

異方性を有する高分子ゲルの作製と性質

(物質生命化学科)

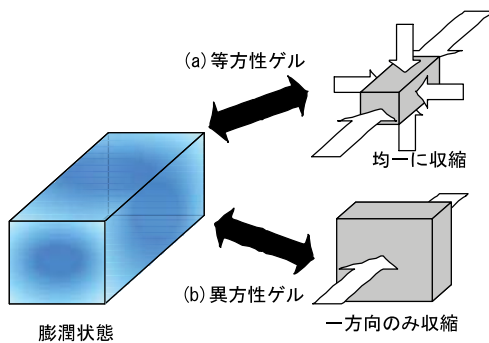
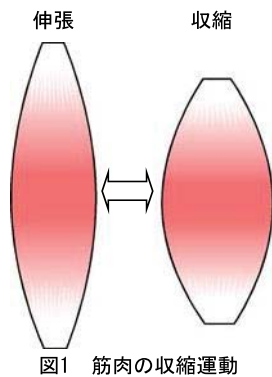
緒方智成

1. 緒言

高分子ハイドロゲルは現在、保水・吸水剤、弾性体として広く利用されている。近年、高分子ゲルに機能性を付与した機能性ゲルは、その実用を目指し、多方面からの研究が盛んに行われており、その中でも、刺激応答性高分子ゲルの外部刺激により膨潤-収縮する性質を利用したソフトアクチュエーター（人工筋肉）の検討が行われている。

2. 目的と手段

生体の筋肉やエアアクチュエーターは図1に示すように、一方向が収縮して力を発生する。一方、従来の合成高分子ゲルは均質であり、全て



の部分で同じ性質を示し、全体が均一に収縮する(図 2(a))。これに対して本研究では、高分子の分子鎖を配向状態で結合させ、膨潤挙動に異方性を付与し、必要な方向にのみ膨潤-収縮(図 2(b))する高効率な運動を行うゲルの開発を目指す。

本研究では光配向性の架橋モノマーと反応性プレポリマーを設計および合成し、光配向・光重合を行い、異方刺激応答性高分子ゲルを作製し、その膨潤挙動の評価を行う。

3. 設計と計画

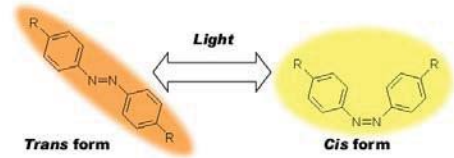


図3 アゾベンゼンの可逆的光異性化

アゾベンゼンは紫外光によりシス型へ異性化し、可視光でトランス体へ逆異性化する(図 3)。両異性体の吸収スペクトルの重なる波長の直線偏光を照射するとシス-トランス異性化が連続的に起き、偏光軸に平行なベクトルを有する分子が減少し、分子が2軸方向に垂直配向する(図 4)。この性質を架橋モノ

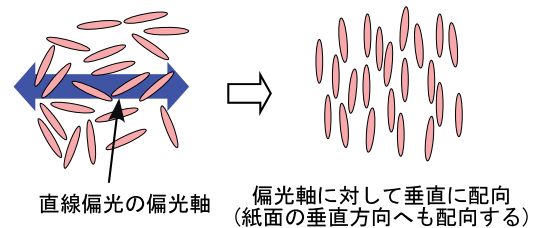


図4 直線偏光によるアゾベンゼンの配向

マーの骨格に取り入れ、配向性を発現させる。一方、刺激応答性高分子の一つである N-イソプロピルアクリルアミド(NIPAAm)からなるゲルは低温では吸水・膨潤し、高温では脱水・収縮を可逆的に起こすことが知られている。この二つの機能を元に、次の設計を行った。

感温性高分子となる反応性プレポリマーに、光配向性架橋モノマーおよび光重合開始剤を加え、アゾベンゼンの吸収波長(500nm前後)の直線偏光を照射し光配向させ、配向を乱さないために、平行な直線偏光紫外光により光重合を行い構造を固定する。得られた高分子ゲルは、照射偏光軸と平行方向には架橋結合が向いていないために、2軸方向への膨潤-収縮の運動が容易であることが期待される。

上記の設計に基づき、以下のステップで検

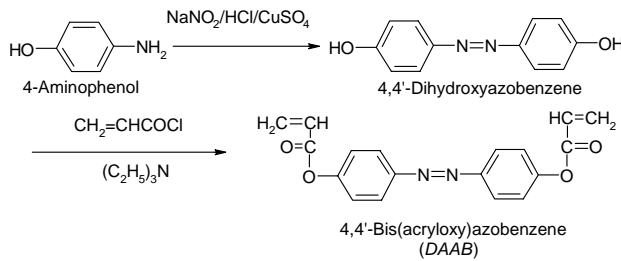
討を行うこととした。

1. 光配向性架橋モノマーの合成およびその光配向性の確認
2. 反応性プレポリマーの合成
3. プレポリマー中での光配向性架橋モノマーの光配向と重合、ゲルの異方性の確認

4. 実験及び結果

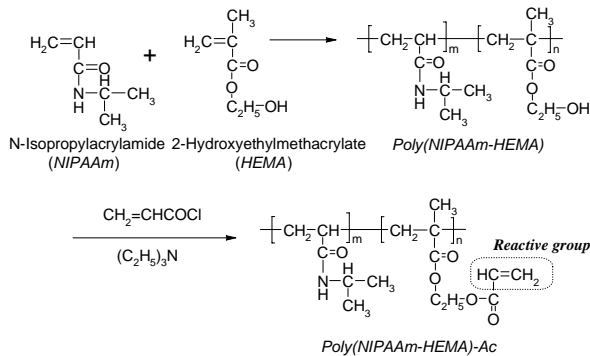
4-1. 光配向性架橋モノマーの合成

次の反応によりアゾベンゼン骨格の両末端に重合基を有するアゾベンゼンモノマー (DAAB) を合成した。また、アゾベンゼンとアクリロイル基の間に -C₂H₄-あるいは -C₆H₁₂-のスペーサーを入れた DA2AB, DA6AB も合成した。



4-2. 反応性プレポリマーの合成

感温性高分子のポリ NIPAAm を主成分とした反応性プレポリマーを共重合比およびアクリル変性率を変えて合成した。通常の架橋モノマーを加えて光重合した高分子ゲルが感温性を示すことから、感温性プレポリマーとして利用できることが確認された。



4-3. 光異性化観察

作製した新規アゾベンゼン架橋モノマーの紫外光照射による異性化を確認した。図 5 には DAAB のポリ塩化ビニルドープフィルムおよび DA2AB メタノール溶液の光異性化の結果を示した。

いずれの場合でも短時間の紫外光照射により、トランス型の $\pi-\pi^*$ 励起に基づく 300-350nm の吸収が減少し、 $n-\pi^*$ 励起に基づく 450nm の吸収が増加した。この変化は可逆的に起こることも確認され、設計・合成したアゾベンゼン架橋モノマーは可逆的光異性化を行い、光配向する可能性が示唆された。

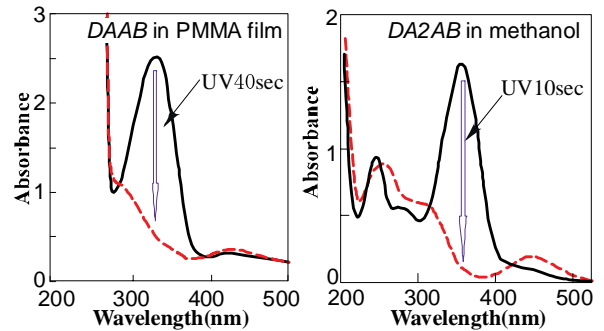


図5 アゾベンゼン架橋モノマーの光異性化挙動

4-4. 光配向性測定

ポリメタクリル酸メチルに合成した DA2AB をドープしたフィルムを作製し、Ar⁺レーザーによる光配向性を測定した (図:LP

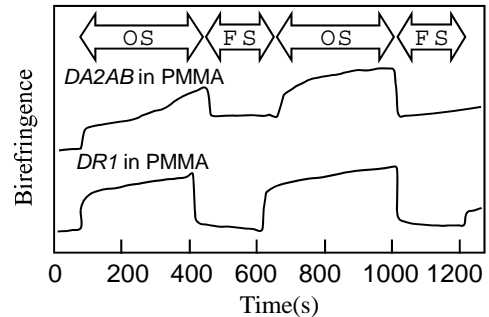


図6 偏光光照射による分子配向に伴う複屈折性変化

は直線偏光、CP は配列を乱す円偏光を示す。Birefringence は分子の配向性を示す)。光配向する事が知られている DRI と比較しても同程度の光配向性を示すことが明らかとなり、作製したアゾベンゼン架橋モノマーは直線偏光照射により、配向する事が確認された。このアゾベンゼン架橋モノマーをポリ NIPAAm を主成分とした反応性プレポリマーに加え、直線偏光を照射しながら、平行な直線偏光紫外光を照射し、光重合を行った。しかし、重合性が乏しく、形状を保てる共重合体は得られなかった。光重合の条件の詳細な検討が必要と思われる。