濾液を減圧留去後、真空乾燥を5時間行った。乾燥後、反応容器に純水 50 mL のおよび水酸化ナトリウム (2.70 g, 67.5 mmol)を加えフラスコにジムロートをつなげた。110°Cで保温したオイルバス中で還流下6時間加熱攪拌

後、TLCにより原料の消失を確認後に室温下で冷却した。反応溶液を純水 200 mL に加え、1M 塩酸を用いて溶液を pH=6 とした。中和により析出した沈殿物を吸引濾過により回収し、繰り返し純水で洗浄した。洗浄後、室温下での真空乾燥を合計 18 時間行い黄色い粉体 1.97 g を得た。生成物の同定のため、 $^1\text{H}$  NMR および IR スペクトルを測定した。Figure 6.3 に **DPEB** の IRFT-IR スペクトルを示す。3315  $\text{cm}^{-1}$ 、2206  $\text{cm}^{-1}$  および 1597  $\text{cm}^{-1}$  にそれぞれ OH 伸縮振動、 $\text{C}\equiv\text{C}$  伸縮およびカルボニル基由来の  $\text{C}=\text{O}$  伸縮に対応する吸収が見られた。Figure 6.4 に **DPEB** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを示す。

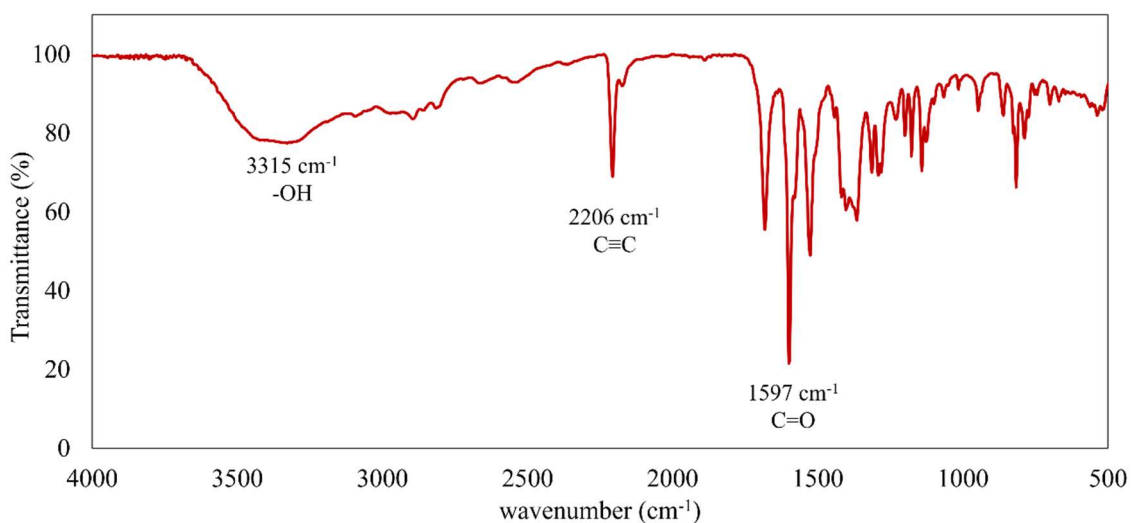


Figure 6.3. FT-IR spectrum of (4-((4-(dimethylamino)phenyl)ethynyl)benzoic acid) [**DPEB**].

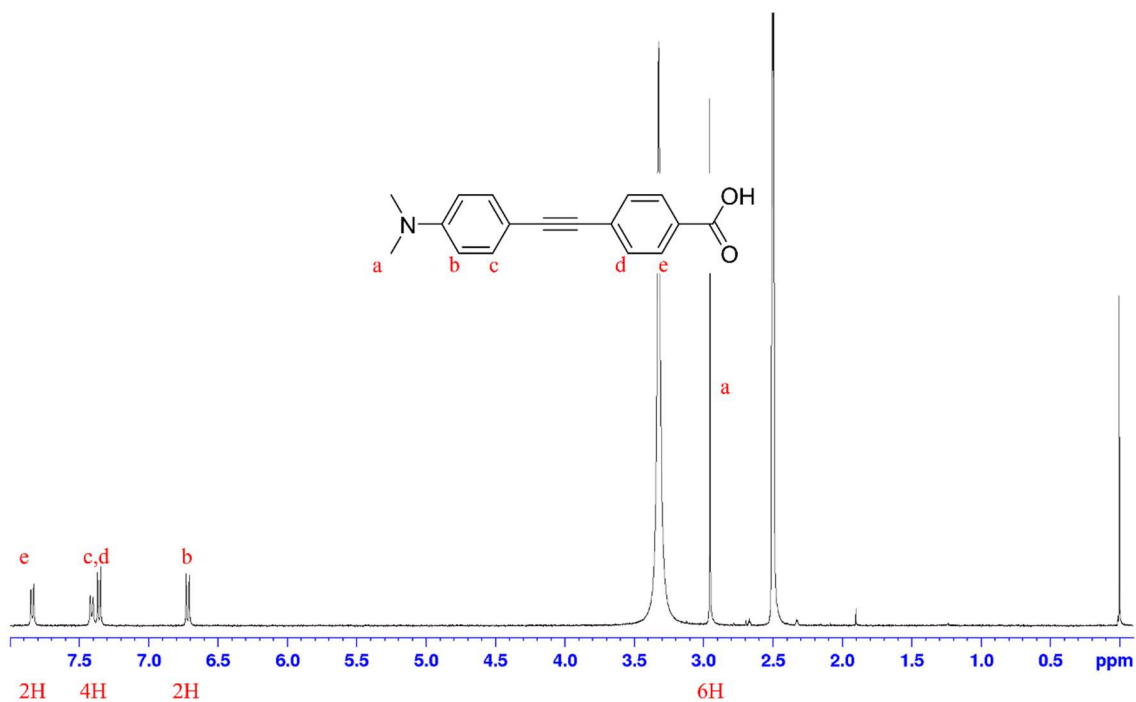


Figure 6.4.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of (4-((4-(dimethylamino)phenyl)ethynyl)benzoic acid) [**DPEB**].

2.96 ppm にジメチルアミノ基に対応するシグナルがシングレットで観測された。また、6.71 ppm から 7.91 ppm にかけて芳香族プロトンに対応するシグナルが 4 種類のダブルットで観測された。芳香族プロトンおよびジメチルアミノ基のプロトンの積分比が 4 : 3 であり目的生成物の理論値と一致した。このことから、黄色い粉体として 4-((4-(dimethylamino)phenyl)ethynyl)benzoic acid (**DPEB**) が 1.97 g (7.43 mmol)、収率 86 % で得られたと断定した。次に、**DPEB** を THF 溶媒中での 1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride を用いた縮合反応により **DPEPM** を合成した。50 mL ナスフラスコに **DPEB** (1.95 g, 7.36 mmol), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (70 mL), 2-hydroxyethyl methacrylate (1.51 g, 11.6 mmol), および 4-dimethylaminopyridine (0.31 g, 2.51 mmol) を入れアルゴン雰囲気下氷浴中で 10 分攪拌後、1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride (2.11 g, 11.0 mmol) を少量ずつ加えた。フラスコにアルゴンガスを封入したバルーンをつけた三方コックを取り付け、氷浴下で冷却しながらダイアフラムポンプを用いて減圧を行い、容器内を 3 回アルゴン置換した。また、光による重合を防ぐために、反応容器にアルミホイルを被せ遮光し、アルゴン雰囲気下室温で 5 時間攪拌し反応した。TLC により反応の進行を確認し原料スポットの消失を確認後、反応溶液を純水(250 mL)に加え、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 30 mL) により有機層の抽出を行った。抽出した有機層を合わせて、硫酸ナトリウムを加え乾燥した。濾過により硫酸ナトリウムを除去したのち、濾液を減圧留去した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル/ヘキサン=1/2 (v/v))より生成物を単離し、溶媒を減圧留去、室温下で真空乾燥を 10 時間行い黄色い粉体を得た。生成物の同定のため、IR および <sup>1</sup>H NMR スペクトルを測定した。Figure 6.5 に **DPEPM** の FT-IR スペクトルを示す。2208 cm<sup>-1</sup> に C≡C 伸縮振動、1598 cm<sup>-1</sup> に C=O 伸縮、また、反応の進行に伴い 1710 cm<sup>-1</sup> および 1296 cm<sup>-1</sup> に C=C 伸縮および C-O 伸縮に対応する吸収が見られた。Figure 6.6 に **DPEPM** の <sup>1</sup>H NMR スペクトルを示す。

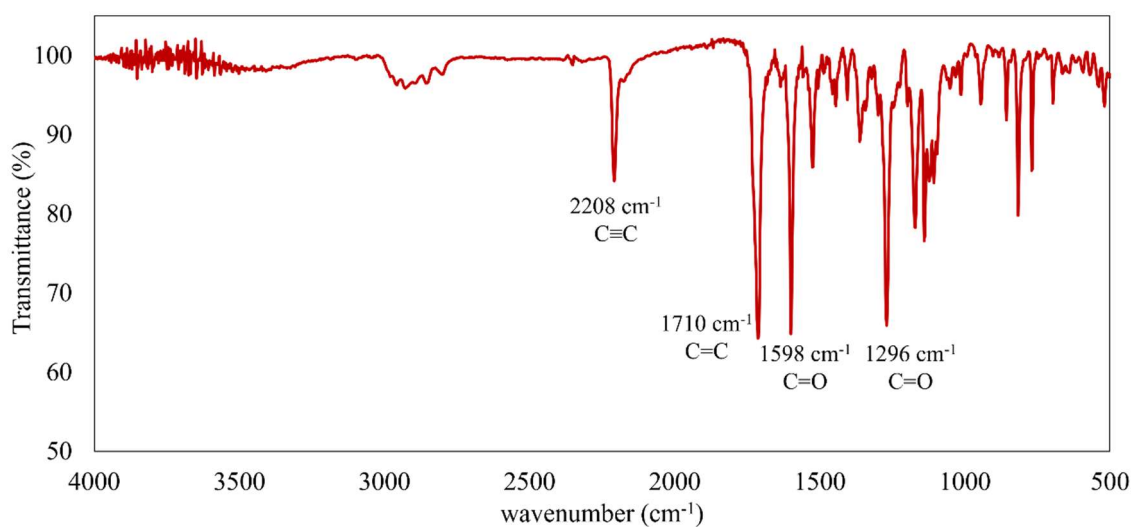


Figure 6.5. FT-IR spectrum of (2-(methacryloyloxy)ethyl)-4-((4-(dimethylamino)phenyl)ethynyl)benzoate [**DPEPM**].

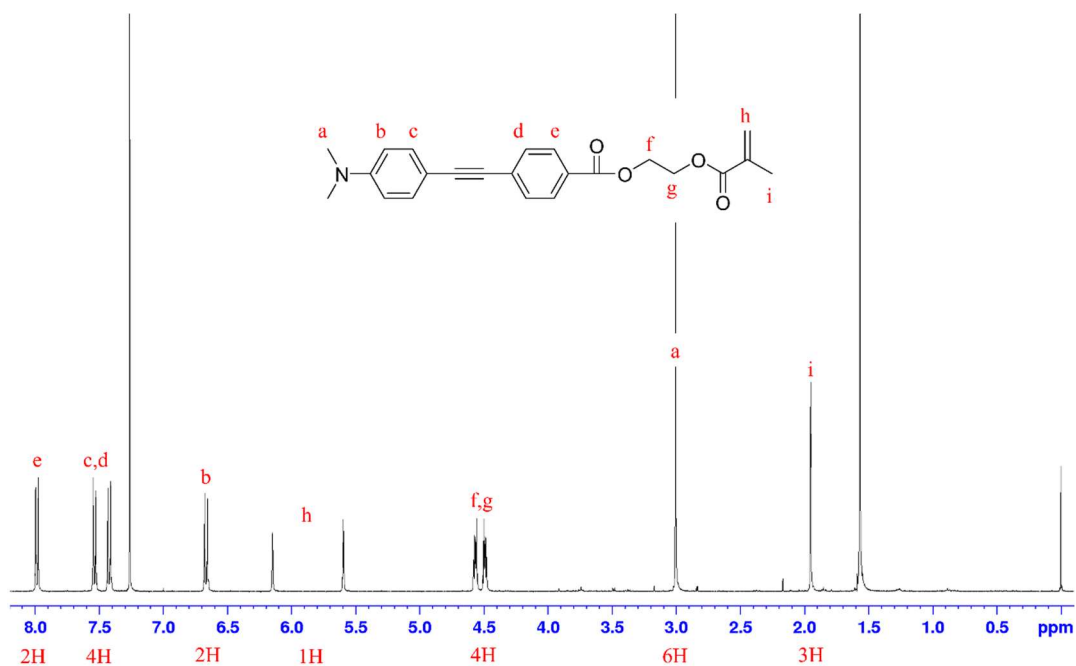


Figure 6.6.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **DPEPM**.

8.0 ppm から 6.7 ppm にかけて芳香族のプロトンに対応するシグナルが 4 種類のダブルレットが観測された。また、5.5 および 6.1 ppm にアルケン由来のシグナル、4.4 ppm に導入した側鎖のメチル由来のカルテット、3.0 ppm にジメチルアミノ基由来のシングレットおよび 2.0 ppm に末端メチルのシングレットが観測された。芳香族プロトンおよび脂肪族プロトンの積分比は 4 : 7 であり、目的生成物の理論値と一致した。このことから、黄緑色の粉体の 2-(methacryloyloxy)ethyl-4-((4-(dimethylamino)phenyl)ethynyl) benzoate (**DPEPM**)が 1.02 g (2.70 mmol)、収率 37% で得られたと断定した。次に、合成した **DPEPM** と methyl methacrylate および butyl acrylate の共重合により **Poly(DPEPM/MMA/BA)** を合成した。

50 mL ナスフラスコに methyl methacrylate 2.601 g (26.0 mmol)、butyl acrylate 4.073 g (31.8 mmol)、**DPEPM** 0.221 g (0.59 mmol)、NMP 20 mL 及び開始剤として AIBN 0.023 g (0.14 mmol) を入れた。フラスコにジムロート冷却器及びアルゴンガスを封入した風船を取り付け、ダイヤフラムポンプを用いて減圧し、3 回容器内をアルゴン置換した。アルゴン雰囲気下、50°C、1 時間オイルバス中で加熱攪拌したのち、70°C で 5 時間半、130°C で 30 分間加熱攪拌を行い重合した。反応終了後、反応溶液を純水に滴下し再沈殿を行った。沈殿物を吸引濾過により回収後、50°C で 3 時間真空乾燥を行った。乾燥後、生成物を THF 100 mL に再溶解し、純水より再沈殿により精製を行った。同様の操作を 3 回繰り返しポリマーの精製を行い、沈殿物を 50°C で真空乾燥を 10 時間行い黄色透明固体とし **Poly (MMA/BA/ DPEPM)** を 6.12 g を得た。生成物の同定を行うため、 $^1\text{H}$  NMR を測定した。Figure 6.7 に  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを示す。



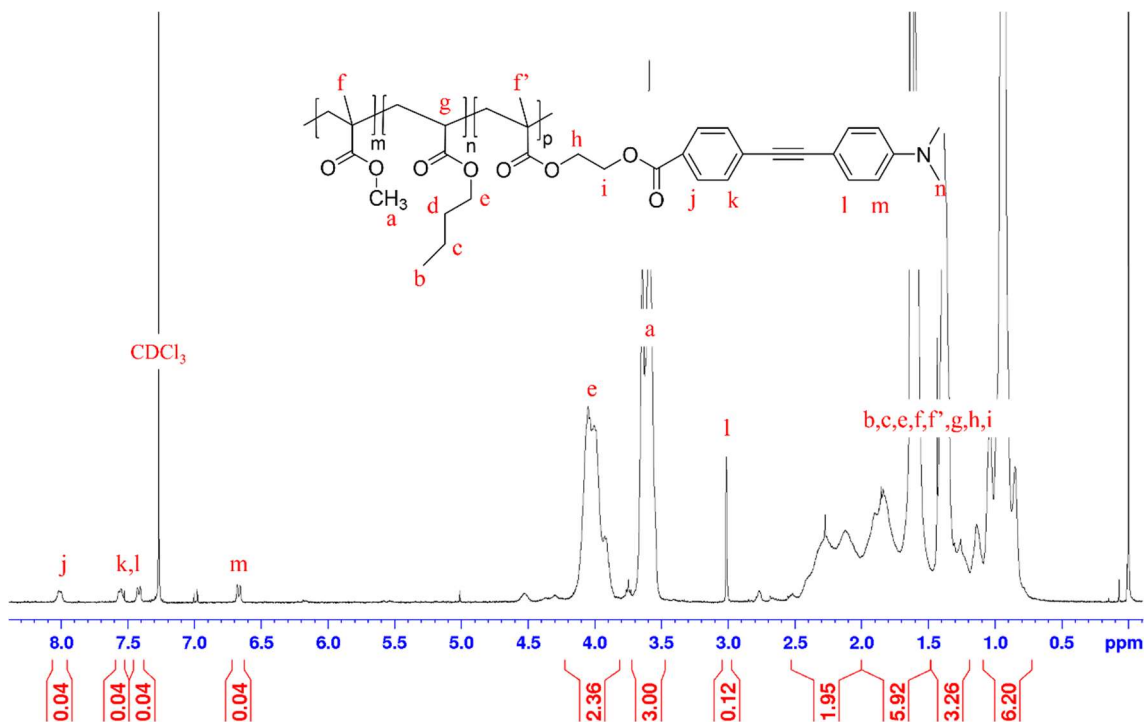


Figure 6.7.  $^1\text{H}$  NMR spectra of Poly(DPEPM/MMA/BA).

8.0 ppm から 6.7 ppm に **DPEPM** 中の芳香族プロトンのシグナルが観測された。4.0 ppm および 3.6 ppm にエステル結合に隣接するプロトンのシグナルが観測された。メタクリル酸メチル(MMA)およびアクリル酸ブチル(BA)のホモポリマーの $^1\text{H}$  NMR スペクトルより MMA では 3.6 ppm に  $\text{O}-\text{CH}_3$  に対応するシグナルがシングレットで観測され、アクリル酸ブチルは 4.0 ppm に  $\text{O}-\text{CH}_2$  に対応するシグナルが観測されたことから、4.0 ppm はアクリル酸ブチルのエステル結合に隣接する  $\text{O}-\text{CH}_2$  に対応し、3.6 ppm はメタクリル酸メチルのエステル結合に隣接するに対応するとそれぞれ断定した。3.6 ppm のメタクリル酸メチルの  $\text{O}-\text{CH}_3$  に対応するシグナルの積分値を 3.00 H としたとき 4.0 ppm のアクリル酸ブチルの  $\text{O}-\text{CH}_2$  の積分値 2.36 H、8.0 ppm の **DPEPM** 由来の芳香族プロトンの積分値 0.04 H であったことから、各シグナルのプロトン数を考慮して、アクリル酸ブチルのモル分率( $F_{nBA}$ )は

$$F_{nBA} = \frac{\frac{2.36 \text{ H}}{2}}{\frac{3.00 \text{ H}}{3} + \frac{2.36 \text{ H}}{2} + \frac{0.04 \text{ H}}{2}} \times 100 = 54$$

と算出した。同様に、メタクリル酸メチルのモル分率( $F_{nMMA}$ )および **DPEPM**( $F_{nDPEPM}$ )のモル分率はそれぞれ 45 および 1 であった。同様の操作により凝集発光部位 **DPEPM** 組成の異なるポリマーを合成した。Table 6.1 にポリマー組成および  $^1\text{H}$  NMR より算出されたモル分

率を示す。

Table 6.1. Composition ratio of monomer for series of Poly(DPEPM/MMA/BA).

Run	MMA		BA		DPEPM		AIBN		Actual Molar Ratio		
	g	mmol	g	mmol	g	mmol	g	mmol	MMA	BA	DPEPM
1	6.339	63.3	10.006	78.1	0	0.00	0.048	0.29	45	: 55	: 0
2	3.522	35.2	5.509	43.0	0.013	0.04	0.023	0.14	45	: 55	: 0.05
3	3.215	32.1	5.020	39.2	0.023	0.06	0.023	0.14	45	: 55	: 0.10
4	3.207	32.0	5.012	39.1	0.055	0.15	0.025	0.15	45	: 55	: 0.20
5	3.204	32.0	5.006	39.1	0.067	0.18	0.025	0.15	45	: 55	: 0.24
6	3.210	32.1	5.018	39.1	0.095	0.25	0.025	0.15	45	: 55	: 0.35
7	3.517	35.1	5.503	42.9	0.133	0.35	0.023	0.14	45	: 55	: 0.45
8	2.601	26.0	4.073	31.8	0.221	0.59	0.023	0.14	45	: 54	: 1.00

DPEPM を含む樹脂はいずれも黄色透明固体として得られた。また、<sup>1</sup>H NMR より DPEPM のモル分率は最大 1 mol%、最小で 0 mol% で DPEPM の含有率の異なる 8 サンプルを合成した。

### 6.3.2 DPEPM の光学物性評価

初めに、ジメチルアミノトランカルボキシ基を有する分子は凝集により高い発光を示す凝集誘起発光分子であり、また溶媒極性により蛍光波長を変化することが報告されている。そこで、合成したメタクリル基を有するジメチルアミノトランカルボキシ誘導体 DPEPM のモノマーでの光学特性の評価を行った。

#### 6.3.2.1 DPEPM の凝集誘起発光特性の評価

初めに、良溶媒として DMSO、貧溶媒として H<sub>2</sub>O の混合組成を変化し溶媒組成の変化に伴う DPEPM の光学物性への影響を検討した。測定には溶液濃度  $2.7 \times 10^{-5}$  mol/L に調整した DPEPM 溶液をそれぞれ使用した。Figure 6.8 に各溶媒組成で調整した DPEPM 溶液の吸収スペクトルを示す。DMSO 含有率が 0.5 以上では、いずれもの 373 nm に極大吸収スペクトルを示したが、H<sub>2</sub>O 組成が過剰となり DMSO 含有率が 0.4 以下では吸収スペクトルの短波長シフトが見られた。また、DMSO 含有率が 0.2 および 0.1 では 373 nm の吸収は消失し 326 nm に新たに吸収が観測された。DMSO/H<sub>2</sub>O=0.4 以下では溶液の白濁が見られたことから、貧溶媒の増加により DPEPM の溶解度の低下にともなう分子の凝集により吸収スペクトルが変化したと考えられる。Figure 6.9 に励起波長 370 nm、および 490 nm における各溶媒組成の DPEPM の励起蛍光スペクトルを示す。蛍光スペクトル(実線)は良溶媒および貧溶媒の

組成の変化により蛍光強度および波長の変化が見られた。DMSO 割合が 0.4 以下で蛍光強度の向上が見られ 0.2 の時に蛍光強度は最大となった。DMSO 割合が 0.5 から 0.2 では蛍光強度が 61 倍変化しており貧溶媒の増加により急激な蛍光強度の向上が見られた。Figure 6.10 に各溶媒組成における DPEPM の蛍光波長(黒四角)および蛍光強度(赤丸)を示す。蛍光強度は DMSO 割合が 0.5 から 0.4 にかけて大きく変化を引き起こした。吸収スペクトルと同様に、DMSO 割合が 0.4 以上では変化が見られた。このような発光強度の変化は、DMSO 過剰の系では分子が溶液中に分散しており、分子運動により消光するのに対して、H<sub>2</sub>O 過剰では分子の凝集により分子運動が抑制されることにより蛍光強度が変化したと考えられる。このことから、DPEPM は凝集誘起発光(AIE)特性を有することが分かった。一方で、発光波長は蛍光強度と同様に DMSO 割合が 0.5 から 0.4 の間で急激な変化が見られ、DMSO 割合が 0.5 では 535 nm であり、DMSO 割合が 0.4 では 469 nm へと短波長シフトを引き起こした。その後、貧溶媒である H<sub>2</sub>O の割合がさらに増加すると蛍光波長は再び長波長へシフトすることが分かった。したがって、DPEPM は溶媒の組成比の変化により、蛍光強度および蛍光波長の制御が可能であることが示唆された。

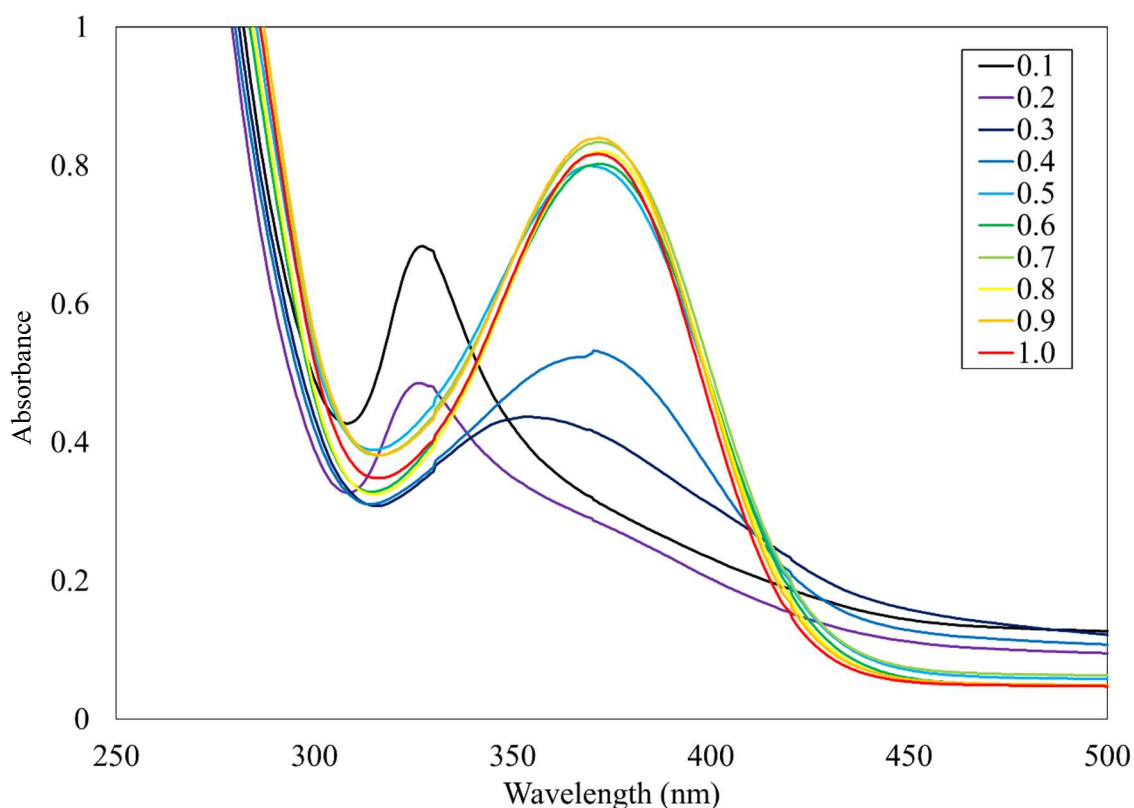


Figure 6.8. Absorbance spectra of DPEPM corresponding to different solvent compositions.

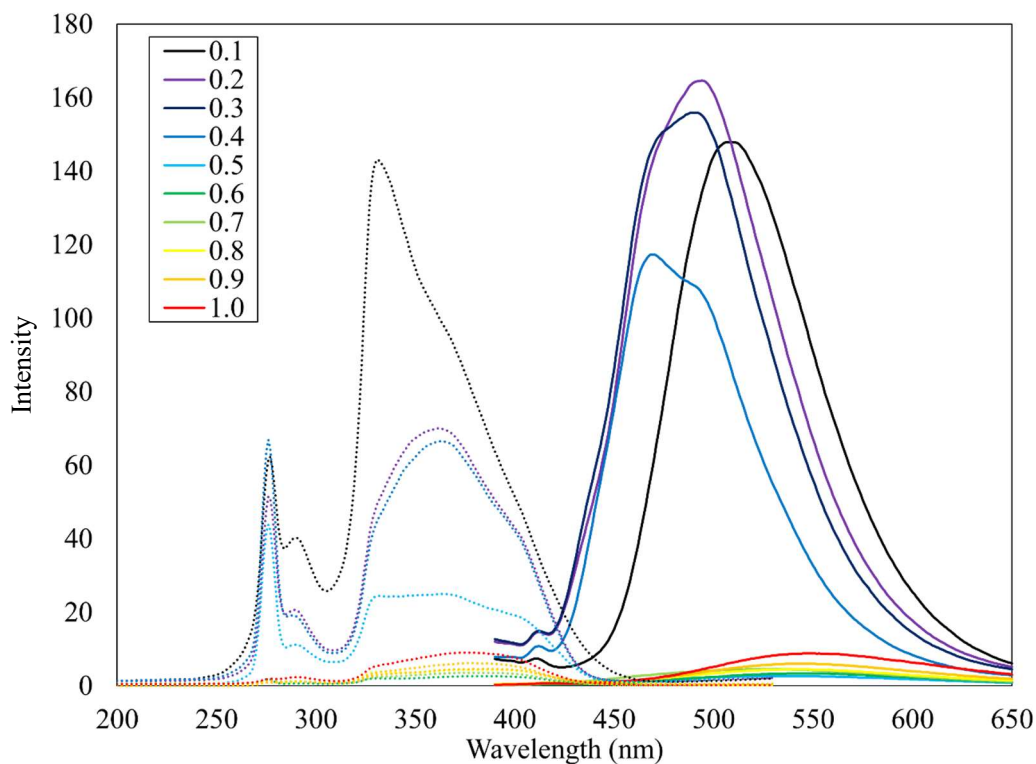


Figure 6.9. Excitation (broken line, observed at 490 nm) and fluorescence (solid line, observed at 370 nm) spectra corresponding to different solvent compositions.

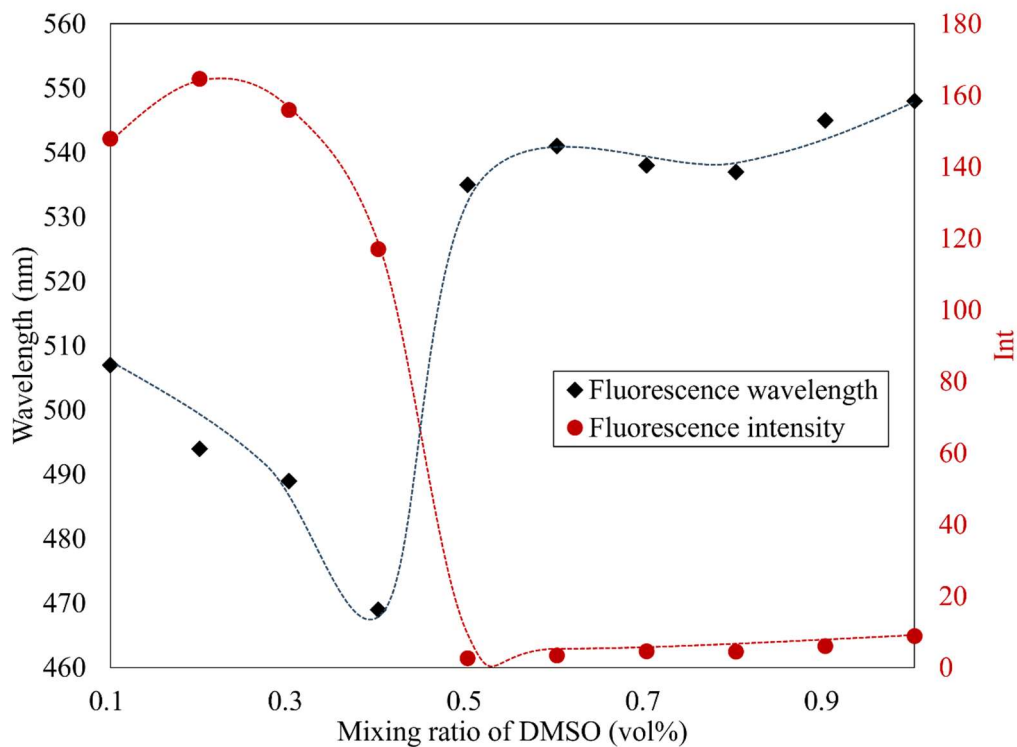


Figure 6.10. Excitation, and fluorescence wavelength of the gel with solvent composition in DMSO/H<sub>2</sub>O mixtures.

### 6.3.2.2 DPEPM の溶媒極性による光学特性への影響

DMSO/H<sub>2</sub>O の溶媒組成の変化により **DPEPM** の蛍光強度および発光波長の変化が見られた。次に、**DPEPM** の溶媒極性による光学特性への影響を評価するために種々の溶媒による光学物性の変化を検討した。測定には、 $2.5 \times 10^{-5}$  mol/L に調整した **DPEPM** 溶液を用いた。Figure 6.11 に種々の溶媒中での **DPEPM** の吸収スペクトルを示す。極大吸収波長は溶媒により 361 nm から 373 nm 範囲でわずかに変化が見られた。Figure 6.12 に励起波長 370 nm、および 500 nm で測定し規格化した種々の溶媒中での **DPEPM** の励起（破線）および蛍光（実線）スペクトルを示す。励起スペクトルはいずれの溶媒でも、変化は見られず最適励起波長 370 nm 付近であった。一方で、蛍光スペクトルは溶媒により大きく変化が見られ、極大蛍光波長はクロロホルムでは 478 nm であり、アセトンでは 526 nm であった。Table 6.2 に各溶媒の誘電率、吸収波長、励起波長および蛍光波長を示す。また、Figure 6.13 に各溶媒の誘電率に対する蛍光波長の変化を示す。蛍光波長は溶媒の誘電率により変化し、溶媒の誘電率の向上により長波長へのシフトが見られた。誘電率の高い溶媒、つまり極性溶媒は非極性溶媒と比較し、より大きなストークスシフトを引き起こし、最大で 73 nm の蛍光波長の変化を引き起こすことが分かった。

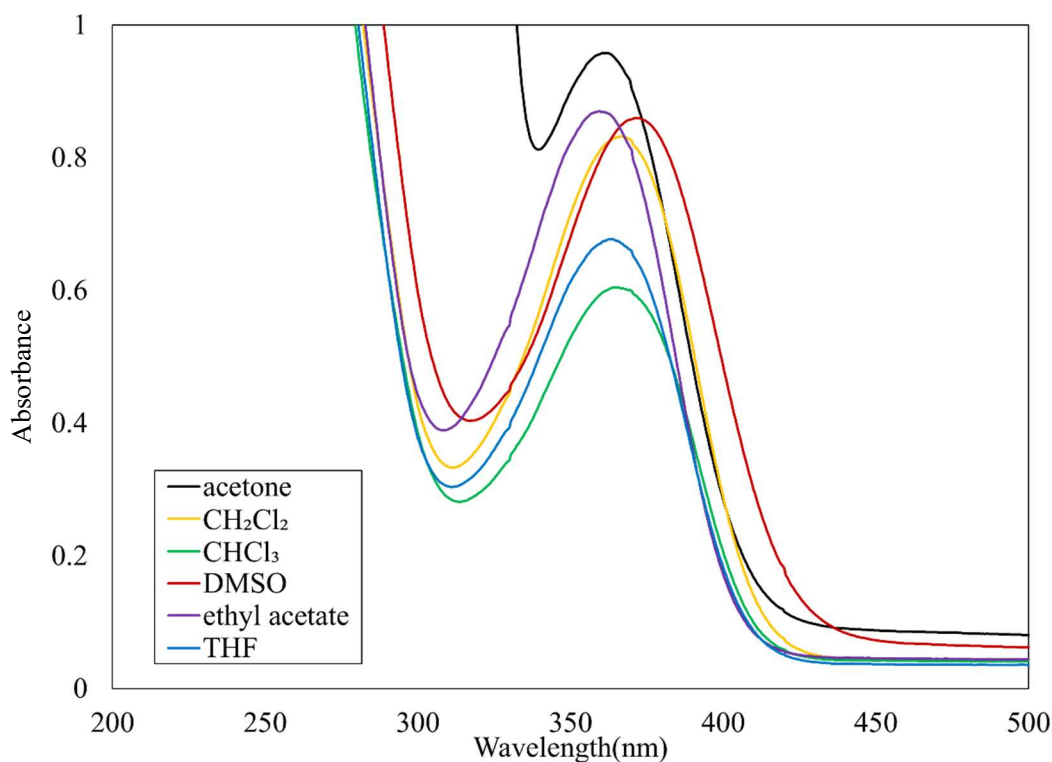


Figure 6.11. Absorbance spectra of **DPEPM** in series of solvent.

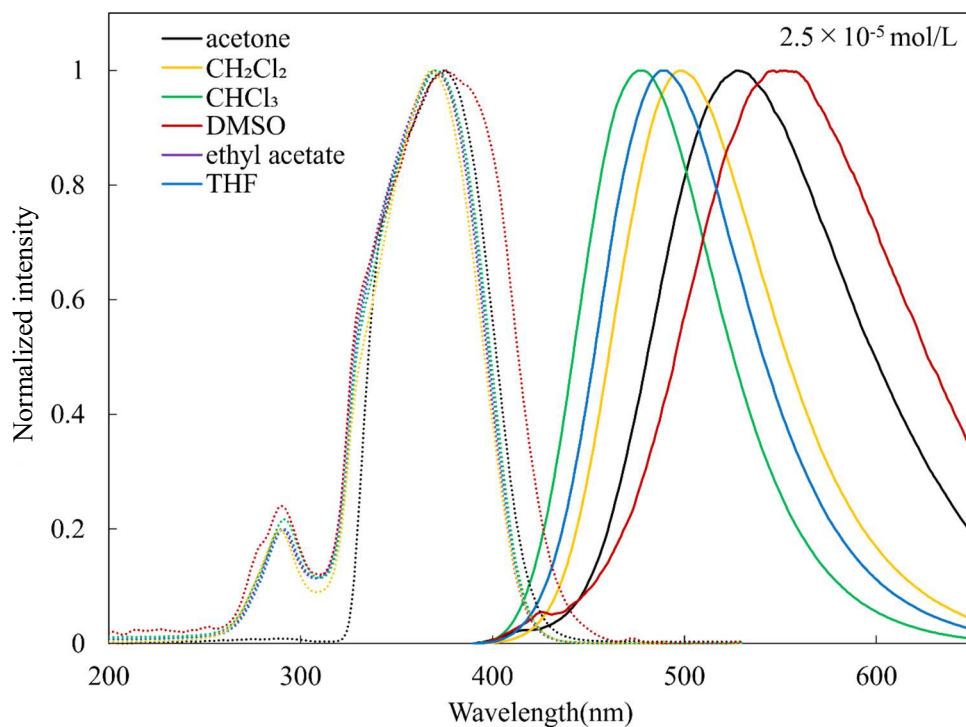


Figure 6.12. Excitation (broken line, observed at 490 nm) and fluorescence (solid line, observed at 370 nm) spectra corresponding to series solvent.

Table 6.2. Dielectric constant, absorption wavelength, excitation wavelength and fluorescence wavelength of each solvent.

Solvent	Permittivity	Absorption wavelength	Fluorescence wavelength	Excitation wavelength
	F/m	nm	nm	nm
Acetone	21	361	526	373
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	9.1	368	500	371
$\text{CHCl}_3$	4.8	365	478	371
Ethyl acetate	6	360	487	371
DMSO	47	373	551	376
THF	7.5	364	489	371

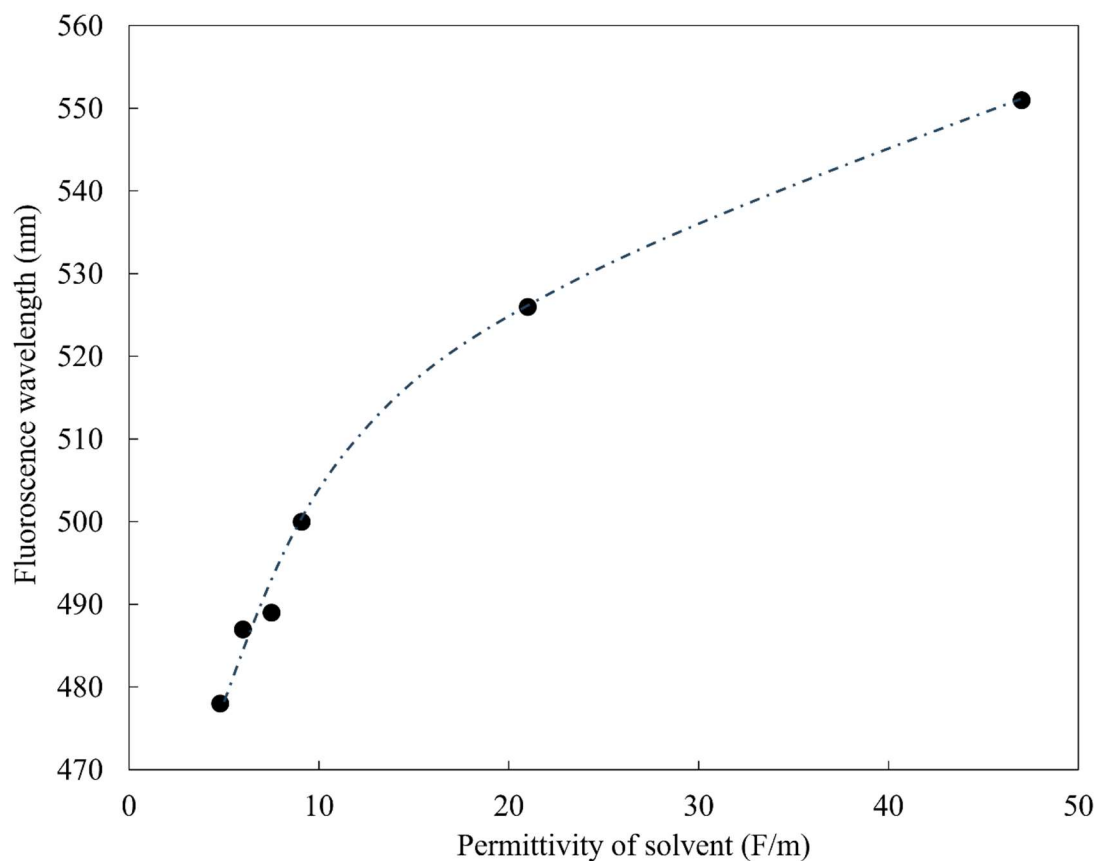


Figure 6.13. Change in fluorescence wavelength of **DPEPM** with permittivity of solvent.

### 6.3.3 Poly(**DPEPM/MMA/BA**)の熱物性評価

次に、合成した各樹脂の熱物性の測定のために TG-DTA 測定を行った。測定は窒素雰囲気中において、昇温速度  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で測定した。Figure 6.14 に各樹脂の TG-DTA 曲線を示す。また、Table 6.3 に各樹脂の TG-DTA 結果を示す。TGA 曲線 (実線) より、 $300^{\circ}\text{C}$  までいずれの樹脂も重量減少は見られず、 $310^{\circ}\text{C}$  付近より急激な重量減少を示した。10% 重量減少温度は **DPEPM** を含まない Run1 では  $341^{\circ}\text{C}$  であり、1.0 mol% の **DPEPM** を含む Run8 では  $354^{\circ}\text{C}$  であった。また、DTA 曲線 (破線) より、いずれも  $380^{\circ}\text{C}$  付近に吸熱ピークが観測された。 $380^{\circ}\text{C}$  は吸熱ピークとともに重量減少が観測されていることから熱分解に対応すると考えられる。このことから、組成の変化による熱物性の大きな変化は見られずいずれも  $300^{\circ}\text{C}$  以上と高い耐熱性を示した。

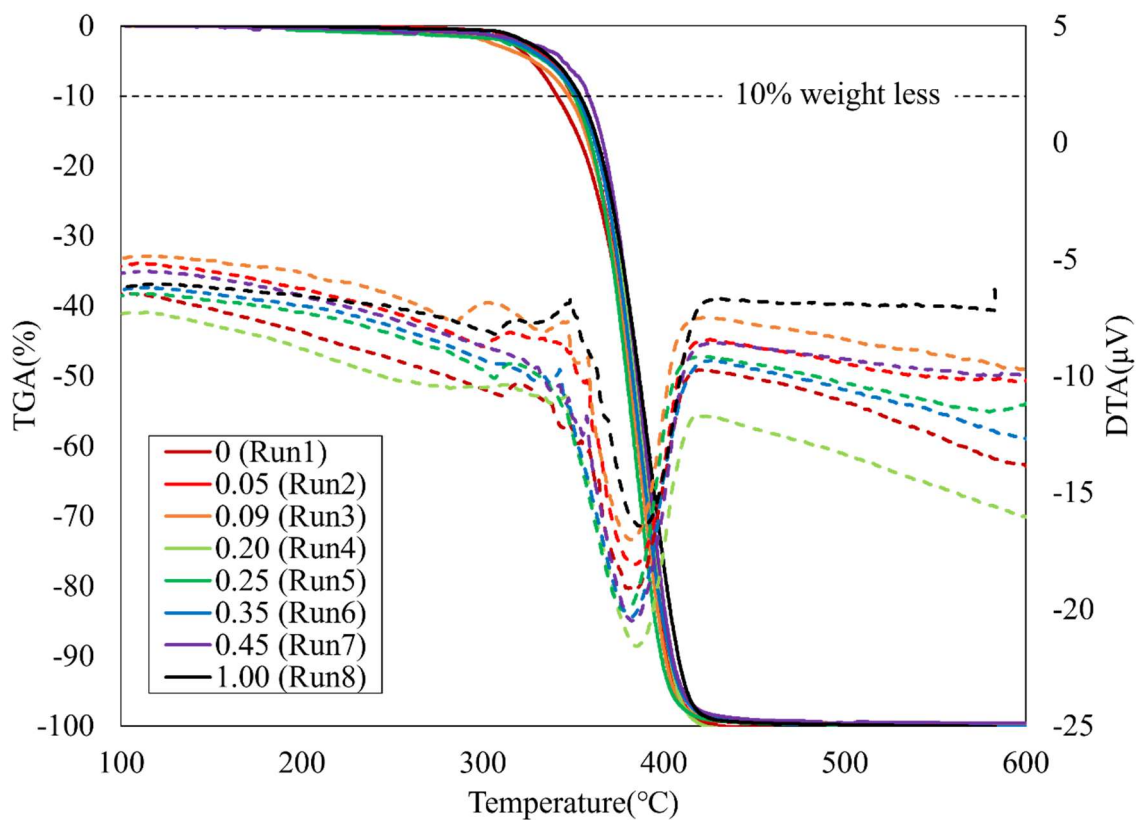


Figure 6.14. TG-DTA curves of a series of **Poly(DPEPM/MMA/BA)**.

Table 6.3. 10% weight loss temperature and decomposition temperature of series of **Poly(DPEPM/MMA/BA)**.

Run	Molecular ratio of <b>DPEPM</b> mol%	10% weight loss temperature °C	Decomposition temperature °C
1	0	341	380
2	0.05	351	388
3	0.10	347	385
4	0.20	352	386
5	0.24	350	384
6	0.35	352	385
7	0.45	358	386
8	1.00	354	385



#### 6.3.4 Poly(DPEPM/MMA/BA)の自己修復性

一定の組成で合成された MMM/BA 共重合体はポリマー鎖間のファンデルワールス相互作用により自己修復性を示すことがされている[11]。そこで、初めに、**Poly(DPEPM/MMA/BA)**キャストフィルム表面にカッターを用いて十字の切込みを入れた直後から最大 24 時間後のフィルム表面の変化を観察した(Figure 6.15)。

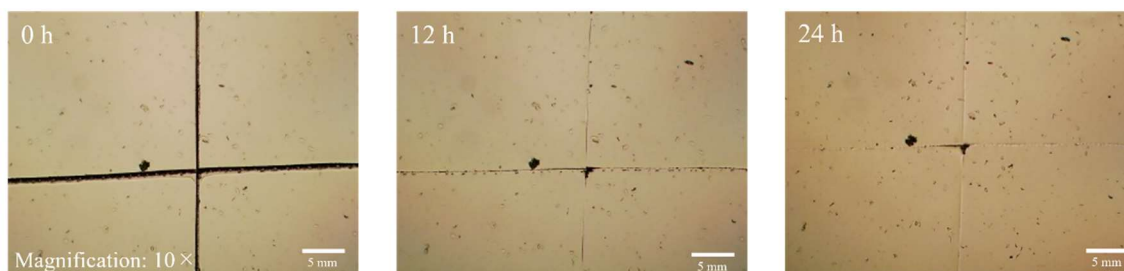


Figure 6.15. Optical microscope images of damaged and healed sample (Run8).

表面の傷は時間経過により徐々に回復し、24 時間後には傷がふさがった。次に、引張試験による自己修復性の評価を行った。引張試験には加熱圧伸により製膜したフィルムをカッターにより長片 2.0 cm、短片 0.5 cm に成形し使用した。また、試験片は測定前に中央をカッター用いて完全に切断したのち、切断面を接着し室温下で各時間保持した。Figure 6.16 に各サンプルの応力-ひずみ曲線、また、Table 6.4 に各サンプルの測定結果を示す。時間経過により破断伸びの回復が見られ、切断より 300 分後には最大 705%まで回復した。Figure 6.17 に回復時間に対する破断伸びの変化を示す。フィルムは切断後 5 分から 400 分まで破断伸びの回復が見られ、その後一定となった。破断伸びは 300 分間の保持により最大で切断前のサンプルの 95%まで回復することが分かった。

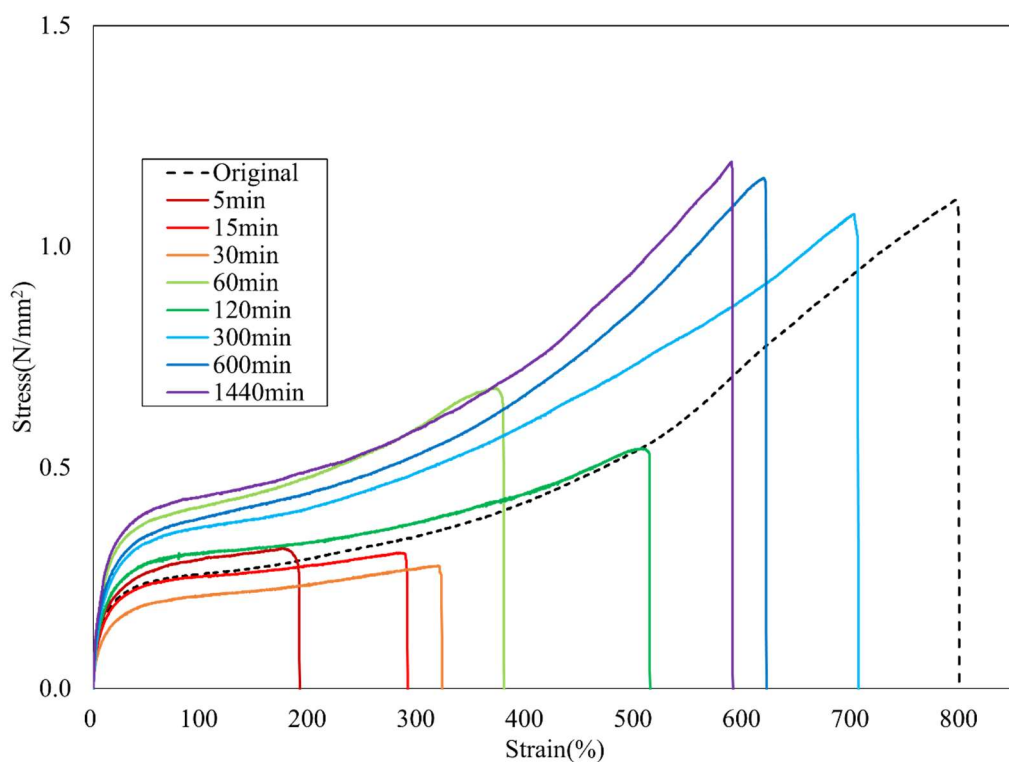


Figure 6.16. Stress-strain curves of **Poly(DPEPM/MMA/BA)** films healed at room temperature for different times.

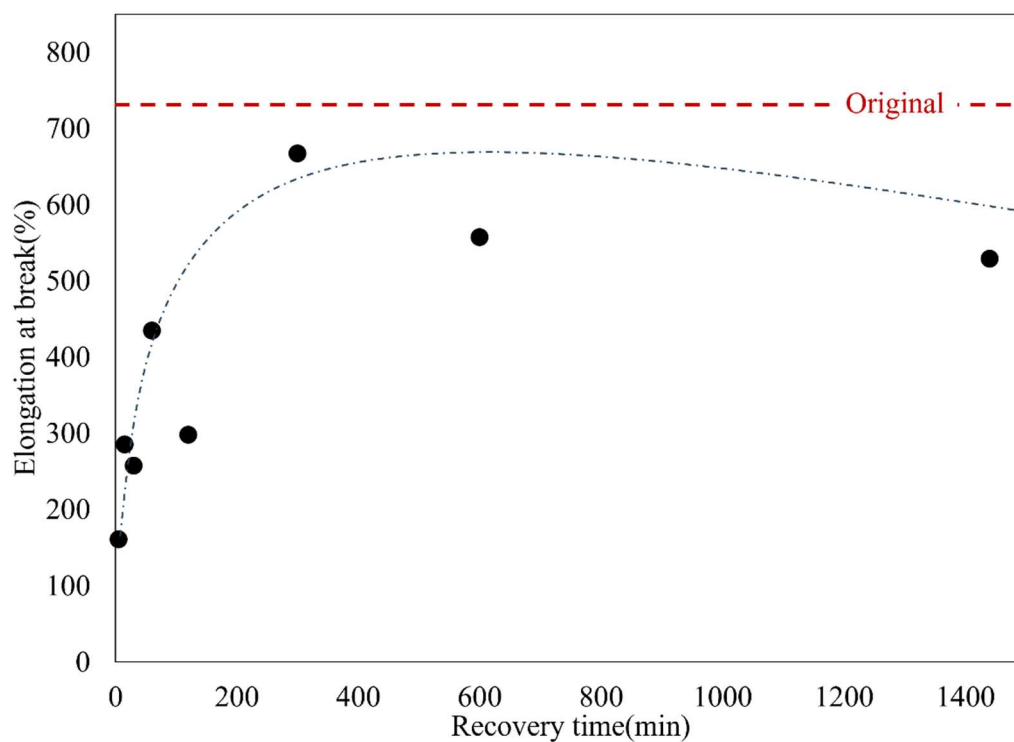


Figure 6.17. Change in elongation at break depending on recovery time.

Table 6.4. Maximum stress, elongation at break and Young's modulus of **poly(DPEPM/MMA/BA)** depending to recovery time.

Sample	Recovery time min	Maximum Stress N/mm <sup>2</sup>	Average N/mm <sup>2</sup>	Elongation at break %	Average %	Young's modulus MPa	Average MPa
1		0.96		570		11.0	
2	original	1.53	1.2	823	730	10.0	10.3
3		1.11		798		10.0	
4		0.32		190		10.0	
5		0.36		139		10.7	
6	5	0.40	0.4	153	161	9.0	9.9
7		0.30		295		7.3	
8		0.27		241		8.3	
9		0.31		299		6.3	
10	15	0.28	0.3	321	278	5.7	7.3
11		0.24		182		7.0	
12		0.27		268		7.0	
13		1.15		505		14.0	
14	60	0.68	0.9	379	435	5.7	9.0
15		0.72		421		7.3	
16		0.22		351		3.7	
17		0.43		513		6.0	
18	120	0.31	0.3	359	408	5.3	5.0
19		1.06		617		7.0	
20		1.07		705		5.7	
21		1.06		680		4.7	
22	300	0.99	1.1	529	667	10.0	5.8
23		0.83		523		8.7	
24		1.16		620		7.7	
25		0.98		418		18.0	
26	600	0.83	1.0	523	558	8.7	8.8
24		1.16		620		7.7	
25	1440	0.98	1.2	418	529	18.0	14.9
26		1.54		581		16.0	
27		1.19		589		10.7	

### 6.3.5 DPEPM 含有率の変化による Poly(DPEPM/MMA/BA)の光学物性への影響

次に、各ポリマーの光学物性の評価のために吸収スペクトルおよび励起蛍光スペクトルを測定した。測定には加熱圧伸により製膜し、膜厚は 168  $\mu\text{m}$  から 179  $\mu\text{m}$  のフィルムを使用した。Figure 6.18 に各ポリマーの吸収スペクトルを示す。

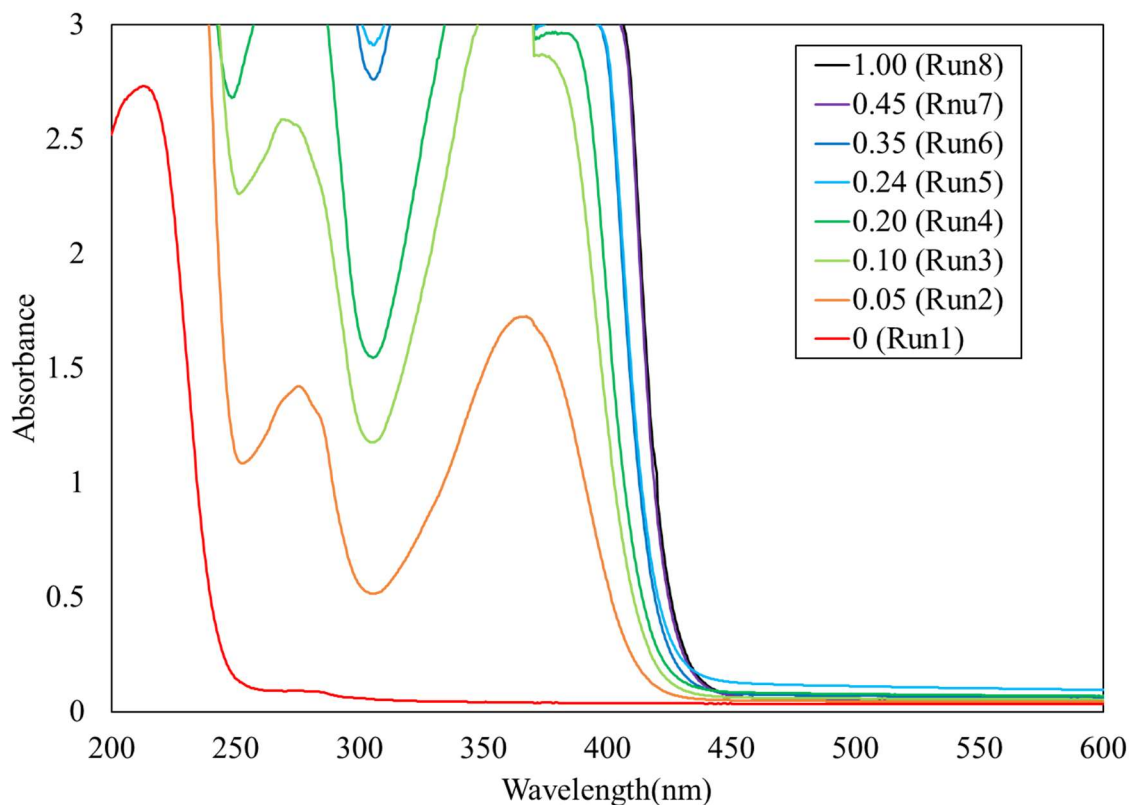


Figure 6.18. Absorption spectra of series of Poly(DPEPM/MMA/BA).

DPEPM を含まない Run1 では 250 nm 付近まで吸収は見れなかった。一方で、0.05 mol% の DPEPM を含む Run2 では、370 nm に吸収極大および 280 nm に吸収が観測された。さらに DPEPM 含有率の向上により 370 nm 付近の吸収は吸収飽和した。Figure 6.19 に励起波長 370 nm、および 470 nm で測定した Poly(DPEPM/MMA/BA)の励起（破線）および蛍光（実線）スペクトルを示す。また、Table 6.5 に励起蛍光スペクトル測定結果を示す。

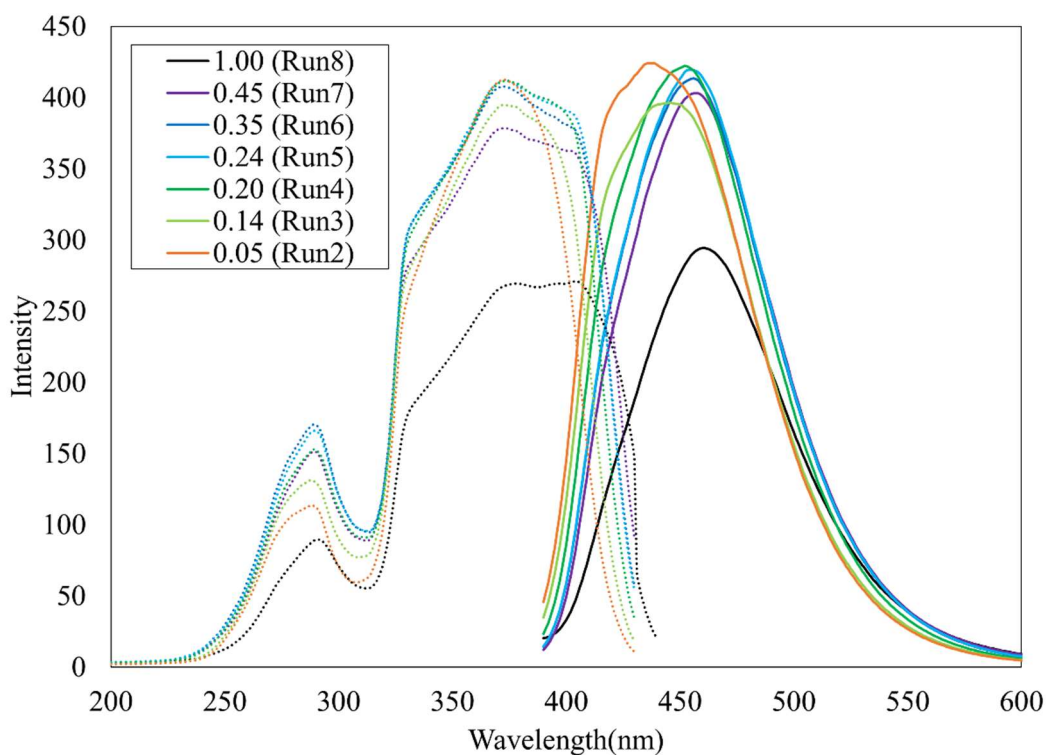


Figure 6.19. Excitation (broken line, observed at 470 nm) and fluorescence (solid line, observed at 370 nm) spectra corresponding to series of **Poly(DPEPM/MMA/BA)**.

Table 6.5. Optical properties of **Poly(DPEPM/MMA/BA)** with different compositions.

Run	Molar Ratio of DPEPM mol%	Thickness mm	Excitation wavelength nm	Fluorencence wavelength nm
2	0.05	0.179	373	436
3	0.10	0.168	372	445
4	0.20	0.177	374	452
5	0.24	0.172	374	454
6	0.35	0.175	373	456
7	0.45	0.169	374	457
8	1.00	0.173	404	461

蛍光スペクトルより、**DPEPM** 含有率の変化により蛍光波長の変化が見られ、0.05 mol%の**DPEPM**を含むRun2では蛍光波長は436 nmであったが、1.00 mol%含むRun8では463 nmに変化し、**DPEPM**含有率の変化により発光波長の変化が見られた。Figure 6.20に**DPEPM**のモル比に対する蛍光波長を示す。

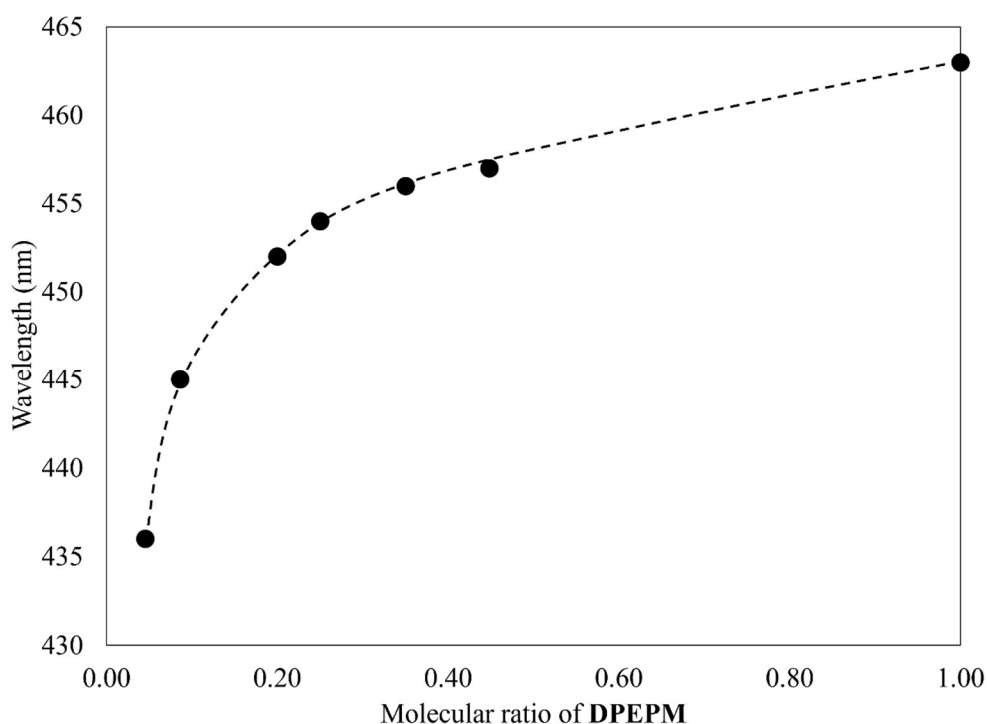


Figure 6.20. Change in fluorescence wavelength depending on the molar ration of DPEPM.

DPEPM 含有率が 0.05 mol% から 0.20 mol% の変化により 436 nm から 452 nm へ顕著な蛍光波長のシフトを引き起こし、その後、さらに DPEPM の含有率の向上に伴い緩やかに長波長シフトした。Poly(DPEPM/MMA/BA) は組成の変化により、蛍光波長を最大で 28 nm 変化し、Poly(DPEPM/MMA/BA) 中の DPEPM 含有量の増加は蛍光波長の長波長シフトを引き起こすことが分かった。Figure 6.21 はそれぞれ UV 照射前後の DPEPM を 0.05 mol% 含むフィルムの画像を示す。Poly(DPEPM/MMA/BA) は透明性に非常に優れており、UV 照射より鮮やかな青色発光を示した。



Figure 6.21. Image of Poly(DPEPM/MMA/BA) film (Run8) emit by UV irradiation at 365 nm.

### 6.3.6 Poly(DPEPM/MMA/BA) のメカノクロミック挙動の評価

フィルムのメカノクロミック挙動を評価評価するために、DPEPM を 1.0 mol% 含む Poly(DPEPM/MMA/BA) の延伸率の異なるフィルムの光学測定を行った。初めに、各延伸率の樹脂の吸収スペクトルを測定した(Figure 6.22)。いずれも 450 nm 付近より吸収が見られ、さらに短波長では吸収飽和した。Figure 6.23 に励起蛍光スペクトルを示す。

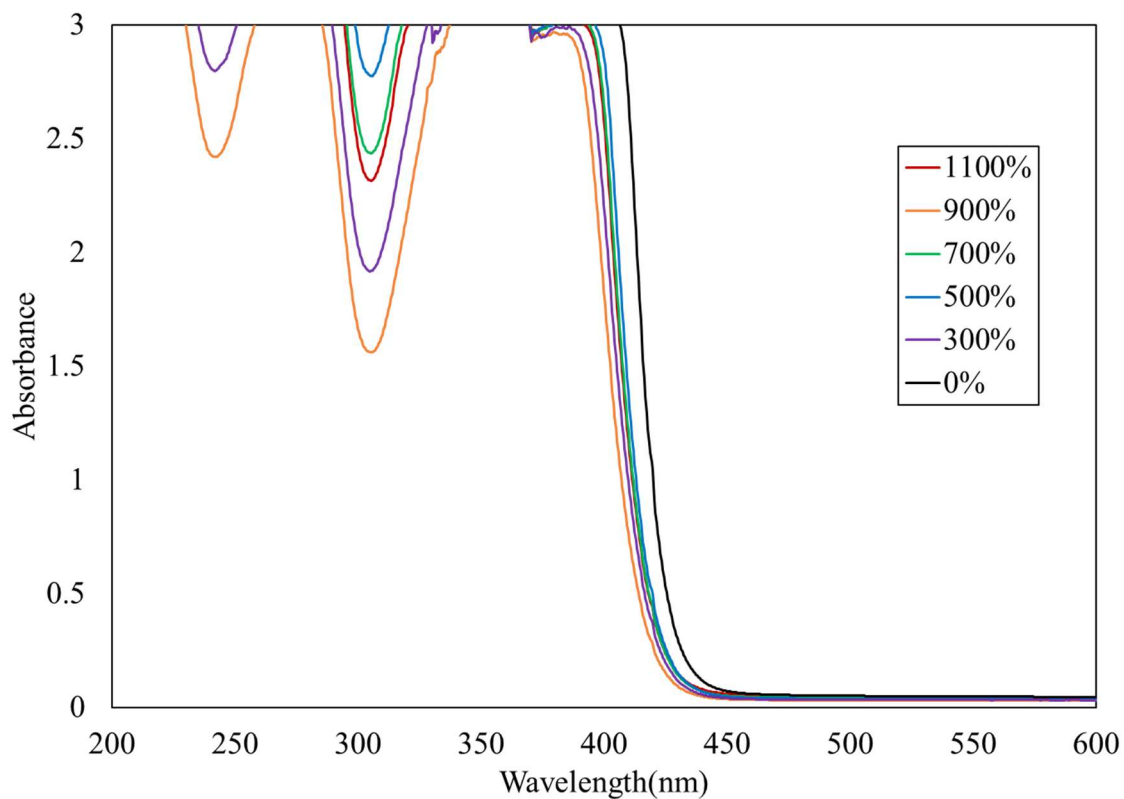


Figure 6.22. Absorption spectra corresponding to different stretching ratio of films formed by Run8.

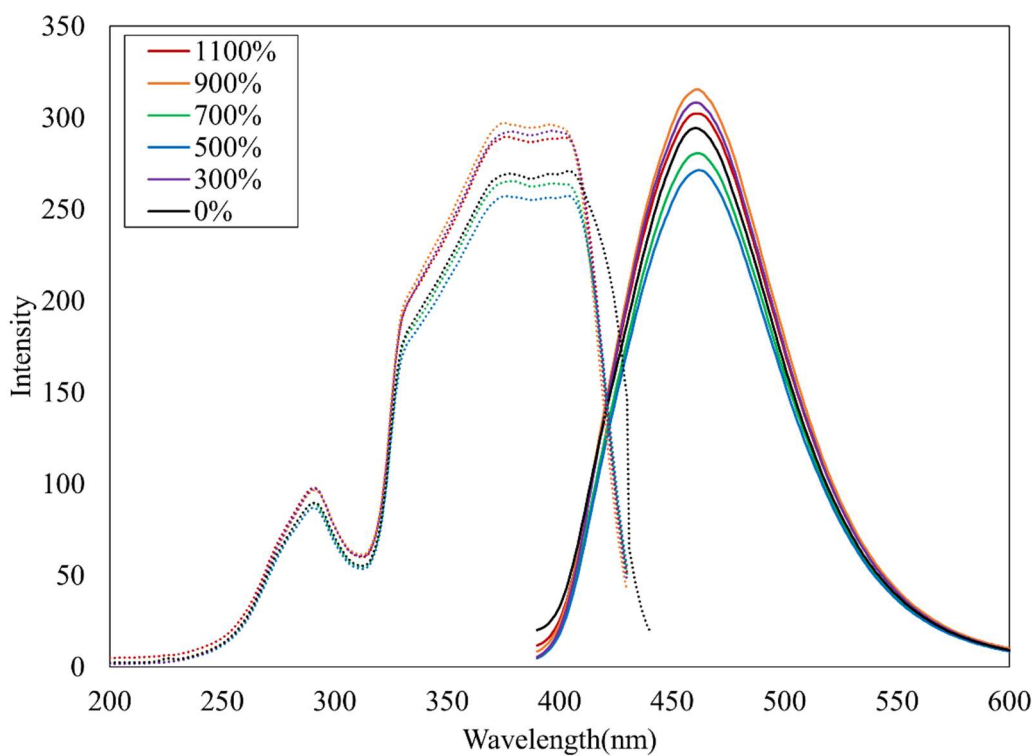


Figure 6.23. Excitation (broken line, observed at 470 nm) and fluorescence (solid line, observed at 370 nm) spectra corresponding to different stretching ratio of films formed by **Run8**.

蛍光波長はいずれも 462 nm であり、延伸率の変化に伴い蛍光波長および蛍光強度に大きな変化は見られず、メカノクロミック特性は確認されなかった。ポリマー中に微量に存在する AIE 分子部は延伸による分子の凝集状態の変化に伴い強い発光を示すと想定されたが、いずれも延伸前から強い発光を示した。したがって、ポリマー中に存在する AIE 分子 **DPEPM** は延伸前から分子運動が抑制されたため、延伸前後で AIE 分子の凝集状態が大きく変化しないため、発光性の変化が見られなかったと考えられる。

#### 6.4 結言

材料の延伸率の変化を感知して発光特性の変化を引き起こすメカノクロミックポリマーを開発するために、AIE 分子 **DPEPM** を含む、メタクリル酸メチルおよびアクリル酸ブチル共重合体 **Poly(DPEPM/MMA/BA)** を設計し合成した。**Poly(DPEPM/MMA/BA)** は **DPEPM** 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 の変化を引き起こした。また、自己修復性を示し切断後 5 時間の保持により破断伸びを切断前の 95% まで回復することが分かった。しかしながら、フィルムの延伸による外部からの機械的刺激は、ポリマー中の AIE 部の凝集状態を変化することにより発光性が変化することが期待されたが、蛍光波長および発光強度のいずれの変化も見られなかった。一方で、**Poly(DPEPM/MMA/BA)** は優れた透明性を持ち、UV 光照射により強い青色発光を示すことが分かった。このような自己修復性を有する発光フィルムは、波長変換フィルムとしての利用が可能であり、特に、太陽光パネルの表面フィルムとして利用することで、発電に効率的な波長へと変化するとともに自己修復性により、外的要因による破損を抑制することが期待される。



## 6.5 参考文献

1. T. Ikeda, J. Mamiya, Y. L. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46** (2007) 506.
2. T. Ube, H. Tsunoda, K. Kawasaki, and T. Ikeda, *Adv. Optical Mater.*, **9** (2021) 2100053.
3. H. Liu, S. Wei, H. Qiu, B. Zhan, Q. Liu, W. Lu, J. Zhang, T. Ngai, and T. Chen. *Macromol. Rapid Commun.*, **41** (2020) 2000123.
4. D. A. Davis, A. Hamilton, J. Yang, L. D. Cremar, D. V. Gough, S. L. Potisek, M. T. Ong, P. V. Braun, T. J. Martínez, S. R. White, J. S. Moore, and N. R. Sottos. *Nature*, **459** (2009) 68.
5. H. Zhang, Y. Chen, Y. Lin, X. Fang, Y. Xu, Y. Ruan, W. Weng, *Macromolecules*, **47** (2014) 6783.
6. R. C. Rohde, A. Basu, L. B. Okello, M. H. Barbee, Y. Zhang, O. D. Velev, A. Nelson, S. L. Craig. *Polym. Chem.*, **10** (2019) 5985.
7. H. Sakai, D. Aoki, K. Seshimo, K. Mayumi, S. Nishitsuji, T. Kurose, H. Ito, H. Otsuka, *ACS Macro Lett.*, **9** (2020) 1108.
8. T. Watabe, D. Aoki, H. Otsuka, *Macromolecules*, **55** (2022) 5795.
9. M. Szyszkowska, I. Bylinska, W. Wiczak, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **326** (2016) 76.
10. M. Szyszkowska, I. Bylinska, and W. Wiczak, *J. Photochem. Photobiol. A*, **348** (2017) 47.
11. M.W. Urban, D. Davydovich, Y. Yang, T. Demir, Y. Zhang, L. Casabianca, *Science*, **362** (2018) 220.

## 第7章 側鎖に AIE 部を有するポリ (*N*-イソプロピルアクリルアミド) ゲルの外部環境応答性凝集発光挙動

### 7.1 序

フォトメカニカル材料は、フォトクロミック反応を通じて巨視的な形状変化を引き起こす刺激応答材料の一つである[1-4]。材料の形状変化を引き起こす外部刺激には、湿度[5,6]、熱[7-9]、溶媒[10-12]、磁気[13]、フォトクロミック[14,15]、電気[16,17]などの様々な外部環境応答するメカニカル材料が報告されている。さらに近年では、このようなメカニカル材料と対照的な材料として、延伸や圧力などの機械刺激により材料の色や発光性が変化するメカノクロミック材料が報告されている[18,19]。前章では、延伸により樹脂の発光性を变化するメカノクロミック材料の開発を目的として、凝集発光性(AIE)分子ジフェニルアセチレン骨格を含むメタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル共重合体 **Poly(DPEPM/MMA/BA)** を合成した。**Poly(DPEPM/MMA/BA)** は自己修復性を示し、UV 光 (365 nm) 照射により青く発光した。また、その発光波長は **DPEPM** 含有率の変化により、最大で 28 nm の発光波長の変化を引き起こした。しかしながら、**Poly(DPEPM/MMA/BA)** は目的とした外部からの機械的刺激による発光強度および波長の変化は確認されず、外的刺激によるポリマー中の AIE 部の凝集状態の変化は光学特性の変化を引き起こすためには不十分であった。

そこで、刺激応答性とメカノクロミック特性を組み合わせた、ジフェニルアセチレン部を有するポリ (*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAAm) ゲルを設計した。このような材料は、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(AIE)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、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わずかな外部環境の変化を増幅し、急激な蛍光特性の変化を引き起こすと考えられる[20]。

PNIPAAm は、水中では下限臨界溶液温度 32°C 以上では凝集することが知られている。また、一方で低温領域ではポリマー鎖上の水分子の吸着と脱着により可逆的かつ不連続的な体積相転移を引き起こす[21,22]。このような、体積相転移は、溶媒組成、イオン含有量、温度等価パラメータの変化など、さまざまな環境変化によっても引き起こすことが可能である[23]。一方で、ヒドロゲルの蛍光は、凝集状態の変化中に制御が可能である。これまでに PNIPAAm および AIE 分子であるテトラフェニルエチレンの共重合により、外部温度の変化に応答した発光強度の変化がいくつか報告されている[20,24-26]。しかしながら、これらの材料は発光強度のみの変化であり発光強度および波長の変化はこれまでに報告されていない。一方で、ジフェニルアセチレン誘導体は AIE 色素の一種であり、溶媒の極性に依存し蛍光波長を変化する[27]。したがって、本研究では、刺激応答性相転移マトリックスとして AIE 分子と PNIPAAm ゲルを組み合わせた **DPEPM/PNIPAAm gel** を設計した (Figure 7.1)。したがって、NIPAAm、AIE ユニットとして (2-(methacryloyloxy)ethyl)4-((4-

(dimethylamino)phenyl)ethynyl) benzoate) (**DPEPM**)、および 架橋剤 *N,N'*-ethylenebisacrylamide (**EBAA**) を含むコポリマー **DPEPM/PNIPAAm gel** を合成し、溶媒組成および温度変化に伴うマトリックス樹脂の体積相転移による AIE 分子の凝集状態の増幅により、外部刺激にตอบสนองした光学特性の変化を検討した。

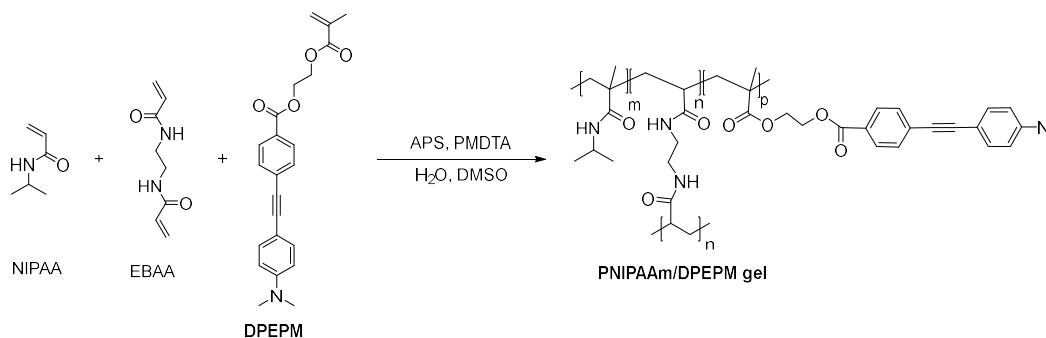


Figure 7.1. Chemical structure of **DPEPM/PNIPAAm gel**.

## 7.2 実験

### 7.2.1 試薬

Triethylamine、copper( I ) bromide、bis(triphenylphosphine)palladium( II ) dichloride、ammonium persulfate、Sodium hydroxide、dichloromethane、hexane、および ethyl acetate は富士フィルム和光純薬株式会社より購入したものをそのまま使用した。4-ethynyl-*N,N*-dimethylaniline、*p*-bromobenzoate、sodium hydroxide 1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride、4-dimethylaminopyridine、および *N,N,N',N'',N'''*-pentamethyldiethylenetriamine *N,N'*-ethylenebisacrylamide は東京化成株式会社より購入したものをそのまま使用した。*N*-isopropylacrylamide (NIPAAm) は東京化成株式会社より購入したものを hexane より再結晶により精製したものを使用した。Dimethyl sulfoxide(DMSO) は富士フィルム和光純薬株式会社製の特級試薬をモレキュラーシーブ 4A で乾燥して使用した。Hydrochloric acid は富士フィルム和光純薬株式会社より購入したものを 1 mol/L に調整した水溶液を使用した。

### 7.2.2 物性測定装置

核磁気共鳴(NMR)は Burker 社製 Ascend 400 (400 MHz)を用い、内部標準物質としてテトラメチルシラン(TMS)、重溶媒として DMSO-*d*<sub>6</sub>または CDCl<sub>3</sub>を用いて測定した。赤外吸収(IR)スペクトルは株式会社島津製作所製 IR Affinity-1S を用いて KBr 法により測定した。紫外可視吸収(UV-Vis)スペクトルは JASCO 社製 V-550 を用いて 200-900 nm の波長範囲で測定した。励起蛍光スペクトルは JASCO 社製 FP-6200 Spectrofluorometer により測定した。

### 7.2.3 DPEPM/PNIPAAm gel の体積変化の測定

合成したゲルを室温で H<sub>2</sub>O に 1 週間浸漬し、その後、5.5 cm × 1.5 cm × 1.5 cm のサイズに切断した。試験片を各混合比の DMSO と H<sub>2</sub>O の混合溶媒に室温で 1 週間浸漬した。また、ゲル膨潤の熱応答性の評価には、試験片を DMSO (30 vol%) と H<sub>2</sub>O (60 vol%) の混合液に一定温度で 1 時間浸漬したゲルを用いた。試験片の温度は非接触温度計で測定した。ゲル膨潤度 ( $V_1/V_0$ ) は膨潤後のゲル体積 ( $V_1$  [cm<sup>3</sup>]) と初期体積 ( $V_0$  [cm<sup>3</sup>]) より算出した。

### 7.2.4 4-((4-(dimethylamino)phenyl)ethynyl)benzoic acid (DPEB) の合成

50 mL ナスフラスコに 4-ethynyl-*N,N*-dimethylaniline (1.25 g, 8.61 mmol), methyl *p*-bromobenzoate (1.75 g, 8.68 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.14 g, 0.20 mmol), CuI (0.02 g, 0.11 mmol) およびトリエチルアミン 30 mL を入れ、アルゴン雰囲気下、70°C で 6 時間加熱攪拌を行った。反応終了後、沈殿物を吸引濾過により取り除き、濾液を酢酸エチル 200 mL および純水 100 mL × 3 回により有機層を抽出した。回収した有機層に硫酸アンモニウムを加え乾燥後、濾過により硫酸アンモニウムを除去し、濾液を集め減圧留去、真空乾燥を行った。乾燥後、反応容器に純水 50 mL のおよび水酸化ナトリウム (2.70 g, 67.5 mmol) を加え、還流下 6 時間加熱攪拌を行った。反応終了後、200 mL の純水に反応溶液を加え、1M 塩酸を用いて中和した。中和により析出した沈殿物を吸引濾過により回収し、繰り返し純水で洗浄した。洗浄後、室温下での一晚真空し DPEB を得た(収率: 86 %, 1.97 g, 7.43 mmol)。

**DPEB:** <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C) δ 3.0 (s, 6H), 6.72 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.37 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.52 (d, *J*=8.0 Hz), 7.90 (d, *J*=8.0 Hz, 2H); IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  3315, 2206, 1597 cm<sup>-1</sup>.

### 7.2.5 2-(methacryloyloxy)ethyl-4-((4-(dimethylamino)phenyl)ethynyl) benzoate (DPEPM) の合成

50 mL ナスフラスコに DPEB (1.95 g, 7.36 mmol), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (70 mL), 2-hydroxyethyl methacrylate (1.51 g, 11.6 mmol), および 4-dimethylaminopyridine (0.31 g, 2.51 mmol) を入れアルゴン雰囲気下氷浴中で 10 分攪拌後、1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride (2.11 g, 11.0 mmol) を少量ずつ加えた。反応溶液をアルゴン雰囲気下室温で 5 時間攪拌により反応を行った。反応終了後、純水(250 mL)を加え、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 30 mL) により有機層の抽出を行った。抽出した有機層を合わせて、硫酸ナトリウムを加え乾燥した。濾過により硫酸ナトリウムを除去したのち、濾液を減圧留去した。粗生成物のシリカゲルカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル/ヘキサン=1/2 (v/v))より精製し、DPEPM を得た (収率:37%, 1.02 g, 2.70 mmol)。

**DPEPM:** <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C) δ 1.96 (s, 3H), 3.00 (s, 6H), 4.48-4.58 (m, 4H), 5.60 (s, 1H), 6.15 (s, 1H), 6.67 (d, *J*=9.0 Hz, 2H), 7.42 (d, *J*=9.0 Hz, 2H), 7.54 (d, *J*=8.6 Hz, 2H), 7.99 (d, *J*=8.6 Hz, 2H); IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  2208, 1710, 1598, 1296 cm<sup>-1</sup>.

## 7.2.6 DPEPM/PNIPAAm gel の合成

サンプル瓶に *N*-isopropylacrylamide (5.00 g, 40.0 mmol), *N,N'*-ethylenebisacrylamide (0.05 g, 0.30 mmol), **DPEPM** (2.0 mg, 5.3  $\mu$ mol), 純水(55 mL)および DMSO (10 mL)入れアイスバス中で冷却した。反応溶液を 5 分間、アルゴンバブリングによる脱気を行った後に、ammonium persulfate (0.05 g, 0.22 mmol), および *N,N,N',N'',N''*-pentamethyldiethylenetriamine (100  $\mu$ L, 0.48  $\mu$ mol)を加えた後、24 時間冷蔵庫中で静置し、**DPEPM/PNIPAAm gel** を得た。

## 7.3 結果と考察

### 7.3.1 DPEPM/PNIPAAm gel の合成

外部環境の変化により発光性が変化するヒドロゲルを開発するために、AIE ユニット 2-(methacryloyloxy)ethyl-4-((4-(dimethylamino)phenyl)ethynyl) benzoate (**DPEPM**)を 4-Ethynyl-*N,N*-dimethylaniline と、*p*-bromobenzoate の菌頭カップリング反応後、メチルエステルの加水分解により 4-((4-(dimethylamino)phenyl)ethynyl)benzoic acid (**DPEB**) のち、2-Hydroxyethyl Methacrylate との縮合により **DPEPM** を得る。その後、合成した **DPEPM** と NIPAAm、架橋剤として *N,N'*-ethylenebisacrylamide (EBAA)、および開始剤 ammonium peroxydisulfate を用いた水系重合により **DPEPM/PNIPAAm** ゲルを合成した(Figure 7.2)。

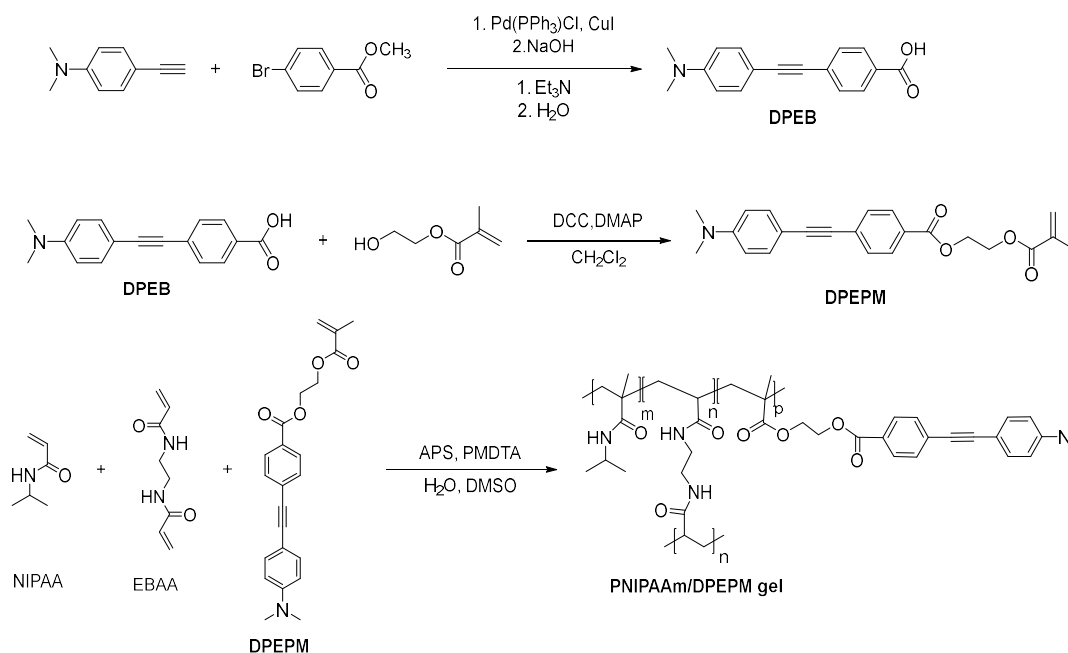


Figure 7.2. Scheme of **DPEPM/PNIPAAm gel**.

初めに、4-ethynyl-*N,N*-dimethylaniline と、*p*-bromobenzoate の菌頭カップリング反応後、メチルエステルの加水分解により 4-((4-(dimethylamino)phenyl)ethynyl)benzoic acid (**DPEB**) を収率 86%で合成した。その後、**DPEPM** と 2-hydroxyethyl methacrylate との縮合剤 1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride を用いた縮合反応により **DPEPM** を

37%で合成した(第6章参照)。次に、環境応答性発光ゲルの合成のために、初めにマトリックス樹脂である架橋剤 *N,N'*-ethylenebisacrylamide (EBAA) を含む Poly (*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) gel の合成条件の検討を行った。NIPAAm および EBAA を H<sub>2</sub>O/DMSO = 0.85/0.15 (v/v)混合溶媒中、開始剤 過硫酸アンモニウムおよび配位子として *N,N,N',N'',N''*-pentamethyldiethylenetriamine を加え、冷却下での静置により PNIPAAm gel の合成を行った。Table 7.1 に各ゲルの合成条件を示す。

Table 7.1. Composition of PNIPAAm gels.

Run	NIPAAm		EBAA		APS		PMDTA		Gel condition
	g	mmol	mg	μmol	g	mmol	μL	μmol	
1	1.04	9.16	0.1	0.3	0.05	0.22	100	0.5	No gelling
2	0.97	8.60	0.3	1.8	0.05	0.22	100	0.5	Transparent and brittle
3	1.05	9.25	1.0	5.9	0.05	0.22	100	0.5	Transparent and mouldable

NIPAAm に対して架橋剤 EBAA のモル等量が 1/30000 では、ゲル化はせず透明な溶液となった。そこで、次に EBAA を NIPAAm に対して約 1/5000 として重合を行った。反応溶液は重合により透明なゲル状の生成物を得た。しかしながら、得られた生成物は非常に脆く成型ができなかったため、Run3 ではさらに、EBAA の組成を向上し NIPAAm に対して 1/1500 の組成で重合し透明なゲルを得た。得られたゲルは弾力があり成型が可能な程度の強度を有していたことから、さらに発光分子 **DPEPM** を含む共重合ゲルの合成を行った。サンプル瓶に *N*-isopropylacrylamide (5.00 g, 40.0 mmol), *N,N'*-ethylenebisacrylamide (0.05 g, 0.30 mmol)、**DPEPM** (2.0 mg, 5.3 μmol)、溶媒として純水(55 mL)および DMSO (10 mL)を加えアイスバス中で冷却下 5 分間攪拌した。攪拌子を取り出した後、アルゴンバブリングを 5 分間行い脱気した。脱気後、ammonium persulfate (0.05 g, 0.22 mmol)、および *N,N,N',N'',N''*-pentamethyldiethylenetriamine (100 μL, 0.48 μmol)を加え、24 時間冷蔵庫中で静置し、わずかに黄色い透明な **DPEPM/PNIPAAm gel** を得た。

### 7.3.2 溶媒組成による **DPEPM/PNIPAAm gel** の体積変化

初めに溶媒組成による **DPEPM/PNIPAAm gel** の体積変化を調査した。測定には各組成溶媒に 1 週間浸漬したゲルを使用した。Figure 7.3 に異なる DMSO 組成の混合溶媒に浸漬後のゲルの画像を示す。画像中、下部に示す数字は各ゲルの DMSO 混合比率である。DMSO 含有率が 30%未満の溶媒組成では浸漬したゲルは膨潤し透明であり、DMSO 含有率が 40%以上の混合溶媒に浸漬したゲルはポリマー鎖の凝集に伴い収縮し白濁した。さらに、DMSO 含有率が 60%以上ではゲルの再膨潤が見られた。このような、ゲルの体積変化は、H<sub>2</sub>O/メタノール系で報告された PNIPAAm ゲルの不連続体積相転移と類似しており、特定の溶媒組成により、急激な体積収縮を引き起こした後、さらなる溶媒組成の変化により再膨潤することが分かった[28,29]。

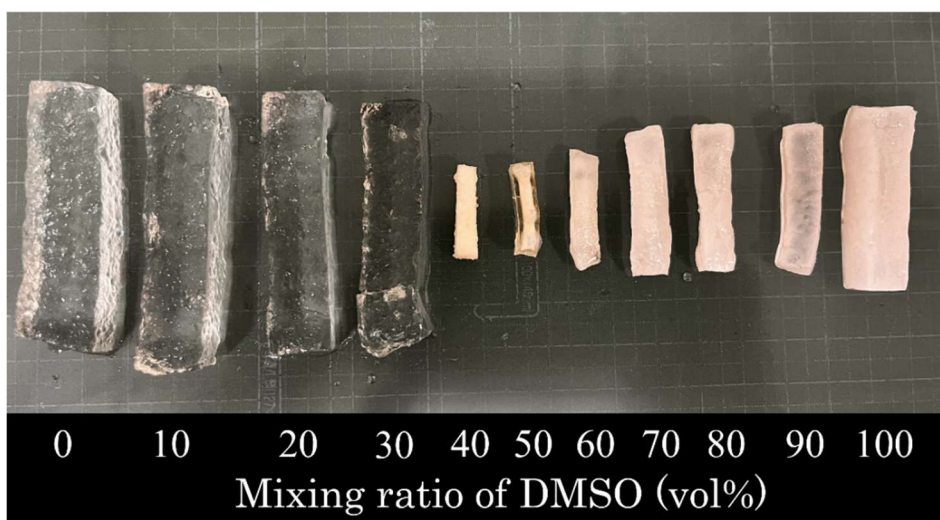


Figure 7.3. Photos of DPEPM/PNIPAAm gels after immersion in each solvent ratio of DMSO.

### 7.3.3 温度変化による DPEPM/PNIPAAm gel の体積変化

次に各混合溶液に浸漬した樹脂の温度変化による体積変化を調べた。各樹脂は一定の温度で保持したのち3辺の長さの変化より体積を算出した。Figure 7.4にDMSO組成が0から50 vol%浸漬したゲルの各温度の体積を示す。DMSO組成0から50 vol%では20°Cから30°C体積収縮を始め、さらに高温での加熱にさらに体積収縮を引き起こした。また、DMSO組成10および30 vol%では15°C以下の冷却により再膨潤が確認された。一方で、DMSO組成50 vol%以上では温度変化により体積変化は見られなかった。

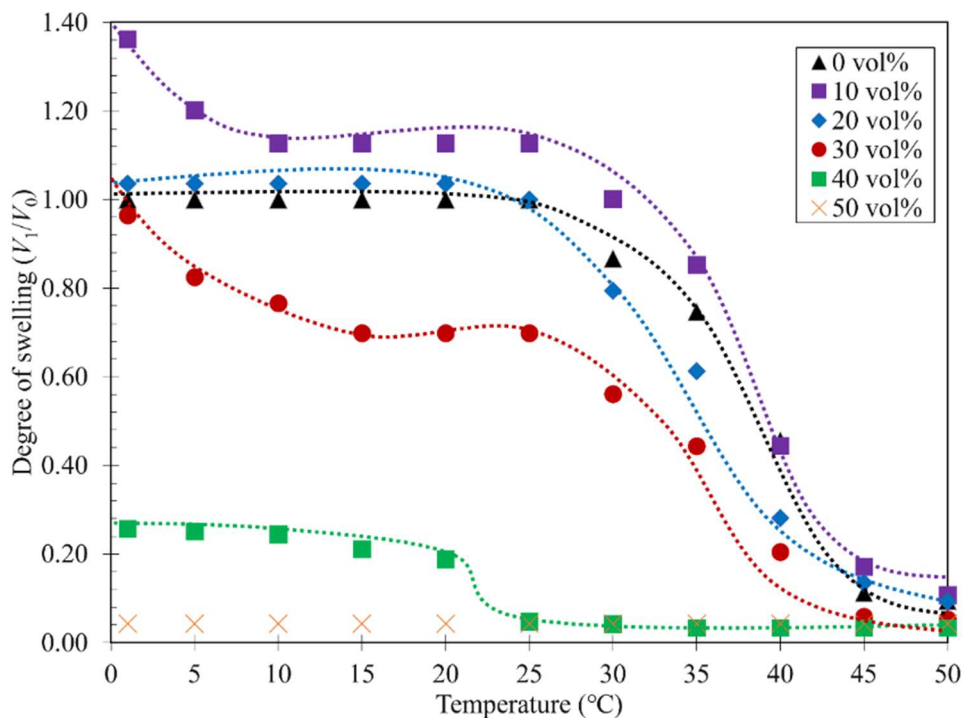


Figure 7.4. Change in gel degree of swelling with each temperature of gel.

### 7.3.4 溶媒組成による DPEPM/PNIPAAm gel の光学特性への影響

Figure 7.5 に励起波長 370 nm、および 490 nm で記録された各組成溶媒で浸漬した励起（破線）および蛍光（実線）スペクトルを示す。また、Figure 7.6 に各溶媒組成に対するゲルの膨潤率(黒丸)、励起波長(青四角)および極大蛍光波長(赤三角)を示す。励起および蛍光波長はいずれも DMSO 組成の増加により向上が見られ、蛍光波長は DMSO 組成増加により最大で 469 nm から 494 nm への長波長シフトを引き起こした。一方で、蛍光波長及び強度は DMSO 含有率 0.3 の体積相転移点付近で顕著な変化を引き起こした。Figure 7.7 に DMSO 組成に対する蛍光強度およびゲル膨潤率を示す。ゲルの蛍光強度はゲルの相転移に伴い急激に増加を引き起こした。ゲルは DMSO 組成が 50 vol%において、最も収縮し、また蛍光強度も最大となった。その後、DMSO 含有率が 60 vol%を超え増加すると、ゲルの蛍光強度は徐々に低下した。この発光強度の減少はゲルのわずかな膨潤と一致した。このような蛍光強度の増加は、PNIPAAm ゲルマトリックスの溶媒組成によるゲルの水和および脱水和にともなう膨潤・収縮により AIE 分子の凝集状態が変化したこと引き起こされたと考えられる。

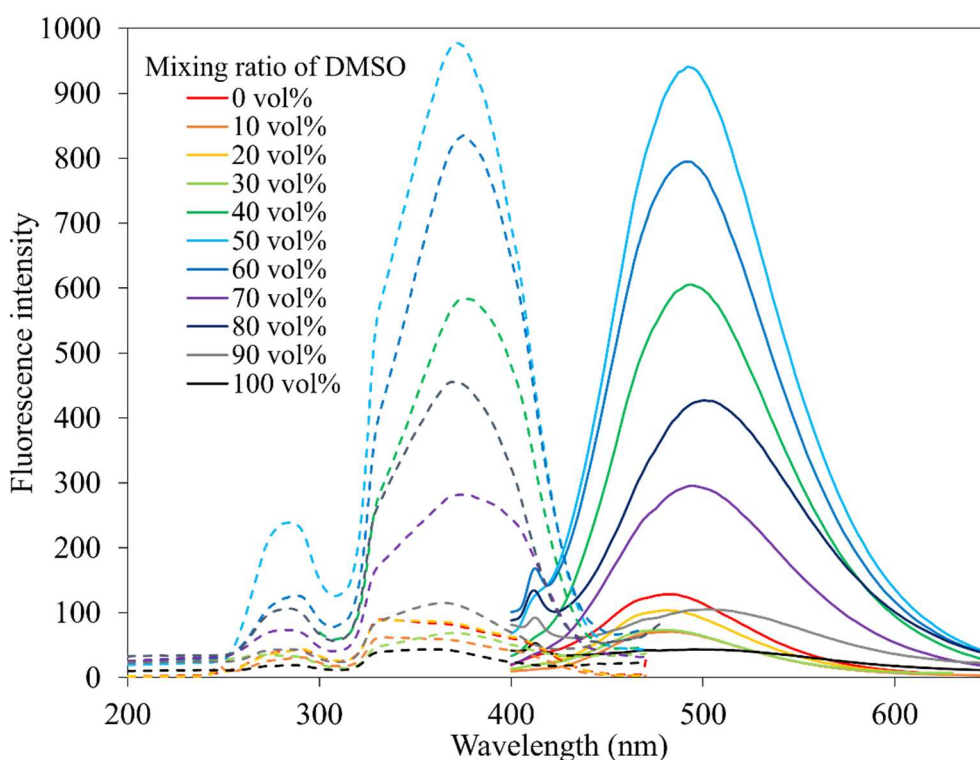


Figure 7.5. Excitation (broken line, observed at 490 nm) and fluorescence (solid line, observed at 370 nm) spectra corresponding to different solvent compositions.



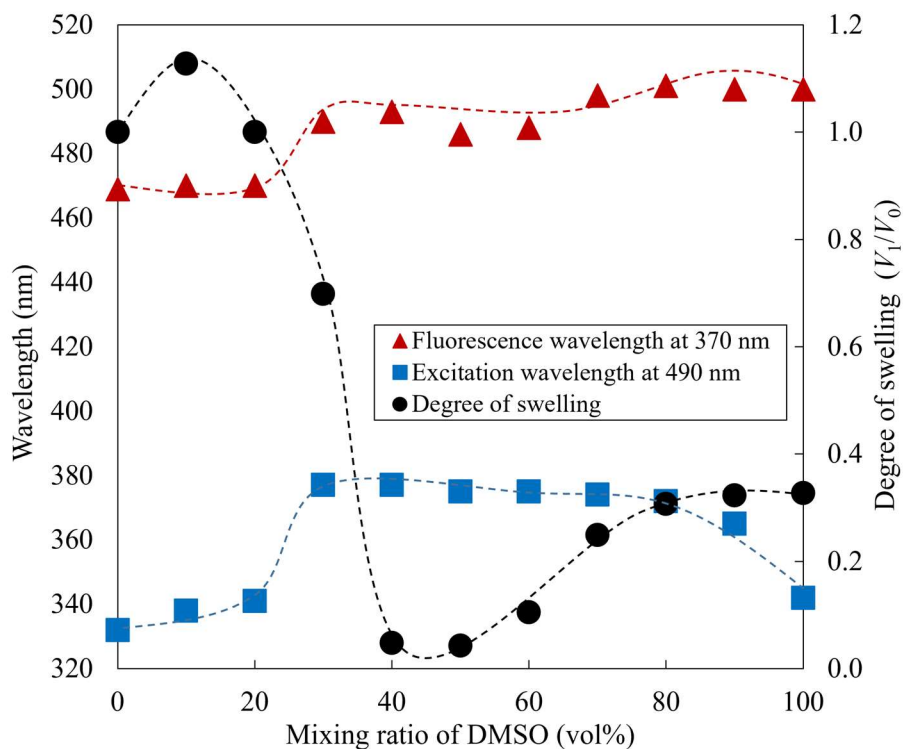


Figure 7.6. Variation in degree of swelling, excitation, and fluorescence wavelength of the gel with solvent composition in DMSO/H<sub>2</sub>O mixtures.

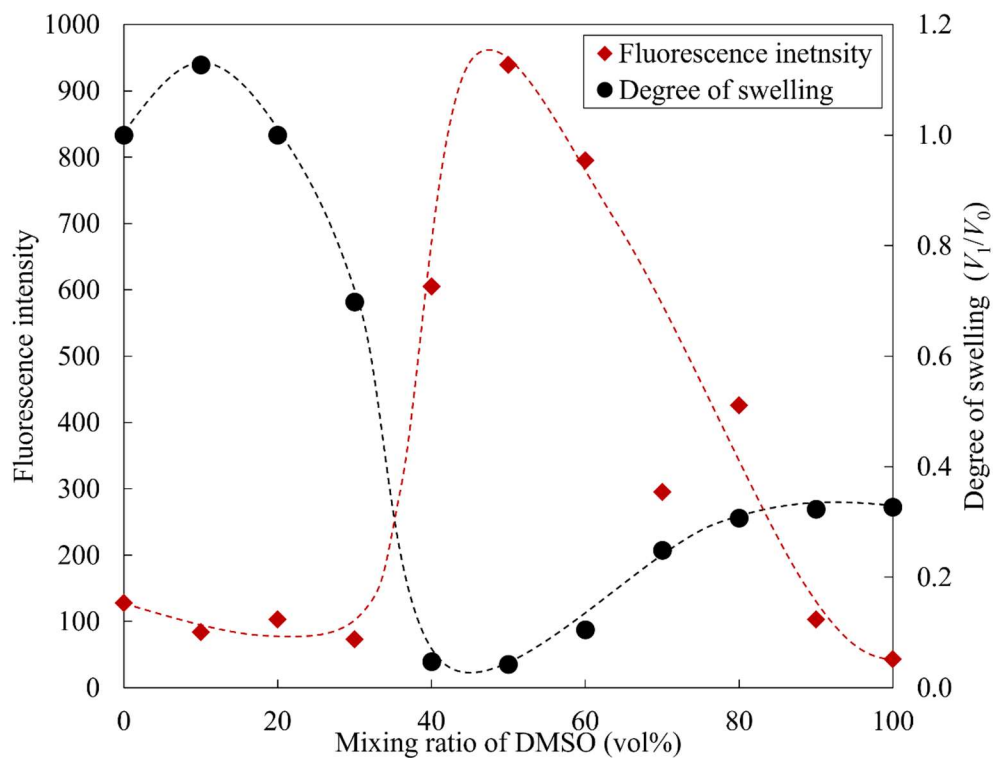


Figure 7.7. Variation in gel fluorescence intensity and degree of swelling with solvent composition in DMSO/H<sub>2</sub>O mixtures.

### 7.3.5 温度変化による DPEPM/PNIPAAm gel の光学特性への影響

Figure 7.8 に、1 から 50°C の温度範囲における DPEPM/PNIPAAm gel の励起スペクトル(破線)および蛍光スペクトル(実線)を示す。励起スペクトルは 490 nm、蛍光スペクトルは 370 nm でそれぞれ励起し測定した。蛍光強度は 1 から 30°C の温度範囲では非常に低かったが、ゲルを 35°C に加熱すると大幅に向上した。1°C から 50°C の温度変化の間で、ゲルの蛍光強度は 12 倍に増幅された。Figure 7.9 に DPEPM/PNIPAAm gel の温度変化に対する蛍光強度およびゲル膨潤率を示す。蛍光強度は 25°C まで徐々に減少し、その後、30°C から 40°C の温度範囲においてゲルの急激な収縮とともに、発光強度の増加を示した。30°C から 35°C の温度範囲で蛍光強度の不連続的な増加が観察されたが、ゲルの体積変化は連続的であった。これは、AIE 色素の局所環境が PNIPAAm ゲルマトリックスの体積変化中に大きな変化を受けていることが示唆される。Figure 7.10 に、1°C および 50°C での 365 nm の UV 照射下のゲルを示す。ゲルは 1°C で膨潤していたが、50°C の加熱により収縮して白濁した。また、365 nm の UV 光照射により膨潤状態 (1°C) では淡い青色の発光が観察され、50°C での加熱に伴うゲルの収縮により強い青色の発光を示した。

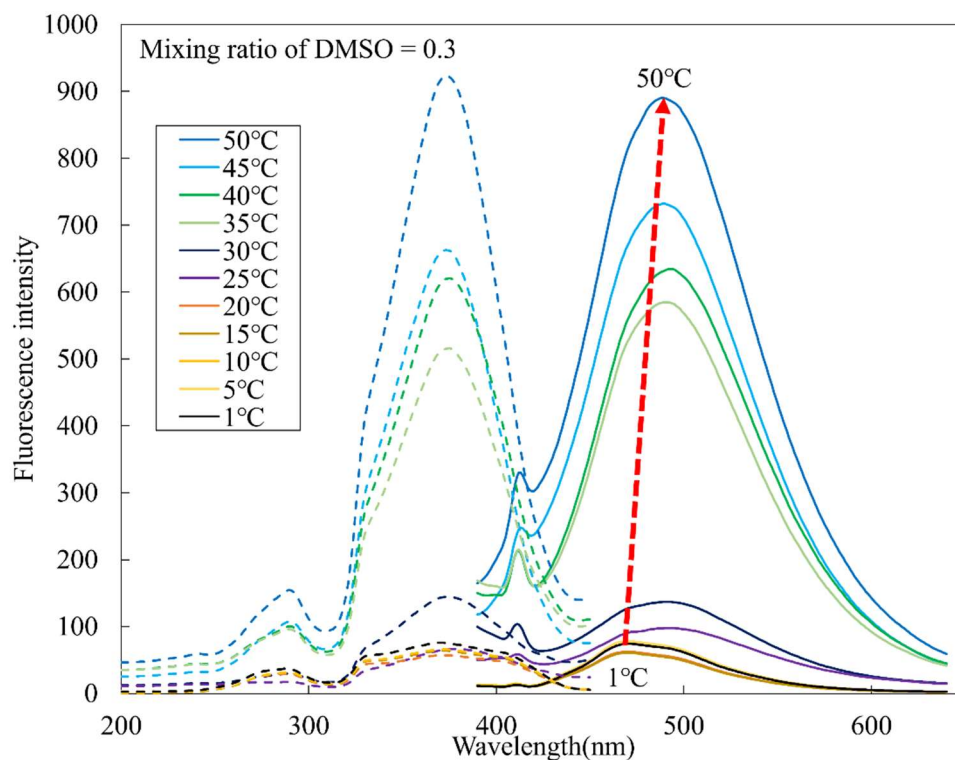


Figure 7.8. Excitation (broken line, observed at 490 nm) and fluorescence (solid line, observed at 370 nm) spectra in DMSO (30 vol%)/H<sub>2</sub>O (70 vol%) depending on each temperature of gel.

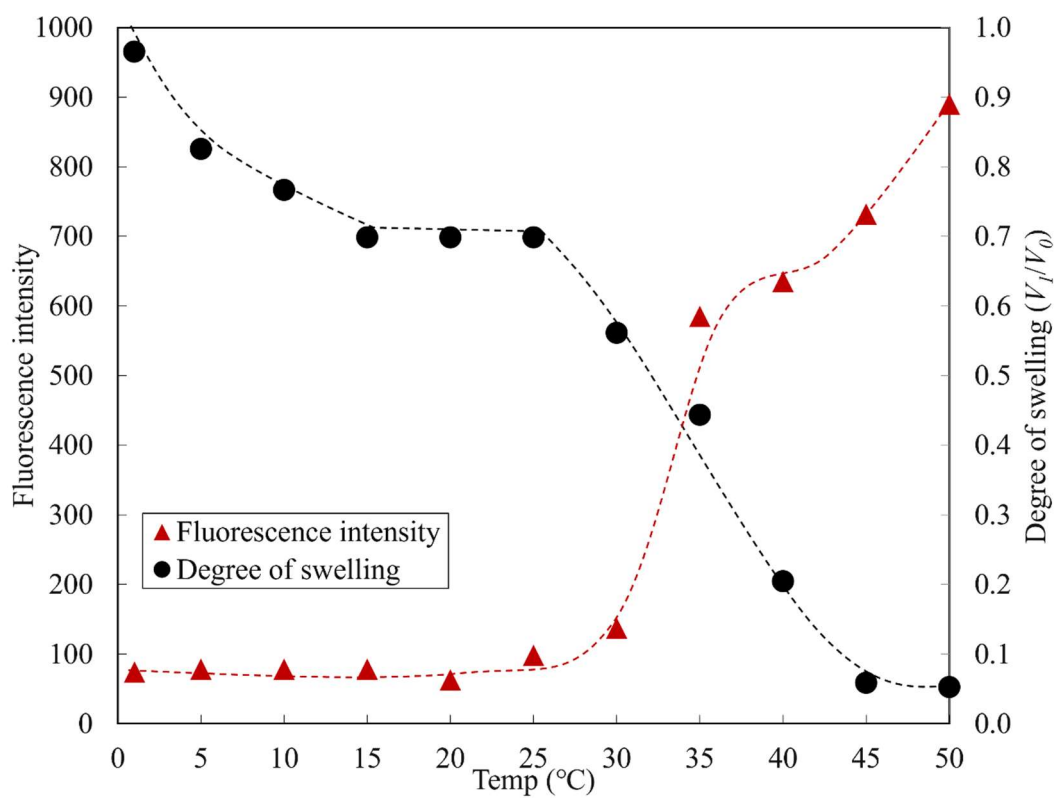


Figure 7.9. Change in gel fluorescence intensity and degree of swelling with each temperature of gel.

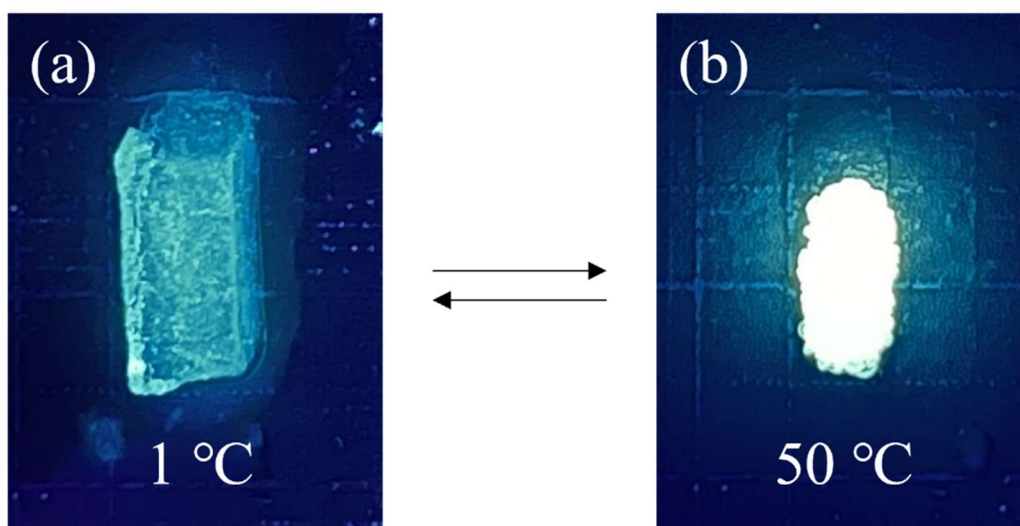


Figure 7.10. Images of gels volume change by temperature.  
 ((a) surface temperature of gels is 1°C, (b) surface temperature of gel is 50°C)

#### 7.4 結論

環境応答性の化学センサーへの利用を目的として温度、溶媒等の外部環境の変化に応答し発光特性を変化させる刺激応答性発光(DPEPM/PNIPAA)ゲルを開発した。DPEPM は AIE 色素の一例であり、蛍光は色素の凝集によって誘起される。AIE 色素と温度感受性ポリマーゲルの組み合わせにより、小さな外部温度刺激に応じた蛍光変化が強化される。このメカニズムには、PNIPAAm ゲルの体積相変化による DPEPM の凝集状態の増幅が含まれる。この新しい刺激応答性材料は、その増幅メカニズムを備えており、センサーへの応用に有望な可能性が期待される。

#### 7.5 参考文献

1. Y. Wu, Y. Yang, X. Qian, Q. Chan, Y. Wei, and Y. Ji, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59** (2020) 4778.
2. T. Ikeda, J. Mamiya, and Y. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46** (2007) 506.
3. T. Ube, H. Tsunoda, K. Kawasaki, and T. Ikeda, *Adv. Optical Mater.*, **9** (2021) 2100053.
4. Z. Liu, H. K. Bisoyi, Y. Huang, M. Wang, H. Yang, and Q. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **61** (2022) 202115755.
5. H. Okuzaki, T. Kuwabara, K. Funasaka, and T. Saido, *Adv. Funct. Mater.*, **23** (2013) 4400.
6. Z. Song, L. Ren, C. Zhao, H. Liu, Z. Yu, Q. Liu, and L. Ren, *ACS Appl. Mater. Int.*, **2** (2020) 6351.
7. C. Ohm, M. Brehmer, and R. Zentel, *Adv. Mater.*, **22** (2010) 3366.
8. T. J. White and D. J. Broer, *Nat. Mater.*, **14** (2015) 1087.
9. H. Li, R. Yang, Y. Peng, H. Cao, and J. Li, *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.*, **57** (2019) 904.
10. S. Saeki, N. Kuwahara, M. Nakata, and M. Kaneko, *Polymer*, **17** (1976) 685.
11. Y. Hu, K. Horie, H. Ushiki, F. Tsunomori, and T. Yamashita, *Macromolecules*, **25** (1992) 7324.
12. M. Asano, F. M. Winnik, T. Yamashita, and K. Horiet, *Macromolecules*, **28** (1995) 5861.
13. X. Wang, X. Li, S. Aya, F. Araoka, Y. Ishida, A. Kikkawa, M. Kriener, Y. Taguchi, Y. Ebina, T. Sasaki, S. Koshiya, K. Kimoto, and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **140** (2018) 16396.
14. A. Fujimoto, N. Fujinaga, R. Nishimura, E. Hatano, L. Kono, A. Nagai, A. Sekine, Y. Hattori, Y. Kojima, N. Yasuda, M. Morimoto, S. Yokojima, S. Nakamura, B. L. Feringa, and K. Uchida, *Chem. Sci.*, **11** (2020) 12307.
15. M. Tamaoki, D. Kitagawa, and S. Kobatake, *Cryst. Growth Des.*, **21** (2021) 3093.
16. C. Yang, Z. Liu, C. Chen, K. Shi, Lei. Zhang, X. -J. Ju, W. Wang, R. Xie, and L. -Y. Chu, *ACS Appl. Mater. Int.*, **9** (2017) 15758.
17. Y. An and H. Okuzaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59** (2020) 061002.
18. D. A. Davis, A. Hamilton, J. Yang, L. D. Cremar, D. V. Gough, S. L. Potisek, M. T. Ong, P. V. Braun, T. J. Martínez, S. R. White, J. S. Moore, and N. R. Sottos. *Nature*, **459** (2009) 68.
19. H. Sakai, D. Aoki, K. Seshimo, K. Mayumi, S. Nishitsuji, T. Kurose, H. Ito, and H. Otsuka,

- ACS Macro Lett.*, **9** (2020) 1108.
20. H. Liu, S. Wei, H. Qiu, B. Zhan, Q. Liu, W. Lu, J. Zhang, T. Ngai, and T. Chen. *Macromol. Rapid Commun.*, **41** (2020) 2000123.
  21. S. Saeki, N. Kuwahara, M. Nakata, and M. Kaneko, *Polymer*, **17** (1976) 685.
  22. Y. Hu, K. Horie, H. Ushiki, F. Tsunomori, and T. Yamashita, *Macromolecules*, **25** (1992) 7324.
  23. M. Asano, F. M. Winnik, T. Yamashita, and K. Horiet, *Macromolecules*, **28** (1995) 5861.
  24. C. Zhang, C. Liu, X. Xue, X. Zhang, S. Huo, Y. Jiang, W. -O. Chen, G. Zou, and X. -J. Liang, *ACS Appl. Mater. Int.*, **6** (2014) 757.
  25. X. -W. Sun, Z. -H. Wang, Y. -J. Li, -H.L. Yang, G. -F. Gong, Y. -M. Zhang, H. Yao, T. B. Wei, and Q. Lin, *Soft Matter*, **16** (2020) 5734.
  26. J. M. Galindo, J. Leganés, J. Patiño, A. M. Rodríguez, M. A. Herrero, E. Díez-Barra, S. Merino, A. M. Sánchez-Migallón, and E. Vázquez, *ACS Macro Lett.*, **8** (2019) 1391.
  27. M. Szyszkowska, I. Bylińska, and W. Wiczak, *J. Photochem. Photobiol. A*, **348** (2017) 47.
  28. S. Hirotsu, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **56** (1987) 233.
  29. H. Kojima, *Polymer J.*, **50** (2018) 411.

## 第 8 章 ポリシリコーン複合材料の形状記憶性

### 8.1 序

主鎖が C-C 結合からなる有機高分子材料と比較して、優れた熱安定性、耐候性、低い表面張力および良好な誘電特性を示す。そのために、シリコーン材料は、熱遮蔽材や高機能ガスケット、耐候性コーティングなど様々分野で実用されている。その中でも熱収縮シリコーン樹脂は、その優れた絶縁性から電子部品などの被覆材などに利用されており盛んに研究が行われている。シリコーン樹脂中の Si-O 結合は C-C 結合と比較してアルキル基が少なく、結合長が長いため、高分子鎖構造中の分子間力が弱い。そのため、シリコーン樹脂の力学特性は極めて低くフィラーによる強化をしなければ引張強度 0.03-0.07 MPa、破断伸び 30-40%程度である[1]。

熱収縮シリコーン樹脂の製造には大きく分けて母材となるビニル末端ポリジメチルシロキサン、フェームドシリカなどの無機フィラーおよび、形状変化の駆動力となる熱可塑性樹脂の 3 種類の要素により構成される。一般に、シリコーン樹脂は非結晶性のポリマーであるため力学強度は低く、力学強度の増加にはフィラーの添加が効果的であることが知られている。また、ポリジメチルシロキサン (PDMS) へのフェームドシリカ等の無機フィラーの添加は弾性率や破断伸びを大きく向上させることが報告されている[1,2]。このような、シリコーン樹脂のフェームドシリカによる補強のメカニズムは、シリカ中のシラノール(-Si-OH)とシリコーンエラストマー末端の OH 基およびエラストマーのシロキサン基(Si-O-Si)との水素結合による相互作用によって動的架橋が形成され、シリカ表面へのシリコーンエラストマーの分子配向(結晶化)を引き起こし、結果としてバウンドラバーを形成することによりシリコーン樹脂が補強される[3]。

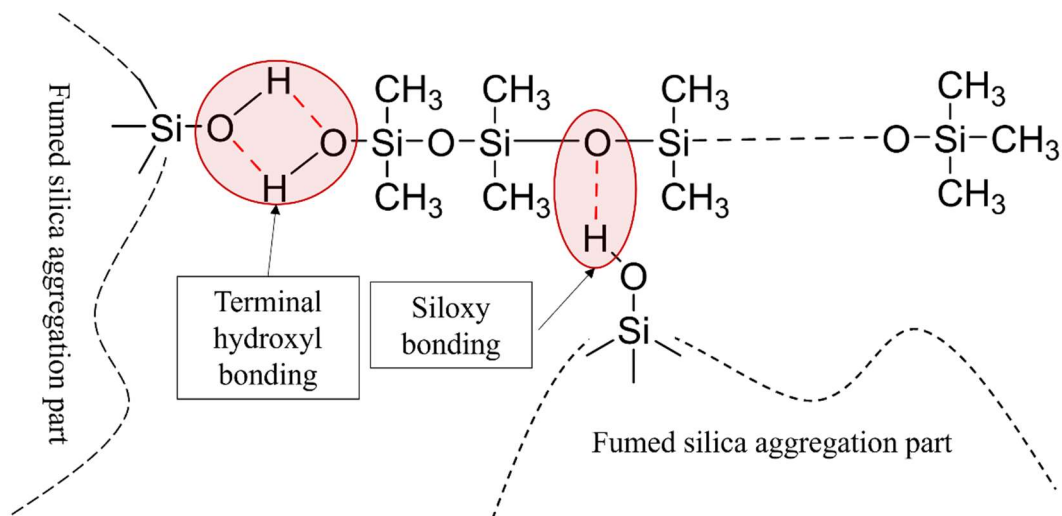


Figure 8.1. Schematic diagram of reinforcing silicone rubber with fumed silica.

一方で、樹脂化後に加熱延伸しても形状固定化はできず、再加熱による熱収縮挙動は示さない。そこで、コンポジットにポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、およびポリ塩化ビニル等の熱可塑性樹脂を添加することにより形状記憶性能を付与することができる[4]。これは、シリコーン樹脂中の熱可塑性樹脂が加熱延伸の際に引き伸ばされた状態で保持され、再加熱の際に元の等方的形状へ戻るためである(Figure 8.2)。

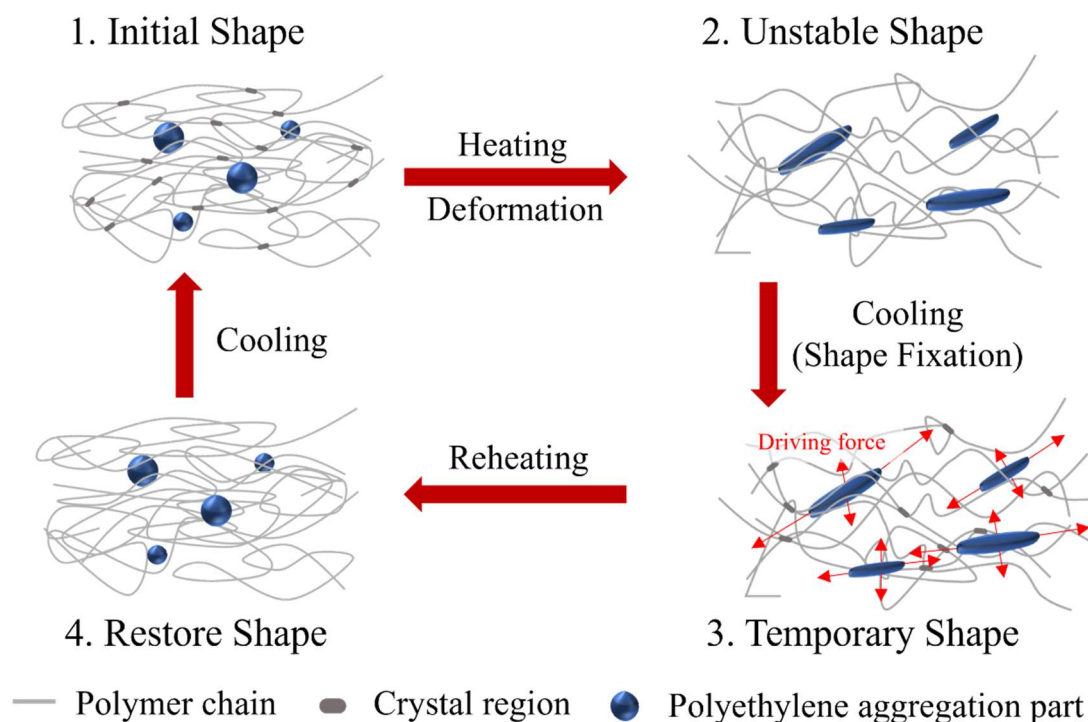


Figure 8.2. Schematic diagram of the thermal contraction mechanism of silicone rubber.

一方で、近年、石油枯渇やマイクロプラスチックの海への流出による生態系の破壊などを背景に、非石油由来材料の開発が急務である。その中で、リグニンをはじめとする木質バイオマスが一つの解決策として注目を集めている。リグニンはセルロースおよびヘミセルロースとともに植物を構成する細胞壁の構成成分の一つであり、その含有量は植物中の約 20 から 30%を占めている[5]。リグニンは植物中で細胞第一次壁および第二次壁との中間層に存在し、セルロースおよびヘミセルロースなどの木材繊維の接着的役割を果たし、細胞壁の機械的強度を向上している。現在、リグニンは木材から製紙用パルプを製造する過程で分離されており、年間約 5000 万トンが副生されているが、その大半が木材を蒸煮する薬品の回収のために燃焼されており、現在までにリグニンの材料として活用されることは僅かである[6]。その原因として、構造が  $\beta$ -O-4 結合を主として複雑に架橋しているため加工性に乏しく、また天然物由来であるために物性の不均一性が挙げられる。しかしながら、リグニンを利用したバイオマス材料を開発することはサステイナブル工学として重要

な課題である[7]。近年、森林総合研究所の山田竜彦らにより樹木残材を塩基中でエチレングリコールにより処理することにより溶媒に分散可能なエチレングリコール修飾リグニン(改質リグニン)が得られることが報告されている(Figure 8.2)[8]。改質リグニンは、高機能化および実用化を目指し、ポリイミド/改質リグニン/無機フィラー複合材が報告されガスバリア材料、工業用シール材料およびプリンタブルエレクトロニクス用基板などが開発され社会実装が進められている。また、これまでにリグニンのフィラーとしての利用も報告されておりポリ(L-ラクチド)にリグニンをフィラーとして加えることにより力学強度の向上が報告されている[9]。しかしながら、リグニンは極性が高いため、非極性ポリマーマトリックス中では凝集する傾向にあり材料の力学特性の著しい低下を引き起こすためその複合割合は非常に低い[10-12]。このような、リグニンとマトリックス樹脂間の分散性を改善するためにリグニンのエステル化[13,14]やアルキル化[15-17]などが報告されている。

そこで、本研究では、50%以上の熱収縮を示すリグニンコンポジットポリシリコーン樹脂の開発を目的として、本章前半では分子量の異なるビニル末端ポリジメチルシロキサンをジ-*tert*-ブチルペルオキシド(DTBP)を開始剤としたラジカル重合によりシリコーン樹脂を合成し、フェームドシリカおよび熱可塑性樹脂であるポリエチレンの含有率による熱物性および力学特性への組成依存性を検討した。また、後半では改質リグニンの官能基修飾によるシリコーン樹脂との分散性と複合化により力学物性への影響について検討した。

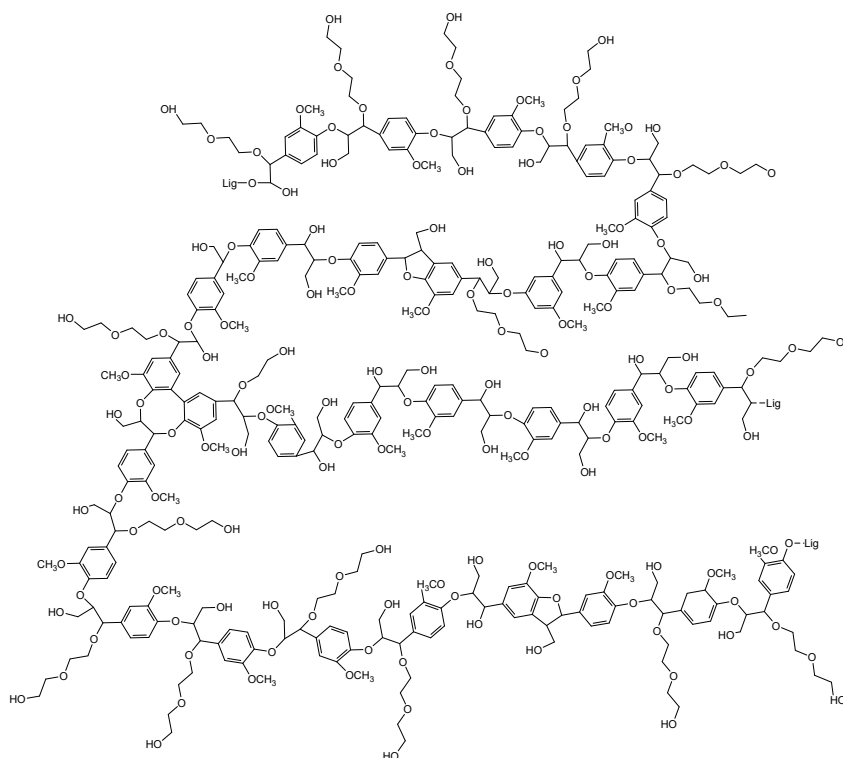


Figure 8.3. Chemical structure of glycol-lignin.



## 8.2 実験

### 8.2.1 試薬

改質リグニン(GL)は、国立研究開発法人 森林研究・整備機構 森林総合研究所にて製造、提供された試料(MP405)をそのまま使用した。Acetic anhydride、hexane、di-*tert*-butylperoxide、1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane、および chlorotrimethylsilane は東京化成工業株式会社、pyridine は富士フィルム和光純薬株式会社より購入したものをそのまま使用した。また、tetrahydrofuran(THF)は富士フィルム和光純薬株式会社製の特級試薬をモレキュラーシーブ 4A で乾燥して使用した。vinyl terminated poly(dimethylsiloxane)は Sigma-Aldrich またはアズマックス株式会社より購入したものをそのまま使用した。疎水性フィームドシリカ (RY200) は日本アエロジルより購入したものを使用した。微粉体ポリエチレン (FU-4) は住友精化株式会社よりサンプル提供をいただいたものをそのまま使用した。

### 8.2.2 物性測定装置

核磁気共鳴(NMR)は Burker 社製 Ascend 400 (400 MHz)を用い、内部標準物質としてペンタフルオロベンズアルデヒド(PFA)、重溶媒として  $\text{CDCl}_3$  を用いて測定した。赤外吸収(IR)スペクトルは株式会社製島津製作所製の IR Affinity-1S を用いて ATR 法により測定した。熱重量/示差熱(TG-DTA)測定は株式会社島津製作所製の TG/DTA 同時測定装置 SIMADZU DTG-60 を用いて昇温速度  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  で行い、窒素雰囲気中または空气中(流速  $50 \text{ mL}/\text{min}$ )にて測定した。合成した樹脂の膜厚測定には(株)ミットヨ製クーラントブルーフマイクロメータ 293-230-30 MDC-25MX を用いた。

### 8.2.3 引張試験

測定には合成した樹脂より長片 5 cm、短片 0.5 cm の短冊状にカッターにより成形した試験片を用いた。試験片の膜厚は 5 点の平均値を用いた。測定は引張速度で  $5 \text{ mm}/\text{min}$  で行った。試験結果より各樹脂の弾性率および歪みを以下の式より算出した。

$$\text{応力}(\text{MPa}) = \text{試験力}(N) / \text{断面積}(\text{mm}^2)$$

$$\text{歪み} = \text{ストローク}(\text{mm}) / \text{具間距離}(\text{mm})$$

### 8.2.4 熱収縮挙動の測定

測定には合成した樹脂を長片 2.5 cm、短片 0.5 cm の短冊状にカッターにより成形した試験片を用いた。試験片の両端を井元製作所製手動一軸延伸機(B309 型)の治具に具間距離 1.0 cm ( $L_0$ )になるように固定し  $150^\circ\text{C}$  で保温した乾燥炉中で 30 分加熱後、所定の長さまで延伸し室温下での冷却により延伸サンプルを得た。新潟精機株式会社製デジタルノギス(DT-200)を用いて延伸されたサンプル片の具間距離を測定し、これを延伸長( $L_1$ )とした。延伸したサンプル片を再度  $150^\circ\text{C}$  の乾燥炉内で 5 分間加熱し、熱収縮したサンプル長( $L_2$ )を測定し、収縮率  $= (L_1 - L_2) / L_2 \times 100$  により各樹脂の熱収縮率を算出した。

### 8.2.5 改質リグニンの水酸基の定量化

100 mL ナスフラスコに改質リグニン 92.073 g、ピリジン 100 mL(0.12 mol)、無水酢酸 100 mL(0.11 mol)を入れ 60°Cで 9h 加熱攪拌を行った。その後、反応溶液を純水 1.5 L へ少量ずつ加え再沈殿、減圧濾過を行い、続いて室温下で減圧乾燥を 20 時間行った。アセチル化リグニン(Ac-GL) 10.6 mg、内部標準としてペンタフルオロベンズアルデヒド 13.0 mg (0.07 mmol)および重溶媒として DMSO- $d_6$ を混合し  $^1\text{H}$  NMR 測定を行った。

Acetylated glycol-lignin:  $^1\text{H}$  NMR [400 MHz, DMSO- $d_6$ ]  $\delta$  6.5-7.5 (m, aromatic rings), 3.2-4.1 (m, lignin), 2.23 (s,  $\text{CH}_3\text{CO-Ar}$ , 1.8 H), 2.00(s,  $\text{CH}_3\text{CO-Al}$ , 1.0 H); IR[KBr], 2932, 2886  $\text{cm}^{-1}$ (-CH), 1761  $\text{cm}^{-1}$ (C=O).

### 8.2.6 トリメチルシリル化リグニン(TMS-LG)の合成

100 mL ナスフラスコに改質リグニン 6.02 g (25.0 mmol)、THF60 mL を入れ室温下で 10 分間攪拌し粉体を完全に溶解した。そこに 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazane 4.02 g を加え容器内をアルゴン置換したのち、還流下 5 時間加熱攪拌を行った。反応終了後、反応溶液を少量ずつヘキサン 400 mL に加え再沈殿を行った。析出した沈殿物を吸引濾過で回収しヘキサン 100 mL で洗浄後、室温下で真空乾燥を 10 時間行い、茶色粉体 5.09 g を得た。

### 8.2.7 熱収縮ポリシリコーンの合成

ビニル末端ポリジメチルシロキサン (DMS-V35) 6.01 g (0.24 mmol)を混練機に入れ、そこにフュームドシリカ (RY200) 2.40 g を 5 分かけて少量ずつ加えた。さらに微粉体ポリエチレン 0.61 g を少量ずつ加えた後、室温下で 10 分間混練を行った。ジ-*tert*-ブチルペルオキシド (DTBP) 0.04 g (0.24 mmol)を加え、1 分間混練し白濁した高粘性液体状のシリコーンコンパウンドを調製した。調製したシリコーンコンパウンドをガラス製の型へキャストし、減圧による脱泡を行った。キャスト膜表面にカプトンフィルムを被せ 200°Cに保温した乾燥炉中で 1 時間加熱反応を行い、シリコーン樹脂を得た。

## 8.3 結果と考察

### 8.3.1 ビニル末端(ポリメチルシロキサン)のビニル基の定量化

初めに、分子量の異なる末端ビニルポリ(ジメチルシロキサン)のビニル基の定量評価を行った。ビニル基の定量は $^1\text{H}$  NMR スペクトルより算出した。測定には、末端ビニルポリ(ジメチルシロキサン) 0.016 g、内部標準としてペンタフルオロベンズアルデヒド、0.012 g(0.059 mmol)を重クロロホルム 1.001 g に溶解し測定に用いた。Figure 8.4 に DMS-V21 の $^1\text{H}$  NMR スペクトルを示す。

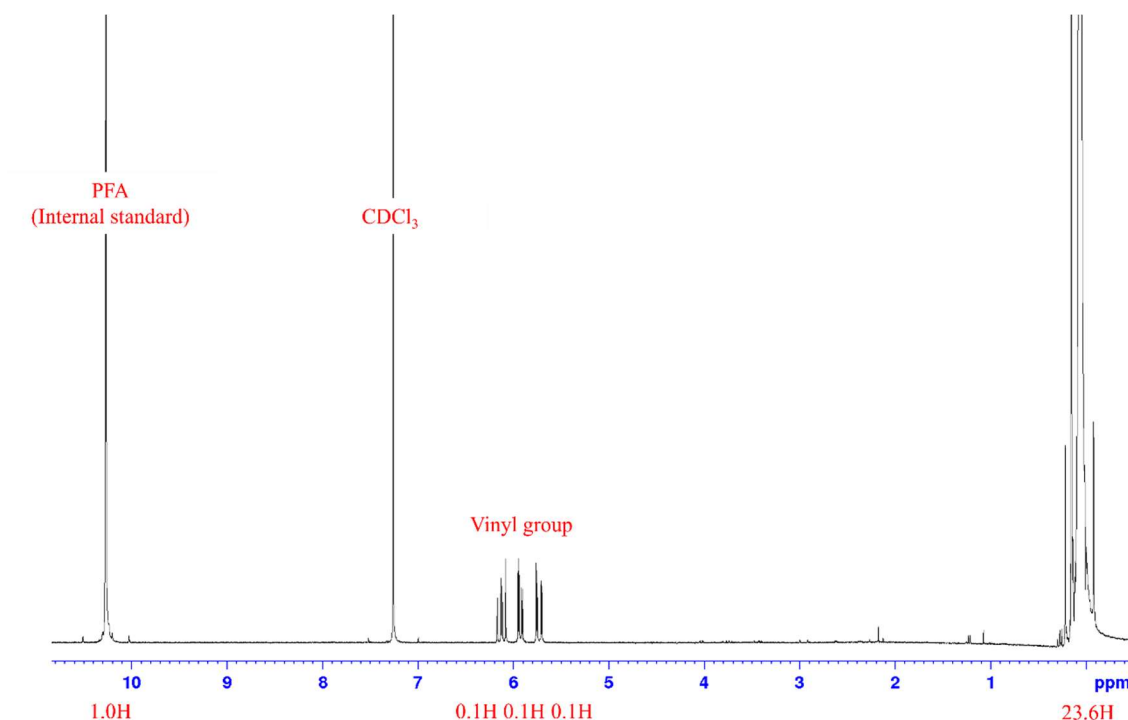


Figure 8.4.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of vinyl terminated poly(dimethylsiloxane) (DMS-V21).

10.2 ppm に内部標準であるペンタフルオロベンズアルデヒドのホルミル基のピーク、5.5 ppm から 6.2 ppm にかけて、積分比が 1 : 1 : 1 の末端ビニル基由来のピークが見られた。内部標準であるペンタフルオロベンズアルデヒド(0.06 mmol)の積分値を 1H とすると、ビニル基由来のピークの積分値は 0.11 H であった、この値からシリコーン樹脂 1 g あたりに含まれるビニル基の物質量を算出した。ビニル基は末端ビニルポリ(ジメチルシロキサン) 1 g に対し

$$\frac{0.11 \text{ H} \times 0.059 \text{ mmol}}{1 \text{ H} \times 0.016 \text{ g}} \cong 0.41 \text{ mmol/g}$$

と求めた。同様の操作により他の末端ビニルポリ(ジメチルシロキサン)のビニル基の定量化を行った。以下、Table 8.1 に各末端ビニルポリ(ジメチルシロキサン)の 1g 当たりのビニル基量の算出結果を示す。算出した結果、DMS-V25 は 0.10 mmol/g、DMS-V31 では 0.07 mmol/g であり、DMS-V35 は 0.04 mmol/g であり 4 サンプル中、ビニル含有率が最小であり、最大は DMS-V21 の 0.41 mmol/g であった。以下、樹脂の合成には、 $^1\text{H}$  NMR より算出された Table 8.1 中のビニル基の算出値を用いて分子量の計算を行った。

Table 8.1. Amount of vinyl group of series of vinyl terminated poly(dimethylsiloxane).

Sample	PFA (internal standard)		DMS-V		Amount of vinyl group mmol/g
	Weight g	Amount of substance mmol	Integral	Weight g	
DMS-V05	0.013	0.06	0.62	0.015	2.69
DMS-V25	0.010	0.05	0.02	0.010	0.10
DMS-V31	0.016	0.08	0.01	0.011	0.07
DMS-V35	0.012	0.06	0.01	0.016	0.04

### 8.3.2 架橋密度の異なるシリコーン樹脂の合成

初めに信越ポリマー株式会社の特許[17]をもとにビニル末端ポリジメチルシロキサンにヒュームドシリカ(RY200) 30 重量部、熱可塑性樹脂 (FU-4) 50 重量部および重合開始剤としてジ-*tert*-ブチルペルオキシドをビニル基に対して等量となるように加え混練することでシリコーンコンパウンドを調整し、これをガラス型にキャストし 200°Cで加熱反応を行い、熱収縮シリコーンを合成した。ビニル含有率の異なるビニル末端ポリ(ジメチルシロキサン)を用いて同様の操作により架橋密度の異なるシリコーン樹脂の合成を行った。Table 8.2 に各樹脂のモノマー組成を示す。

Table 8.2. Composition of series of composite silicone rubbers.

Sample	DMS-V		RY200		FU-4		DTBP		DTBP/Vinyl	State of product
	g	mmol	g	g	g	mmol				
DMS-V21	5.08	2.08	1.52	2.53	0.31	2.14	1.03	Flexible and strong rubber		
DMS-V25	5.00	0.50	1.52	2.52	0.08	0.56	1.11	Flexible and strong rubber		
DMS-V31	5.03	0.35	1.51	2.52	0.05	0.36	1.02	Flexible and strong rubber		
DMS-V35	5.52	0.22	1.51	2.52	0.03	0.22	0.99	Flexible and strong rubber		

得られたシリコーン樹脂はすべて白色の柔軟なゴム状の樹脂となった。

### 8.3.3 架橋密度の異なる熱収縮シリコーン樹脂の熱物性への影響

初めに、架橋密度の異なる各樹脂の熱物性評価を TG-DTA を測定した。Figure 8.5 に窒素雰囲気中において昇温速度 5°C/min で測定した TG-DTA 曲線を示す。また、各シリコーン樹脂の熱分性を Table 8.3 に示す。

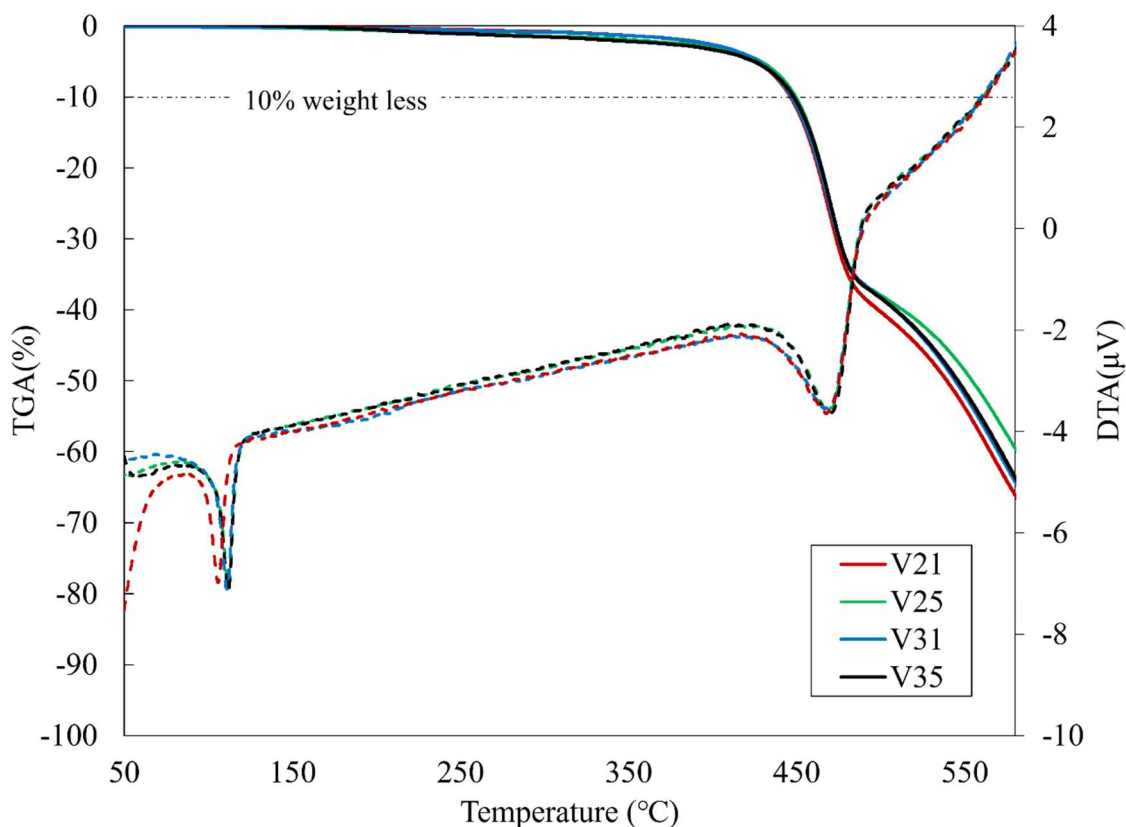


Figure 8.5. TG-DTA curves of series of silicone rubbers.

Table 8.3. 10% weight loss temperature, softening temperature, and decomposition temperature of series of silicone rubbers.

Sample	10% weight loss temperature °C	Softening temperature °C	Decomposition temperature °C
V21	446	106	471
V25	449	112	471
V31	447	112	471
V35	448	112	471
Polyethylene(FU-4)	435	118	469

重量減少曲線(実線)より、各シリコーン樹脂の 10%重量減少温度はいずれも 450°C程度であった。また、DTA 曲線よりいずれも 110°C及び471°Cに吸熱ピークが見られた。吸熱ピーク

クの同定のために、複合化したポリエチレン(FU-4)の TG-DTA を測定したところ、118°Cおよび 469°C付近に吸熱ピークが観測された。また、ポリエチレンはホットプレート上での 120°Cでの加熱により粘性液体状に変化したことから 118°Cの吸熱ピークはポリエチレンの軟化温度に対応すると考えた。一方で、469°Cに観測された吸熱ピークと同時に重量減少が見られることから熱分解温度であると考えられる。このことから、各シリコーン樹脂の低温側の吸熱ピークは樹脂の軟化温度であり、高温側は樹脂の熱分解に対応すると考えられる。

### 8.3.4 架橋密度の異なる熱収縮シリコーン樹脂の力学強度への影響

合成したビニル基含有率の異なる熱収縮シリコーンの引張試験により力学物性への影響を検討した。測定には、合成した樹脂よりカッターを用いて 5 cm×0.5 cm に調整したサンプル片を使用した。引張用治具に両端 2 cm を挟み込み、具間距離 1 cm として引張速度 10 mm/min で測定した。Table 8.4 に各シリコーン樹脂の引張試験結果を示す。また、Figure 8.6 にビニル基含有率の異なるシリコーン樹脂の応力-ひずみ曲線を示す。

樹脂の最大応力はビニル基の含有率により依存性は見られず 5.0 - 6.5 MPa 程度であった。一方で、各樹脂の破断伸びはビニル基の含有率の低下により明らかな向上が見られた、Figure 8.7 にビニル基含有率に対する破断伸びおよびヤング率を示す。

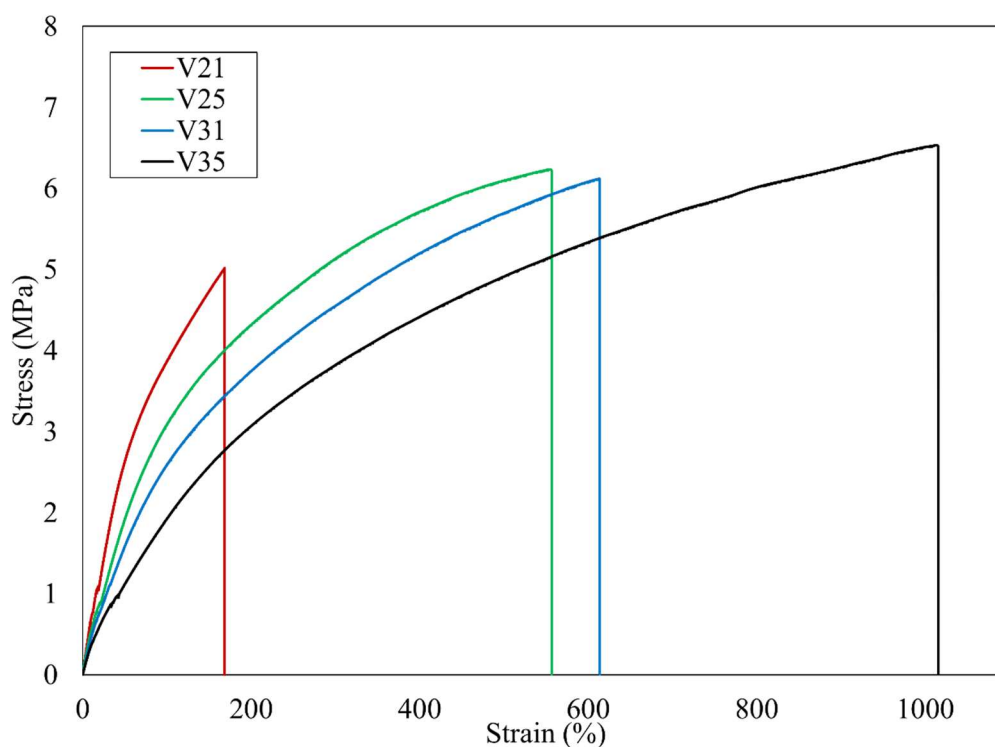


Figure 8.6. Stress-strain curves of silicone rubbers with different vinyl content

Table 8.4. Maximum stress, elongation at break and Young's modulus of a series of silicone rubbers with different vinyl content.

Sample	Run	Amount of vinyl group mmol/g	Maximum stress MPa	Average MPa	Elongation at break %	Average %	Young's modulus MPa	Average MPa
V21	1	0.41	4.96	4.96	145	149	8.50	7.89
	2		5.18		162		8.93	
	3		4.97		141		4.34	
	4		5.02		169		9.16	
	5		4.65		125		8.53	
V25	1	0.1	7.75	6.79	491	507	6.68	6.18
	2		6.81		476		5.69	
	3		6.50		518		5.78	
	4		6.67		491		6.33	
	5		6.23		557		6.42	
V31	1	0.07	6.12	6.10	614	554	4.20	5.27
	2		6.05		496		5.08	
	3		6.07		542		6.01	
	4		6.00		518		4.96	
	5		6.25		598		6.08	
V35	1	0.04	5.18	6.18	1169	1063	4.00	3.59
	2		6.35		1273		3.43	
	3		6.34		919		3.07	
	4		6.51		940		3.36	
	5		6.53		1016		4.06	

図中、黒四角で示す破断伸びのプロットから、ビニル含有率の低下により破断伸びの向上が見られた。ビニル含有率が最も多いDMS-V21を用いたシリコーン樹脂では破断伸びは150%程度であったのに対して、ビニル含有率の最も少ない DMS-V35 では 1000%程度であり、ビニル含有率の低下により 7 倍以上の破断伸びの向上が見られた。一方で、図中赤三角で示すヤング率はビニル含有率の増加によりヤング率が向上することが分かった。ビニル含有率に対する破断伸びヤング率の関係には対比関係が見られ、ビニル含有率つまり樹脂内の架橋密度の増加は、樹脂の伸び率を低下し、変形しにくい硬い材料となることが分かった。一方で、材料の架橋密度の変化は、最大応力への依存性は見られなかった。これ

らのことから、より収縮率の大きなシリコーン樹脂を合成するためには、よりビニル含有率の低いビニル末端ポリ(ジメチルシロキサン)を用いる必要があることが分かった。

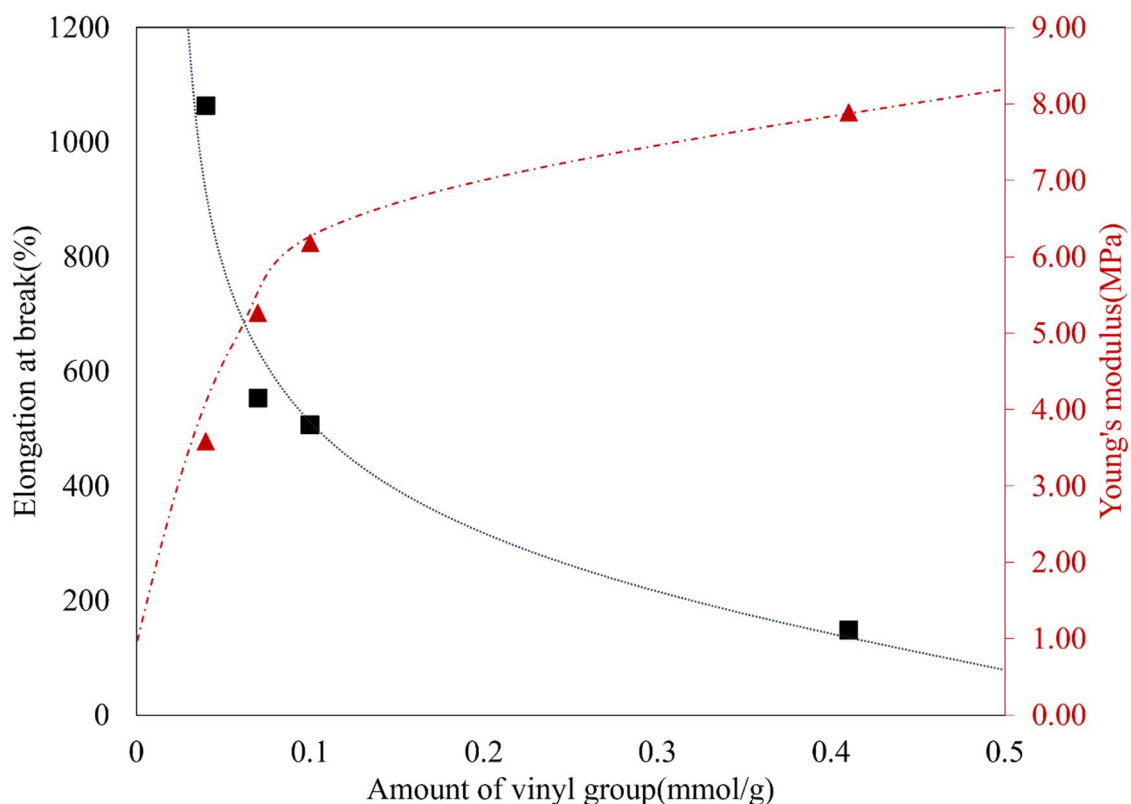


Figure 8.7. Elongation at break and a Young's modulus versus vinyl content for a series of rubbers.

### 8.3.5 熱収縮シリコーンの組成最適条件の検討

これまでに、シリコーン樹脂内の架橋密度は破断伸び及びヤング率に大きく影響することが分かった。そこで、樹脂内に添加する無機フィラーおよび熱可塑性樹脂の組成による熱物性および力学特性へ影響を検討した。ここでは、ビニル含有率の最も少ない DMS-V35 を用いてフィラーの含有率の異なるシリコーン樹脂を合成した。

#### 8.3.5.1 無機フィラー含有率の異なるシリコーン樹脂の合成

初めに、フェームドシリカ含有量の最適値を検討するために、ビニル末端ポリジメチルシロキサン(DMS-V35)にヒュームドシリカ(RY200) 30 重量部、および重合開始剤として *tert*-ブチルペルオキシド(DTBP)をビニル基に対して等量となるように加え混練することでシリコーンコンパウンドを調整し、これをガラス型にキャストし 200°Cで加熱反応することにより、熱収縮シリコーン樹脂を合成した。同様の操作によりヒュームドシリカの組成を 0 から 70 重量部まで変化し樹脂の合成を行った。Table 8.5 に各樹脂のモノマー組成一覧を示す。合成したいずれのシリコーン樹脂も白濁したゴム状の樹脂となった。



Table 8.5. Composition of series of composite silicone rubbers.

Sample	DMS-V35		R200	DTBP		DTBP/Vinyl	State of product
	g	mmol	g	g	mmol		
V35-RY0	3.03	0.12	0.00	0.02	0.13	1.09	Flexible and strong rubber
V35-RY10	6.01	0.24	0.60	0.04	0.25	1.03	Flexible and strong rubber
V35-RY20	6.00	0.24	1.21	0.04	0.24	1.00	Flexible and strong rubber
V35-RY30	6.01	0.24	1.80	0.04	0.24	1.00	Flexible and strong rubber
V35-RY40	6.01	0.24	2.40	0.04	0.24	1.00	Flexible and strong rubber
V35-RY50	6.02	0.24	3.01	0.04	0.24	0.99	Flexible and strong rubber
V35-RY60	6.01	0.24	3.60	0.04	0.24	1.00	Flexible and strong rubber
V35-RY70	6.01	0.24	4.21	0.04	0.24	1.00	Flexible and strong rubber

### 8.3.5.2 フェームドシリカ含有率の異なるシリコーン樹脂の熱物性

初めに各樹脂の熱物性の評価をするために TG-DTA を測定した。各樹脂の窒素雰囲気下において昇温速度 5°C/min で測定した TG-DTA 曲線をそれぞれ Figure 8.8 に示す。また、Table 8.6 に各樹脂の TG-DTA の結果を示す。

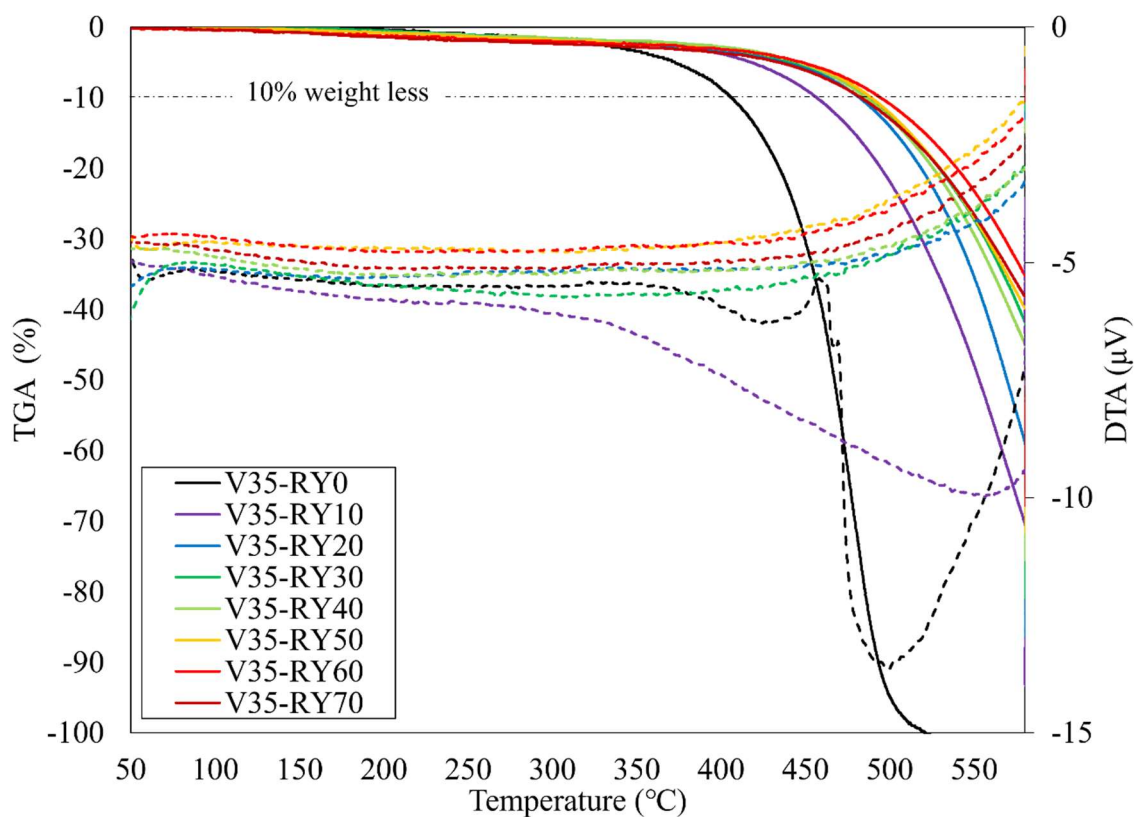


Figure 8.8. TG-DTA curves of silicone rubbers with different fumed silica composition ratios.

Table 8.6. 10% weight loss temperature, and decomposition temperature of series of silicone rubbers.

Sample	Composition ratio of fumed silica wt%	10% weight loss temperature °C	Decomposition temperature °C
V35-RY0	0	406	427
V35-RY10	10	457	561
V35-RY20	20	482	—
V35-RY30	30	488	—
V35-RY40	40	486	—
V35-RY50	50	489	—
V35-RY60	60	495	—
V35-RY70	70	483	—

TGA 曲線(実線)より、10%重量減少温度はヒュームドシリカの複合化により向上が見られヒュームドシリカを含まない V35-RY0 では 406°Cであったが、10 重量部シリコーン樹脂に添加することにより 50°C以上も向上した。さらに、30 重量部フュームドシリカを含む V35-RY30 では約 490°Cであり、その後ヒュームドシリカ含有量が増加しても変化は見られずいずれも 490°C程度であった。DTA 曲線より、V35-RY0 では重量減少とともに 2つの吸熱ピークが観測され、いずれも熱分解温度であると考えた。一方で 20 重量部以上のヒュームドシリカを含むシリコーン樹脂では明確な熱分解に伴う DTA 曲線の変化は見られなかった。これらのことから、30 重量部以上のフュームドシリカの添加により 80°C以上の耐熱性が向上することが分かった。

### 8.3.5.3 フュームドシリカ含有率の異なるシリコーン樹脂の力学物性

ヒュームドシリカ含有率の異なる熱収縮シリコーンの引張試験により力学物性への影響を検討した。測定には、合成した樹脂をカッターにより 5 cm×0.5 cm に成形したサンプル片を使用した。引張用治具に両端 2 cm 挟み込み、具間距離 1 cm として引張速度 10 mm/min で測定した。Table 8.9 に各ポリマーの引張試験結果を示す。また、Figure 8.10 に架橋密度の異なる樹脂の応力-ひずみ曲線を示す。各樹脂の破断伸びは、フュームドシリカの含有率により明確な変化が見られ、樹脂中のフュームドシリカが 0 重量部では約 120%であり、40 重量部では 1200%以上であり、10 倍程度の破断伸びの向上が見られ、その後、さらにフュームドシリカの含有率を増加したところ、徐々に破断伸びの低下が見られた。最大応力では、フュームドシリカが 60 重量部まで向上が見られ最大で 7.5 MPa であった。Figure 8.8 にフュームドシリカ含有率に対する最大応力、ヤング率および破断伸びを示す。最大応力、ヤング率及び破断伸びはいずれもフュームドシリカ含有率の増加に伴い、変化が見られた、いずれもフュームドシリカ含有率 0 から 40 重量部で向上傾向にあり、その後、低下または一定のとなった。このような、シリコーン樹脂のヒュームドシリカによる補強のメカニズム

ムはフェームドシリカ中のシラノール基とシリコーン樹脂のシロキサン基との水素結合による架橋形成により、シリコーン樹脂の補強が引き起こされる<sup>[2]</sup>。したがって、シリコーン樹脂中に添加するフェームドシリカの最適値は破断伸びが最大となった 40 重量部であると結論付けた。

Table 8.7. Maximum stress, elongation at break and Young's modulus of a series of silicone rubbers with different fumed silica content.

Sample	No.	Fumed silica content wt%	Elongation at break	Average	Maximum stress	Average	Young's modulus	Average
			%	%	MPa	MPa	MPa	MPa
V35-RY0	1	0	126	126	0.20	0.20	0.33	0.12
	1		39		0.39			
V35-RY10	2	10	138	249	0.35	0.55	0.52	0.56
	3		236		0.46			
	4		311		0.67			
V35-RY20	5	20	309	451	0.74	1.59	0.67	0.70
	1		624		1.79			
	2		346		1.37			
	3		382		1.44			
	4		472		1.76			
V35-RY30	5	30	430	777	1.56	3.62	0.83	0.93
	1		789		3.79			
	2		760		3.67			
	3		781		3.86			
	4		618		3.15			
V35-RY40	5	40	939	1064	3.61	5.85	1.94	1.27
	1		1224		6.65			
	2		942		5.83			
	3		1133		5.34			
	4		954		5.97			
V35-RY50	5	50	1065	828	5.49	5.23	2.13	1.91
	1		874		4.84			
	2		844		4.77			
	3		742		4.32			
	4		1014		6.33			
V35-RY60	5	60	666	787	5.91	6.76	2.20	2.02
	1		895		6.93			
	2		739		6.43			
	3		839		7.63			
	4		721		6.46			
V35-RY70	5	70	740	601	6.36	4.11	1.62	1.82
	1		579		4.61			
	2		556		4.40			
	3		609		3.29			
	4		561		4.07			
	5		698		4.17		1.79	

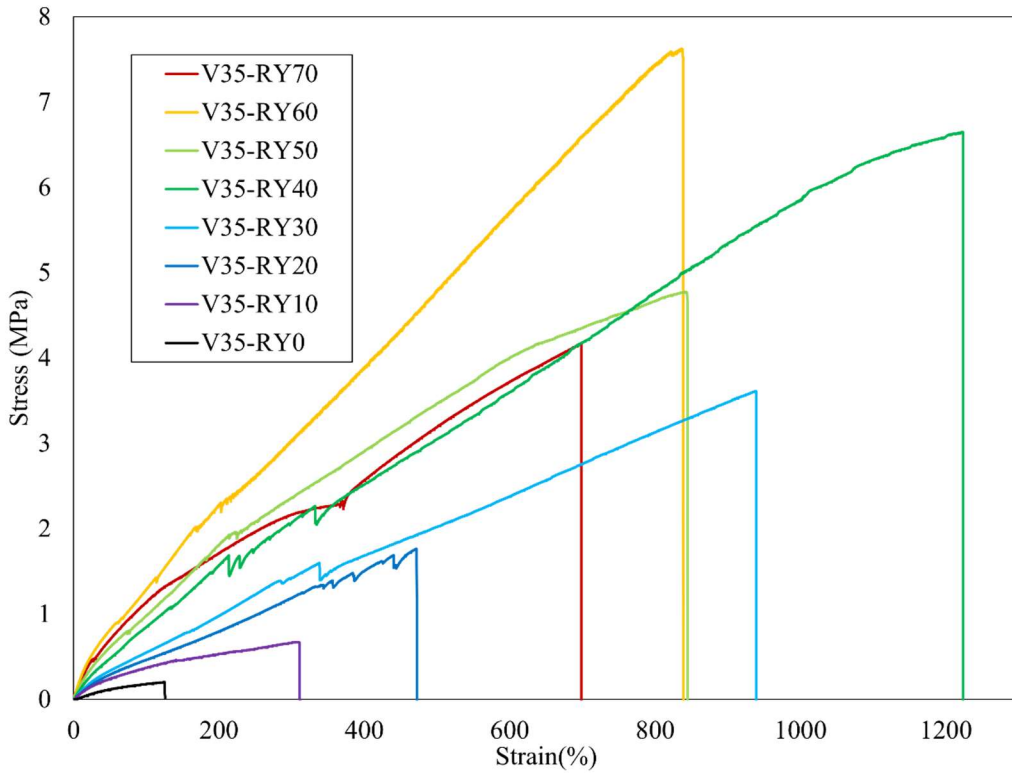


Figure 8.9. Stress-strain curves of silicone rubbers with different fumed silica composition.

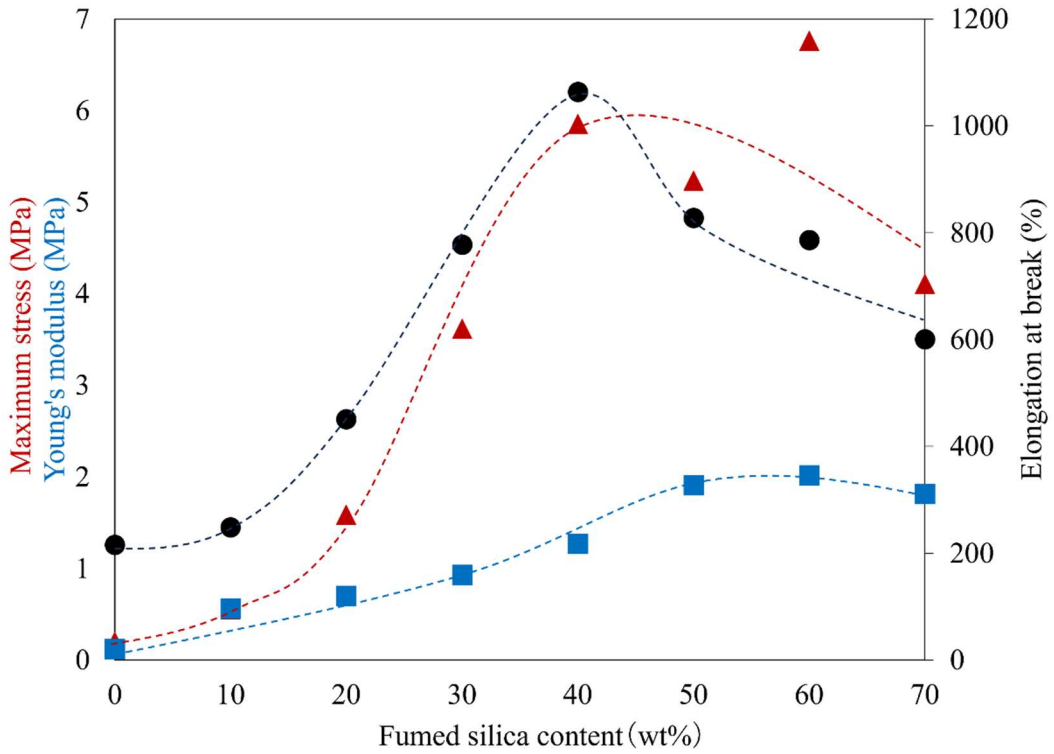


Figure 8.10. Elongation at break, maximum stress and Young's modulus corresponding to fumed silica content for a series of rubbers.

#### 8.3.5.4 ポリエチレン含有率の異なるシリコーン樹脂の合成

次に、微粉体ポリエチレン(FU-4)の含有率の最適値を検討するためにビニル末端ポリジメチルシロキサン(DMS-V35)にヒュームドシリカ(RY200) 30 重量部、微粉体ポリエチレン(FU-4) 50 重量部、および重合開始剤としてジ-*tert*-ブチルペルオキシドをビニル基に対して等量となるように加え混練することでシリコーンコンパウンドを調整し、これをガラス型にキャストし 200°Cで加熱反応することにより、熱収縮シリコーンを合成した。同様の操作によりヒュームドシリカ含有量が 0 から 70 重量部まで変化し樹脂を合成した。Table 8.8 に各樹脂のモノマー組成一覧を示す。得られた樹脂はいずれも白色の柔軟で丈夫なゴム状の樹脂であった。

Table 8.8. Composition of series of composite silicone rubbers.

Sample	DMS-V35		RY200	FU-4	DTBP		DTBP/Vinyl	state of rubber
	g	mmol			g	g		
V35-RY40	6.01	0.24	2.40	—	0.04	0.24	1.00	Flexible and strong rubber
V35-RY40-PE10	6.02	0.24	2.40	0.61	0.04	0.26	1.08	Flexible and strong rubber
V35-RY40-PE30	6.01	0.24	2.40	2.40	0.04	0.25	1.05	Flexible and strong rubber
V35-RY40-PE50	6.01	0.24	2.40	3.00	0.04	0.25	1.05	Flexible and strong rubber
V35-RY40-PE70	6.02	0.24	2.40	4.21	0.04	0.25	1.02	Flexible and strong rubber
V35-RY40-PE100	6.02	0.24	2.40	6.02	0.04	0.26	1.08	Flexible and strong rubber

#### 8.3.5.5 ポリエチレン含有率の異なるシリコーン樹脂の熱物性

初めに各樹脂の熱物性の評価をするためにTG-DTAを測定した。ポリエチレンの含有率の異なる樹脂を窒素雰囲気下において昇温速度 5°C/min で測定したTG-DTA曲線を Figure 8.11 に示す。また、Table 8.9 に各樹脂の熱物性を示す。

TGA 曲線(実線)より、10%重量減少温度はポリエチレン添加により 486°Cから 442°Cに減少が見られたが、いずれも 400°C以上であり高い耐熱性を示した。一方で、450°Cから 480°Cにかけてポリエチレンの含有率の増加により急激な重量減少が見られ 100 重量部ポリエチレンを含む V35-RY40-PE100 では 480°Cにおける重量減少率は-48%であった。このような急激な重量減少は V35-PE0 では見られず、また、ポリエチレン(FU-4)の TG-DTA の測定より 469°Cに熱分解温度が確認されたことから、ポリエチレンの熱分解に対応すると考えられる。また、DTA 曲線(破線)より、ポリエチレンを含む樹脂では 112°Cおよび 470°C付近に樹脂の軟化および熱分解に伴う吸熱ピークが見られポリエチレンの含有率の変化により大きな変化は見られなかった。

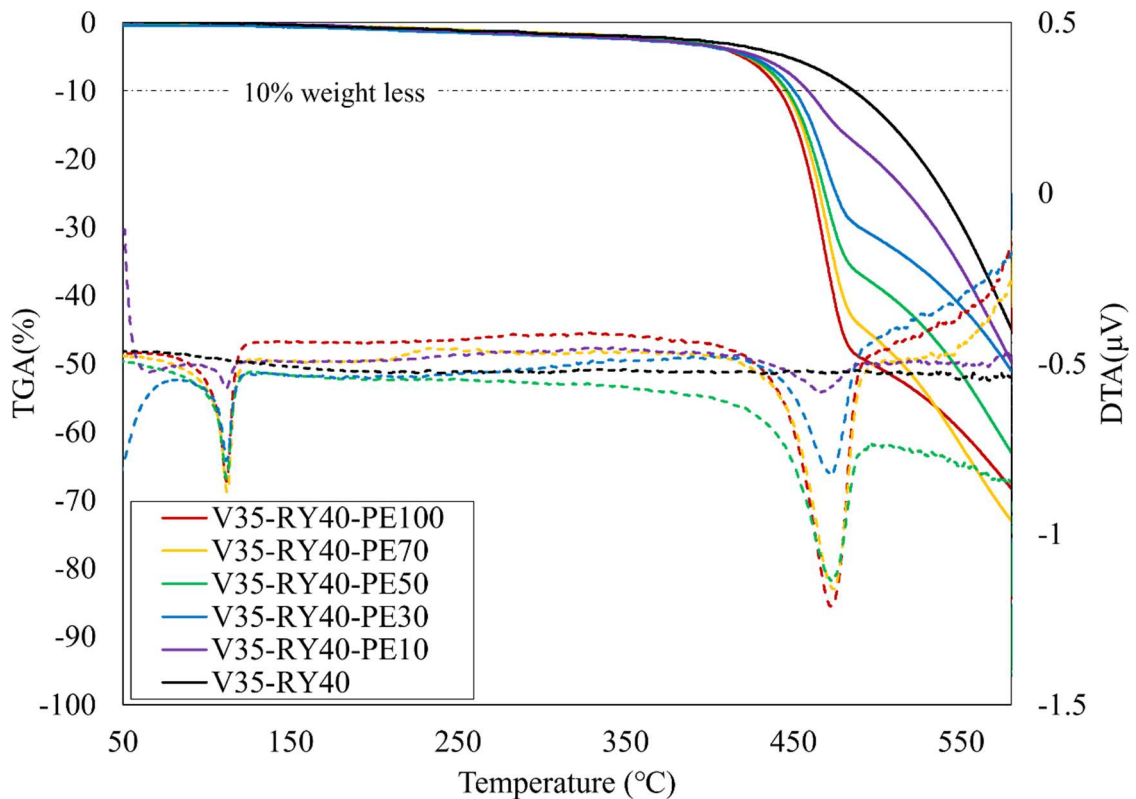


Figure 8.11. TG-DTA curves of silicone rubber with different polyethylene composition.

Table 8.9. 10% weight loss temperature, softening temperature, and decomposition temperature of series of silicone rubber.

Sample	10% weight loss temperature °C	Softening temperature °C	Decomposition temperature °C
V35-RY40	486	—	—
V35-RY40-PE10	459	112	470
V35-RY40-PE30	450	112	473
V35-RY40-PE50	446	112	473
V35-RY40-PE70	445	112	473
V35-RY40-PE100	442	112	473

#### 8.3.5.6 ポリエチレン含有率の異なるシリコン樹脂の力学試験

ポリエチレン含有率の異なる熱収縮シリコンの引張試験により力学物性への影響を検討した。測定には、合成した樹脂よりカッターにより 5 cm×0.5 cm に成形したサンプル片を使用した。引張用治具に両端 2 cm 挟み込み、具間距離 1 cm として引張速度 10 mm/min で測定した。Table 8.10 に各ポリマーの引張試験結果を示す。また、Figure 8.12 にポリエチレ

ン含有率の異なる樹脂の応力-ひずみ曲線を示す。

破断伸びは 10 重量部では 800%程度まで低下したが、その後、含有率の向上によりわずかに回復し、70 重量部では 1000%程度であった。一方で、最大応力およびヤング率はポリエチレンの添加により明らかに向上が見られた。Figure 8.13 にポリエチレン含有率に対する最大応力、ヤング率および破断伸びを示す。最大応力(赤三角)はポリエチレン添加量の増加により向上が見られ 0 重量部から 50 重量部にかけて向上が見られ、6MPa から 8MPa 向上が見られ、その後ポリエチレン含有量をさらに増加させるとわずかに低下した。一方で、ヤング率(青四角)はポリエチレン含有量の増加に比例しヤング率は向上した。つまり、ポリエチレン含有量の増加により樹脂の剛性は向上することが分かった。

Table 8.10. Maximum stress, elongation at break and Young's modulus of a series of silicone rubbers with different polyethylene content.

Sample	No.	Polyethylene content wt%	Elongation at break %	Average %	Maximum stress Mpa	Average Mpa	Young's modulus MPa	Average Mpa
V35-RY40	1	0	1224	1064	6.65	5.85	1.26	1.27
	2		942		5.83		1.01	
	3		1133		5.34		1.94	
	4		954		5.97		0.68	
	5		1065		5.49		1.46	
V35-RY40-PE10	1	10	798	786	5.58	5.63	1.87	1.73
	2		782		5.45		1.60	
	3		837		5.88		1.65	
	4		850		6.09		1.69	
	5		660		5.13		1.82	
V35-RY40-PE30	1	30	884	855	6.65	6.88	2.83	2.59
	2		922		7.42		2.07	
	3		890		7.18		2.71	
	4		831		6.31		2.54	
	5		750		6.86		2.79	
V35-RY40-PE50	1	50	866	916	7.62	7.85	2.94	3.11
	2		1025		8.17		3.14	
	3		678		6.64		3.14	
	4		865		7.93		3.09	
	5		1146		8.87		3.23	
V35-RY40-PE70	1	70	876	971	7.50	7.66	4.10	4.23
	2		1155		8.67		4.31	
	3		766		6.24		3.72	
	4		817		7.77		4.53	
	5		1238		8.14		4.50	
V35-RY40-PE100	1	100	931	906	7.07	7.10	4.83	4.97
	2		873		7.14		5.12	
	3		962		6.96		4.78	
	4		836		7.11		4.89	
	5		926		7.23		5.25	

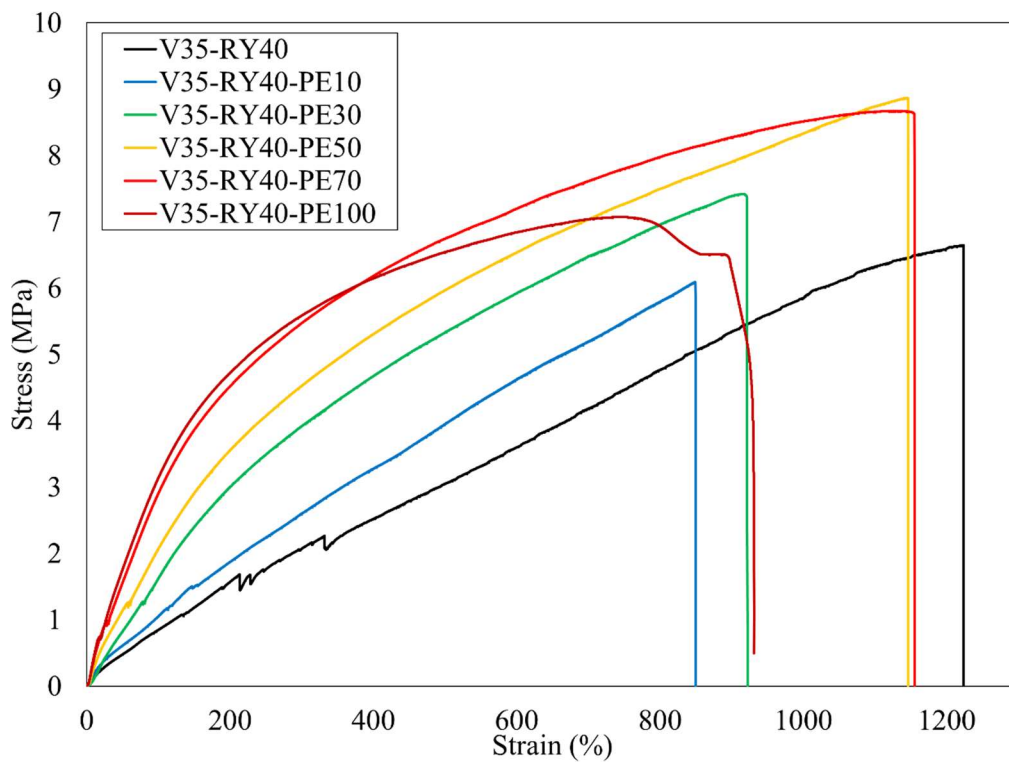


Figure 8.12. Stress-strain curves of silicone rubbers with different polyethylene content.

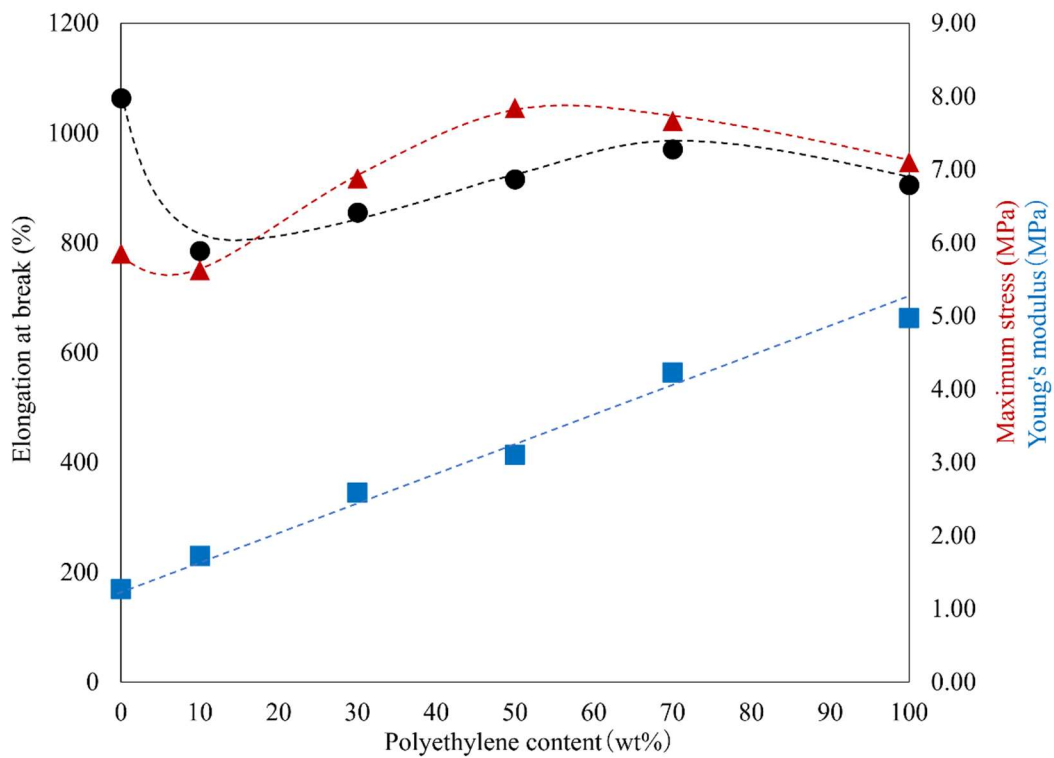


Figure 8.13. Elongation at break, maximum stress and Young's modulus corresponding to polyethylene content for a series of rubbers.



### 8.3.5.7 ポリエチレン含有率の異なるシリコーン樹脂の熱収縮挙動の測定

次に、ポリエチレン含有率の異なる各シリコーン樹脂の熱収縮挙動の観察のために 2.5 cm から 8.5 cm までの 5 条件でサンプルを加熱延伸後の再加熱によりサンプルの熱収縮挙動を観察した。Table 8.14 に各サンプルの延伸率および熱収縮率を示す。

Table 8.11. Stretch and heating contraction ratio of a series of silicone rubbers.

Sample	No.	Initial length ( $L_0$ ) cm	Stretched length cm	Sample length after stretching ( $L_1$ ) cm	Stretching ratio $((L_1-L_0)/L_0) \times 100$ %	Sample length after contraction ( $L_2$ ) cm	Contraction ratio $((L_1-L_2)/L_2) \times 100$ %	Shape recovery ratio $((L_1-L_2)/L_1) \times 100$ %
V35-RY40-PE0	1	1.0	2.5	1.0	0	—	—	—
	2	1.0	3.5	1.0	0	—	—	—
	3	1.0	5.5	1.0	0	—	—	—
	4	1.0	6.5	1.0	0	—	—	—
	5	1.0	8.5	1.0	0	—	—	—
V35-RY40-PE30	1	1.0	2.5	1.6	60	1.0	60	100
	2	1.0	3.5	2.1	110	1.0	110	100
	3	1.0	5.5	2.4	140	1.0	140	100
	4	1.0	6.5	2.4	140	1.0	140	100
	5	1.0	8.5	2.8	180	1.1	155	91
V35-RY40-PE50	1	1.0	2.5	1.9	90	1.0	90	100
	2	1.0	3.5	2.2	120	1.0	120	100
	3	1.0	5.5	2.6	160	1.0	160	100
	4	1.0	6.5	2.9	190	1.0	190	100
V35-RY40-PE70	1	1.0	2.5	2.0	100	1.0	100	100
	2	1.0	3.5	2.2	120	1.0	120	100
	3	1.0	5.5	3.0	200	1.0	200	100
	4	1.0	6.5	3.7	270	1.0	270	100
	5	1.0	8.5	3.7	270	1.0	270	100
V35-RY40-PE100	1	1.0	2.5	1.6	60	1.0	60	100
	2	1.0	3.5	2.6	160	1.0	160	100
	3	1.0	5.5	3.6	260	1.0	260	100
	4	1.0	6.5	3.8	280	1.0	280	100
	5	1.0	8.5	4.2	320	1.0	320	100

ポリエチレンを含まない V35-RY40-PE0 では加熱延伸後の冷却によるサンプル長の変化は見られなかった。一方で、Figure 8.14b に示すようにポリエチレンを含む樹脂では加熱延伸により引き伸ばされた形状を維持し、8.5 cm の延伸により、ポリエチレンを 30 重量部含む V35-RY40-PE30 では 1.0 cm から 2.8 cm(延伸率: 180%)まで延伸された形状を維持し、最もポリエチレンを含む V35-RY40-PE100 では 1.0 cm から 4.2 cm(延伸率: 320%)まで変形し保持し延伸サンプルを得た。Figure 8.14c に示すように、いずれの樹脂でも 150°C、5 分間の再加熱により熱収縮を引き起こした。これは、加熱により樹脂の延伸によりポリエチレン粒子が引き伸ばされた不安定な一次形状を保持し、その後のポリエチレンの軟化温度以上での再加熱により、ポリエチレンが安定な等方的形状へ回復により樹脂の収縮を引き起こしたことにより説明される。つまり、形状の保持および回復にはポリエチレンの含有量が

大きく影響していると考えられ、ポリエチレン含有量 30 重量部では 8.5 cm まで延伸した樹脂では完全な形状回復は見られなかったが、50 重量部以上含むシリコーン樹脂では、再加熱により延伸前のサンプル長まで完全に回復することが分かった。一方で、目的とする 50% の熱収縮率は 30 重量部以上の添加により達成した。



Figure 8.14. Image of heat contraction behavior of V35-RY40-PE30.

### 8.3.6 シリコーン樹脂の修飾リグニン添加による力学特性の強化

一般的にビニル末端ポリ(ジメチルシロキサン)の重合開始剤を用いたラジカル重合により合成される。一方で、リグニン構造中に存在するフェノール構造は、ラジカルを補足し共鳴安定化をとるため、ラジカル重合の阻害を引き起こす(Figure 8.15)。我々の研究グループでは、改質リグニン中のフェノール系水酸基をアセチル化することにより、ラジカル重合の阻害を抑制するため、アセチル化改質リグニンを 30 wt%含む不飽和ポリエステル複合 FRP を合成し、複合化により材料の曲げ弾性率の向上を報告している[19]。そこで、改質リグニンの官能基修飾より分散性を向上しシリコーン樹脂との複合化による力学物性の強化をすることを考えた。

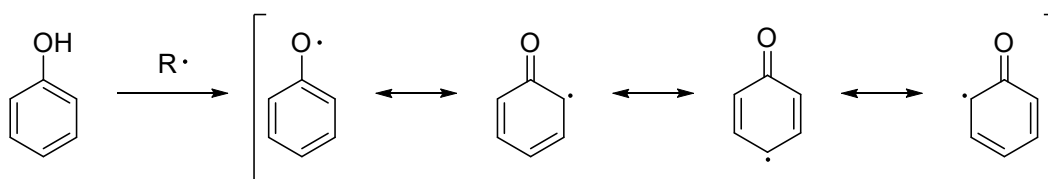


Figure 8.115. Resonance stabilization of phenol.

したがって、本項ではシリコーン樹脂と改質リグニンの修飾による力学物性の強化を目的として、リグニン中に含まれる水酸基の修飾方法および複合化による力学物性のへの影響を検討した。

#### 8.3.6.1 改質リグニンのヒドロキシ基の定量

改質リグニンはポリフェノールに由来するヒドロキシ基やエチレングリコールに由来するヒドロキシ基を持つ。トリメチルシリル基の付加は、このヒドロキシ基が反応に参与す

ると考えられる。そのため、ヒドロキシ基のアセチル化により改質リグニンに含まれるヒドロキシ基の定量化を行った。定量は  $^1\text{H NMR}$  測定により芳香族性アセチル化体と脂肪族性アセチル化体に対応するプロトンの積分比からヒドロキシ基の当量を算出した (Figure 8.16)。

100 mL ナスフラスコに改質リグニン 92.073 g、ピリジン 100 mL(0.12 mol)、無水酢酸 100 mL(0.11 mol)を入れ 60°Cで 9h 加熱攪拌を行った。その後、反応溶液を純水 1.5 L へ少量ずつ加え再沈殿、減圧濾過を行い、続いて室温下で減圧乾燥を 20 時間行った。

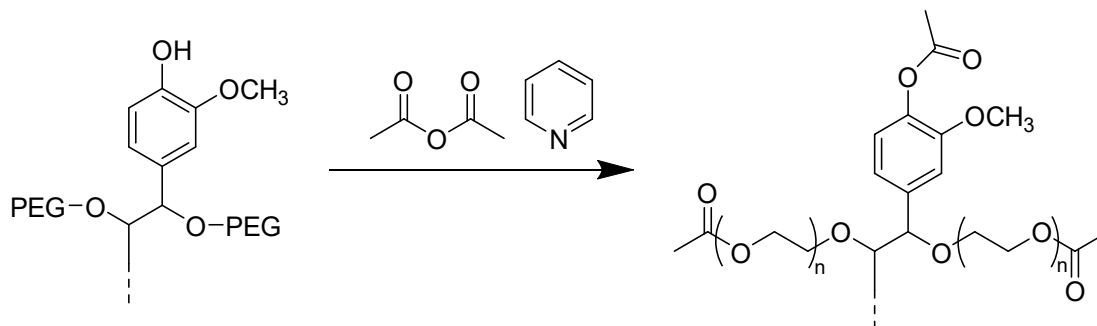


Figure 8.16. Reaction of acetylated glycol-lignin.

Figure 8.17 に改質リグニン(GL)およびアセチル化改質リグニン(Ac-GL)の IR スペクトルを示す。アセチル化前には、 $3400\text{ cm}^{-1}$  付近に O-H 伸縮振動が観測されるが、反応後、その吸収は減少し、それに伴い  $1761\text{ cm}^{-1}$  にカルボニル基の C=O 伸縮が新たに見られた。このことから、改質リグニンのヒドロキシ基がアセチル化されたことが分かった。

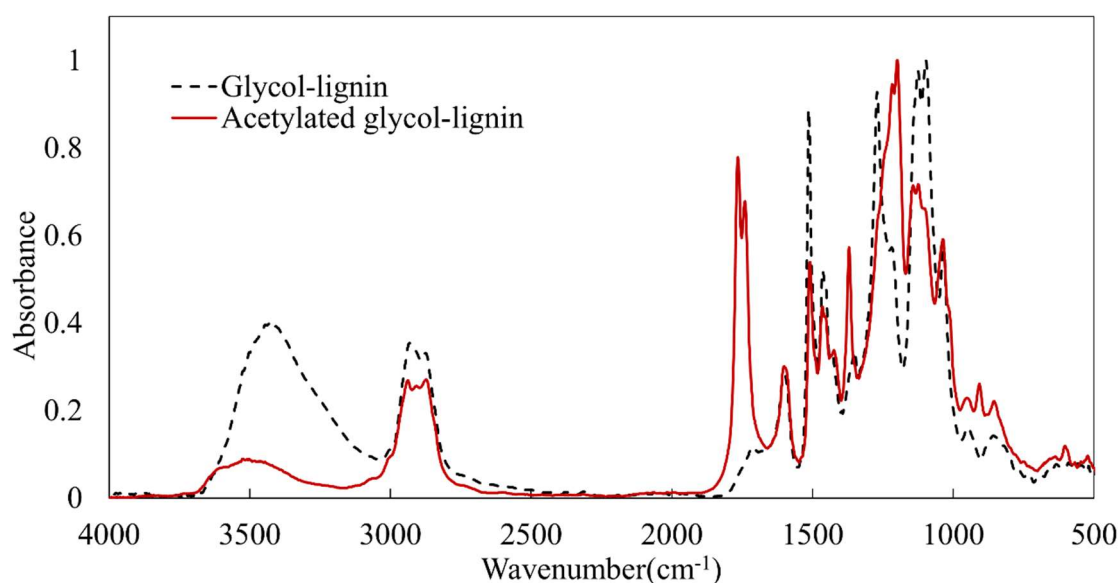


Figure 8.17. FT-IR spectrum of glycol-lignin (black broken line) and acetylated glycol-lignin (red solid line).

次に、アセチル化リグニン(Ac-GL) 10.6 mg、内部標準としてペンタフルオロベンズアルデヒド(PFA)13.0 mg (0.07 mmol)および重溶媒として DMSO-*d*<sub>6</sub>を混合し <sup>1</sup>H NMR スペクトルを測定した(Figure 8.18)。10.1 ppm に PFA のホルミル基のプロトン、また 2.0 ppm および 2.2 ppm にアセチル基のプロトンのシグナルが観測された。アセチル基が 2 種類観測されたのはフェノール性水酸基および脂肪族性水酸基のアセチル化体にそれぞれ対応すると考えた。類似構造を持つ酢酸フェニルおよび酢酸エチルのメチル基の <sup>1</sup>H NMR スペクトルの化学シフトが 2.3 ppm および 2.1 ppm であることからアセチル化改質リグニンのアセチル基の化学シフトは 2.2 ppm が芳香族エステル、2.0 ppm が脂肪族エステルに帰属できると考えた。そこで、内部標準としてペンタフルオロベンズアルデヒド 13.0 mg (0.07 mmol)の積分値が 1 であり、これに改質リグニン 10.6 mg のアセチル基は 3つのプロトンがあることを考慮し、以下の式より芳香族性および脂肪族性水酸基の量を算出した。芳香族性水酸基は改質リグニン 1 g に対して

$$\frac{0.94 H \times 0.07 \text{ mmol}}{3 \times 1.00 H \times 0.013 \text{ g}} \cong 1.98 \text{ mmol/g}$$

と求めた。同様に、脂肪族性水酸基は改質リグニン 1 g に対し、

$$\frac{1.06 H \times 0.07 \text{ mmol}}{3 \times 1.00 H \times 0.013 \text{ g}} \cong 2.17 \text{ mmol/g}$$

と求められた。つまり、改質リグニン 1 g 中には合計 4.15 mmol の水酸基が含まれていることが分かった(Table 8.12)。

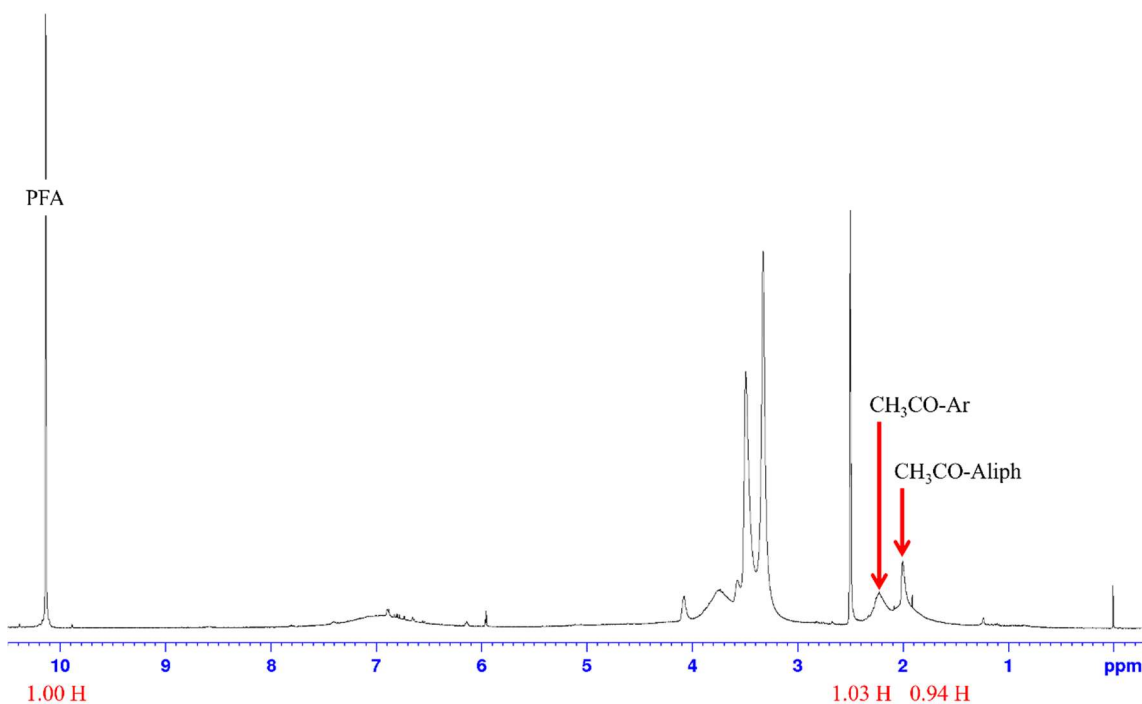


Figure 8.18. <sup>1</sup>H NMR spectrum of acetylated glycol-lignin.

Table 8.12. Amount of hydroxyl group in 1 gram of glycol-lignin.

	Chemical shift ppm	Integral Value	Number of Proton	Weight mg	Amount of substance mmol	Amount of hydroxyl group mmol/g
PFA	10.14	1	1	13	0.066	—
Ac-GL	CH3CO-Ar	2.23	1.03	10.6	0.021	1.98
	CH3CO-Aliph	2	0.94		0.023	2.17

### 8.3.6.2 トリメチルシリル化リグニン(TMS-LG)の合成条件の検討

改質リグニンとシリコーン樹脂との複合化によりフィラーとして樹脂の力学物性の向上を目的として、改質リグニンの官能基修飾を行った。極性の高いリグニンはポリマーと複合化することにより、局所的な凝集を引き起こし材料の機械的特性を著しく低下させることが報告されている[10-12]。そこで分散性の向上を目的として、樹脂とフィラーの複合化において混合時の分散性を向上するために用いられるシリル修飾を行うことにより、シリコーン樹脂に対する、フェノール性水酸基の保護によるラジカル重合の阻害の抑制および分散性を向上することを考えた(Figure 8.19)。そこで、初めに改質リグニンのトリメチルシリル化の反応時間による修飾率の変化を検討した。合成したトリメチルシリル化改質リグニンの修飾率の定量は  $^1\text{H}$  NMR 測定により、内部標準 PFA とトリメチルシリル基プロトンの積分比から算出した。

50 mL ナスフラスコに改質リグニン 1.00 g (4.16 mmol)、THF 15 mL を入れ、室温下で 10 min 攪拌しリグニンを溶解した。その後、1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane(HMDS) 0.87 mL(4.16 mmol)を加えた後、容器内をアルゴン置換した。混合溶液をオイルバス中で還流下 3 時間攪拌し反応を行った。反応終了後、室温下で冷却したのち、ヘキサン 200 mL に少量ずつ加え再沈殿を行った。析出した沈殿物を吸引ろ過で回収後、ヘキサン 50 mL で洗浄した。回収した沈殿物を室温下で 5 時間真空乾燥した。乾燥後、生成物をアセトン 20 mL に加え溶解後、ヘキサン 200 mL に少量ずつ加え再沈殿した。同様の操作を 3 回行い精製したのち、室温下で 10 時間真空乾燥し、茶色粉体 0.4638 g を得た。同様の操作により反応時間 30 分から 24 時間までの 6 つの条件において合成した。

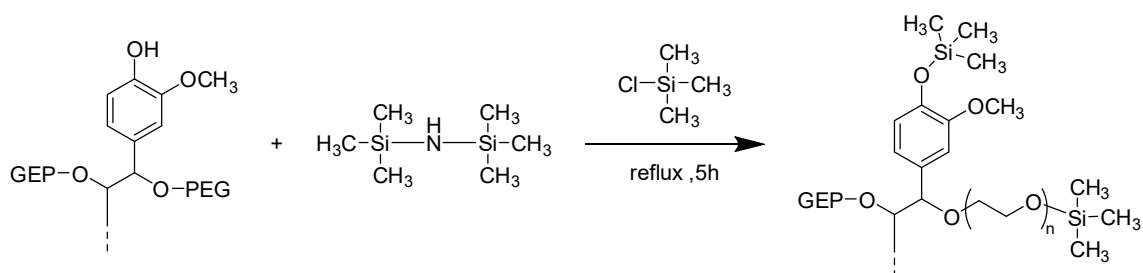


Figure 8.19. Reaction of trimethylsilylated glycol-lignin.

Figure 8.20 に改質リグニン(黒破線)および反応時間の異なるトリメチルシリル化改質リグニン(TMS-GL)の IR スペクトルを示す。

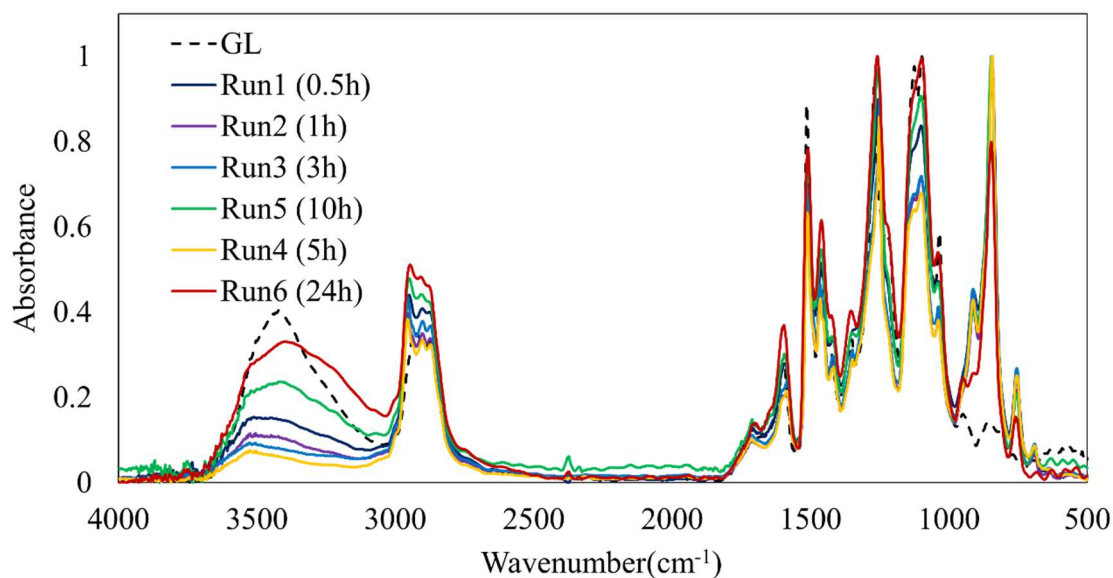


Figure 8.20. FT-IR spectrum of trimethylsilylated glycol-lignin depending on each time.

アセチル化前には、 $3400\text{ cm}^{-1}$  付近に O-H 伸縮振動が観測されるが、反応後、その吸収は減少し、それに伴い  $844\text{ cm}^{-1}$  で新たに Si-C 伸縮に伴う吸収がみられ、反応時間の増加に伴い  $3500\text{ cm}^{-1}$  付近の OH 基由来の吸収の減少が見られた。反応より 5 時間までは  $3400\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収は減少が見られたが、一方で、それ以上の反応時間では、徐々に増加が見られた。次に、トリメチルシリル化リグニン(TMS-GL)  $9.9\text{ mg}$ 、内部標準としてペンタフルオロベンズアルデヒド(PFA)  $11.8\text{ mg}$  ( $0.05\text{ mmol}$ )および重溶媒として  $\text{CDCl}_3$  を混合し  $^1\text{H NMR}$  スペクトルを測定した(Figure 8.21)。

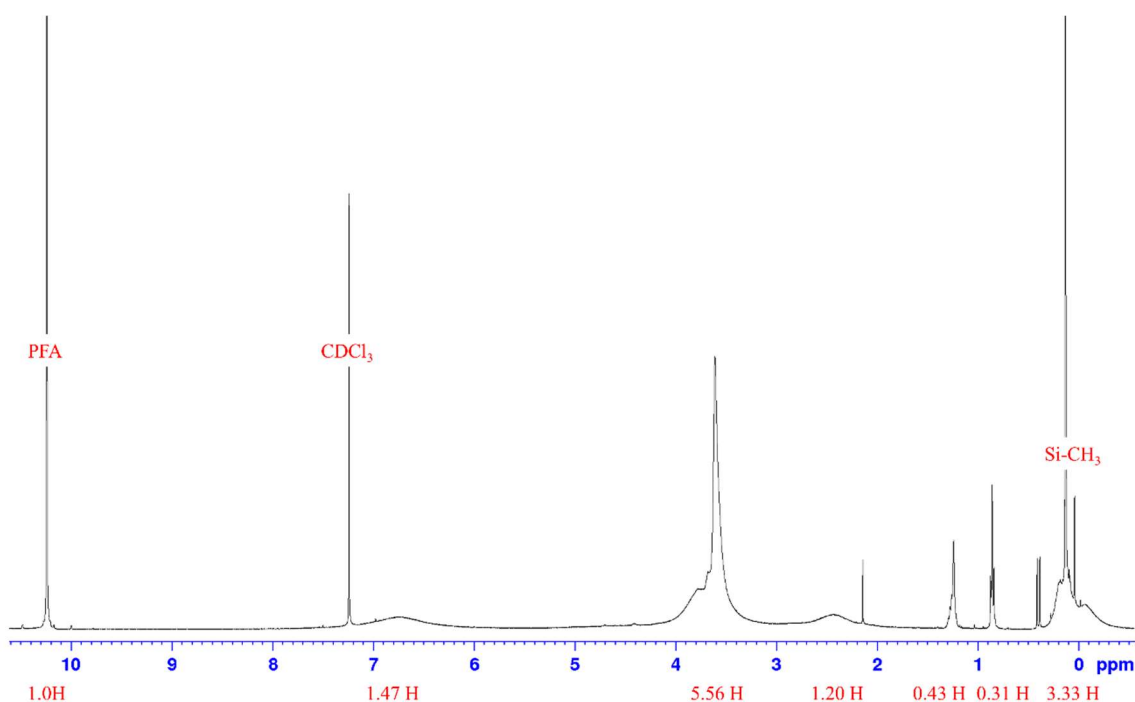


Figure 8.21.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of trimethylsilylated glycol-lignin (Run3).

内部標準のペンタフルオロベンズアルデヒド(0.06 mmol)のピークの積分比 1.00 より、プロトン 0.05 mmol あたりの積分値は、1.00H であり、これに修飾された改質リグニン中のトリメチルシリル基には、9つのプロトンがあることを考慮し、以下の式により改質リグニン 1 g に対し、

$$\frac{3.33 \text{ H} \times 0.06 \text{ mmol}}{9 \times 1.00 \text{ H} \times 0.010 \text{ g}} \cong 2.25 \text{ mmol/g}$$

と求めた。シリル化反応に関与したと考えられる改質リグニン中の水酸基はアセチル化により算出された 4.15 mmol/g であることから、反応時間が 3 時間の Run3 の TMS 修飾は、 $(2.25 \text{ mmol/g} \div 4.15 \text{ mmol/g}) \times 100 = 54\%$  と求めた。同様の方法により、反応時間の異なるトリメチルシリル化改質リグニンの TMS 修飾率の算出を行った。Table 8.13 に各サンプルの反応条件および TMS 修飾率の算出結果を示す。

Table 8.13. Modification ratio calculation result of trimethylsilylated glycol-lignin.

Run	Reaction time h	GL		HMDS		THF ml	Amount of TMS group mmol/g	Modification ratio %
		g	mmol	mL	mmol			
1	0.5	1.00	4.16	0.87	4.16	15	1.61	39
4	1	1.01	4.17	0.87	4.16	15	1.80	43
3	3	1.00	4.16	0.87	4.16	15	2.25	54
2	5	1.00	4.16	0.87	4.16	15	2.19	53
5	10	1.00	4.15	0.87	4.16	15	1.39	33
6	24	1.00	4.16	0.87	4.16	15	1.50	36

TMS-GLは反応時間の増加に伴いTMS修飾率の向上が見られ、反応時間3時間で最大の54%となった。その後、さらなる反応時間の増加により5時間では修飾率の変化は見られず、10間および24時間では修飾率の低下が見られ33%及び36%であったことが分かった。このような、修飾率の変化はIRスペクトルと同様であり、反応時間は3時間から5時間が最適であることが分かった。

#### 8.3.6.3 リグニン含有熱収縮シリコーンの合成

合成したトリメチルシリル化改質リグニン(TMS-GL)、アセチル化改質リグニン(Ac-GL)および、比較として改質リグニン(GL)を含むシリコーン樹脂の合成を行った。各樹脂の基本組成は、ビニル末端ポリジメチルシロキサンをマトリックス樹脂として、無機フィラーとしてヒュームドシリカ 30 重量部および、熱可塑樹脂として微粉体ポリエチレンを 50 重量部含むシリコーンコンパウンドに対して、種々の修飾リグニンを異なる組成で加え樹脂を合成した。この時、TMS-GLはTMS修飾率53%の試料を使用した。また、マトリックス樹脂としてSigma-Aldrich製の1g当たり0.24mmolのビニル基を含むビニル末端ポリジメチルシロキサンを用いた。

ビニル末端ポリジメチルシロキサン(DMS-V) 8.00 g、シリル化リグニン0.80 g、フュームドシリカ(RY200) 2.40 g、微粉体ポリエチレン4.00 gを順に混練機に加え、10分間混練を行った。その後、ジ-tert-ブチルペルオキシド0.31 gを加えた後に1分間混練し、コンパウンドを回収した。回収したコンパウンドをガラス製の型へキャストし減圧による脱泡後、表面にポリイミドフィルムを被せ200°Cに保温した乾燥炉中で1時間反応しTMS-GLを10重量部含むシリコーン樹脂を合成した。同様の操作により、TMS-GL、Ac-LGおよび改質リグニンを10および30重量部含むシリコーン樹脂を合成した。Table 8.14に各樹脂の組成を示す。表中、サンプル名のアルファベットはリグニンの種類、数字はビニル末端ポリジメチルシロキサンに対する各修飾リグニンの重量部を表す。また、比較サンプルとしてリグニンを含まないシリコーン樹脂をcontrolとして用いた。



Table 8.14. Composition of various modified glycol-lignin composite silicone rubbers.

Sample	DMS-V		RY200	FU-4	Modified Lignin	DTBP		State of product
	g	mmol				g	g	
Control	5.06	1.21	1.52	2.51	—	0.18	1.23	flexible and strong rubber
AcGL10	7.03	1.69	2.13	3.52	0.71	0.20	1.37	flexible and strong rubber (aggregation of lignin)
AcGL30	7.53	1.81	2.26	3.75	2.26	0.20	1.37	flexible and strong rubber (aggregation of lignin)
TMS-LG10	8.00	1.92	2.40	4.00	0.80	0.21	1.44	flexible and strong rubber (aggregation of lignin)
TMS-LG30	8.00	1.92	2.41	4.00	2.40	0.21	1.44	flexible rubber (bubbles were generated in rubber)
GL10	7.53	1.81	2.26	3.76	0.75	0.20	1.37	flexible rubber(bubbles were generated in rubber)

#### 8.3.6.4 リグニン含有熱収縮シリコーン樹脂の熱物性

初めに各樹脂の熱物性の測定をするために TG-DTA 測定を行った。Figure 8.22 に窒素雰囲気中において昇温速度 5°C/min で測定された TG-DTA 曲線を示す。また、Table 8.15 に各樹脂の TG-DTA 結果を示す。

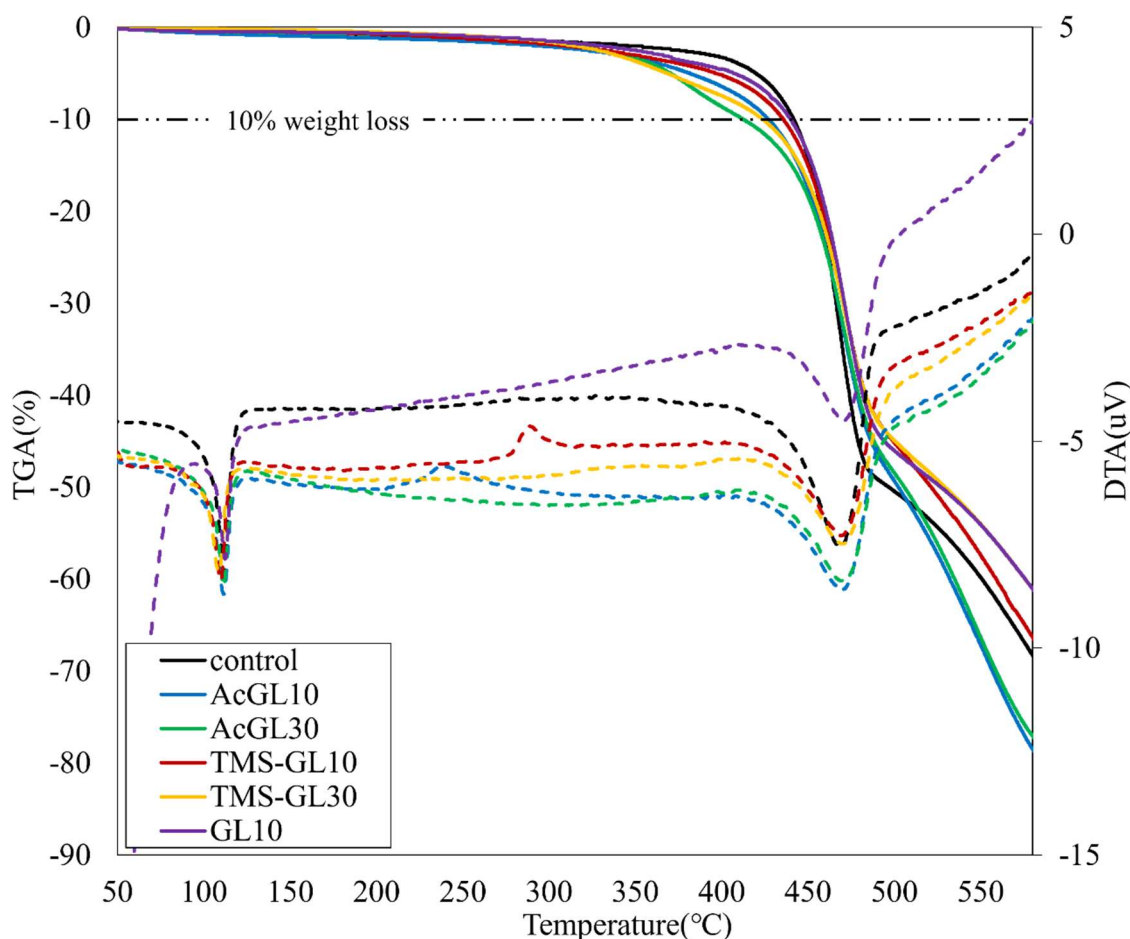


Figure 8.22. TG-DTA curves of series of modified lignin composite silicone rubbers.

Table 8.15. 10% weight loss temperature, softening temperature, and decomposition temperature of series of modified lignin composite silicone rubbers.

Sample	5% weight loss temperature	Softening temperature	Decomposition temperature
	°C	°C	°C
control	442	112	470
AcGL10	427	112	469
AcGL30	413	112	471
TMS-GL10	436	110	470
TMS-GL30	424	109	471
GL10	440	112	470

図中、実線で示す各樹脂の重量減少率の曲線より、いずれも 320°Cまでは大きな重量の変化は見られず、320°Cを超えると徐々に重量減少が起り始めた。10%重量減少温度は control では 442°Cであったのに対して、いずれのリグニン含有樹脂でもわずかな温度の低下が見られ、AcGL30 が最も低温である 412°Cであったがいずれも 400°C以上と非常に高い耐熱性を示した。また、破線で示す DTA 曲線より、いずれも 112°C及び 470°Cに吸熱ピークが見られた。112°Cの吸熱ピークは、前章での熱収縮シリコーンの熱分析の結果より、樹脂の軟化温度に対応する。一方で、470°Cは、DTA 曲線の吸熱ピークとともに重量減少が見られることから、樹脂の熱分解温度に対応すると考えられ、リグニンの添加による変化は見られず、いずれの樹脂も高い耐熱性を有することが分かった。

#### 8.3.6.5 リグニン含有熱収縮シリコーン樹脂の力学物性

合成した樹脂の力学物性を評価するために引張試験を行った。測定に使用した試験片は合成した樹脂より長片 5 cm、短片 0.5 cm の短冊状にカッターを用いて成形した試験片を用いた。各樹脂 5 回サンプル測定を行った。Table 8.16 に各ポリマーの引張試験結果、また、Figure 8.23 に各樹脂の応力-ひずみ曲線を示す。各樹脂の破断伸びにおいて、Control サンプルの平均 530%と比較して、いずれの修飾率リグニン樹脂でも低下を引き起こし AcGL10、AcGL30 及び TMS-GL10 は、いずれも約 30%の破断伸びの低下が見られ破断伸びは 350%程度となった。また、30 重量部のトリメチルシリル化改質リグニンを含む TMS-GL30 では著しい破断伸びの低下が見られた。このような、TMS-GL30 の著しい破断伸びの低下は、合成の際に発生した樹脂中の発泡部が欠陥となっていることが大きく影響していると考えられる。一方で、30 重量部のアセチル化改質リグニンを含む AcGL30 では TMS-GL30 と比較し、破断伸びを維持することが分かった。一方で、最大応力では、control では平均で 5.7 MPa であったのに対し、TMS-GL10 は 6.1 MPa でありわずかに向上が見られた。一方で、アセチル化改質リグニンを加えた 2 サンプルでは 4.4 および 2.7 MPa であり、コンポジットにより明らかな低下を引き起こした。また、ヤング率でも同様に、TMS-GL10 では control と同程度であったのに対して、アセチル化改質リグニンを含む樹脂ではいずれも低下を引き起こした。アセチル化改質リグニンの添加による力学物性の低下は、樹脂全体に目視で

も確認可能なサイズの凝集部が存在することから、リグニン凝集部が欠陥となったためであると考えられる。一方で、トリメチルシリル化改質リグニンを含む 2 サンプルではいずれも樹脂中の凝集部は見られずトリメチルシリル化により樹脂への分散性の向上が見られた。そのため、TMS-GL10 では、アセチル化および非修飾の改質リグニンと比較して明らかに力学物性を維持した。しかしながら、30 重量部含む TMS-GL30 は著しい力学物性の低下を引き起こした。これは、改質リグニンに残存するフェノール性水酸基が重合の阻害により重合不良を引き起こしたためであると考えられる。

Table 8.16. Maximum stress, elongation at break and Young's modulus of a series of modified lignin composite silicone rubbers.

Sample	Run	Maximum stress		Elongation at break		Elastic modulus	
		Stress MPa	Average MPa	Strain %	Average %	Young's modulus MPa	Average MPa
control	1	4.08		483		3.59	
	2	4.96		584		3.43	
	3	6.17	5.56	535	530	3.82	3.49
	4	6.37		518		3.74	
	5	6.24		529		2.86	
AcGL10	1	4.65		375		3.38	
	2	3.27		336		3.22	
	3	4.78	4.36	307	331	3.65	3.01
	4	4.28		316		2.25	
	5	4.80		321		2.54	
AcGL30	1	2.45		375		2.40	
	2	3.04		336		2.44	
	3	2.62	2.70	307	334	2.41	2.33
	4	2.68		316		2.07	
TMS-GL10	1	5.47		341		3.50	
	2	5.83		419		3.40	
	3	5.86	6.06	360	386	3.55	3.48
	4	6.70		421		3.26	
	5	6.43		388		3.71	
TMS-GL30	1	2.56		101		3.17	
	2	2.97		164		3.31	
	3	2.95	2.72	169	154	3.12	2.87
	4	2.90		163		2.33	
	5	2.21		173		2.40	
GL10	1	4.6		316		3.28	
	2	4.9		349		3.22	
	3	4.13	4.57	318	325	2.89	3.25
	4	4.64		317		3.62	

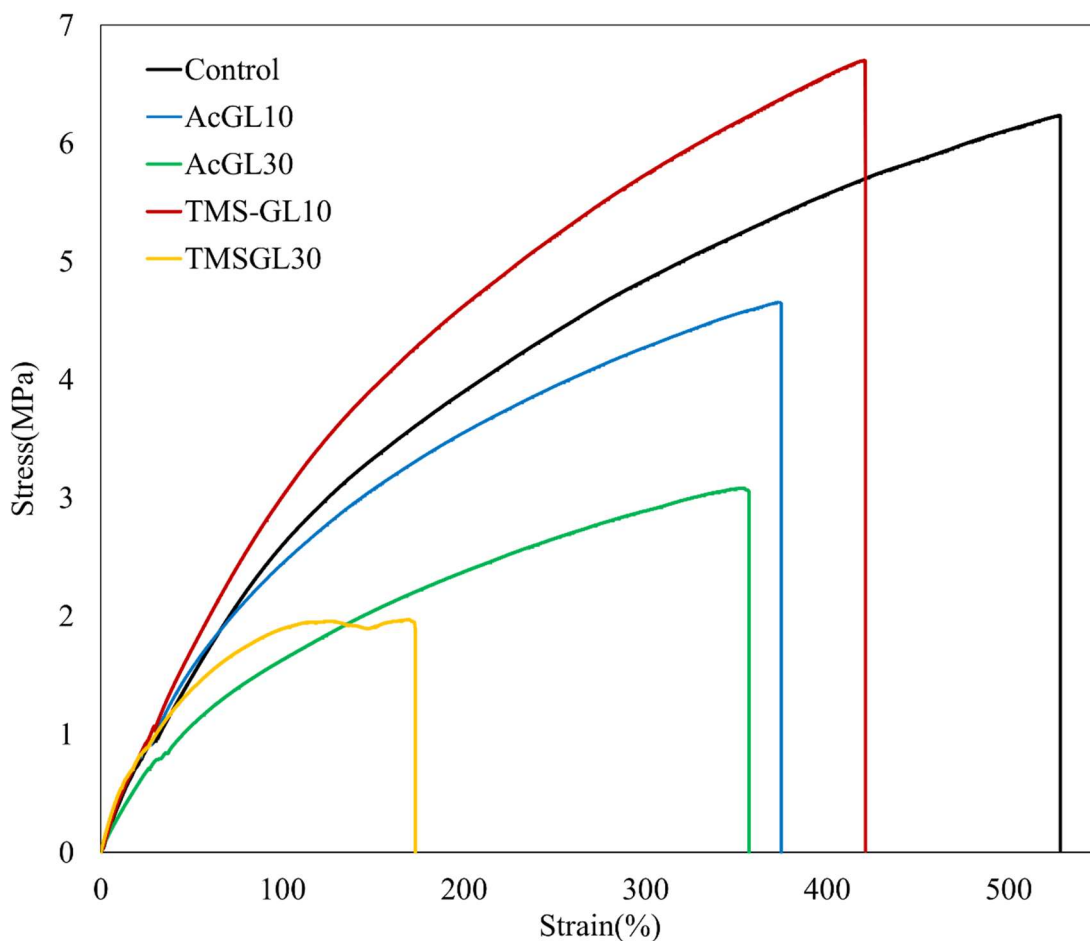


Figure 8.23. Strain-stress curves of series of modified lignin composite silicone rubbers.

#### 8.3.6.6 修飾リグニン/シリコーン樹脂の SEM による断面観察

次に、シリコーン樹脂へのアセチル化改質リグニンおよび TMS 化改質リグニンの分散性を評価するために走査電子顕微鏡 (SEM) による樹脂の断面観察を行った。Figure 8.24 に観察倍率 100 倍および 1000 倍により観察された Control 樹脂断面の SEM 像を示す。また、Figure 8.25 および Figure 8.26 に、アセチル化改質リグニン (AcGL) およびトリメチルシリル化改質リグニン (TMS-GL) 含有シリコーン樹脂断面の SEM 像をそれぞれ示す。Control では断面にわずかに凹凸は見られたが、気泡等による大きな欠陥は見られなかった。一方で、アセチル化改質リグニンを 10 重量部及び 30 重量部をコンポジットした樹脂はいずれもリグニンと考えられる局所的な凝集部、また AcGL30 では気泡が見られた。しかしながら、トリメチルシリル化改質リグニン含有シリコーンでは、いずれの組成でもリグニンの凝集部は見られず高い分散性を示した。TMS-GL10 では気泡などの欠陥は見られず非常に均一な断面が見られた一方で TMS-GL30 では、リグニンの非常に大きな気泡が見られた。改質リグニンの TMS 修飾はシリコーンへの分散性を向上しマトリックス樹脂であるシリコーンに対して 30 重量部でも均一に分散した。

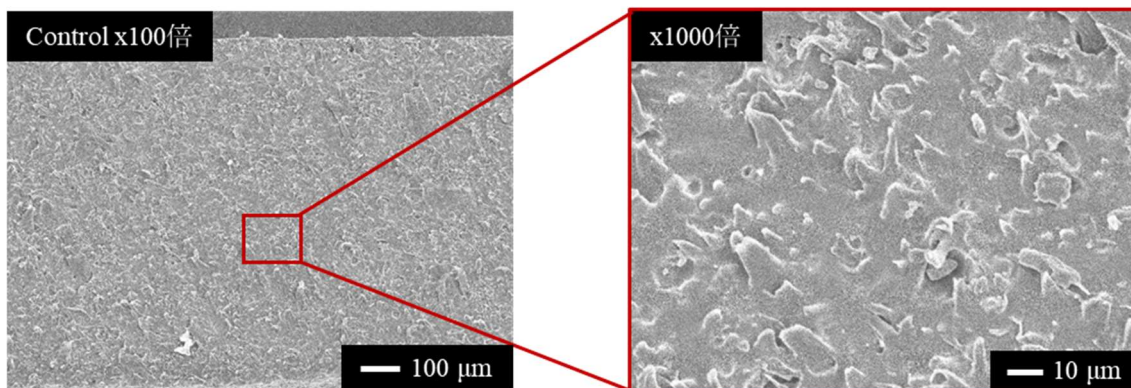


Figure 8.24. SEM images of cross-section of silicone rubber.  
 (Observation magnification: 100x and 1000x)

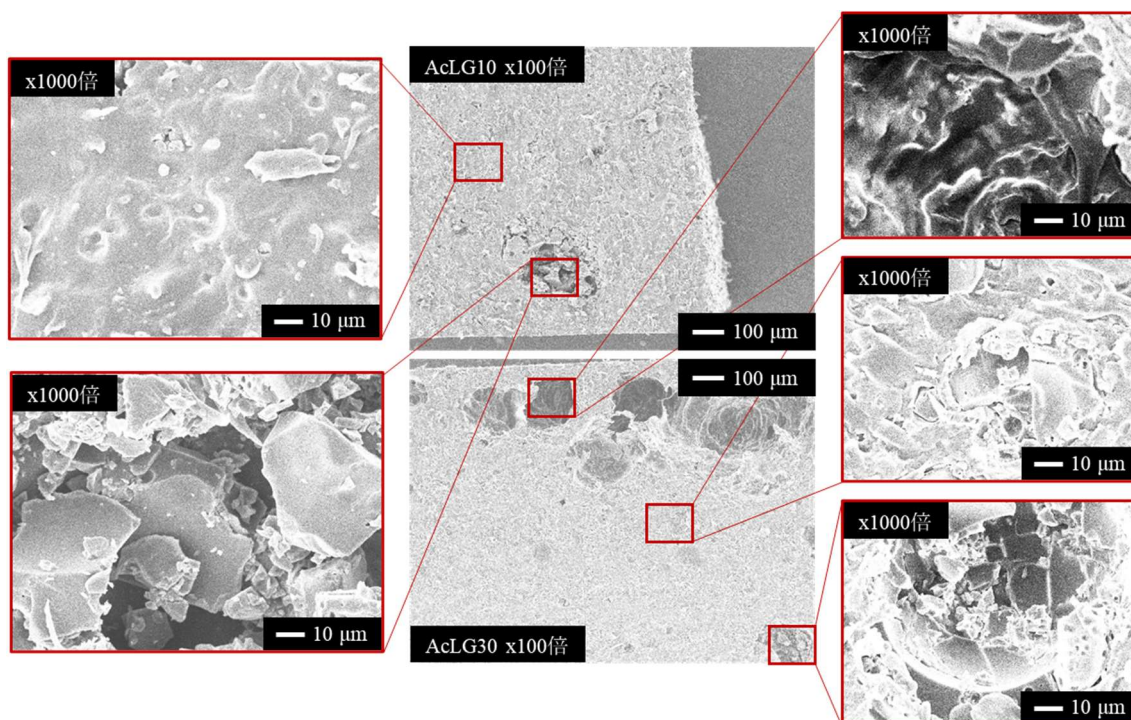


Figure 8.25. SEM images of cross-section of AcGL composited silicone rubbers.  
 (Observation magnification: 100x and 1000x)

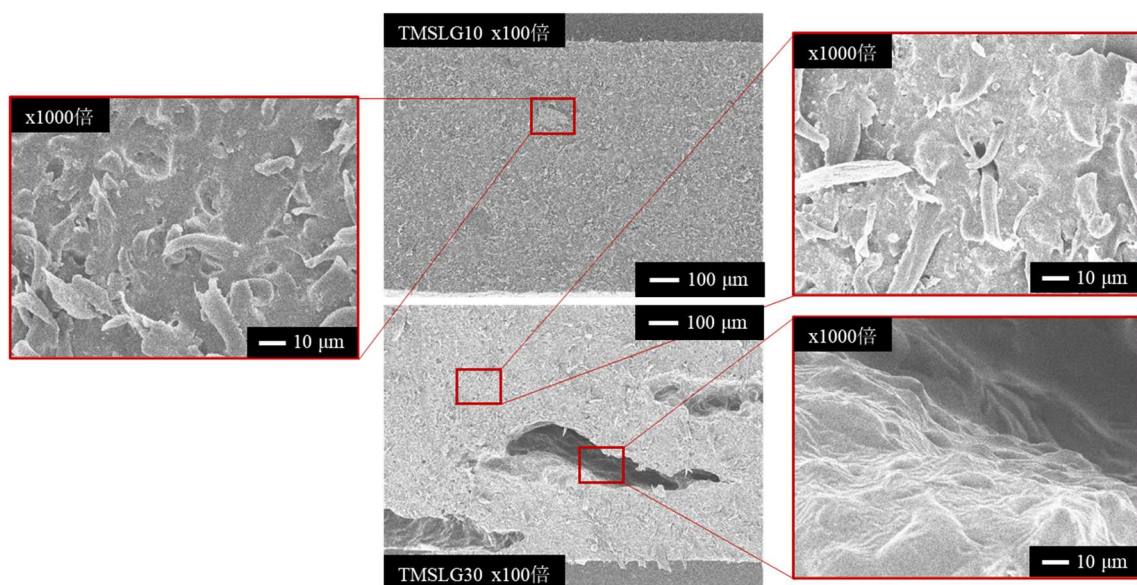


Figure 8.26. SEM images of cross-section of TMS-GL composited silicone rubbers.  
(Observation magnification: 100x and 1000x)

#### 8.4 結言

熱収縮シリコーンの開発を目的として、樹脂内の架橋密度、ヒュームドシリカおよびポリエチレン組成依存性を検討するために、異なる組成の樹脂を合成し、力学および熱物性を評価した。樹脂の架橋密度の変化は破断伸びに大きく影響し、架橋密度の低下は樹脂の柔軟性を向上した。また、無機フィラーであるフェームドシリカの添加はシリコーンの力学強度を著しく向上し、シリコーン樹脂に対して 40 重量部の添加により最大となり破断伸びは約 8 倍、最大応力は約 30 倍まで向上した。また、熱可塑性樹脂であるポリエチレンの添加は、シリコーン樹脂に熱収縮の駆動力となり 30 重量部以上の添加により、再加熱により 50%以上の熱収縮引き起こす熱収縮シリコーンの開発に成功した。また、改質リグニン構造中のラジカル重合の阻害を引き起こすフェノール性水酸基をトリメチルシリル基およびアセチル基で保護した改質リグニンを合成し、無機フィラー、微粉体ポリエチレン、ビニル末端ポリジメチルシロキサンおよび開始剤ジ-*tert*-ブチルペルオキシドを含むコンパウンドを成型後 200°Cの加熱によりリグニン含有熱収縮シリコーンを合成した。いずれの改質リグニンを含むシリコーン樹脂でも高い耐熱性を有し 10%重量減少温度は 350°C以上であった。また、TMS-GLはシリコーン樹脂との高い分散性を有しており、破断伸びは約400%、また最大応力は 6.0 MPa であり、他のリグニンと比較し複合化による樹脂の力学特性の低下を軽減することが分かった。

## 8.5 参考文献

1. 角野 元昭, *日本ゴム協会誌*, **46** (1973) 295.
2. Boonstra, B.B et al, *Rubber chemistry & Tech.*, **48** (1975) 558.
3. 落合 満, *エアロゾル工業利用* **5** (1990) 32.
4. Y. Ma, J. Meng, L. Xia, *European Polymer Journal*, **179** (2022) 111530.
5. 中野準三編『リグニンの化学－基礎と応用－』ユニ出版 (1979).
6. 種田英季, *日本エネルギー学会機関誌 えねるみくす*, **96** (2017) 508.
7. 高野俊幸, *ポリマーネットワーク*, **31** (2010) 213.
8. K. Takahashi, R. Ishii, T. Nakamura, A. Suzuki, T. Ebina, M. Yoshida, T. T. Nge, and T. Yamada, *Adv. Mater.*, **29** (2017) 1606512.
9. D. Kai, M. J. Tan, P. L. Chee, Y. K. Chua, Y. L. Yap, and X. J. Loh, *Green Chem.*, **18** (2016) 1175.
10. J. Zhang, Y. Chen, P. Sewell, and M. A. Brook, *Green Chem.*, **17** (2015) 1811.
11. S. Hait, D. De, A. K. Ghosh, M. Al Aiti, P. Ghosh, J. Chanda, R. Mukhopadhyay, S. Dasgupta, S. Wießner, G. Heinrich, and A. Das, *Journal of Cleaner Production.*, **299** (2021) 126841.
12. B. P. Chang, A. Gupta, R. Muthuraj, and T. H. Mekonnen, *Green Chem.*, **23** (2021) 5337.
13. L. Dehne, C. V. Baharro, B. Saake, K. U. Schwarz, *Industrial Crops and Products.*, **86** (2016) 320.
14. L.Y. Li, Q. Hua and S. Renneckar, *Green Chem.*, **21** (2019) 3682.
15. A. Maldhure, J. D. Ekhe, and E. Deenadayalan, *Journal of Applied Polymer Science*, **125** (2012) 1702.
16. P. Buono, A. Duval, P. Verge, L. Averous, and Y. Habibi, *ACS Sustainable Chem, Eng.*, **4** (2016) 5212.
17. F. Chen, *POLYMER COMPOSITES.*, **32** (2011) 1019
18. 信越化学工業株式会社, 武井博, 島本登. シリコーン熱収縮チューブ及びその製造方法. 特開平 6-332146. 1996-06-18.
19. 加藤遥香 東京工科大学大学院工学研究科サステイナブル工学専攻 修士学位論文 (2022年度)

## 第9章 結言

工学は自然科学の原理に基づき生活ひいては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し、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をもたらした。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をもたらすという本来の目的に向かい急速な社会発展を実現したが、それにより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し、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（サステイナブル）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＝サステイナブル工学が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のための研究が進められ、様々な刺激により駆動可能な刺激応答材料は電気等の人工的エネルギーではなく環境中で利用可能なクリーンエネルギーにより駆動可能な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ている。そこで、本研究では高分子材料の相転移による機能増幅を利用した高機能性材料の開発を目的とした。

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、液晶の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で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**CAPE Azo**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の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の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5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が、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、30℃から35℃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約6倍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ー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)

以上のように本研究では、環境中の利用可能なエネルギー源、例えば人の体温程度の温度変化や、太陽光などわずかな環境の変化を高分子の体積相転移を利用し機能増幅することで、材料の巨視的な変形や蛍光特性の大きな変化を生み出す高機能材料の開発を行った。刺激応答性の材料開発の観点から、外部刺激による相転移(分子配向性・相互作用の変化)のポリマーネットワークを介した増幅により巨視的な材料変形へと変換する研究がなされ様々な材料が開発されてきた。その中で、液晶液晶エラストマーにおいては液晶分子のネマチック相から等方相へ転移に伴う材料の伸縮から、アゾベンゼン含む光応答材料が報告されると2次元的な伸縮だけでなく3次元的な材料の屈曲を可能にし、さらに光配向技術の発展により熱応答性LCEでもより複雑な変形が可能となったが、構造中の架橋構造は材料の可逆的な変形を可能にする一方で材料の加工性の問題を引き起こし、またその応答温度はいずれも100℃付近であった。それに対して、本研究ではLCEの組成依存性や分子設計により、人の体温付近で駆動可能な温度応答材料を開発した。また、そこにフォトクロミック分子を導入することにより変形メカニズムの違いにより引き起こされる特異的な材料の変形を見出し、さらに、このような材料変形を介してわずかな環境変化を増幅するという観点から、刺激応答高分子とAIE分子を組み合わせることで急激な蛍光特性の変化を引き起こす革新的な環境応答性メカノクロミック材料を開発した。このような、材料は高分子における刺激応答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。また、サステナブル工学の観点から、従来材料として利用がされず有効利用されていなかった

リグニンの官能基修飾によりポリシリコーンとの分散性の向上とともにコンポジットによる樹脂の力学特性の強化を見出した。

今後、これらの持続可能なエネルギー・資源を用いた材料の社会実装は、人工的なエネルギーの出力が不要であるためエネルギー・資源の有効利用のための技術の確立だけにとどまらず、遠隔操作が可能であることからデバイスの小型化が容易であり、マイクロ・ナノデバイスなどその応用範囲は計り知れない。本研究の成果が持続可能な社会の構築に貢献できる一助となることを切に願うとともに、今後、刺激応答材料の特性評価やメカニズムの解明を進め、さらなる用途拡大や新たな機能発現に努める。



## 研究業績

### 1. 原著論文

1. Thermal Response Behavior of a Photo-Crosslinked Liquid Crystalline Polymer and a Side Chain Liquid Crystalline Polymer  
**R. Amanuma, A. Kobayashi, K. Iritani, T. Yamashita,**  
*J. Photopolym. Sci. Tech.*, **33** (2020) 71-76.
2. Development of Dimethylaminotolane-Incorporated Poly(N-Isopropyl-acrylamide) Gel Exhibiting External Stimuli Responsive Fluorescence  
**R. Amanuma, S. Fujihara, A. Kobayashi, K. Iritani, T. Yamashita,**  
*J. Photopolym. Sci. Tech.*, in printed.

### 2. 国内学会発表

1. Development of Thermal Responsive Liquid Crystal Polymers  
The 1st Glowing Polymer Symposium KANTO 2018 ( Waseda Univ., Tokyo)  
2018/12/15
2. フェニルコハク酸エステルを有する液晶高分子の熱応答性と組成依存性  
天沼竜馬、小林亜由美、入谷康平、山下俊  
第 68 回高分子学会年次大会 1G22 (大阪府立国際会議場) 2019.5.30
3. Reversible Thermal Shape Deformation of Main chain Liquid Crystalline Polymers  
Composed of Phenylene Bis Benzoate Moieties  
38th International Photopolymer Conference ICPST-38 (web) 2021/6/15
4. フェニルコハク酸エステルを有する液晶高分子の熱応答性と側鎖長依存性  
天沼竜馬、小林亜由美、入谷康平、山下俊  
第 70 回 高分子学会年次大会 (web) 2021/5/27
5. ビフェノール骨格を有する主鎖型液晶ポリマーの可逆的熱及び光メカニカル特性  
天沼竜馬、小林亜由美、入谷康平、山下俊  
第 31 回 日本 MRS 年次大会 (web) 2021/12/14
6. Reversible Thermal- and Photo-Mechanical Effects of Main Chain Liquid Crystalline Polymers Containing Azobenzene Moieties  
第 71 回 高分子学会年次大会 (Web) 2022/5/27
7. アゾベンゼン/ビフェノールハイブリット型フェニルコハク酸ポリエステル  
の光照射面特異的応答挙動  
第 71 回高分子討論会 (北海道大学) 2022/9/5

8. ジメチルアミノトランカルボキシ基を側鎖に有するポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)ゲルの刺激応答発光挙動  
天沼竜馬、藤原駿、小林亜由美、入谷康平、山下俊  
武蔵野地区高分子討論会 (山梨大学) 2022/11/26
9. メチルアミノトラン基を有するメタクリル酸メチル/アクリル酸ブチル共重合体の光学特性と自己修復性  
天沼竜馬、小林亜由美、入谷康平、山下俊  
第 72 回高分子学会年次会 (G メッセ群馬) 2023/5/25
10. 側鎖に凝集発光部位を含む *N*-イソプロピルアクリルアミドゲルの温度/溶媒  
応答発光挙動  
天沼竜馬、小林亜由美、入谷康平、山下俊  
第 72 回高分子討論会 (香川大学) 2023/9/27







## 謝辞

本論文は 2018 年から 2023 年にかけて実施した研究をまとめたものである。分子は構造ごとに特徴的な機能があり、その異なる機能をもつ分子を複合化することによって、単に 2 つの機能をあわせただけではなく、より高い次元の優れた機能を発現できるという機能材料の面白さに興味をもち、高分子材料の研究を志した。2018 年に大学 3 年生で研究室に配属されると、自ら研究テーマを提案し、「体温の変化による駆動可能な機能性材料の開発」を始めた。学部 3 年後期より本格的な研究を開始したが、研究室として新たな研究テーマであるため、1 年半ほどは失敗ばかりであり、アイデアが思いつくと早速試す忍耐の日々が続いた。ある時、合成した試料が予想通りの駆動を示した時の感動は今でも忘れられない。その後、大学院修士 1 年次には高分子学会での口頭発表を行い、また論文として研究成果を発表するまでに至った。徐々に分子設計の指針が見えさらなる研究の発展を目指すさなか、2020 年に新型コロナウイルス感染者の爆発的増加により学校閉鎖を受け思うように研究がすすめられないもどかしい時期があったが、その中で様々な刺激応答材料の研究論文に触れることで、光応答材料、ヒドロゲルの体積収縮を利用した機能増幅や、バイオマス資源を利用した機能強化へと研究を広げた。私が行った研究成果が研究室またサステナブル社会の実現のため、新たな機能材料として少しでも社会貢献できたのとなれば誇りである。

本研究を行うにあたり、無知な私の研究の提案を快く受け入れていただき何不自由ない研究環境、熱心なご指導とともに、数多くの叱咤激励をいただきました東京工科大学工学部応用化学科 山下俊教授には心より感謝申し上げます。また、東京工科大学工学部応用化学科 入谷康平助教には合成反応や論文執筆の際の助言、時には厳しく指導していただき深く感謝申し上げます。研究にあたり助言や相談に乗っていただいた、小林亜由美研究員に感謝申し上げます。本学大学院博士課程前期卒業生の加藤遥香修士には、研究室また私生活でもサポートしていただき、良き後輩、また良きパートナーとして支えていただきました。国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 研究員廣木章博氏には NIPAAm グラフト膜の合成条件検討および提供いただき感謝申し上げます。国立研究開発法人森林研究・整備機構 森林総合研究所新素材研究拠点長山田竜彦博士には改質リグニンを試料をご提供いただいた。また、研究室での生活において多くの時間を共にした、諸先輩、後輩、友人に感謝いたします。最後に、多大な理解のもと研究生活を支え、何不自由ない環境でこれまで支えて見守ってくれた家族に心から感謝いたします。

天沼 竜馬