

熊谷研究助成表彰報告書

(令和2年度 助成分)

令和 4 年 6 月 13 日

公益財団法人 熊谷科学技術振興財団 御中

代表研究者・所属機関名
東京大学
 所属学部学科・所属部課室・役職
大学院総合文化研究科・寺尾研究室・助教
 氏名 正井 宏

貴財団より助成を受けました件につき下記の通り（中間・最終）報告致します。

<p>1. 研究テーマ及び期間 光で微細加工可能な光機能性ゴム材料の創成 令和3年4月～令和4年3月</p>
<p>2. 共同研究者名 氏名 所属機関・職名</p>
<p>3. 成果の概要</p> <p>本研究の目的は、従来トレードオフであった光加工性と光安定性を両立し、光安定かつフォトリソグラフィーによって形状や弾性率・機能が変化する革新的なソフトマテリアルを開発する。材料内部の弾性率をマイクロスケールで自在に制御可能な技術は、弾性率の差を利用した材料変形のプログラム化や、異方的な延伸特性の実現など、材料の高次機能化をもたらす、従来材料に対する高付加価値化が期待される。このような加工を実現する手法として、弾性率を制御する架橋部位を照射によって切断するフォトリソグラフィー技術は、マイクロメートルオーダーで微細加工を広範囲に行うことが可能であるため有用である。しかし、光加工可能な材料は光に不安定という本質的な問題点を抱えている。従ってリソグラフィー後は環境光によって材料が容易に変性するなど、材料を長期にわたって利用することが困難とされてきた(右図)。このように光加工性の付与は、上述したような従来材料を超える</p> <div data-bbox="831 1701 1424 1974" data-label="Diagram"> </div>

イノベーションの創出につながる一方で、エラストマーなどの実材料は環境光下で利用し続けることが求められている。すなわち、光加工性と光安定性のトレードオフを解決する材料開発は、従来の本質的な問題を打開する新規素材として期待される。

そこで本研究ではトレードオフを打開するため、光に加えて2つ目の刺激が共存する存在下でのみ架橋点が開裂する特異的な光加工性(協働加工性)を有したソフトマテリアルを合成・実証する。材料の弾性率を後天的に変化させるとともに、材料母材を多様化させることで、本技術の一般性を明らかにする。

エラストマー材料に対する検討に先立って、材料架橋がマクロ物性に大きな影響をあたえるゲル材料を用いた協働加工性に対する評価を行った。高分子材料の架橋剤として、両端にアクリル基を有する白金アセチリド錯体を合成し、メタクリル酸メチル(MMA)との共重合反応を行った。重合反応はモノマーに対して3 mol%の架橋剤を混合したDMSO溶液に対して、AIBNを開始材とするラジカル重合によって行った。反応後は材料の洗浄を経て、透明度の高いゲル材料 **Pt-gel** を得た。同様に、白金錯体を架橋構造に持たないリファレンスゲル材料 **Bz-gel** も同様に得た。またモノマーとしてはMMAに加えて、アクリル酸メチル(MA)、N-イソプロピルアクリルアミド(NiPAM)、ヒドロキシエチルアクリルアミド(HEAA)も適用可能であり、白金アセチリド錯体を用いた効率的な架橋反応の進行が確認され、本技術が多様な高分子ネットワーク材料に適用可能であることが示されている。

協働加工によるマクロ物性変化を Stress-Strain 曲線に基づき評価した。下図 a, b に示すように、**Pt-gel** および **Bz-gel** は、それぞれ $E = 46$ kPa および $E = 48$ kPa という同等のヤング率を示したことから、両者は同様の架橋状態を持つ材料であることが確認された。これらの材料に酸と光の協働刺激を作用させると、**Pt-gel** ではヤング率が大きく低下した ($E = 11$ kPa) のに対して、**Bz-gel** はヤング率に変化が生じなかった。さらに **Pt-gel** に対して、刺激を同時ではなく段階的に、すなわち光を照射した後に酸を作用させた場合や、あるいは酸を作用させた後に酸を除いた上で光照射を行った場合には、いずれもヤング率は変化しなかった。このことから、光と酸の協働的な刺激によって架橋点が切断された結果、材料ヤング率の低下を伴うマクロ物性変化が確認されたことが示された。今後は本技術を、エラストマー材料に代表される無溶媒材料に展開することで、より一般的な材料に対する加工技術としての応用が期待される。

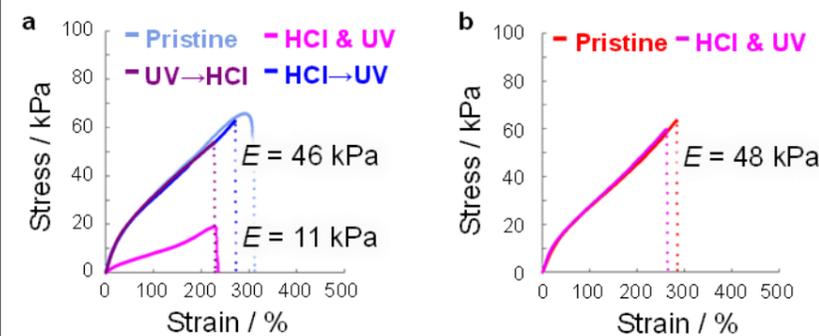


図. (a) **Pt-gel** および (b) **Bz-gel** における加工前後の Stress-Strain 曲線(水色・赤色:反応前、桃色:光・酸協働刺激、紫色:光照射と酸の逐次刺激、青色:酸と光照射の逐次刺激)

4. 研究成果の発表状況 (予定を含む)
 Photo-shape control of gels fabricated via photo-polymerization, Takashi Kaneko, Go Martin Russell, Hiroshi Masai, Jun Terao, PACIFICHEM2021, 2021/12/20, online
 光を用いた変形性と発光性を両立するゲル材料, 金子隆、ラッセル豪マーティン、正井宏、寺尾潤, 日本化学会第102春季年会, C203-1am-07, 2022/3/23, online
 酸と光の協働作用によって分解する架橋ポリマーネットワーク材料の創製, 川野勇太郎・金子隆・正井宏・寺尾潤, 日本化学会第102春季年会, C203-1am-08, 2022/3/23, online
 A Photostable Gel that degrades by Simultaneous Treatment with Acid and UV light for Phototuning of Optical functionalities, G. M. Russell, T. Kaneko, H. Masai, J. Terao, 日本化学会第102春季年会, C203-2am-06, 2022/3/24, online