

# 正負双方向に光運動性を示すポリペプチド液晶ゲルの架橋剤依存性

東京工芸大学工学部 ○比江島俊浩・今井大将

**【要旨】** フォトクロミック分子の1つであるスピロピランを側鎖に導入したポリグルタミン酸 (PSPLG) を合成し、コレステリック液晶相を発現する濃度下でペンタエチレンヘキサミン (PEHA) と 1, 11-ジアミノ-3, 6, 9-トリオキサウンデカン (DATD) の架橋反応からゲルフィルムを調整した。架橋剤が PEHA のときにはゲルフィルムは光源とは逆向きの正の屈曲を示したのに対して、DATD では逆に光源側 (負) に屈曲することを見出した。架橋剤の化学的な性質の違いを利用して正負双方向の光屈曲性を制御した最初の事例である。両者の内部構造を顕微鏡で調べたところ、ポリマー鎖が泡状 (網目状) ミセル構造を形成しており、その網目内部には等方的な成分 (溶媒) が大量に含まれていることが明らかとなってきた。

## 【緒言】

光エネルギーを直接仕事に変換し、光照射条件を制御することにより、さまざまな三次元運動を可能にするフォトメカニカル効果の研究に注目が集まっている。フォトメカニカル効果とは、主に光で誘起されたフォトクロミック分子の形状変化が液晶の協同作用によって増幅され、ひいては高分子鎖のコンホメーションとメソゲン配向の強い相関によって、最終的に巨視的な材料の形状を自在に変化させる現象のことである。フォトメカニカル材料の特徴は、いろいろなサイズや形に成形が可能ならばなく、電線・電極・モーター・ギヤなどの駆動部品が不要な点にある。そのため非接触かつ遠隔操作が可能であり、マイクロアクチュエーター (micro-actuator) やマイクロフルイディクス (microfluidics) 分野での応用が期待されている [1]。

これまでのフォトメカニカル効果の研究は、フォトクロミック分子としての役割とメソゲンとしての性質を併せて持つアゾベンゼン分子をアクリル系樹脂 (もしくはビニルエーテル系樹脂) の側鎖に化学結合で担持した架橋液晶高分子を中心に、非常に広範囲にわたって進められてきた。しかしながら、アクリル系樹脂を用いたフォトメカニカル材料は、高圧キセノンランプや高圧水銀灯を光源に用いた高エネルギー密度 (~100mW) の紫外光かあるいは半導体レーザーのようなコヒーレントな紫外光 (70mW) を連続照射する必要があり、実用化に向けては微弱な紫外光に対して高速に応答する感度特性が必要である [2]。

近年、ポリ ( $\alpha$ -グルタミン酸) の側鎖にフォトクロミック分子の1つであるスピロピランを導入したポリグルタメート (PSPLG) の溶液に紫外光を照射すると、側鎖スピロピラン (SP) からメロシアン (MC) への光異性化反応に伴って主鎖の二次構造がヘリックスからランダムコイルへ相転移することが報告された (図 1 参照) [3]。

我々はポリペプチドのヘリックス・コイル転移が体積変化を伴う一次相転移であることに着目し[4]、コレステリック液晶相を発現する PSPLG 濃厚溶液にせん断応力を用いて固体の配向膜を作成したところ、紫外光の照射によって膜厚が約 13%増加し、熱によって膜厚が元に戻ることを見出した[5]。しかしながら、PSPLG 配向膜は紫外光照射から最大変位量に達するまで約 40 分かかること、光⇄熱の照射を繰り返すとせん断応力の方向に亀裂が入ることなどの問題点が明らかとなった。人工合成のポリペプチドは高分子鎖間の相互作用が強く、二量体もしくは四量体などの会合体を形成するため力学的に極めて「もろく」、弾力性に欠け、そして分子運動性も悪い。また非晶性高分子に外部応力を印加すると、配向歪みの発生に伴って本質的に応力亀裂を生じることが報告されている[6]。

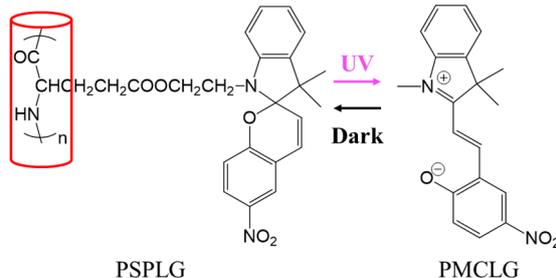


Fig.1 Photochromic behaviors of PSPLG in chloroform.

こうした課題を解決する方法の一つとして、「ポリペプチド液晶を外部応力下でゲル化すれば、液晶の持つ高い配向性と分子運動性を保持しつつもその形態を固定化できるのではないかと着想するに至った。今回、我々は、高い配向性能と分子運動性(柔軟性)を併せ持つ PSPLG 液晶ゲル薄膜を作成し、光刺激に伴う高分子ゲル薄膜のフォトメカニカル効果について検証を行ったので報告する。

**【実験】** PSPLG の合成法は既知である。ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)と1-ヒドロキシベンゾトリアゾール(HOBt)を縮合剤にポリ(L-グルタミン酸)(重合度 700)と4-ヒドロキシエチルスピロピラン(東京化成)との脱水エステル化反応から目的のPSPLGを合成する。SPの導入率は、365 nmの吸光係数からおおよそ71%と見積もられた。

液晶ゲルフィルムを作製法は、以下のとおりである。PSPLG(25 mg)に対して架橋剤と触媒を9.2 : 0.8 : 4 のモル比でジメチルアセトアミド(100mg)に調合した後、約1時間室温下で攪拌した。0.1 mmのシリコンゴムをスペーサーにスライドガラスを対向させ、その間にPSPLG/架橋剤/触媒/DMAc溶液(ゲル溶液)を充填させた後に、40℃のインキュベーター内で1週間熟成させる。その後、ジメチルアセトアミド溶液中にゲルを浸漬させ、未反応の架橋剤と触媒の除去を行う。架橋剤には、親水性のペンタエチレンヘキサミン(PEHA)と1,11-ジアミノ-3,6,9-トリオキサウンデカン(DATD)を用いてゲル化を行った。アミド交換反応の触媒には、2-ヒドロキシピリジンを用いた。本研究では、全てポリマー濃度を25wt%に固定した条件下で、フォトメカニカル効果に与える架橋剤の濃度と化学的な性質の影響を検証した。

光屈曲性の評価には、中心波長365 nmのハンディタイプのUVランプを用い、ゲルフィルムの色調と形状の変化はデジタル顕微鏡を用いて計測した。試料表面の紫外光の強度は2 mW/cm<sup>2</sup>である。

**【結果と考察】** 図2に8mol%のPEHAとDATDを架橋させた25wt%-PSPLG/DMAc液晶ゲル膜(以降、PEHA及びPEHAゲルと略記する)の光屈曲性を示す。PEHAゲルの左側面に365nmの紫外光(2mW)を照射すると、ゲル表面の色調が瞬時に赤橙色から濃青色に変化すると同時に、光の照射面とは反対方向(反時計回り)に連続的に正の屈曲を示した。一方、DATDゲルに同一の紫外光を照射すると、ゲル表面の色調の変化に伴って光の照射面の方向(時計回り)に負の屈曲を示すことが明らかとなった。これらの結果は、PEHAゲルでは光照射面の体積が膨張するのに対して、DATDゲルでは光照射面の体積が収縮していることを示している。すなわち架橋剤の化学的な性質の違いを利用して正負双方向に光の屈曲性を制御した初めての事例である。

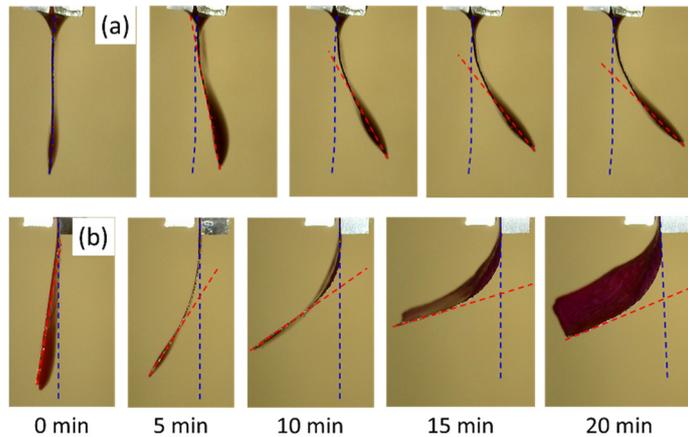


Fig. 2 Photographs of the photo-bending in (a) PEHA and (b) DATD gel actuator as a function of 365 nm light exposure time.

DFT(B3LYP/3-21G)計算によると、SPとMCの分子体積はそれぞれ209.8と238.5  $\text{cm}^3/\text{mol}$ と見積もられた。SPからMCへの光異性化反応は、PSPLGモノマー当たりの体積を約14%増加させることが予想される。PEHAゲルで観測した正の光屈曲性は、SP $\Rightarrow$ MCの体積変化として理解できるが、DATDゲルの負の光屈曲性を説明することができない。全トランス配座のDATDの両末端距離(14.4Å)は、PEHA(18.3Å)に比べて約4Å短い。ポリマー鎖の分子運動性を考えると、DATDよりもPEHAゲルでより高い体積変化率( $|\Delta V|/V$ )を示すことが予想されるが、両者の最大変位角( $\theta_{\text{max}}$ )を比較すると、PEHAゲルよりDATDゲルで $|\Delta V|/V$ が高い値を示している。しかしながら、その一方で架橋剤の末端距離の短いDATDゲルでは、PEHAゲルよりも最隣接ポリペプチド鎖間の距離は必然的に近くなり、系全体としてDATDゲルはPEHAゲルよりも高い配向秩序を有しているものと考えられる。de Gennes理論によれば、架橋液晶高分子の収縮はメソゲンの配向方向に沿って起こり、低配向度部位の体積は高配向度部位より大きい[7, 8]。DATDゲルの表層におけるSPの光異性化は、PEHAゲルに比べてポリマー鎖の配向度を大

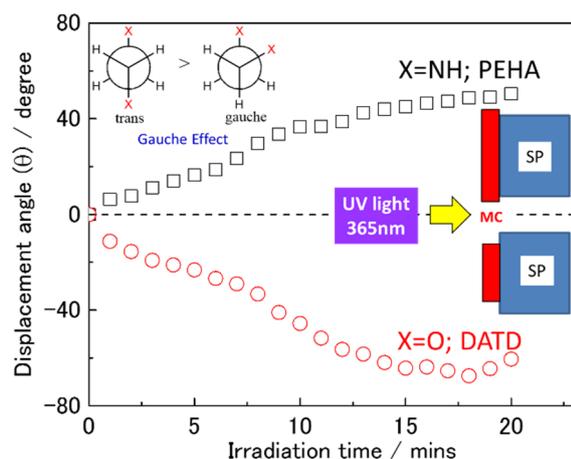


Fig. 3 Variation of the bending angle  $\theta$  in (a) PEHA and (b) DATD gel actuator as a function of 365 nm light exposure time.

きく低下させているのかもしれない。まだ予備評価の段階ではあるが、両者の内部構造を顕微鏡で調べてみたところ、ポリマー鎖が泡状（網目状）ミセル構造を形成しており、その網目内部には等方的な成分（溶媒）が大量に含まれていることが明らかとなってきた。またDATDとPEHAゲルでは空隙のサイズに違いがあることもわかってきた。現在、架橋剤の種類や濃度と泡状ミセル構造との相関について検証を進めている段階である。

#### [参考文献]

- [1] 池田 富樹宇 部 達、*光学*, **2012**, *41*, 71-77.
- [2] T. Ikeda, J. Mamiya and Y. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 506-528.
- [3] O. Pieroni, A. Fissi, F. Ciardelli, *Reactive & Functional Polymer* **1995**, *26*, 185-199.
- [4] F. E. Karasz and J. M. O'Reilly, *J. Phys. Chem.*, **1967**, *71*, 1159-1160.
- [5] 赤井亮文, 2013 年度修士論文（東京工芸大学大学院）。
- [6] 本間精一, *プラスチック*, **2005**, *56*, 126-133.
- [7] P. G. de Gennes, *C. R. Acad. Sci. Ser., B*, **1975**, *281*, 101-103.
- [8] P. G. de Gennes, M. Hebert and R. Kant, *Macromol. Symp.*, **1997**, *113*, 39-49.