



アゾベンゼン系アモルファス分子材料を含む複合材料の新機能

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2017-05-19 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 市川, 涼児 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.15118/00009191

アゾベンゼン系アモルファス分子材料を含む 複合材料の新機能

室蘭工業大学 大学院工学研究科 工学専攻

先端環境創生工学コース 中野英之研究室

市川 涼児

平成 28 年 12 月

目次

序論	1
第一章 アゾベンゼン誘導体と四級塩との複合膜の相分離	11
1. 緒言	12
2. 実験	14
3. 結果と考察	17
4. まとめ	26
第二章 アゾベンゼン誘導体とポリ酢酸ビニルとの複合膜のフォトメカニカル効果	27
1. 緒言	28
2. 実験	29
3. 結果と考察	30
4. まとめ	45
第三章 アゾベンゼン誘導体と固体酸との複合膜における可逆的色彩変化	46
1. 緒言	47
2. 実験	48
3. 結果と考察	50
4. まとめ	65
総括	66

参考文献	69
論文目録	72
謝辞	73

序論

アゾベンゼン誘導体は紫外光から可視光領域に強い吸光帯をもち、鮮やかな発色を示すことことから、古くから色素として応用されてきた。1856年のW. H. Perkinによる世界初の合成染料モーブが発明されたことをきっかけに合成色素の歴史は始まったが、その2年後の1858年にはすでにP. Griessによって黄色染料としてアゾベンゼン誘導体が合成され、現在まで染料工業の振興とともに様々なアゾ染料の開発が行われてきた。最近では、食品用の合成着色料のみならず、細胞染色用色素や電子写真感光体用色素など、アゾ色素の使用目的は多岐に渡っている¹⁻⁶⁾。

また、アゾベンゼンは光照射に伴って可逆的に色彩が変化する現象“フォトクロミズム”を示す典型的な分子群のひとつである。フォトクロミズムの学術的な研究報告の最初の例は1867年にM. Fritzscheが行ったテトラセンが示すフォトクロミズムについての報告であり⁷⁾、これ以後、20世紀の中盤まで、現象についての報告が何件かなされ、1950年には正式にフォトクロミズムという言葉が定義された。この頃、多くの企業が感光紙への応用を目的に研究を始め、優れた材料としてスピロピラン類の誘導体が数多く合成された。当初は繰り返し耐久性などの問題点を解決できず1960年代には多くの研究が中断されたものの、1970年代後半になると、サングラス用の調光材料などの応用に向けて再び注目が集まり、フルギド類が新たに見出された。これ以後、ジアリールエテンをはじめとする繰り返し耐久性と熱耐久性に優れた材料が開発されるなど、研究は進展を続けている⁸⁾。フォトクロミック材料はスピロピラン系、フルギド系、ジアリールエテン系、アゾベンゼン系などがよく知られている。アゾベンゼン材料はtrans-cis光異性化反応に基づくフォトクロミズムを示し、他の系列と比べて特に分子構造の変化が大きいという特徴をもっている。アゾベンゼンはtrans-体では分子全体に π 電子が広がっていて比較的安定である。これに紫外光を照射するとcis-体が形成されて吸収波長は短波長側にシフトする。cis-体は立体的に込み合った構造を有していることから不安定であり、可視光照射や熱によって容易にtrans-体へと戻る。

アゾベンゼン誘導体は、アゾ基のtrans-cis光異性化反応に基づいて分子形状も大きく変化的ことから、このことを利用した光機能材料の開発・研究も数多く行われている。また、アゾベンゼンに直線偏光を照射続けると分子長軸が偏光方向に対して直交するように分子配向するWeigert効果を利用して、側鎖にアゾベンゼン骨格を導入した高分子でホログラム構造を作製する方法や液晶の方向性制御などが報告されている⁹⁻²⁴⁾。さらに光異性化に伴う微小な分子構造の変化を協調させることにより、巨視的な運動を導く検討もなされている。このような、光照射により機械的挙動が誘起される挙動をフォトメカニカル効果と呼ぶ。光照射に伴う構造の変化には、光吸収による熱を無視することができない場合がしばしばあるが、Blairらはアゾベンゼンを有するポリアミド単分子膜を用いて熱ではなくあくまで光の直接的な作用によって膜が伸縮することを報告している²⁵⁾。この例を始めとして、アゾベンゼンのフォトメカニカル効果に基づく単分子膜の収縮や膜厚の制御について報告がなされている²⁶⁻²⁸⁾。

池田らは一官能性および二官能性のアゾベンゼン誘導体から合成される架橋液晶高分子を一軸配向させた膜を用いて、光照射に伴う膜の屈伸挙動を詳細に検討している²⁹⁾。この膜は紫外光を照射すると光源側へと屈曲し、可視光を照射すると元の形状へと戻る。これは、アゾベンゼンが高い吸光度を有するため、光照射に伴って膜の表面のアゾベンゼンのみが *cis*-体へと光異性化し、光の届かない面との間の長さに差が生じることにより光源に向かって屈曲するものと考えられている。屈曲した後に可視光照射を行うと表面のアゾベンゼンが再びもとの *trans*-体へと変化し膜の形状も元の状態へ戻る。また、メソゲンを基板に対して垂直に配向させた膜の場合には、紫外光照射を行うことにより膜の表面が膨張して光源と逆の方向に屈曲することが報告されており、膜の屈伸方向はアゾベンゼンの初期配向状態に大きく依存する³⁰⁾。アゾベンゼンの光吸収には方位選択性があることから、直線偏光を照射することで屈曲方向を制御することも可能である。また、帯状にしたアゾベンゼン高分子の一軸配向膜の両末端を繋ぎ合わせて輪の形状にしたものに対して、異なる部分に紫外光と可視光を照射すると、光照射方向へ回転させることができる³¹⁾。さらに、一軸配向膜の片方の端を鋭角にカットしたものに紫外光と可視光を交互に照射すると膜の屈伸の作用で尺取虫のような並進運動を誘起できる³²⁾。一軸配向膜を積層してベルト状にしたものをプリーに掛けると、紫外光と可視光の照射によってベルトを伸縮させ回転させることもできる³¹⁾。

上述と異なるフォトメカニカル効果として、1995 年には、Natansohn らのグループ³³⁾ および Tripathy らのグループ³⁴⁾ により、光誘起表面レリーフ回折格子形成が初めて報告された。アゾベンゼン高分子による膜に対してレーザー光による干渉露光を行うと、膜表面に干渉縞に対応した凹凸 (表面レリーフ回折格子: SRG) が形成される。この現象は光照射に伴ってアゾベンゼン部位の *trans-cis* 光異性化反応が繰り返されることにより、数百 nm から μm 程度の物質移動が誘起されることに基づくと考えられており、そのメカニズムについて多くの研究者によって検討がなされ、多数のモデルが提案された³⁵⁻⁴⁴⁾。しかし、すべての現象を矛盾なく説明できる統一的なモデルは未だない現状であり、さらなる検討が求められている。

当研究室ではこのような性質を有するアゾベンゼン誘導体を対象として研究を行っており、特に低分子系でありながら室温以上で安定なアモルファスガラスを容易に形成するアゾベンゼン系フォトクロミックアモルファス分子材料 (Fig. 1) の設計・合成とこれらの物性・機能に関する研究を進めている^{45,46)}。

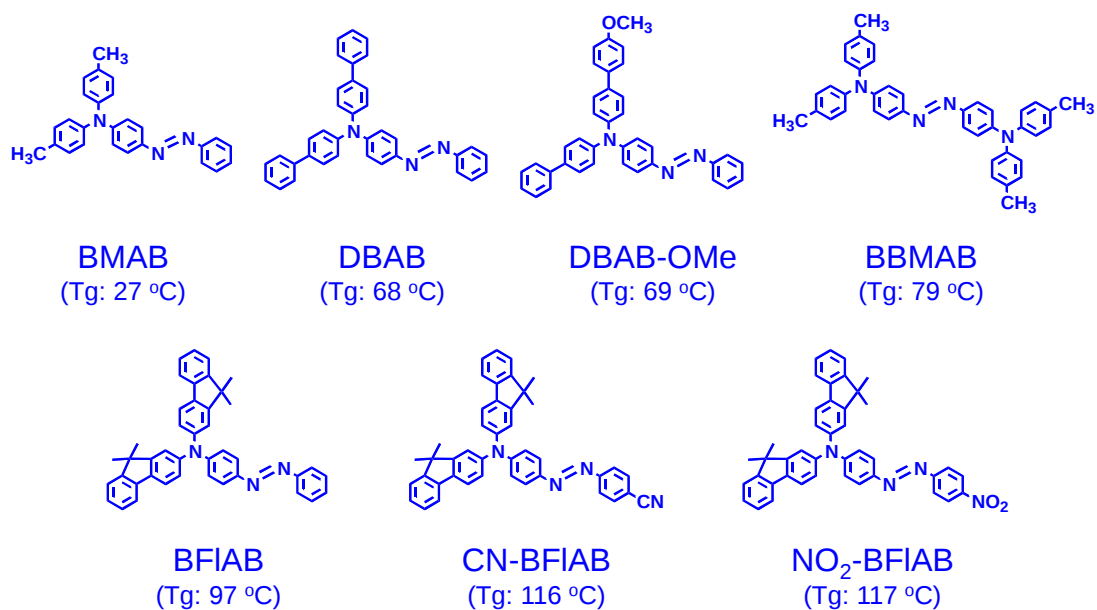


Fig. 1. アゾベンゼン系フォトクロミックアモルファス分子材料の例

前述の光誘起 SRG 形成は、当初アゾベンゼン系高分子の膜で見出され、高分子鎖がこの現象を発現するために必要と考えられていた。これに対し、当時中野らが所属していた大阪大学の研究グループは、低分子系材料であるアゾベンゼン系フォトクロミックアモルファス分子材料も同様の光誘起 SRG 形成が可能であることを示している (Fig. 2)⁴⁷⁻⁵⁷⁾。これらは、高分子のモデルとして有用と考えられるだけでなく、光誘起物質移動の速度が高分子系材料に比べて速いことなども示されている。

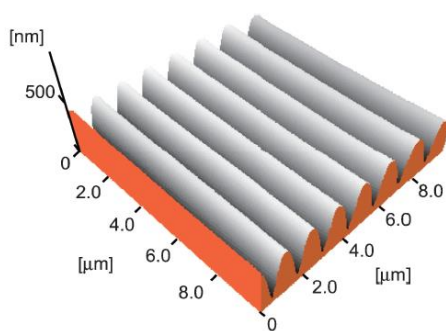


Fig. 2. アゾベンゼン系アモルファス分子材料 BFIAB の表面に光形成された SRG⁴⁷⁾

光誘起 SRG 形成に関してはさらに、結晶のように分子の位置が固定され、かつ、異性化反応するための空間が存在しないものでは起こりえないと考えられていたが、中野らは低分子系のアゾベンゼン結晶の表面においても SRG 形成が可能であることを明らかにしており、光誘起物質移動挙動を分子のレベルで議論する重要な情報を提供している⁵⁸⁻⁶²⁾。

当研究室では、光誘起 SRG 形成のほかにも光誘起物質移動に基づくフォトメカニカル効果に関する研究を進めており、例えばアゾベンゼン系フォトクロミックアモルファス分子材料をファイバー状にしたものに対し光照射を行うと、ファイバーが偏光方向に依存して異なる方向に屈曲する現象についても報告している⁶³⁾。アゾベンゼン系フォトクロミックアモルファス分子材料を加熱融解させ、融点直下に保ちながらピンセットを使って引き上げるにより、直径数十 μm の分子ファイバーを容易に作製することができる。このファイバーの一端を固定してレーザー光を照射すると、偏光方向への物質移動が誘起される。このとき、偏光方向がファイバーの長軸方向に平行な場合には光源から離れる方向に徐々に屈曲するのに対し、偏光方向がファイバーの伸長方向に垂直な場合には光源に近づく方向に徐々に屈曲する (Fig. 3)。このように光源の位置や照射光の波長を変えることなく偏光方向を変えるだけで動きを制御できることが示された。この挙動はファイバー表面で誘起される物質移動に基づくと考えられる。量子ドットを混ぜた BFLAB から作製したファイバーに光照射したときの量子ドットの移動の様子から、ファイバーに平行な偏光を照射した場合にはファイバーの軸に沿った方向への物質移動が誘起されたことが示され (Fig. 4a)、この動きに伴う曲げモーメントにより、光源から離れる方向に屈曲すると考えられる (Fig. 4b)。これに対し、ファイバーに垂直な偏光を照射した場合、ファイバーの軸に垂直な方向へ物質移動が誘起され (Fig. 4c)、平行な偏光を照射した場合とは逆の曲げモーメントが生じて光源へと近づく方向へ屈曲すると考えられる (Fig. 4d)⁶⁴⁾。

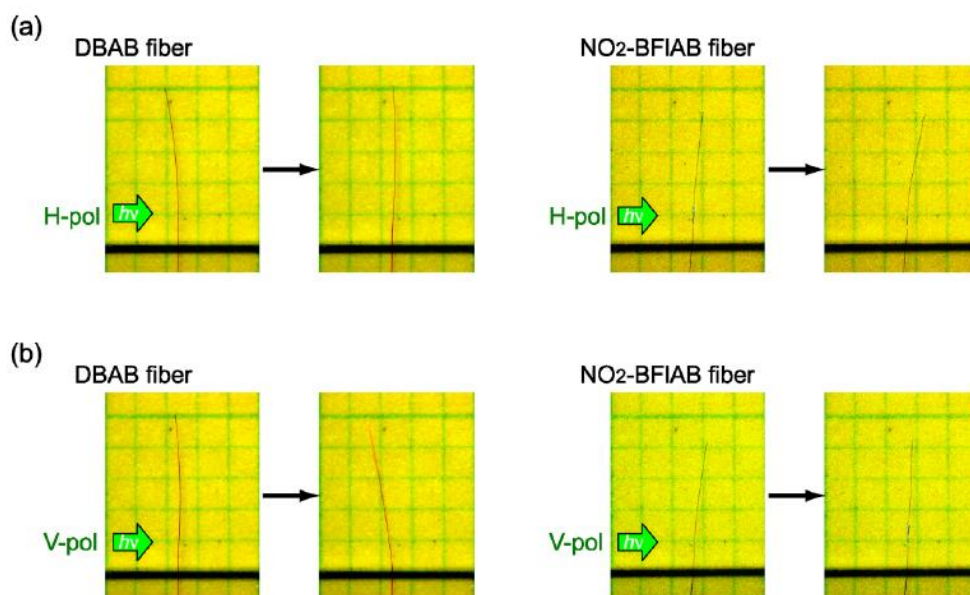


Fig. 3. アゾベンゼン系アモルファス分子ファイバーの光屈曲⁶⁴⁾. a) ファイバーの伸長方向に平行な偏光を照射した場合 b) ファイバーの伸長方向に垂直な偏光を照射した場合

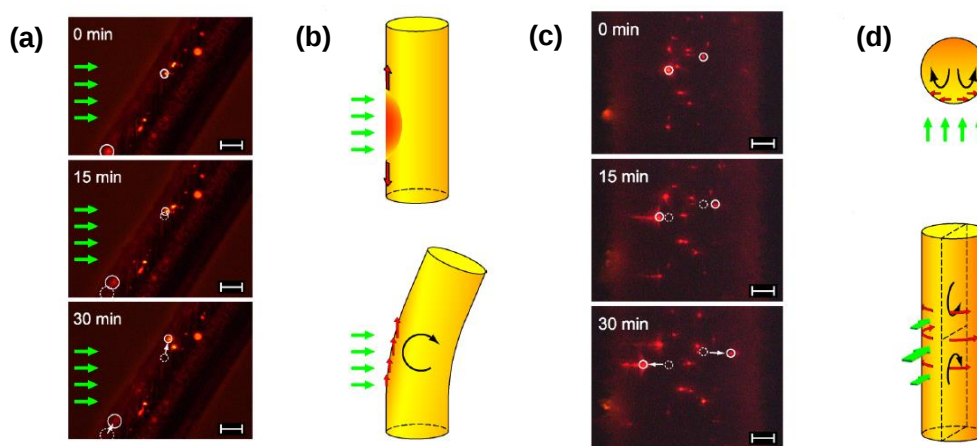


Fig. 4. アゾベンゼン系アモルファス分子ファイバーの光屈曲のメカニズム⁶⁴⁾. a) 量子ドットを含む BFIAB ファイバーに平行な偏光を照射したときの量子ドットの動き b) 光源から離れる方向にファイバーが屈曲する場合のモデル図 c) 量子ドットを含む BFIAB ファイバーに垂直な偏光を照射したときの量子ドットの動き d) 光源に近づく方向にファイバーが屈曲する場合のモデル図 (緑色の矢印：偏光方向、赤色の矢印：アゾベンゼンの動きの向き、黒色の矢印：曲げモーメント)

最近では、アゾベンゼン系フォトクロミックアモルファス分子材料のガラス破片に対して直線偏光のレーザー光照射を行うことにより、光誘起物質移動することも報告している (Fig. 5)⁶⁵⁾。ガラス基板上に設置したアモルファス破片に対して室温で波長 488 nm、光強度 30 mW のレーザー光を照射すると、ガラス基板に対して垂直に光を照射した場合には破片は移動しないのに対し、p-偏光を斜めに照射すると、偏光方向と平行な方向に這うように分速約 1 μm で移動していくことを示した。

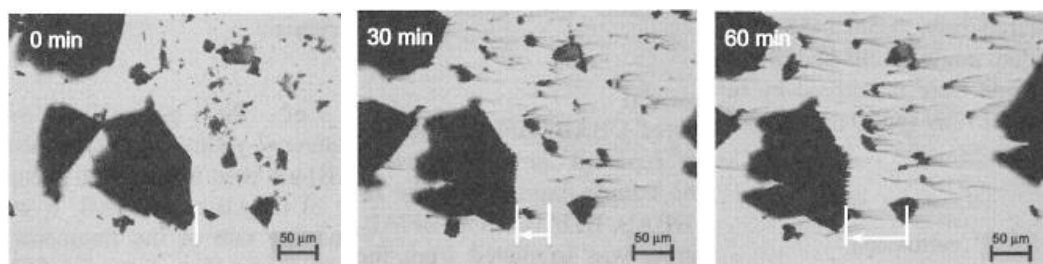


Fig. 5. アゾベンゼン系アモルファス分子材料の光誘起物質移動⁶⁵⁾

光誘起物質移動のメカニズムの解明において、光照射下で発生する力の方向を明らかにすることは重要であり、この観点から三次元的に等価に評価が可能である系として、寒天ゲル中に固定したアゾベンゼン微粒子の光照射に伴う変形挙動の観察も行っている。寒天中のアゾベンゼン微粒子は偏光方向に引き伸ばされて紐状に変形するのに対し、光の進行方向には変形しないことから、物質移動を引き起こす力は偏光方向と平行な方向にのみ生じていることを示している⁶⁶⁾。

このようにアゾベンゼン誘導体はフォトクロミズム、フォトメカニカル効果など様々な光機能性を有しており、今後、さらなる材料開発と新たな機能の探索が重要である。これまでは単独の分子を用いた系だけで検討が行われてきたが、他の材料と組み合わせた複合系材料も、複合化に基づく新たな機能の発現の観点から興味をもたれる。複合材料は二種以上の素材を複合して、物理的にも化学的にも違った相を形成し、それによって何らかの有効な機能を生み出した材料であり⁶⁷⁾、身近な例としてタイヤ用のゴムや強化プラスチック、強化セメントなどがある。性質の異なる材料同士を混ぜ合わせるにより利用目的上の欠点を補うことができる⁶⁸⁾。特にプラスチック材料は耐熱性や高強度をもつ高性能な複合材料が数多く開発されている。二種類以上のプラスチックを複合した材料をポリマーアロイと呼び、物性改質、成形性の向上、低廉化などが達成されたポリマーアロイが工業的に生産されている⁶⁹⁾。ポリマーアロイは、成分が完全に相溶しているもの（相溶性アロイ）、相溶化が全く起きていないもの（非相溶性アロイ）、界面親和性があるが相分離しているもの（相溶性分離アロイ）、連続相がお互いに侵入し合っているもの（相互侵入高分子網目）などに分類される⁶⁷⁾。ポリマーアロイの歴史は、1929年にスチレンとブタジエン

を共重合した **Buna-S** が見出されたことから、スチレン・ブタジエンゴム (SBR) が開発されて 1934 年に商業化されたのが始まりとされている^{70,71)}。この後 **Boyer** によりポリスチレンにゴムを複合した耐衝撃性ポリスチレン (HIPS) が 1944 年に開発され 1948 年に商業化されている⁷²⁾。また、1940 年に **Morbon** 社でアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂 (ABS) が開発され、1947 年と 1954 年に商業化されている^{73,74)}。これら SBR・HIPS・ABS の三種類はポリマーアロイの第一世代と言われており、その特徴は固く脆いプラスチックに柔軟性に優れるゴムを複合したという点にある。HIPS と ABS は特に耐衝撃性に優れており、その原理はゴム中にポリマーが分散してドメインを形成しているサリミ構造と呼ばれる形状によるものであることが知られている⁷⁵⁾。すなわち、固いポリマー相に掛かる力を周囲の柔らかいゴム相が分散することにより飛躍的な耐久性向上を実現している。これらの発見から、ポリマーアロイについての研究は活発となり、自動車用素材への応用など商業的な発展がみられた⁶⁹⁾。また、ポリマーアロイについての検討から、二種類以上の材料が均一に分散した相溶系が見出され、相分離メカニズムについての解析が行われるなど、学問的な発展もみられた⁶⁹⁾。ポリマーアロイに求められる具体的な性能としては、親水化・可塑化・生体適合化・透明化などの機械的物性や、耐衝撃性・難燃焼性・耐屈曲性などの高機能性、耐熱性・耐水性・耐薬品性などの耐久性、結晶性・流動性・配向性などの成形加工性、省資源化・代用などの経済性といったあらゆるものがあり、用途に応じて様々な材料を組み合わせることで目的の性能を見出す研究が進められた。その中で、複数の材料が合わさることによって新しい機能が生じるという相乗効果が見出され、これは特に価値が高いものとして検討された。たとえば、20 世紀後半に開発された PPE/PS アロイは、PPE の比率 70~80wt%のときに引張強度が飛躍的に上昇し、これはそれぞれ単一の場合には見られない値であることから相乗効果をもつと認められた⁷⁶⁾。また、PBT/PET 系では曲げ弾性率が PET75wt%のときに最大となる⁷⁷⁾、PVDF/PMMA 系では PVDF20wt%のときに複屈折の値がゼロになり光学的異方性がなくなる⁷⁸⁾、など様々な組み合わせで相乗効果が見出されており注目を集めている。

さらに近年では、ブロックコポリマーのミクロ相分離が見出され、ナノスケールのパターンニング技術へとつながる研究分野として注目されている。パターンニングは模様や構造を作製するプロセスであり、基板や活版印刷など幅広い分野に応用されている。パターンニングは、大きなものを刻んで構造を作製するトップダウン型パターンニングと、小さなものを積み上げて構造を作製するボトムアップ型パターンニングの二つに大別できる。トップダウン型パターンニングの代表的なものにフォトリソグラフィがあり、ネガ型フォトリソグラフィの概略を Fig. 6 に示す。シリコン基板上にレジストと呼ばれる感光性材料をコーティングしマスクを通して露光すると、光の当たった部分が硬化して溶解度が小さくなる。その後、溶媒を用いて洗浄現像すると、光が当たらなかった部分が溶けて構造体が出来上がる。その後エッチングやレジストの除去などの操作を経て、電子基板などが作製される。このようなフォトリソグラフィプロセスは、その汎用性の高さから、急速な発展を続け、

現在 10 nm 以下のラインを作製できるまでに技術が進んでいる⁷⁹⁾。しかし加工の精度が用いる高分子の大きさにほぼ等しい領域にまで到達したことにより、これ以上の微細化は原理的な限界にあると考えられることから、最近ではボトムアップ型パターンニングに注目が集まっている。

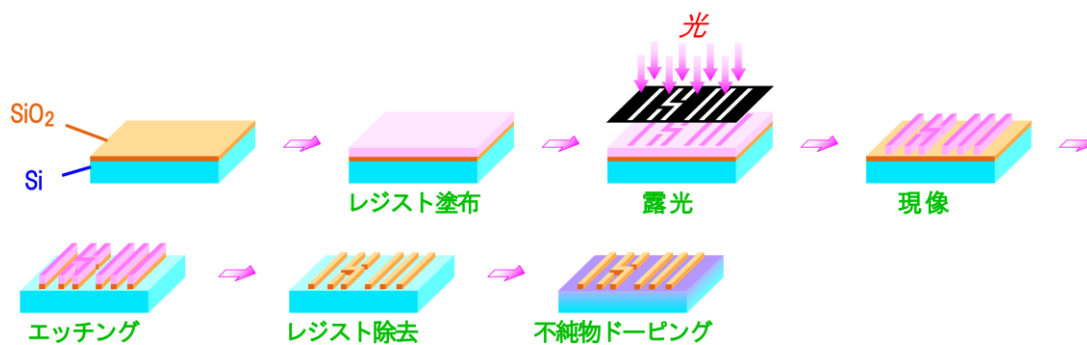
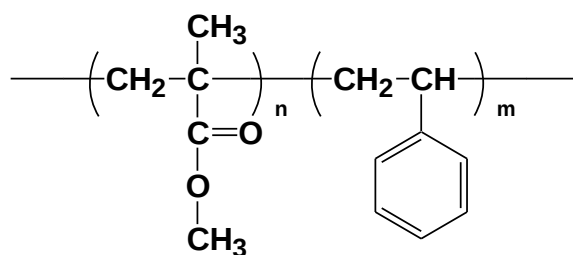


Fig. 6. フォトリソグラフィプロセス (ネガ型)

ボトムアップ型パターンニングでは、構造を作製するために物質の自己集積や自己組織化を利用するものが提唱されており、中でもジブロックコポリマーの相分離に注目が集まっている⁸⁰⁾。ジブロックコポリマーとは二つの異なる性質をもつポリマー同士を共有結合によりつなぎ合わせたポリマーアロイの一種であり、例としてポリメチルメタクリレートとポリスチレンを結合した PMMA-PS ジブロックコポリマーがある⁸⁰⁾。



PMMA-PS ジブロックコポリマー

ジブロックコポリマーは一般に、製膜した後加熱処理するとそれぞれの成分が集積するように相分離が起こり、各成分の重合度比によって Fig. 7 に示すような様々なナノ構造を形成すると報告されている。重合度比が 1:1 の場合にはそれぞれの相が層状に重なり合うラメラ構造 (Fig. 7(a)) を示し、そこから一方の重合度が上昇するにつれてジャイロイド構造 (Fig. 7(b))、シリンダー構造 (Fig. 7(c))、体心立方構造 (Fig. 7(d)) へと変化する^{69,75,80)}。

材料となるコポリマーの成分比・重合度比を設計することにより、加熱処理という簡易な操作によって 4 種類（相の反転したものを含めると 7 種類）の異なるナノ構造体の作製ができ、その応用に期待がもたれる。

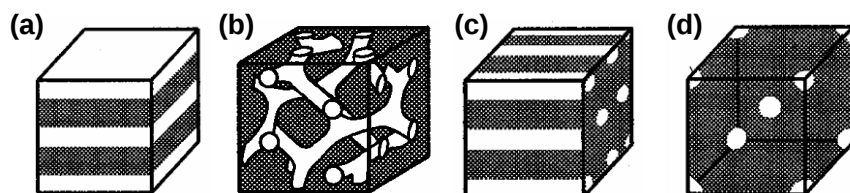


Fig. 7. ジブロックコポリマーの相分離構造⁸¹⁾. (a) ラメラ (b) ジャイロイド (c) シリンダー (d) BCC

以上のようなポリマーアロイなどの系に見られるように、材料の複合化は単純な材料の足し合わせによって様々な性質を同時に示すだけではなく、相乗効果による新たな機能の発現や相分離相溶挙動による造形など機能性材料を開発する上で魅力的な研究課題である。

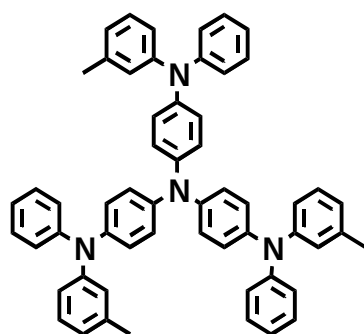
本研究では、当研究室でこれまでに様々な機能を有することを見出してきたアゾベンゼン系アモルファス分子材料について、他の材料との複合化による新しい機能の開拓と機能発現のメカニズムの解明に取り組んだ。第一章では、アゾベンゼン系アモルファス分子材料と四級塩を複合した系を検討した。四級塩はイオン性を有する化学的・熱的に安定性の高い材料であり、複合することで相分離が起こることが予想される。様々な比率で複合膜を作製しその相分離挙動を調べると共に、新たなボトムアップ型パターンニング材料としての応用法を示した。第二章では、アゾベンゼン系アモルファス分子材料とポリ酢酸ビニルを複合した系を検討した。ポリ酢酸ビニルを四級塩と複合した系は可逆的相分離挙動を示すことから、この系の相分離挙動を調べ、光応答性についての検討を行った。第三章では、アゾベンゼン系アモルファス分子材料と固体酸を複合した系を検討した。研究の過程でこの複合膜が特異な可逆的色彩変化を示すことを見出したので、その詳細を検討した。

第一章

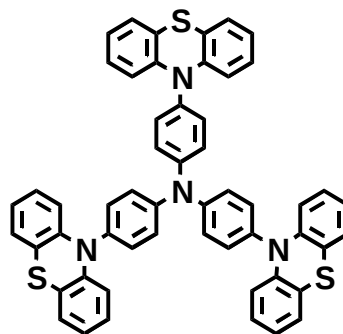
アゾベンゼン誘導体と四級塩との複合膜の相分離

1. 緒言

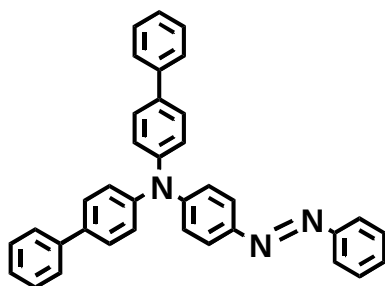
序論で述べたように、ジブロックコポリマーの相分離を用いるパターンニングでは、簡単なプロセスで微細な構造を作製できる。しかし、隣り合う相が共有結合でつながっているため、相分離させた後にどちらか一方の相を除去しようとする場合、共有結合を選択的に切断するなどの複雑な処理が必要となる。もし、低分子系材料の混合物を用いてジブロックコポリマーのような微細な相分離パターンを作製できれば、容易に一方の相を除去することが可能になると期待されることから、本章では、アゾベンゼン系アモルファス分子材料 DBAB、BFIAB と非感光性アモルファス分子材料 *m*-MTDATA、TPTTA という四種類の様々なアモルファス分子材料の複合膜を取り上げ、それらの相分離挙動およびパターン作製の検討を行った。複合する材料として、化学的・熱的に安定であると同時に、イオン性を有することから非極性のフォトクロミックアモルファス分子材料と相分離しやすいと考えられる、四級アンモニウム塩 TBABF₄、TBAI および四級ホスホニウム塩 TBPBF₄ を用いた。



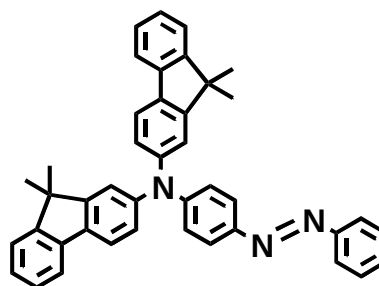
m-MTDATA



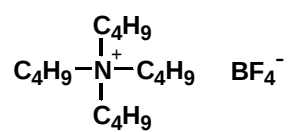
TPTTA



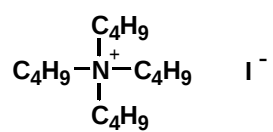
DBAB



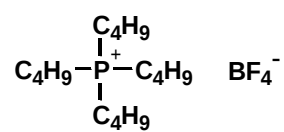
BFIAB



TBABF₄



TBAI



TBPBF₄

2. 実験

2-1. 試薬および溶剤

4-[bis(9,9-dimethylfluoren-2-yl)amino]azobenzene (BFIAB)、4-[di(biphenyl-4-yl)amino]azobenzene (DBAB)、4,4',4''-tris[phenyl(*m*-tolyl)amino]triphenylamine (*m*-MTDATA)、4,4',4''-tris(*N*-phenothiazinyl)triphenylamine (TPTTA) および tetrabutylammonium tetrafluoroborate (TBABF₄) は、研究室ですでに合成されていたものをそのまま用いた。tetrabutylammonium iodide (TBAI) と tetrabutylphosphonium tetrafluoroborate (TBPBF₄) については東京化成工業株式会社、1,2-dichloroethane、hexane、acetone、ethyl acetate は関東化学株式会社から購入したものをそのまま用いた。

2-2. 試料作製

(1) スピンコート膜の作製

膜を作製するためのガラス基板 (松浪硝子) は、約 $1.0\text{ cm} \times 2.5\text{ cm}$ に加工したものをあらかじめアセトンにより洗浄し、乾燥させて使用した。約 2 ml の 1,2-dichloroethane にアモルファス分子材料約 2 mg と四級塩約 0.2 mg の混合物を溶かし、この溶液を簡易型スピンコーター MODEL SC 2005 (アイデン) を用いてガラス基板上にスピンコート (回転数: 3000 rpm) することによりガラス基板上にアモルファス薄膜を作製した。

(2) 表面レリーフ回折格子作製

BFlAB と TBABF₄ の混合膜に、レーザー二光波 ($7\text{ mW} \times 2$) による干渉露光を行い、表面レリーフ回折格子を作製した。光学系の模式図を Fig. 1-2-1 に示す。レーザーは Cyan-488-100NH1-W (SpectraPhysics)、偏光板は MB-L-65C-M4 (シグマ光機) を使用した。

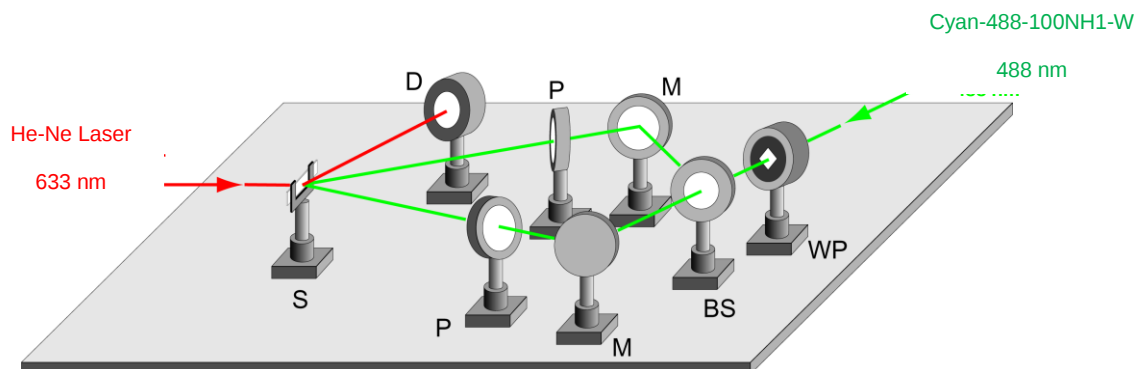


Fig. 1-2-1. 表面レリーフ回折格子形成用光学系. S: サンプル台
P: 偏光板 WP: 波長板 M: 反射板 BS: ビームスプリッター

2-3. 観測・測定

(1) 相分離挙動の顕微鏡観察

試料膜の相分離挙動を光学顕微鏡 OPTIPHOTO OX2 (NICON) および CCD カメラ VB-7610 (KEYENCE) により観察した。アゾベンゼン誘導体と四級塩の複合膜を冷却加熱装置 TH-600PM (Linkam) に設置して顕微鏡にセットしピントを合わせ、昇温速度 $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で加熱して所定温度で写真を撮影した。昇温は膜の融点まで続けた。撮影した写真を Adobe Photoshop® (ver. 6.0) を使用して $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$ の範囲を無作為に切り取り範囲内のドメイン数を数えた。この手順を三回以上繰り返して平均ドメイン数を算出した。

(2) 原子間力顕微鏡観察

相分離後の低分子二成分混合膜に対し原子間力顕微鏡 JSTM-4200D scanning probe microscope (JEOL) による観察を行った。

(3) 膜厚測定

BFlAB スピンコート膜の電子吸収スペクトルを測定し、吸光度の値から膜厚 (光路長) を見積もった。この際 BFlAB の 450 nm のモル吸光係数 $\varepsilon = 2.7 \times 10^4\text{ cmM}^{-1}$ 、アモルファス膜の密度 $\rho = 1.1\text{ gcm}^{-3}$ と仮定して、式 (1-1) により算出した。

$$L = AM / 1000\rho\varepsilon \cdots \cdots \cdots (1-1)$$

ここで、A は吸光度、M は分子量 [g mol^{-1}]、L は光路長 [cm] である。吸光度の測定には U-3500 spectrophotometer (HITACHI)を用いた。

3. 結果と考察

3-1. 複合膜の熱相分離挙動の評価

スピncコートにより作製した直後の膜の 454 nm における吸光度はおよそ 0.4~0.5 程度であった。この値を用いて式 (1-1) から見積もった膜厚は約 100-200 nm であった。

BFlAB を 80 mol%、TBABF₄ を 20 mol% の比率で混合し、スピncコート法により作製した膜は、均一であった (Fig. 1-3-1a)。その膜を加熱装置上で昇温速度 5 °C min⁻¹ で加熱しながら顕微鏡により観測すると、160 °C 付近で相分離が起こり、球状のドメインが形成された (Fig. 1-3-1b)。TPTTA-TBABF₄ の組み合わせでも同様にドメインが形成された。形成された構造は室温まで冷却しても維持された。ドメインの直径にばらつきがなくすべて 1.6 μm 程度であった。

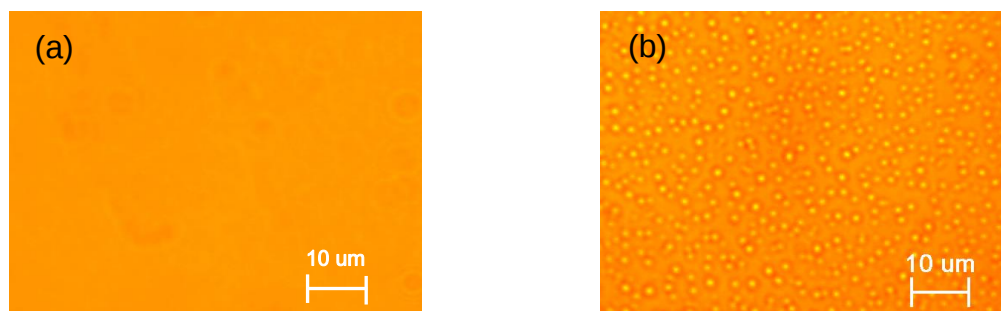


Fig. 1-3-1. BFlAB-TBABF₄ (20 mol%) 混合膜の相分離の様子.

(a) 室温 (b) 160 °C まで昇温時

BFlAB、TPTTA、*m*-MTDATA、DBAB の四種類のアモルファス分子材料と TBABF₄、TBAI、TBPBF₄ の三種類の四級塩をそれぞれ一つずつ選んで四級塩を 20 mol% の割合で複合し、スピncコートにより膜を作製して検討した。いずれの組み合わせの場合にも均一な膜が得られたが、BFlAB-TBABF₄ 系と同様に球状ドメイン形成を伴う相分離挙動が見られたのは TPTTA-TBABF₄、DBAB-TBPBF₄、*m*-MTDATA-TBAI の組み合わせの場合のみだった。これらの中から BFlAB-TBABF₄ と TPTTA-TBABF₄ の組み合わせについて、より詳しい測定を行った。

3-2. 複合比の影響

BFIAB-TBABF₄ および TPTTA-TBABF₄ 複合膜について、膜の混合比の変化によって相分離ドメインの個数や直径にどのような影響が見られるか調べた。

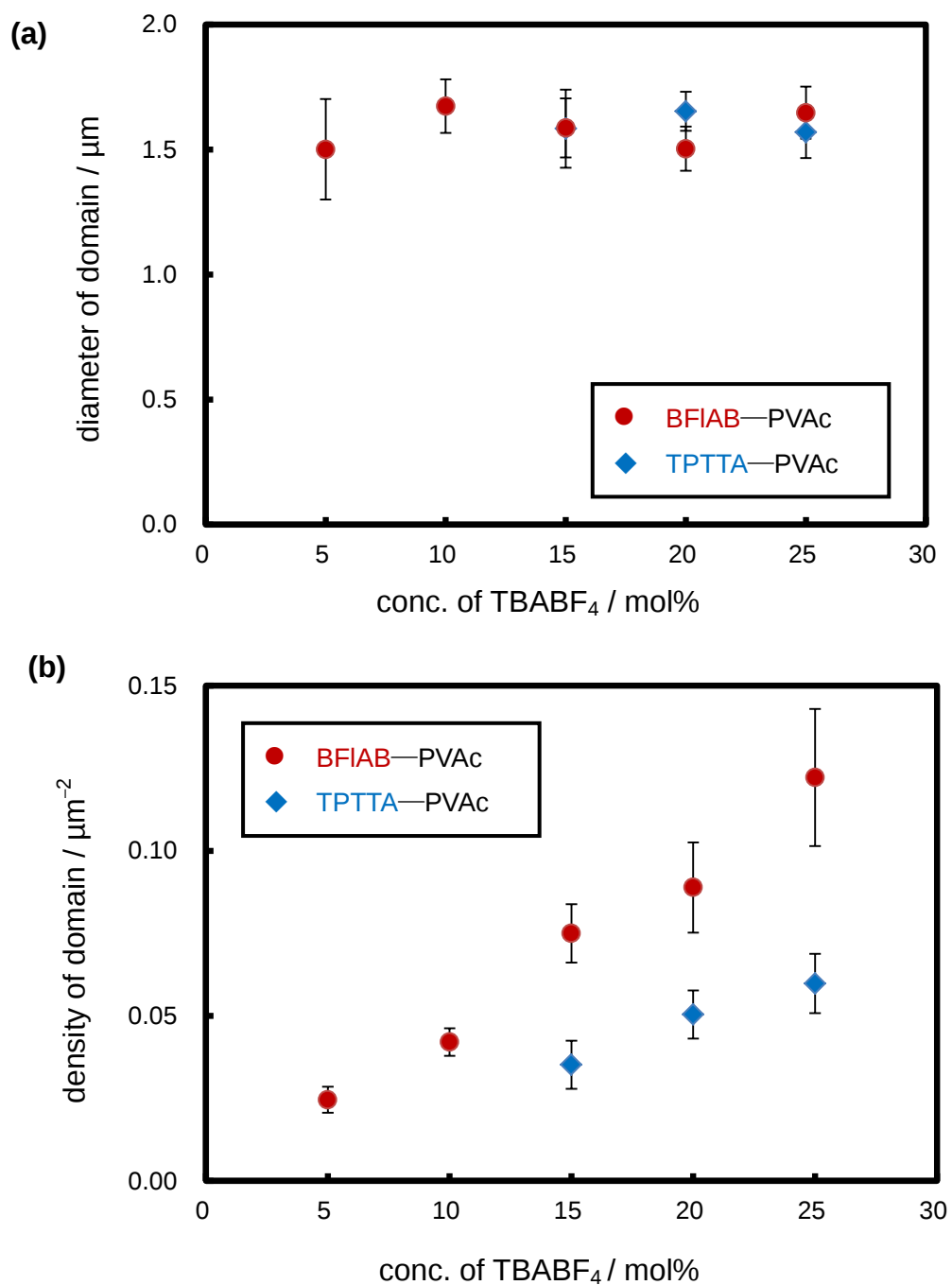


Fig. 1-3-2. BFIAB-TBABF₄ および TPTTA-TBABF₄ 膜で形成される (a) ドメインの直径および (b) 生成密度の TBABF₄ 濃度依存性

ドメインのサイズは、複合比に関わらずほぼ一定であった。ドメインのサイズは、材料の粘度や表面張力、膜厚などが複雑に関係していると予想されるが、一定の大きさに揃うという現象はパターンニングへの応用の観点から興味深い。一方、ドメインの数は混合膜中の TBABF₄ 比率が増えるごとに増加していった (Fig. 1-3-2b)。これは膜に四級塩が増えるほど、ドメインも増えるということを示しており、ドメインの主成分は四級塩であるということが示唆される。

以上の結果から BFIAB-TBABF₄ の混合膜を加熱処理すると、主成分がアモルファス分子材料である相の中に、主成分が四級塩である円盤状ドメインが形成されている Fig. 1-3-3 に示したような相分離構造をとっていると考えられる。

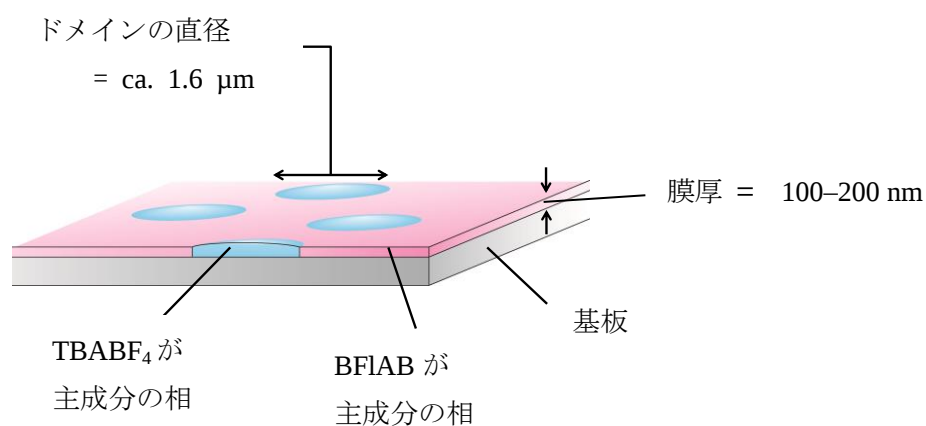


Fig. 1-3-3. 相分離構造の模式図

3-3. 相分離膜の溶媒処理による構造パターン作製

相分離後の混合膜について、溶媒処理に基づく一方の成分の除去を検討した。

BFlAB 80 mol%と TBABF₄ 20 mol%のスピンコート膜を、加熱処理して相分離させた後、ヘキサン溶媒に数秒浸し、常温常圧で放置して乾燥させた後の膜表面を AFM により観察すると、Fig. 1-3-4 のようなドットのパターンができていることが確認された。これは、ヘキサンによって BFlAB が溶解し、TBABF₄ が主成分である円盤状ドメインが残ったためと考えられる。ドットの直径は 2 μm 前後であり、洗浄前に見られたドメインよりも大きかった。

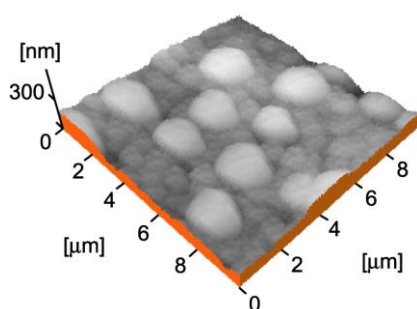


Fig. 1-3-4. BFlAB-TBABF₄相分離膜をヘキサンで処理した後の AFM 像

一方、相分離後の膜を水に数秒浸して常温常圧で乾燥させた後、膜表面を AFM により観察すると、Fig. 1-3-5 のようなホールのパターンができていることが確認された。これは、水によって TBABF₄ が主成分である円盤状ドメインが溶解し、BFlAB が残ったためと考えられる。ホールの直径は 1.5 μm 前後であり、こちらは洗浄前に見られるドメインの大きさとほぼ一致した。

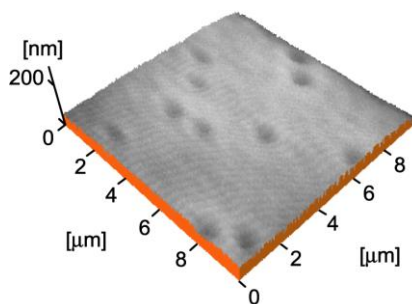


Fig. 1-3-5. BFlAB-TBABF₄相分離膜を水で処理した後の AFM 像

形成されたドットおよびホールの直径から、洗浄前に見られるドメインは基板表面に形成された四級塩によるドットの一部が膜表面に突出したものであることが示唆された。

以上のように、相分離させた後に適切な溶媒で処理することにより、容易にドットあるいはホールパターンを容易に作製できることが示された。

3-4. ドメインの配列制御

これまでに作製したパターンではドメインが散逸的に形成されている。形成されるドメインを整列させることを目的として、光誘起表面レリーフ回折格子形成に着目した。序論で述べた通り、光誘起表面レリーフ回折格子形成はフォトメカニカル効果の一つであり、アゾベンゼン系試料の薄膜にレーザー光二光波による干渉露光を行うと、干渉縞に対応した凹凸が表面に形成される現象である⁸²⁻⁸⁸⁾。BFIAB 薄膜も光誘起 SRG 形成を示すことから^{45,57)}、このことを利用してドメインを配列させることを目指した。

BFIAB-TBABF₄ の混合膜に室温でレーザー光による干渉露光を行うと、SRG が形成された (Fig. 1-3-6a)。その膜を 5 °C min⁻¹ の昇温速度で徐々に加熱すると、160 °C 付近で相分離し、格子に沿ってドメインが生成した (Fig. 1-3-6b)。この構造は冷却後も維持され、ヘキサンもしくは水で処理することにより一方の成分を取り除くことも可能であった。SRG 中で相分離が進行した結果、縞に沿ってドメインが形成されたものと考えられる。

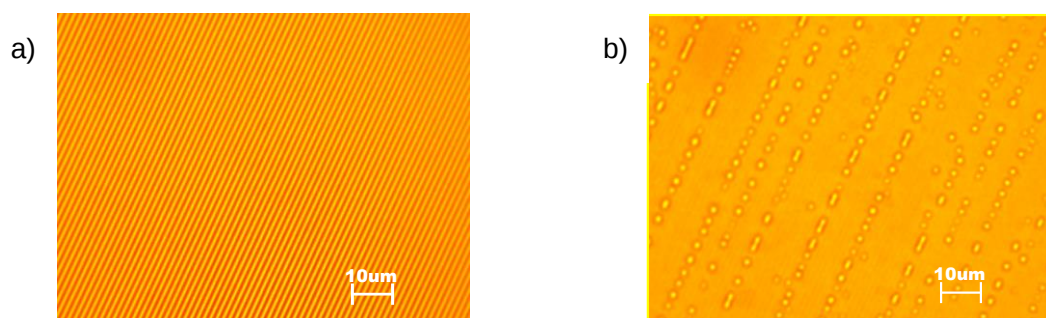


Fig. 1-3-6. レリーフ回折格子作製後の BFIAB-TBABF₄ 混合膜の相分離挙動.

a) r.t. b) 160 °C

3-5. 光誘起相分離

ここまで検討を行ってきた加熱に伴う相分離現象に加え、アゾベンゼン誘導体と四級塩複合膜はレーザー光による光照射によっても相分離現象を起こすことがわかった。例えば、BFIAB 80 mol%、TBABF₄ 20 mol% の混合膜に対して波長 488 nm、光強度 30 mW のレーザー光を 3 時間程度照射したところ、膜表面に海島構造が形成され、ヘキサンによる洗浄によって BFIAB を洗い流したところ、ガラス基板表面にはこの構造が残っていることを観測できた (Fig. 1-3-7)。残留した構造の主成分は、光照射を再び行っても変形しないことおよび、ヘキサンに不溶であり水には可溶であることから、四級塩 TBABF₄ であることが示唆される。すなわち光照射によって照射部の相分離が進行したことが明らかとなった。光照射に伴ってアゾベンゼンの cis-体が形成されることにより膜の粘度が下がり、分子が動きやすくなった結果、相分離が進行したと考えられる。また、極性を有するもの同士であることから、ガラス基板に四級塩が引き寄せられ、四級塩による海島構造が基板表面に形成されたと考えられる。

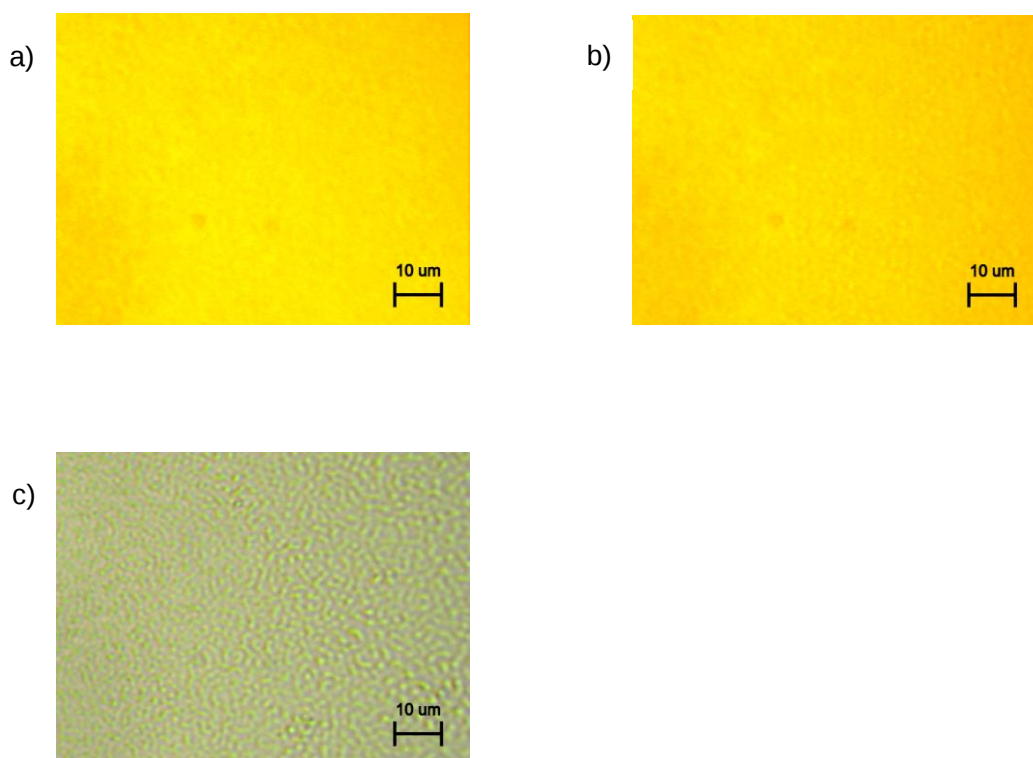


Fig. 1-3-7. BFIAB-TBABF₄ 混合膜の光誘起相分離. a) 光照射前 b) 光照射後
c) 光照射後にヘキサンにより洗浄

光誘起により局所的に相分離を進行させることができることを利用して、四級塩による文字の作製を行った。膜に文字マスクを被せてレーザー光を照射した後、ヘキサンによって膜を洗浄し、顕微鏡観察した。その結果、四級塩が主成分であるとみられる文字型の構造が形成されたことを確認できた (Fig. 1-3-8)。文字の表面に見られる縞模様は、入射光とガラス基板から反射した光が干渉した影響によるものと考えられ、光の反射を抑えるためにサンプルの背面に光を吸収する素材を置くことで改善できるものとみられる。

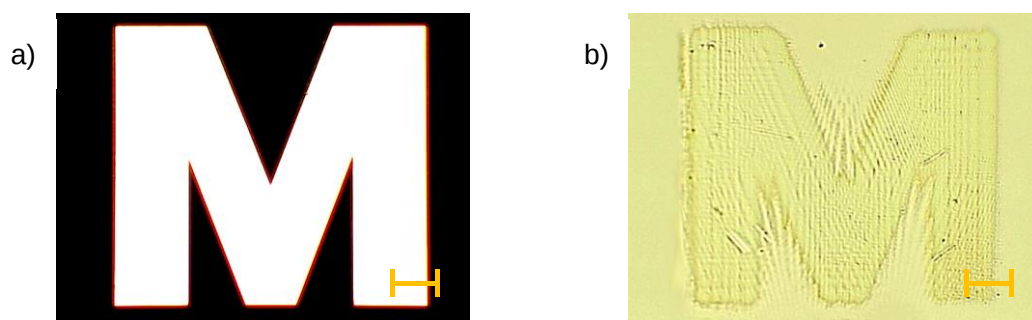


Fig. 1-3-8. BFIAB-TBABF₄ 混合膜への光誘起相分離を利用した四級塩による文字の作製.
a) 使用した文字マスク, b) 光照射後にヘキサンにより洗浄を行った膜の光学顕微鏡写真.
Scale bar : 50 μm

3-6. 四級塩による SRG の作製

複合膜は光照射に伴って相分離を示すことがわかったが、膜に干渉露光を行いアゾベンゼンの光誘起物質移動を誘起した場合にはどのような挙動を示すのか興味もたれる。そこで、BFIAB 80 mol%、TBABF₄ 20 mol%の複合膜に対して波長 488 nm のレーザー光二光波(10 mW×2) による干渉露光を 20 分間行くと、高低差約 150 nm の SRG が得られることが確認できた (Fig. 1-3-9a)。この SRG に対しヘキサンによる洗浄を行ったところ、アゾベンゼンに由来するオレンジ色が膜から取り除かれたが、SRG は残っていることがわかった (Fig. 1-3-9b)。この残った SRG は高低差は 50 nm 程度であり、ヘキサンによる洗浄を行っても取り除くことができないが、水による洗浄で取り除くことができ、主成分が四級塩であることが示唆される。すなわち相分離と物質移動が同時に誘起され、SRG 中で相分離が進行した結果、TBABF₄ による構造体が作製されたことを示しており、光不活性な物質であってもアゾベンゼンの光誘起物質移動を利用することで様々な構造体を光照射により作製できる可能性があることを示した。

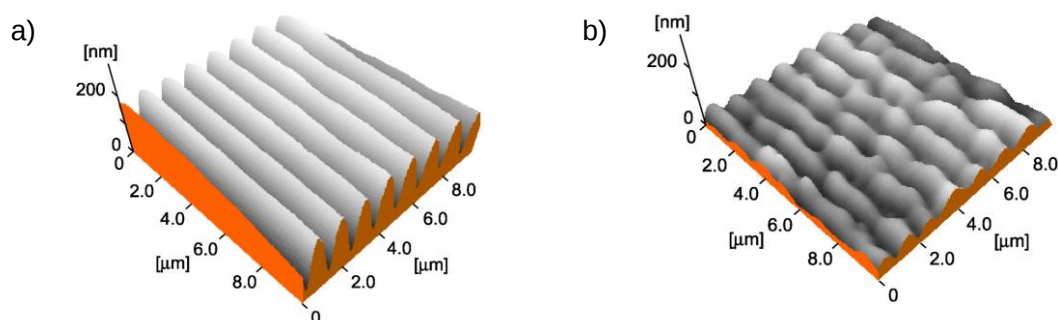


Fig. 1-3-9. BFIAB-TBABF₄ 混合膜に対する光誘起表面レリーフ回折格子形成.

a) 二光波による干渉露光を行った直後の膜の AFM 像, b) 干渉露光を行った後、ヘキサンにより洗浄した膜の AFM 像

4. まとめ

本章では、アゾベンゼン系アモルファス分子材料と四級塩の組み合わせによる低分子二成分混合膜における相分離挙動を検討し、以下のような成果を得た。

1. アゾベンゼン系アモルファス分子材料と四級塩の複合膜において、四級塩を主成分とする円盤状ドメインの形成を確認し、アゾベンゼン系アモルファス分子材料のガラス転移温度以上において四級塩が自発的にドメインを形成する現象を明らかにした。
2. 相分離後の膜に、適切な溶媒を用いて洗浄を行うことにより、一方の成分のみを除去することができ、容易にドットおよびホールパターンが作製できることを示した。
3. アゾベンゼン系フォトクロミックアモルファス分子材料が示す光誘起表面レリーフ回折格子形成を利用することにより、ドメインの配列が制御されることを見出し、あらかじめ膜を加工しておくことにより様々なパターン作製が行える可能性を示した。
4. 光照射を行うことにより混合膜の照射部のみを選択的に相分離させることができ、その利用によって文字の形などの相分離構造を作製可能であるということを明らかにした。
5. アゾベンゼンの示す光誘起物質移動と混合膜の光誘起相分離とを組み合わせ、光不活性な物質によるパターンを光照射を利用して作製できることを示した。

第二章

アゾベンゼン誘導体とポリ酢酸ビニルとの 複合膜のフォトメカニカル効果

1. 緒言

熱履歴によって状態を可逆的に変化させることができる材料は、リライタブル記録・表示材料への応用が可能であり、ポイントカードの表示などに実用化されている⁸⁹⁾。リライタブルペーパーなどの繰り返し利用可能な材料は、資源消費の削減が叫ばれる現代において必要性がさらに増していくと予想され、新たな材料系の開発と応用展開は重要な検討課題である。当研究室ではこれまでに、ポリ酢酸ビニル (PVAc) に TBABF₄ や TBPBF₄ などの四級塩を分散した膜が、室温では均一であるが昇温するとある温度域で相分離し、さらに昇温すると再び相溶するという可逆的相分離現象を示すことを見出した⁹⁰⁾。例えば、TBPBF₄ (10 wt%)-PVAc の複合膜をスピコート法により作製すると、均一な状態であったが、これを 150 °C まで昇温すると相分離ドメインが形成された。これをさらに昇温すると、160 °C で再び均一な相溶状態へと変化した。相分離状態および相溶状態は急冷することによって室温でも保つことができ (Fig. 2-1-1)、この現象を用いてリライタブル表示への応用が可能であることを示した。

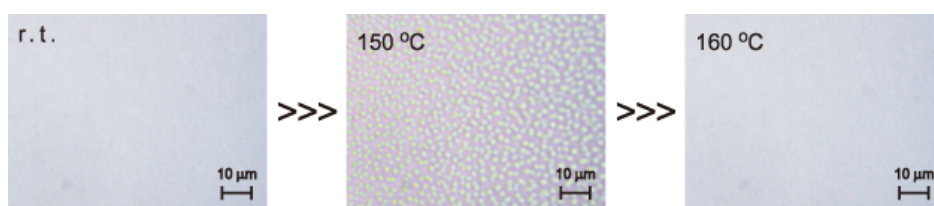
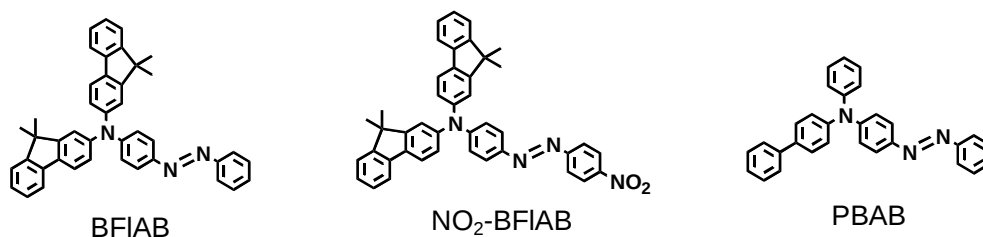


Fig. 2-1-1. TBPBF₄ (10 wt%)-PVAc 複合膜の可逆的相分離挙動

第一章で示したように、アゾベンゼン系フォトクロミックアモルファス分子材料と四級塩との混合膜も相分離挙動を示し、マイクロスケールのドメインを形成することがわかっており、新たな組み合わせであるアゾベンゼン系フォトクロミックアモルファス分子材料とポリ酢酸ビニルの複合膜も相分離を示す可能性があると考えられる。そこで本章では、光機能性相分離膜の創製を目指して、アゾベンゼン系フォトクロミックアモルファス分子材料である BFIAB、NO₂-BFIAB、PBAB と PVAc との複合膜について、相分離挙動を調べるとともに、相分離膜への光照射の効果を検討をした。



2. 実験

2-1. 試薬および溶剤

4-[bis(9,9-dimethylfluoren-2-yl)amino]azobenzene (BFIAB)、4-[di(biphenyl-4-yl)amino]azobenzene (DBAB)、4-[phenyl(biphenyl-4-yl)amino]azobenzene (PBAB)、4-[bis(4-methylphenyl)amino]azobenzene (BMAB) は研究室ですでに合成されていたものをそのまま用いた。poly(vinyl acetate) (PVAc) は市販品を再沈殿により精製したものをを用いた。1,2-dichloroethane は市販品 (特級 関東化学株式会社) をそのまま用いた。

2-2. 試料作製

(1) スピンコート膜の作製

厚さ約 1 mm のガラス基板 (松浪硝子) を約 1.0 cm × 2.5 cm に切断し、アセトンにより洗浄した後に乾燥させた。約 2 ml の 1,2-dichloroethane にアゾベンゼン系アモルファス分子材料と PVAc の様々な比率の混合物を溶かし、この溶液を簡易型スピンコーター MODEL SC 2005 (株式会社アイデン) を使用してガラス基板上にスピンコート (回転数: 1500 rpm) することによりアモルファス薄膜を作製した。

2-3. 測定

(1) 相分離挙動の顕微鏡観察

アモルファス分子材料と PVAc の複合膜の加熱・冷却に伴う相変化挙動は顕微鏡用冷却加熱装置 TH-600PM (Linkam)、顕微鏡 OPTIPHOTO OX2 (NICON) を用い、CCD カメラ VB-7610 (KEYENCE) により画像を撮影した。昇温速度を 5 °C min⁻¹ とし、膜の融点もしくは変化が見られなくなる点まで昇温した。撮影した写真は、Adobe Photoshop® (ver. 6.0) を用いて解析した。20 μm × 20 μm の領域を任意に選び、この範囲内のドメインを数えた。この手順を三回以上繰り返して平均ドメイン数を算出した。また、写真内のドメインを任意に 10 個選んで直径を測定し、平均直径を算出した。

(2) レーザー光照射による影響の検討

顕微鏡観察下で、サンプル膜中の相分離ドメインに対して波長 488 nm のレーザー光照射を行い、画像を撮影した。得られた画像を Adobe Photoshop® (ver. 6.0) を用いて解析し、光照射前後の変化を調べた。

3. 結果と考察

3-1. 相分離に伴うドメイン形成

BFIAB と PVAc を重量比 2:8 で混合した 1,2-dichloroethane 溶液からのスピncコート法により作製した膜は、均一であった (Fig. 2-3-1a)。その膜を加熱装置で昇温速度 $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で加熱しながら顕微鏡により観測すると、 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近で相分離して、球状のドメインが形成された (Fig.2-3-1b)。形成された構造は室温まで冷却しても維持された。ドメインの大きさはすべて $1.4\text{ }\mu\text{m}$ 程度であった。相分離した膜をさらに昇温すると、 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近でドメインが相溶し、再び均一な膜となった。相溶状態から冷却すると、 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近で再び球状ドメインが生成し、この系が可逆的な相分離挙動を示すことがわかった。他のアゾベンゼン系材料 PBAB、 NO_2 -BFIAB と PVAc とのスピncコート膜もいずれも均一な膜を加熱することにより相分離し、球状ドメインが形成された。

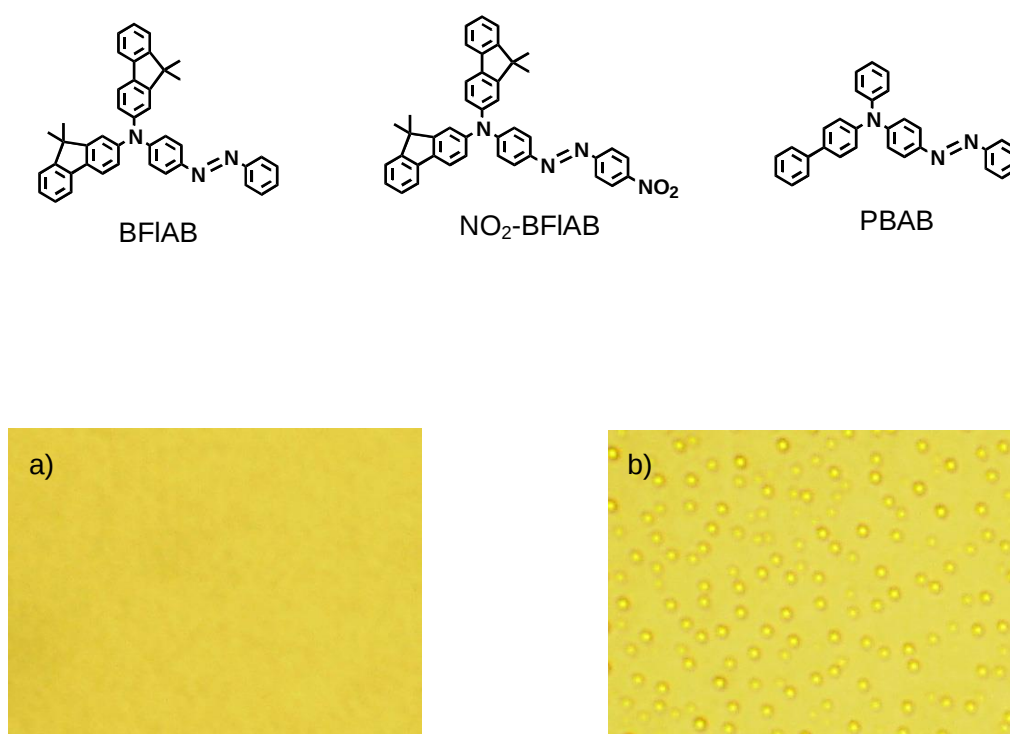


Fig. 2-3-1. BFIAB-PVAc 混合膜の相分離挙動. a) 昇温前室温での光学顕微鏡写真, b) $227\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで昇温したときの光学顕微鏡写真

3-2. 相分離および相溶温度

BFlAB と PVAc の混合膜について重量比を変えて相分離および相溶温度を検討した。その結果、相分離温度および相溶温度は膜中の BFlAB 比率の上昇に伴って上昇していることがわかった。なお膜中の BFlAB 比率が 25 wt%以上のものに関しては、相溶前に BFlAB が気化してしまい、相溶温度を観測することができなかった (Fig. 2-3-2)。

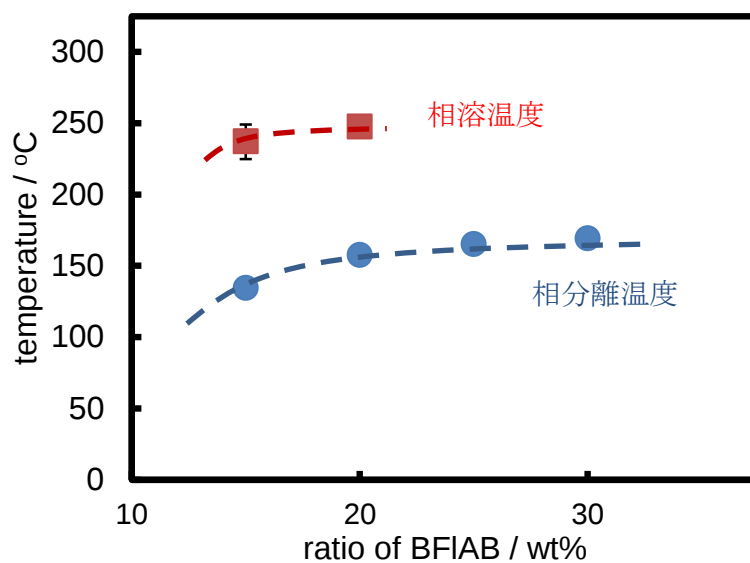


Fig. 2-3-2. BFlAB-PVAc 混合膜の相分離および相溶温度

3-3. ドメインの成長

昇温して相溶状態になった膜を冷却速度 $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で冷却すると、 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近でドメインが再び現れ、冷却が進むにしたがって次第にその大きさが成長した。Fig. 2-3-3 に各温度におけるドメインの直径を示した。 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近でドメインが生成したときのドメイン直径は約 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ であったが、ここから $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 前後まで冷却すると $2.8\text{ }\mu\text{m}$ 程度にまで成長し、それ以降は変化が見られなかった。また、ドメインの生成後に急冷すると、急冷前のドメイン直径を保持できることがわかった。したがって、 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ から $2.8\text{ }\mu\text{m}$ 程度の範囲でドメインの大きさを制御できる。

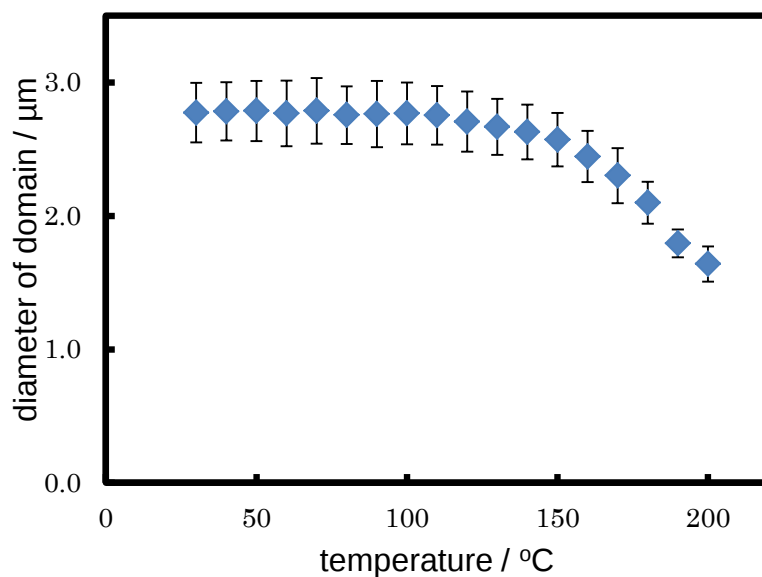


Fig. 2-3-3. BFlAB-PVAc 混合膜のドメインサイズの温度依存性

3-4. ドメインの光変形

BFlAB-PVAc 複合膜について相溶するまで昇温した後に室温まで冷却した結果得られた相分離膜に対して 488 nm のレーザー光の偏光を照射した場合の相分離ドメインの変化の様子を観察した。Fig. 2-3-4 に光照射に伴う相構造の変化の様子を撮影した光学顕微鏡写真を示す。光照射前にはドメインはすべてほぼ球形であったのに対し (Fig. 2-3-4a)、画面に対して左右方向の偏光を照射すると、3 h (Fig. 2-3-4b)、6 h (Fig. 2-3-4c) と時間経過とともにドメインが左右に引き伸ばされていき、9 h 後にはドメインが二つに分裂することがわかった。寒天ゲル中のアゾベンゼン粒子に光照射を行った場合には分裂の挙動は見られないことから⁶⁶⁾、アゾベンゼンの光異性化反応によってドメインが引き伸ばされる力やドメインが伸びようとするのを周囲の相が抑え込む力に加えて、ガラス基板との相互作用による力も関わった複雑な現象であると考えられる。

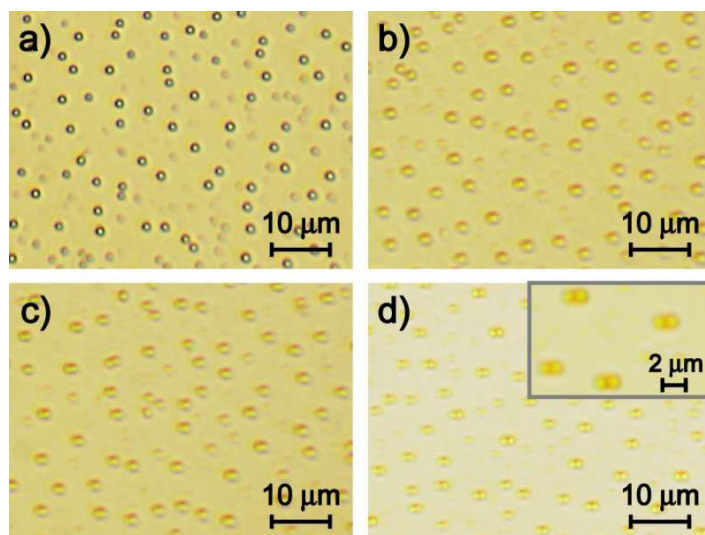


Fig. 2-3-4. BFlAB-PVAc 混合膜のドメインの光照射による変形。波長: 488 nm, 光強度: 10 mW, 偏光方向: 写真に対して左右方向, 照射時間 a) 0 h, b) 3 h, c) 6 h, d) 9 h

相分離によって生成したドメインに対してレーザー光照射を行い様子を観測したところ、レーザー光照射前のドメイン直径は $1.5\ \mu\text{m}$ 前後であったが、照射時間が進むにつれて $3.5\ \mu\text{m}$ 前後まで伸長した (Fig. 2-3-5)。ドメインの主成分がアゾベンゼン材料であると考えられることから、光異性化反応によりドメインが偏光方向に引き伸ばされたと考えられる。

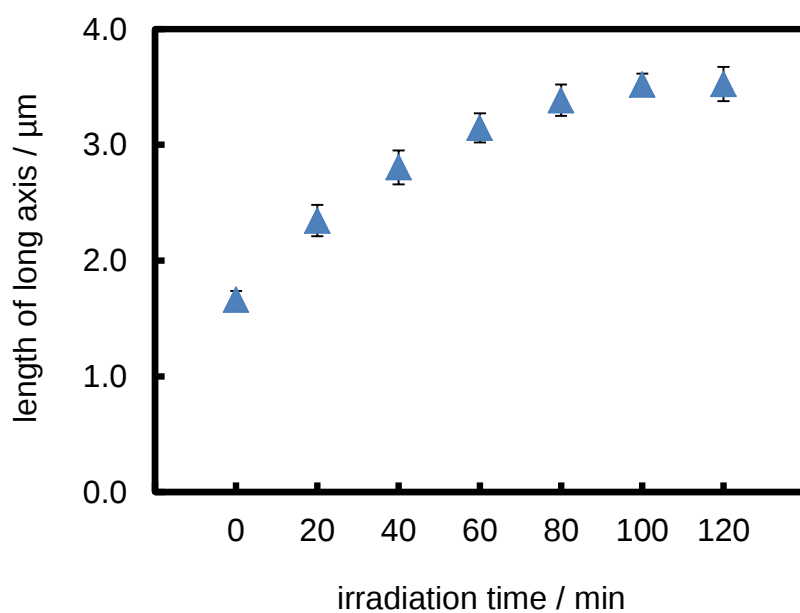


Fig. 2-3-5. BFlAB-PVAc 混合膜のドメインの光照射による変形. 温度: $80\ ^\circ\text{C}$, 波長: $488\ \text{nm}$, 光強度: $10\ \text{mW}$

3-5. NO₂-BFIAB-PVAc 複合膜の光変形

3-4 と同様に NO₂-BFIAB-PVAc 複合膜について相溶するまで昇温した後に室温まで冷却した結果得られた相分離膜に対して 488 nm のレーザー光の偏光を照射した場合の相分離ドメインの変化の様子を観察した。Fig. 2-3-6 に光照射に伴う相構造の変化の様子を撮影した光学顕微鏡写真を示す。光照射前にはドメインはすべてほぼ球形であったのに対し (Fig. 2-3-6a)、画面に対して上下方向の偏光を照射すると、時間経過とともにドメインが上下に引き伸ばされていき、ドメインが二つに分裂することがわかった (Fig. 2-3-6b, c)。

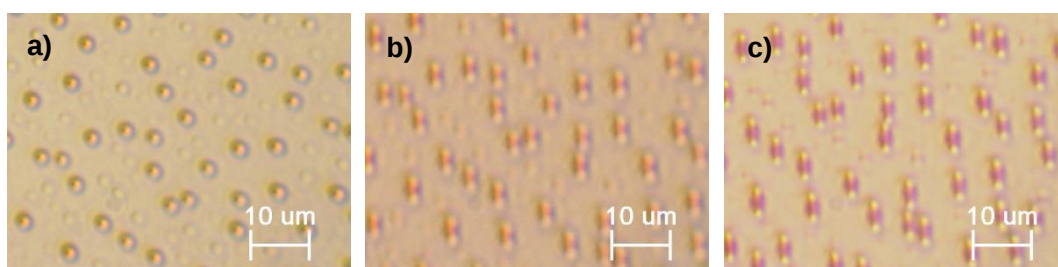
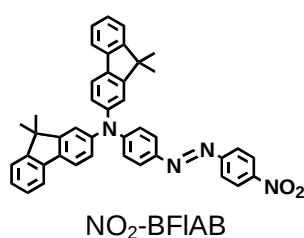


Fig. 2-3-6. NO₂-BFIAB-PVAc 混合膜のドメインの光照射による分裂. 波長: 488 nm, 光強度: 10 mw, 偏光方向: 写真に対して上下方向, 照射時間: a) 0h, b) 4h, c) 7h.

また、NO₂-BFlAB の相分離ドメインを AFM により観測し、伸長して二つに分裂したことを確認した (Fig. 2-3-7)。

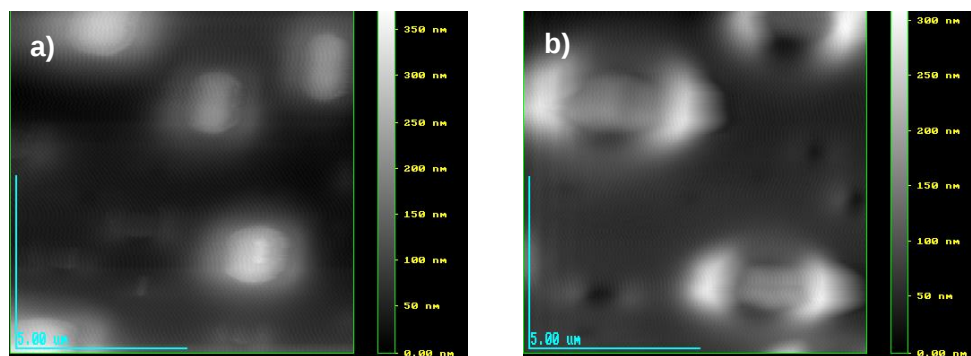


Fig. 2-3-7. NO₂-BFlAB-PVAc 混合膜のドメインの AFM 像. 偏光方向:
写真に対して左右方向, a) 光照射前, b) 光照射 7 h 後

3-6. 光変形の温度依存性

相分離ドメインに対して様々な温度で光照射を行い検討した。BFlAB—PVAc 系 (Fig. 2-3-8 および Fig. 2-3-9)、NO₂-BFlAB—PVAc 系 (Fig. 2-3-10 および Fig. 2-3-11) とともに、温度によってドメインの光変形挙動に変化がみられ、低温度では一つのドメインが二つのドメインに変形する挙動が見られたのに対し、高温ではドメイン全体が引き伸ばされて紐状になる様子が見られた。温度上昇によって PVAc 相がドメインを押さえつけようとする力が低下して光変形しやすくなったことが示唆される。

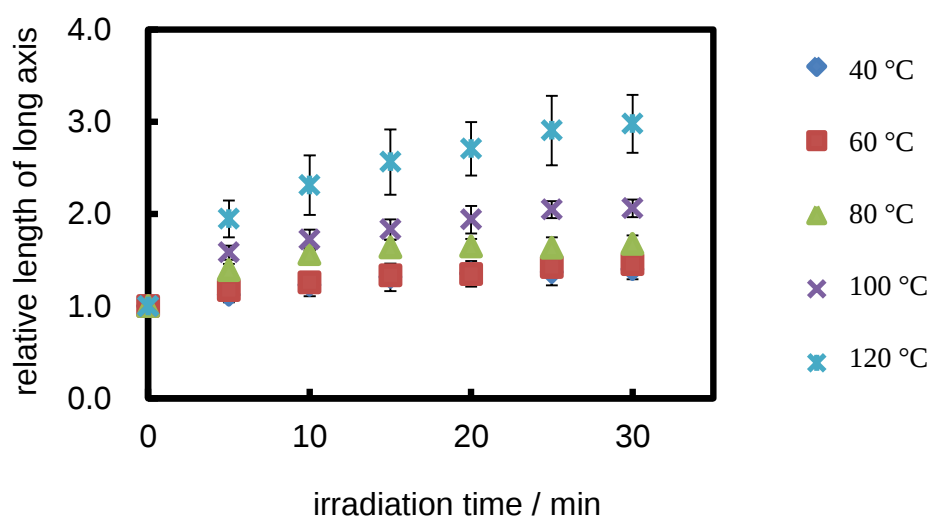


Fig. 2-3-8. BFlAB-PVAc 混合膜の様々な温度における光変形

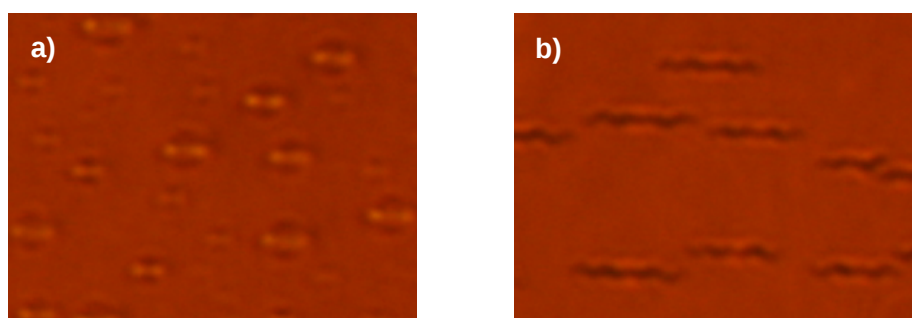


Fig. 2-3-9. BFlAB-PVAc 混合膜の光変形. a) 80 °C での形状変化, b) 120 °C での形状変化. 光強度: 10 mW

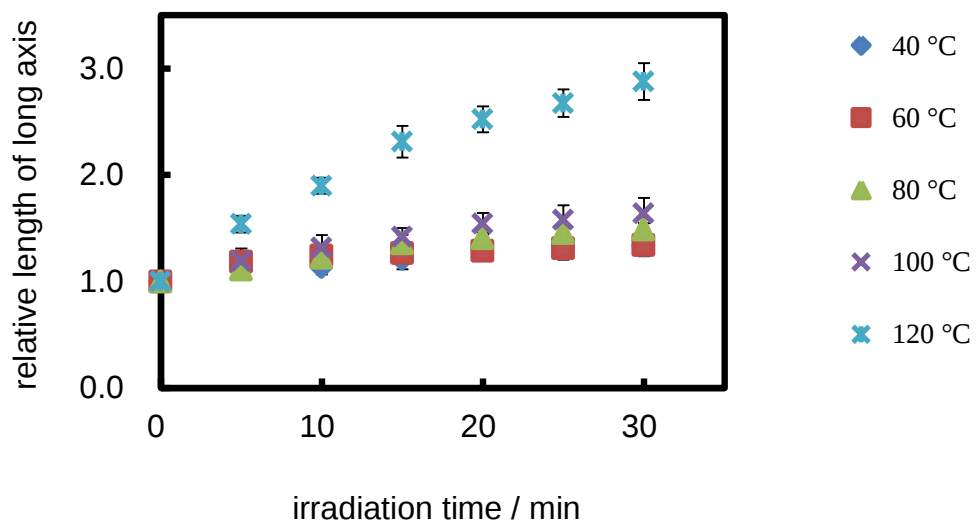


Fig. 2-3-10. NO₂-BFlAB-PVAc 混合膜の様々な温度における光変形

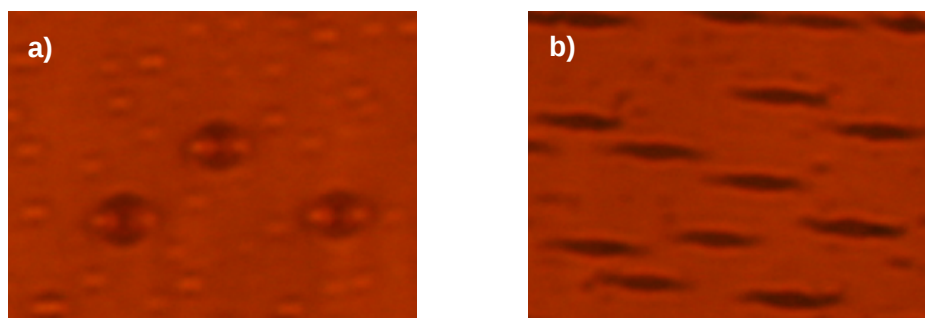


Fig. 2-3-11. NO₂-BFlAB-PVAc 混合膜の光変形. a) 80 °C での形状変化, b) 120 °C での形状変化. 光強度: 10 mW

3-7. 光誘起相転移

前述のように、BFIAB よりも T_g が低い PBAB を用いたポリ酢酸ビニル複合膜の場合、光変形挙動を示さなかったが、詳細な検討を行った結果、光照射に伴ってドメインが消失し、光照射を止めると再びドメインが形成されるという光誘起相転移挙動を示すことがわかった (Fig. 2-3-12)。光を照射してからドメインが消失するまでにかかる時間は同じサンプル中でも観測する場所により異なったが、光強度を 10 mW に固定して $1.6 \times 10^3 \mu\text{m}^2$ 程度の一定の領域を観測したところ、100 °C では 300 s 程度かかったのに対し、120 °C では 13 s、140 °C 以上では 2 s 程度と変化し、消失するまでにかかる光照射時間は温度に強く影響されることが示された (Fig. 2-3-13)。一方、温度を 100 °C に固定し、サンプル中の $1.6 \times 10^3 \mu\text{m}^2$ 程度の一定の領域を無作為に選択し直し、照射する光の強度を様々に変えてドメインが相溶するまでの時間を計測したところ、光強度に関わらず 180 s 程度の一定の値を示し、光強度への依存は見られなかった (Fig. 2-3-14)。これらの結果から、本現象はレーザー光照射による温度上昇の効果ではなく、光異性化反応の誘起がドメインの消失を引き起こす主たる要因であることが示唆された。

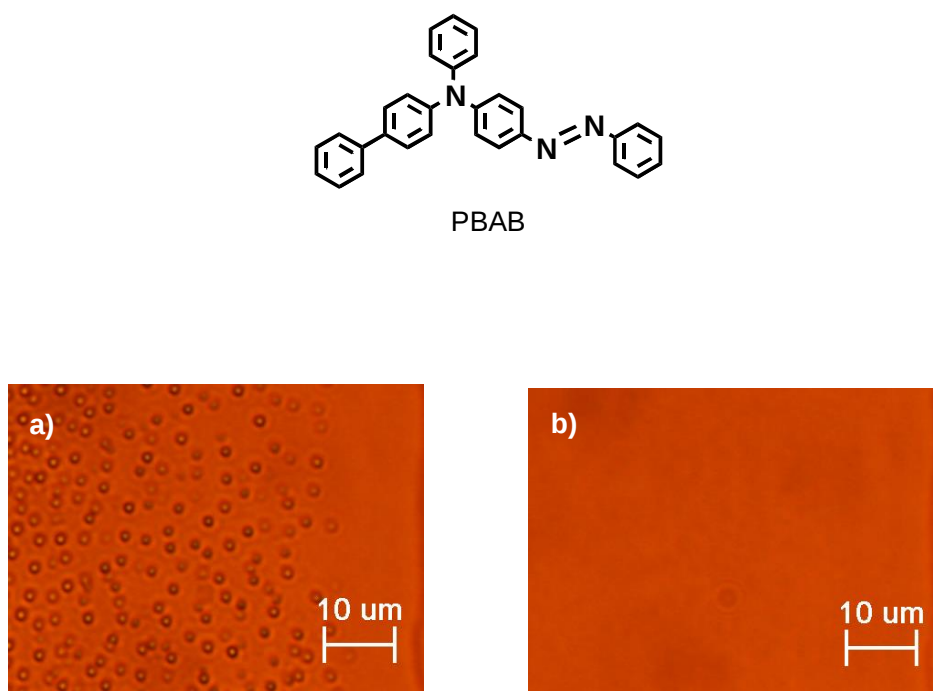


Fig. 2-3-12. PBAB-PVAc 混合膜の光相転移挙動. a) レーザー光照射前, b) レーザー光照射時. 温度: 80 °C、光強度: 10 mW.

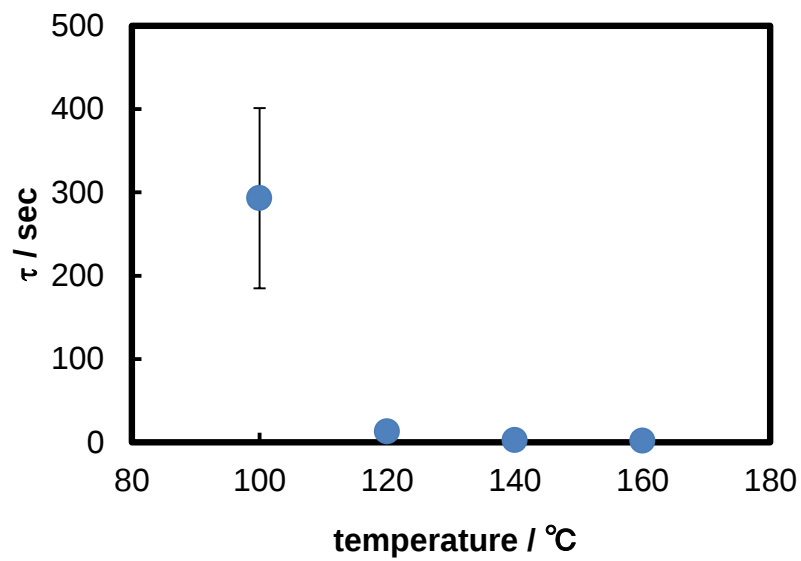


Fig. 2-3-13. PBAB-PVAc 混合膜の光相転移に必要な時間 (τ) の温度依存性

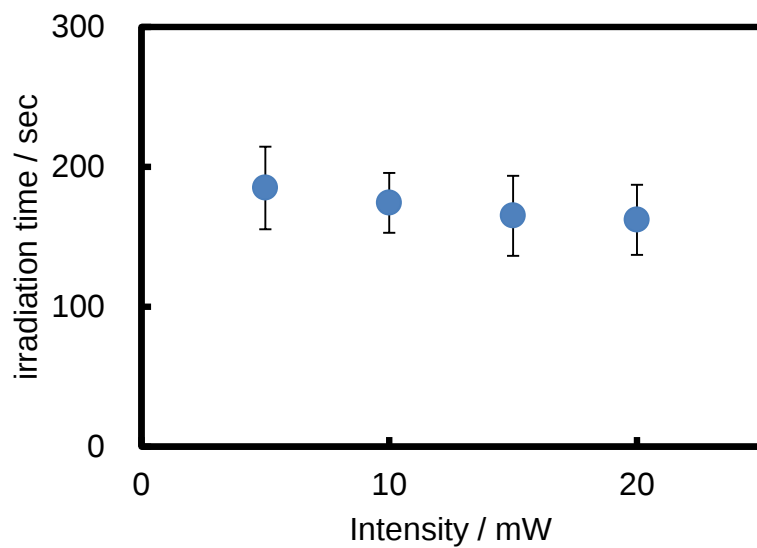


Fig. 2-3-14. PBAB-PVAc 混合膜の光相転移に必要な時間の光強度依存性

3-9. 複合ドメインの光変形

前述のように、 T_g の比較的高いアモルファス分子材料である BFlAB と PVAc の複合膜のドメインは光変形挙動を示し、一方、 T_g が比較的低いアモルファス分子材料である PBAB と PVAc の複合膜のドメインは光相転移挙動を示した。BFlAB と PBAB をともに含んだ PVAc 複合膜の場合にはドメインがどのような挙動を示すのか興味もたれる。そこで BFlAB 20 wt%、PBAB 20 wt% を含んだポリ酢酸ビニル複合膜を作製し、その挙動を観測した。スピコートにより膜を作製すると均一であった (Fig. 2-3-15a)。これを昇温すると 180 °C 付近で球形のドメインが生成した (Fig. 2-3-15b)。ドメインに対し光照射を行うと BFlAB ドメインの場合と同様に光変形挙動を示したが、光照射に伴う伸び率は BFlAB 20 wt%のみ含む PVAc 複合膜の場合よりも小さいことがわかった。また、ドメインの光照射前の大きさを基準にして、光照射後に何倍の大きさに変化したかプロットし比較すると、BFlAB (10wt%) - PBAB (30wt%) - PVAc 複合膜の場合には光変形率はほとんど起こらなかったのに対し、BFlAB (30wt%) - PBAB (10wt%) - PVAc 複合膜の場合は 60 °C 以下の低温度や 120 °C 以上の高温度ではほとんど変化しないが 80 °C から 100 °C の温度域ではドメインが伸長する温度選択性をもつとわかった (Fig. 2-3-16)。BFlAB と PBAB の比率を変化させることによりドメインの光応答性に変化が生じることから、ドメインは BFlAB と PBAB の複合ドメインであると示唆される。BFlAB の比率が上昇すると複合ドメインの性質は BFlAB に近付き T_g は高くなり、光変形挙動を示しやすくなると考えられる。これらの結果から、複合する比率を変化させることで複合ドメインの T_g を変化させ、ドメインの性質をある程度制御できるとわかった。

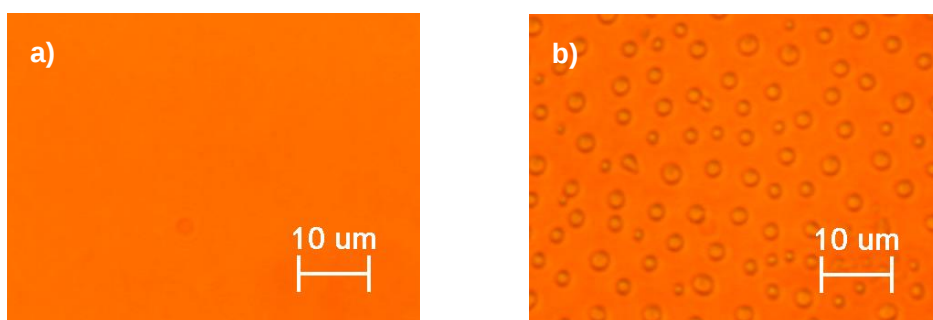


Fig. 2-3-15. BFlAB (20wt%) - PBAB (20wt%) - PVAc 混合膜の光学顕微鏡写真。
a) 光照射前室温条件下, b) 180 °C まで昇温したとき

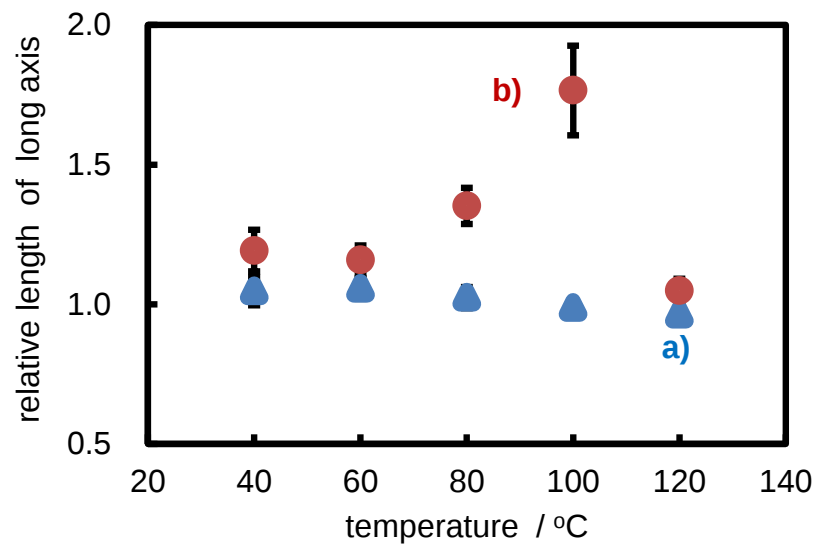


Fig. 2-3-16. BFlAB-PBAB-PVAc 混合膜の温度と光変形挙動の関係. a) BFlAB (10 wt%) - PBAB (30 wt%) - PVAc 複合膜, b) BFlAB (30 wt%) - PBAB (10 wt%) - PVAc 複合膜. 光強度: 10 mW, 照射時間: 30 min.

3-10. 偏光方向を変えた場合の光変形の様子

NO₂-BFlAB-PVAc 複合膜を昇温して相分離させた後に直線偏光を照射して二つに分裂したドメインに対し、偏光方向を 90° 回転させた光を新たに照射すると、分裂した二つのドメインがそれぞれ新たな偏光方向に伸長し末端部分で結合してリング状の構造へと変化した。その後、新たな偏光方向に沿って再び分裂した (Fig. 2-3-17)。このリング状構造を AFM により観測し、その形を確認した (Fig. 2-3-18)。

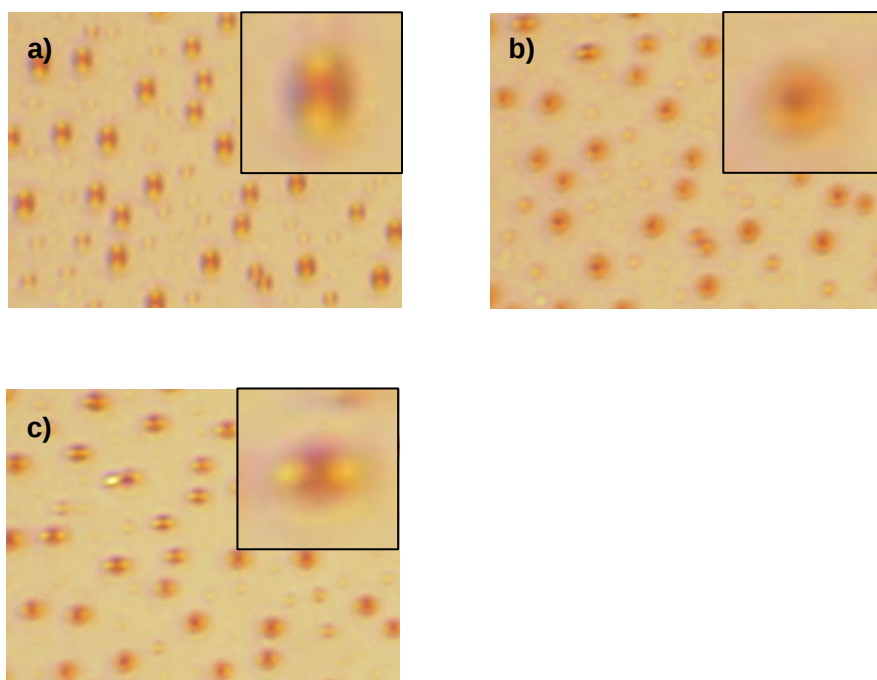


Fig. 2-3-17. NO₂-BFlAB-PVAc 混合膜の光学顕微鏡写真. a) 光照射前, b) 光照射 45 min 後, c) 光照射 105 min 後. 温度: 80 °C、光強度: 10 mW

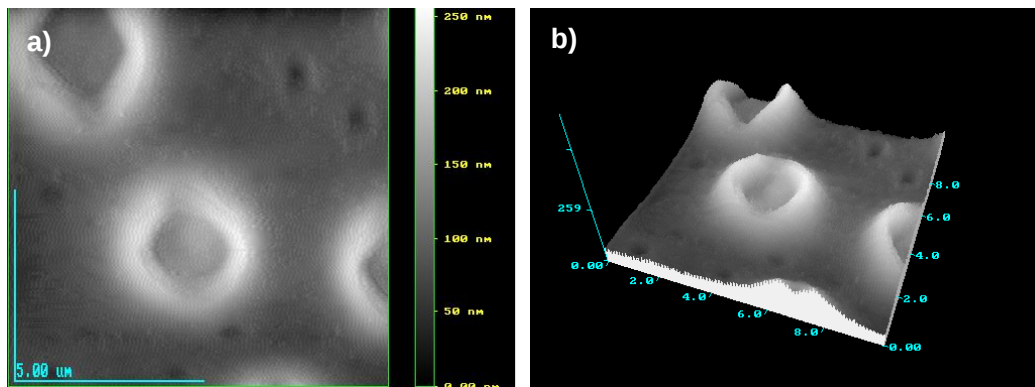


Fig. 2-3-18. NO₂-BFlAB-PVAc 複合膜を相分離させた後に直線偏光を照射し分裂したドメインに対して、それまで照射した光と偏光方向を 90 度回転させた光を照射したときに得られた構造の AFM 像

ドメインに対して円偏光を照射すると、徐々にドメイン全体が膨張し、中心部が窪んだ構造が形成されていく様子を観測した (Fig. 2-3-19)。この構造を AMF により観測し、Fig. 2-3-18 とよく似たリング状構造であることを確認した。

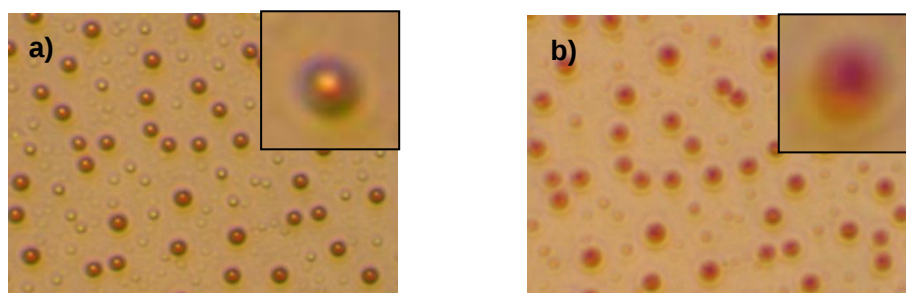


Fig. 2-3-19. NO₂-BFlAB-PVAc 混合膜光学顕微鏡写真. a) 光照射前, b) 円偏光照射 1 h 後. 温度: 80 °C、光強度: 10 mW

ドメインが伸長する際、周囲の PVAc 相を押しよける必要がある。ドメインが伸長しようとする力が弱い場合、PVAc 相を押しよけることができず、膜表面に盛り上がった結果、中心が窪んだリング状の構造に変化すると考えられる。

4. まとめ

本章では、アゾベンゼン系フォトクロミックアモルファス分子材料と高分子の複合膜の相分離について検討し、以下のような成果を得た。

1. BFIAB と PVAc の複合膜が温度に依存して相分離状態と相溶状態を変化させる可逆的な相分離挙動を示すことを明らかにした。
2. 相分離によって生成した球状ドメインにレーザー光を照射すると、レーザー光の偏光方向へ引き伸ばされるように変形し、最終的に一つのドメインが二つのドメインに分裂する現象を見出し、アゾベンゼン系アモルファス分子材料のフォトメカニカル効果が PVAc 膜中でも起こりうることを示した。
3. 光変形挙動は温度に依存し、高温と低温ではドメインの伸び方に変化が見られることを明らかにし、ドメインの伸長のメカニズムにはドメイン部が光照射に伴って広がろうとする力および周囲の PVAc 相がドメインを押さえつけようとする力が関わっていると示した。
4. PBAB のように比較的 T_g の低いアゾベンゼン材料を用いた複合膜の場合、ドメインは光変形挙動ではなく、光照射によってドメインが消失し、光照射を止めると再びドメインが形成される可逆的相転移挙動を示すことを見出し、この現象がレーザー光照射による温度上昇の影響ではなく *trans-cis* 光異性化反応が誘起されることに基づくことを示した。
5. 複数のアゾベンゼン材料をポリ酢酸ビニルと複合した場合、アゾベンゼン材料は共同でドメインを作ることを見出し、ドメインの性質は複合する比率によって変動することを見出した。 T_g の高い材料の比率が上昇すると複合ドメインの T_g も上昇し、より光変形挙動を示しやすくなることを明らかにした。

第三章

アゾベンゼン誘導体と固体酸との複合膜における 可逆的色彩変化

1. 緒言

当研究室ではこれまでに、アゾベンゼン系フォトクロミックアモルファス分子材料である BFIAB と p-トルエンスルホン酸 (TsOH) を PVAc や PMMA に分散させた膜がサーモクロミズムを示すことを明らかにしている⁹¹⁾。この複合膜は Fig. 3-1-1 に示すように、室温では青色を示すが、加熱すると黄色へと変色し、冷却すると青色へと戻る。この挙動の機構解明を目的として検討を進めていたところ、色彩の変化は温度を変化させる方法だけではなく、息を吹き掛けることによっても誘起できるということを発見した。そこで、本章では、アゾベンゼン系アモルファス分子材料と固体酸の複合膜が示す、息を吹き掛けることによって色が可逆的に変化する挙動について詳しい検討を行った。

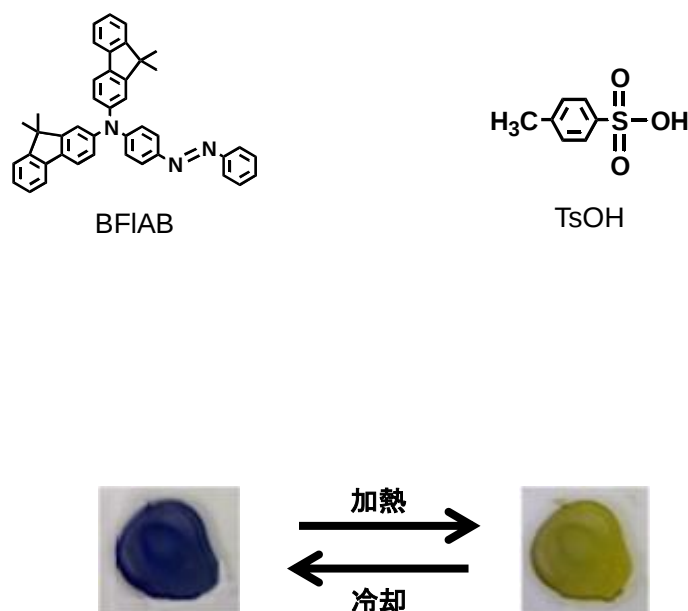


Fig. 3-1-1. BFIAB-TsOH-PVAc 複合膜が示すサーモクロミズム⁹¹⁾

2. 実験

2-1. 試薬および溶剤

4-[bis(9,9-dimethylfluoren-2-yl)amino]azobenzene (BFIAB)、4-[di(biphenyl-4-yl)amino]azobenzene (DBAB)、4-[phenyl(biphenyl-4-yl) amino]azobenzene (PBAB)、4-[bis(4-methylphenyl)-amino]azobenzene (BMAB) は研究室ですでに合成されていたものをそのまま用いた。p-toluenesulfonic acid (TsOH)、poly(vinyl acetate) (PVAc) は市販品を再沈殿により精製した後を使用した。1,2-dichloroethane、ethanol、acetone は市販品 (特級 関東化学株式会社) をそのまま用いた。

2-2. スピンコート膜の作製

厚さ約 1 mm のガラス基板 (松浪硝子) を約 1.0 cm × 2.5 cm に切断しアセトンで洗浄した後、乾燥させた。この基板に、所定の比率で複合したアゾベンゼン系アモルファス分子材料と固体酸ならびに必要なに応じて PVAc を加えた 1,2-dichloroethane 溶液 (約 2 ml) を簡易型スピンコーター MODEL SC 2005 (アイデン) によりスピンコート (回転数: 1500 rpm) し、アモルファス薄膜を作製した。

2-3. 電子吸収スペクトルの測定

作製した混合膜について、息を吹掛ける前後や様々な湿度環境下での電子吸収スペクトルをファイバーマルチチャンネル分光器 Blue-Wave (Tokyo Instruments, Inc) により測定した。Fig. 3-2-1 に装置の概略を示す。ハロゲン光源から発された光は光ファイバーケーブルを通じてアモルファス膜に照射され、アモルファス膜を透過した光を分光器によって検出した。

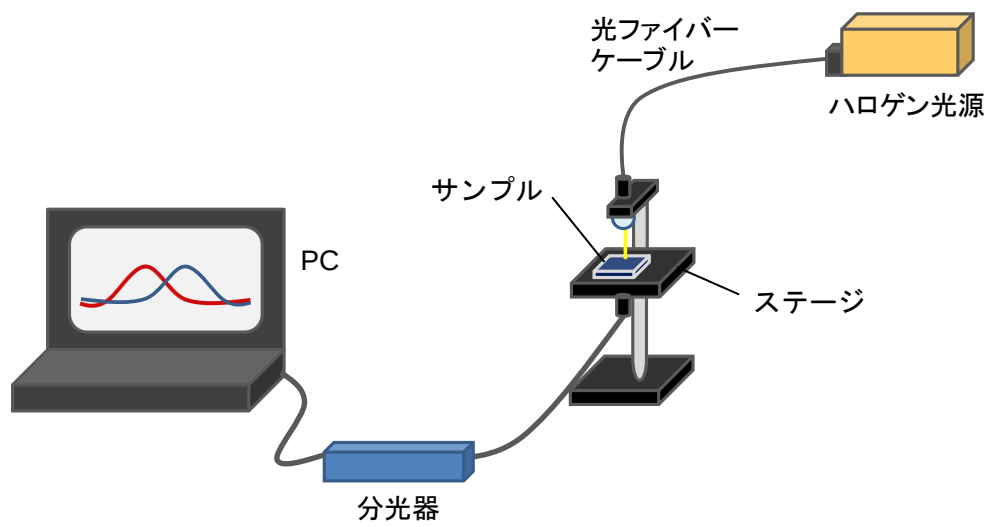


Fig. 3-2-1. 複合膜の電子吸収スペクトル測定に使用した装置の概略図

3. 結果と考察

3-1. 息を吹きかけることによる可逆的な色彩変化

BMABと TsOH を 1:2 のモル比で含む 1,2-dichloroethane 溶液からのスピコート法により膜を作製した膜は、青紫色を呈した (Fig. 3-3-1a)。これに息を吹きかけたところ、膜の色彩が青紫から黄色に変化し (Fig. 3-3-1b)、吹きかけるのをやめると再び元の青色に戻った。同様の現象は、後に示すように BMAB 以外のアゾベンゼン系アモルファス分子材料を用いた場合にもみとめられ、アゾベンゼン系アモルファス分子材料と酸を混ぜ合わせた系が息に応答して可逆的な色彩変化を示すことがわかった。

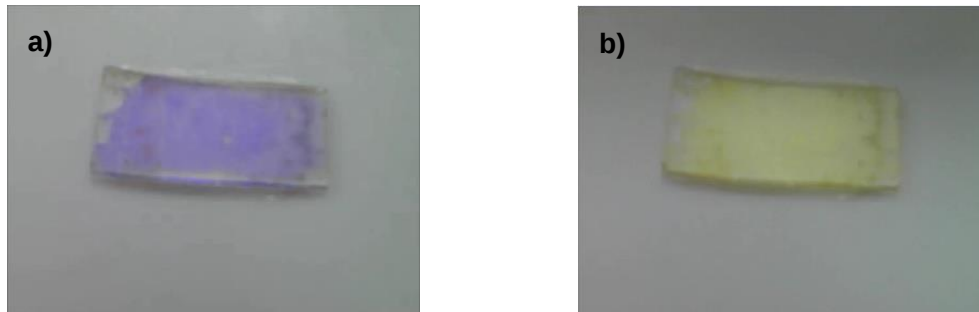
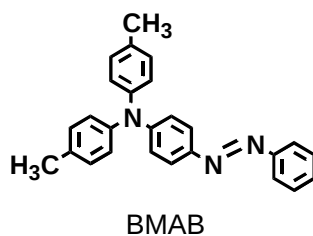


Fig. 3-3-1. BMAB-TsOH 複合膜の様子. a) 息を吹きかけていない場合, b) 息を吹きかけた場合.

3-2. 複合膜の電子吸収スペクトル変化

アゾベンゼン系材料と TsOH の複合スピノコート膜について、息を吹きかける前後の電子吸収スペクトルを測定した。

BMAB と TsOH の mol 比 1:2 の複合膜は、息を吹きかけていないときは 550 nm 付近に吸収帯が見られ、息を吹きかけている間は 550 nm 付近の吸収帯がほぼ消失し、450 nm 付近の吸収帯が大きくなった (Fig. 3-3-2)。このような吸収スペクトルの変化に基づいて色彩が青紫色から黄色に変化したと考えられる。

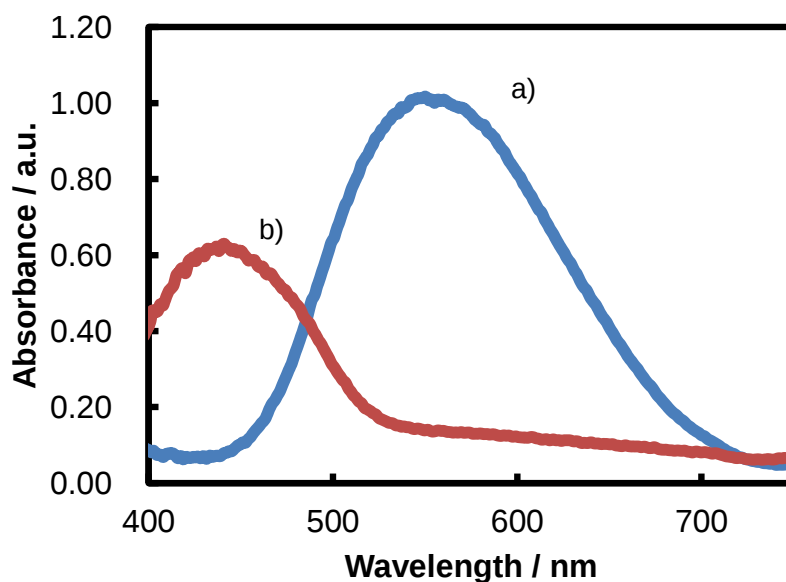
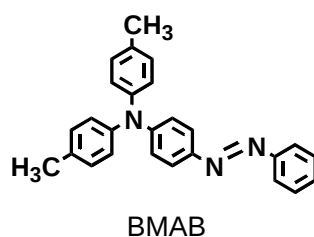
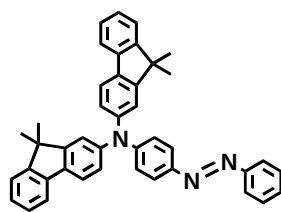


Fig. 3-3-2. BMAB-TsOH 複合膜の吸収スペクトル変化. a) 息を吹きかけていないとき, b) 息を吹きかけている間

同様の色彩変化挙動は、アゾベンゼン系アモルファス分子材料として BFIAB、DBAB、PBAB を用いた場合にも観測された。BFIAB と TsOH の mol 比 1:2 の複合膜の場合、息を吹きかけていないときは 560 nm 付近に吸収帯が見られた。息を吹きかけている間は 560 nm 付近の吸収帯は小さくなり、450 nm 付近の吸収帯が大きくなった (Fig. 3-3-3)。なお、図中に×印で示した 600 nm から 750 nm に見られる吸収帯のくぼみは測定中に入り込んだ室内灯の迷光による影響と考えられる。



BFIAB

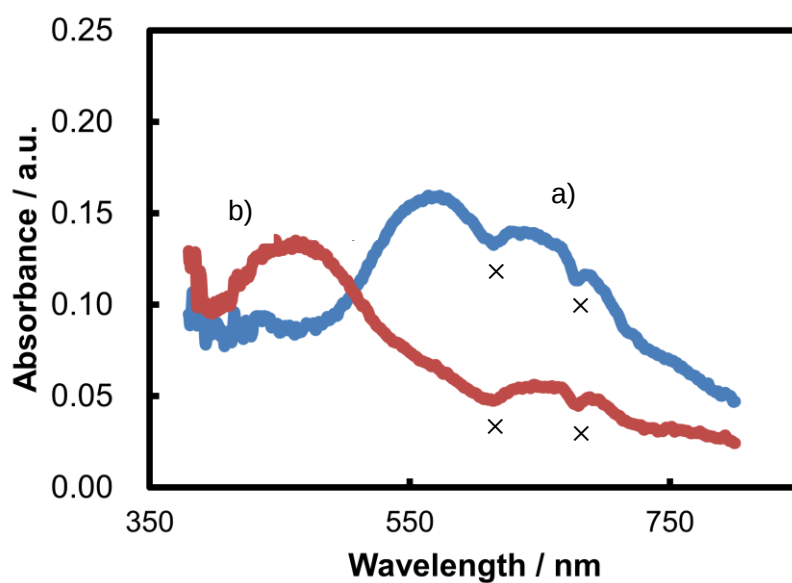


Fig. 3-3-3. BFIAB-TsOH 混合膜の吸収スペクトル変化. a) 息を吹きかけていないとき, b) 息を吹きかけている間

DBAB と TsOH の mol 比 1:2 の複合膜の場合には、DBAB が結晶化しやすいために均一な複合膜を作製することができなかった。そこで、DBAB と TsOH を PVAc に分散した膜を作製し、その電子吸収スペクトルを調べた。この膜の場合にも息を吹きかけていないときは 560 nm 付近に吸収帯が見られ、息を吹きかけている間は 560 nm 付近の吸収帯は小さくなり、450 nm 付近の吸収帯が大きくなった (Fig. 3-3-4)。

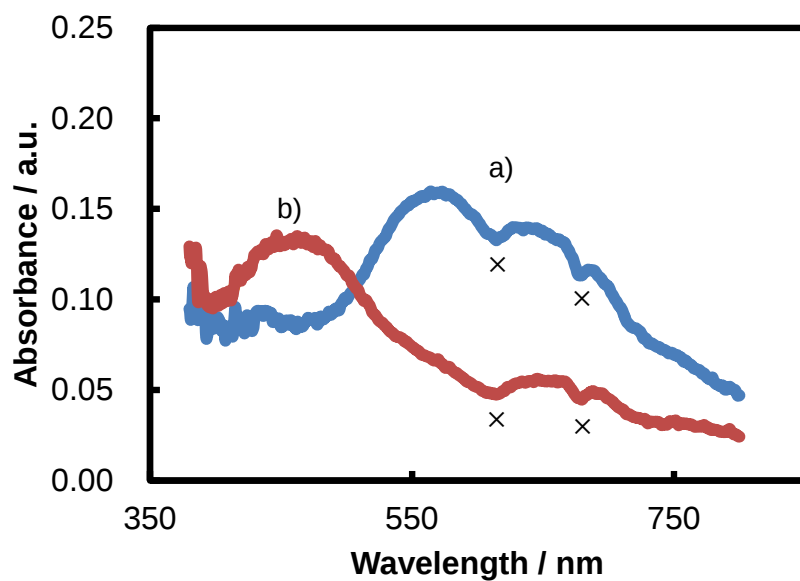
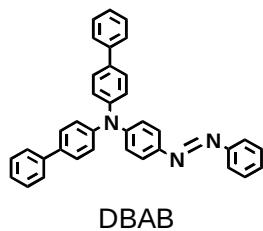


Fig. 3-3-4. DBAB-TsOH-PVAc 混合膜の吸収スペクトル変化.
a) 息を吹きかけていないとき, b) 息を吹きかけたとき

PBAB と TsOH の mol 比 1:2 の複合膜は、高分子マトリックスを用いてなくても均一なスピコート膜が得られた。この膜の電子吸収スペクトルは息を吹きかけていないときは 570 nm 付近に吸収帯が見られ、息を吹きかけている間は 570 nm 付近の吸収帯はほぼ消失し、450 nm 付近の吸収帯が大きくなった (Fig. 3-3-5)。

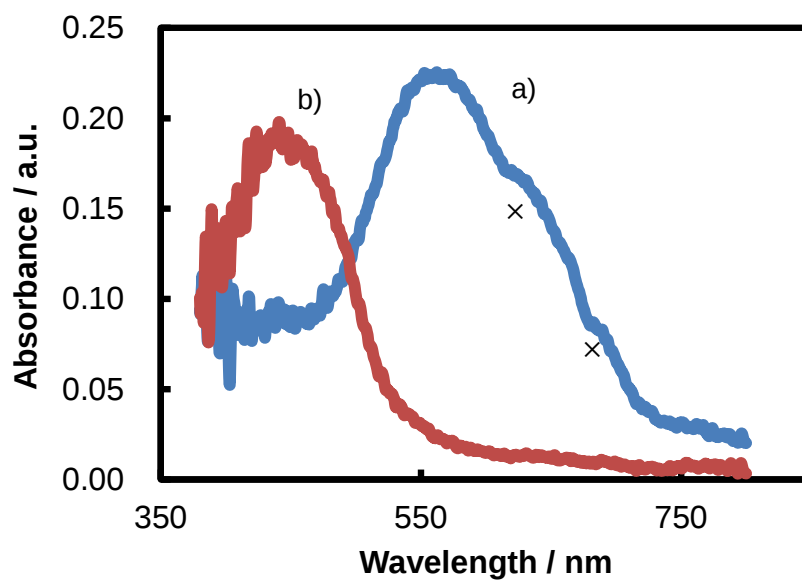
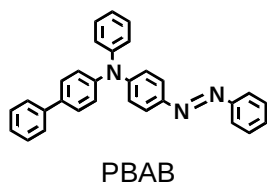


Fig. 3-3-5. PBAB-TsOH 混合膜の吸収スペクトル. a) 息を吹きかけていないとき, b) 息を吹きかけている間

以上のように、いずれのアゾベンゼン系アモルファス分子材料と TsOH との複合膜についても、息を吹かけていないときは 560 nm 付近に吸収帯を有し、息を吹かけている間は 560 nm 付近の吸収帯は消失して 450 nm 付近に吸収帯が現れることがわかった。

3-3. 複合膜の色彩変化要因の探索

複合膜の色彩が変化した要因として、息を吹きかけたことによる温度の上昇や風圧、湿度の上昇などの影響が考えられる。まず、複合膜に対してドライヤーで熱風を吹き付けたが、色彩変化はみとめられなかったため、熱や風圧が色彩変化の要因ではないと考えられる。また、複合膜をヘキサン蒸気にさらした場合には色彩変化が認められなかったのに対し、複合膜を水蒸気にさらした場合には色彩の変化がみられ (Fig. 3-3-6)、本章で観測されている可逆的色彩変化は水蒸気量の変化に基づくものと示唆される。

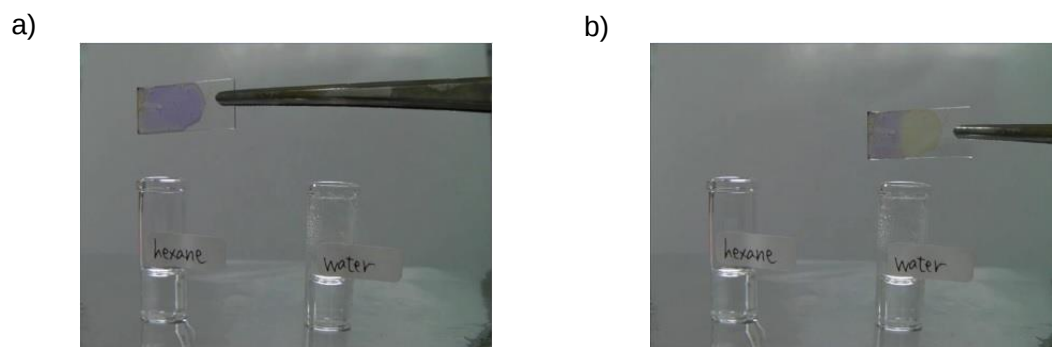


Fig. 3-3-6. BMAB-TsOH 混合膜の色彩変化の様子. a) ヘキサン蒸気にさらした場合, b) 水蒸気にさらした場合

複合膜が水蒸気に影響を受けて色を変化させることが明らかになったため、次に複合膜の色彩に与える湿度の影響を検討した。湿度を制御した密閉容器内に複合膜を入れ、各湿度における電子吸収スペクトルを測定した。その結果、複合膜は相対湿度 40 % 以下の環境下では 560 nm 付近に吸収帯をもつのに対し、湿度が 50 %、60 %、70 % と上昇するにつれて 560 nm 付近の吸収帯は小さくなり、一方で 450 nm 付近に新しい吸収帯が現れて徐々に大きくなった (Fig.3-3-7)。この吸収スペクトルの変化に対応して、複合膜の色は濃青色から黄色へと変化した。

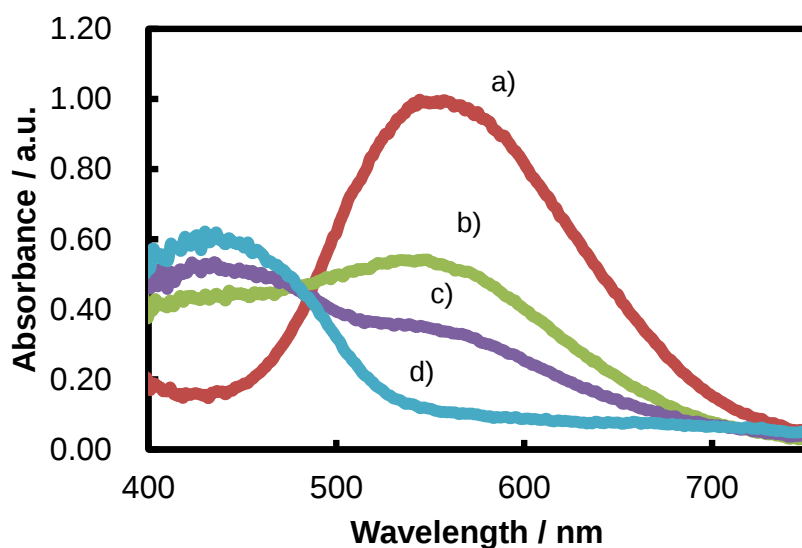


Fig. 3-3-7. BMAB-TsOH 1:2 複合膜の各湿度における電子吸収スペクトル.
湿度 : a) 40%, b) 50%, c) 60%, d) 70%

3-4. 複合膜の色彩の混合比率依存性

アゾベンゼン系材料と TsOH とのモル比が 1:0.5、1:1 および 1:2 の三種類の複合膜について電子吸収スペクトルを比較、検討した。

1:0.5 の複合膜は、息を吹きかけていないときは 450 nm 付近と 560 nm 付近の両方に吸収帯を有し、息を吹きかけるている間は 450 nm 付近にのみ大きな吸収帯を示した (Fig. 3-3-8)。1:1 の複合膜の場合には、息を吹きかけていないときは 1:0.5 の比率の場合よりも 560 nm 付近の吸収帯が大きくなり、450 nm 付近の吸収帯と合わせて可視光領域の全体に広がるような吸収帯を示した。これに息を吹きかけると、560 nm 付近の吸収帯がほとんど消失し、450 nm 付近にのみ大きな吸収帯を示した (Fig. 3-3-9)。1:2 の複合膜は息を吹きかけていないときは 560 nm 付近にのみ大きな吸収帯をもち、息を吹きかけると 450 nm 付近にのみ大きな吸収帯を示した (Fig. 3-3-5)。三種類の膜を比較すると、TsOH の比率が増加するにしたがって 560 nm 付近の吸収帯が大きくなり、それに伴って 450 nm 付近の吸収帯が小さくなるということがわかった。アゾベンゼン系フォトクロミックアモルファス分子材料と TsOH のモル比率が 1:2 の複合膜は三種類の複合膜の中で最も電子吸収スペクトルの変化が顕著であり、濃い青色から黄色への鮮やかな色彩変化が見られた。TsOH の比率の小さい場合は短波長側のアゾベンゼン由来の吸収帯が消失せず、十分に着色しないと考えられる。

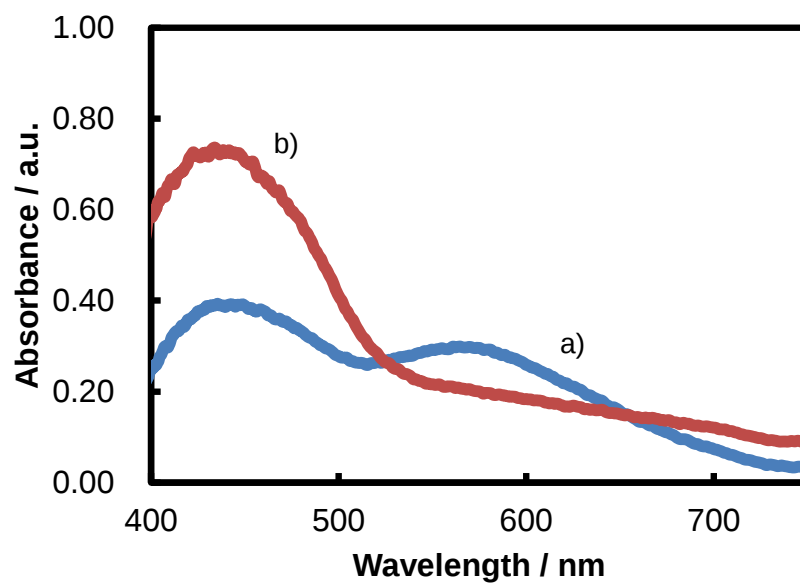


Fig. 3-3-8. BMAB-TsOH (1:0.5) 複合膜の電子吸収スペクトル.
a) 息を吹きかけていないとき, b) 息を吹きかけたとき

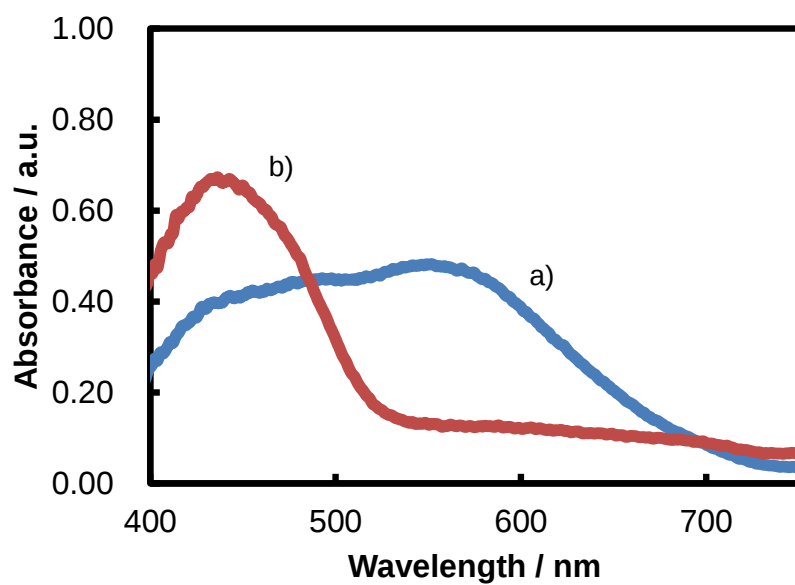


Fig. 3-3-9. BMAB-TsOH (1:1) 複合膜の電子吸収スペクトル.
a) 息を吹きかけていないとき, b) 息を吹きかけたとき

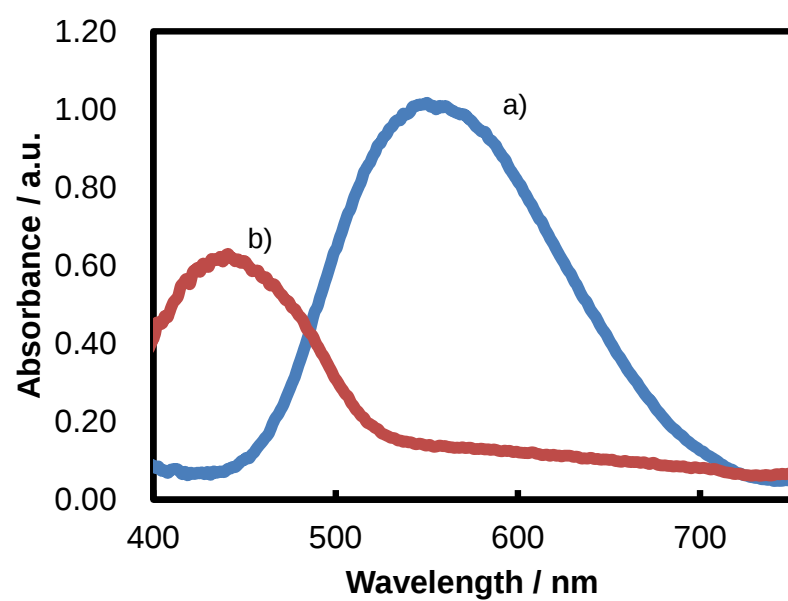


Fig. 3-3-10. BMAB-TsOH (1:2) 複合膜の電子吸収スペクトル (Fig. 3-3-5 の再掲).

a) 息を吹きかけていないとき, b) 息を吹きかけたとき

3-5. 繰り返し特性の評価

BMAB-TsOH のモル比率 1:2 の複合膜について、560 nm 付近の吸収帯に注目し、息を何度も吹掛けながら吸光度の変化を繰り返し調べた。その結果、息を吹きかける強さなどによりばらつきはあるものの、吸光度の変化はほぼ一定であり、複合膜の色の変化は何度も繰り返し起こすことができるとわかった (Fig. 3-3-11)。色彩の変化が大きく、湿度変化に対する色彩変化の応答速度も速いことから、湿度センサーなどへの応用が期待される。

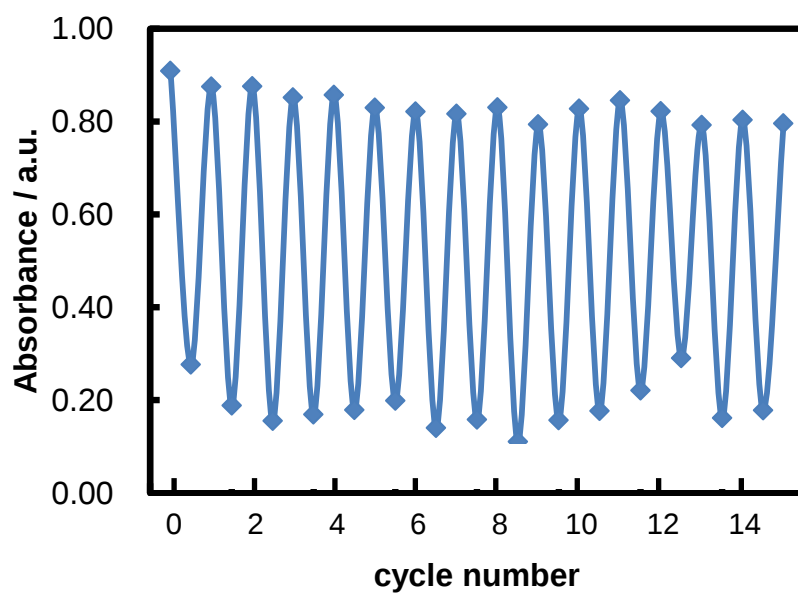


Fig. 3-3-11. BMAB-TsOH 1:2 複合膜の繰り返し特性

3-6. BMAB-TsOH アセトニトリル溶液の吸収スペクトル変化

可逆的な色彩変化のメカニズムを解明することを目的として、BMAB と TsOH をアセトニトリルに溶かして、溶液の色の観察および吸収波長変化の測定を行った。BMAB 単独の溶液は黄色を呈し、吸収波長は 450 nm 付近にのみ見られた。ここへ TsOH を加えていくと、560 nm 付近に吸収帯が現れ、加える量を増やすごとに 560 nm 付近の吸収帯が大きくなるとともに 450 nm 付近の吸収帯が小さくなった。これに伴い、溶液の色は黄色から徐々に黒茶色へと変化した。また、変色した溶液に対し、水を数滴滴下して攪拌すると溶液の色は再び元の黄色へと戻った。複合膜の場合と同じく、560 nm 付近に吸収が現れており、これらの結果から、BMAB と TsOH を混ぜ合わせると 560 nm 付近に吸収帯をもつ新たな化学種が生成していることが示唆される。さらに、この化学種は水を加えることによって再び元のアゾベンゼンへと戻ると考えられる。

BMAB-TsOH 複合膜の場合には BMAB の 2 倍の物質量の TsOH を加えることでアゾベンゼン由来の 450 nm 付近の吸収帯が観測できなくなったのに対し、アセトニトリル溶液中では 7 倍の物質量の TsOH を加えた場合にも 450 nm 付近の吸収帯が大きく見られる。

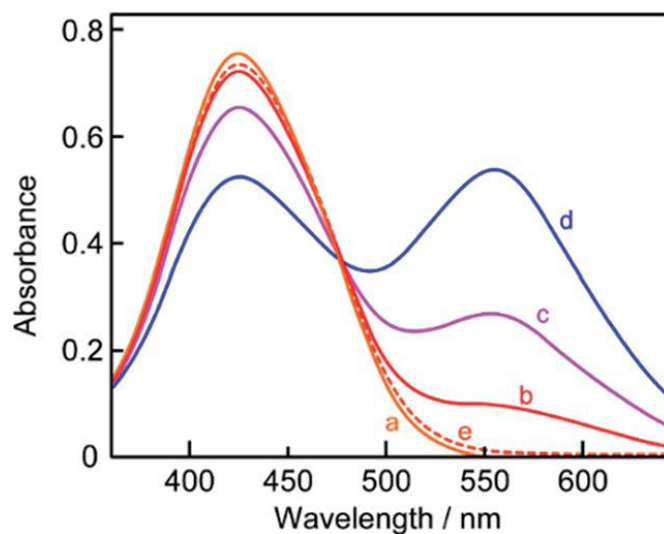


Fig. 3-3-12. BMAB-TsOH アセトニトリル溶液の電子吸収スペクトル変化。
[BMAB]/[TsOH]=(a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 7, (e) 7(+水数滴)

3-7. BMAB-TsOH アセトニトリル溶液の ^1H NMR 変化

BMAB と TsOH を複合することにより新たな化学種が生成し、水を加えることによって再び元の BMAB へと戻る様子を NMR によって確認した。測定には BMAB のアセトニトリル溶液を用いた。BMAB のプロトンをアルファベット付けして区別し、NMR スペクトルの対応するピークを示した (Fig. 3-3-13)。図中 a は BMAB 単独のアセトニトリル溶液の NMR 測定結果であり、b は TsOH を加えたとき、c はそこへさらに水を加えたときのスペクトルである。TsOH を加えることでピークは変化し、ここへ水 (D_2O) を加えることで元の BMAB 由来のピークへと戻った。主な変化はプロトン b、c、d および e のピークに見られた。TsOH を加えることによって BMAB の電子状態に変化が起きたと考えられる。

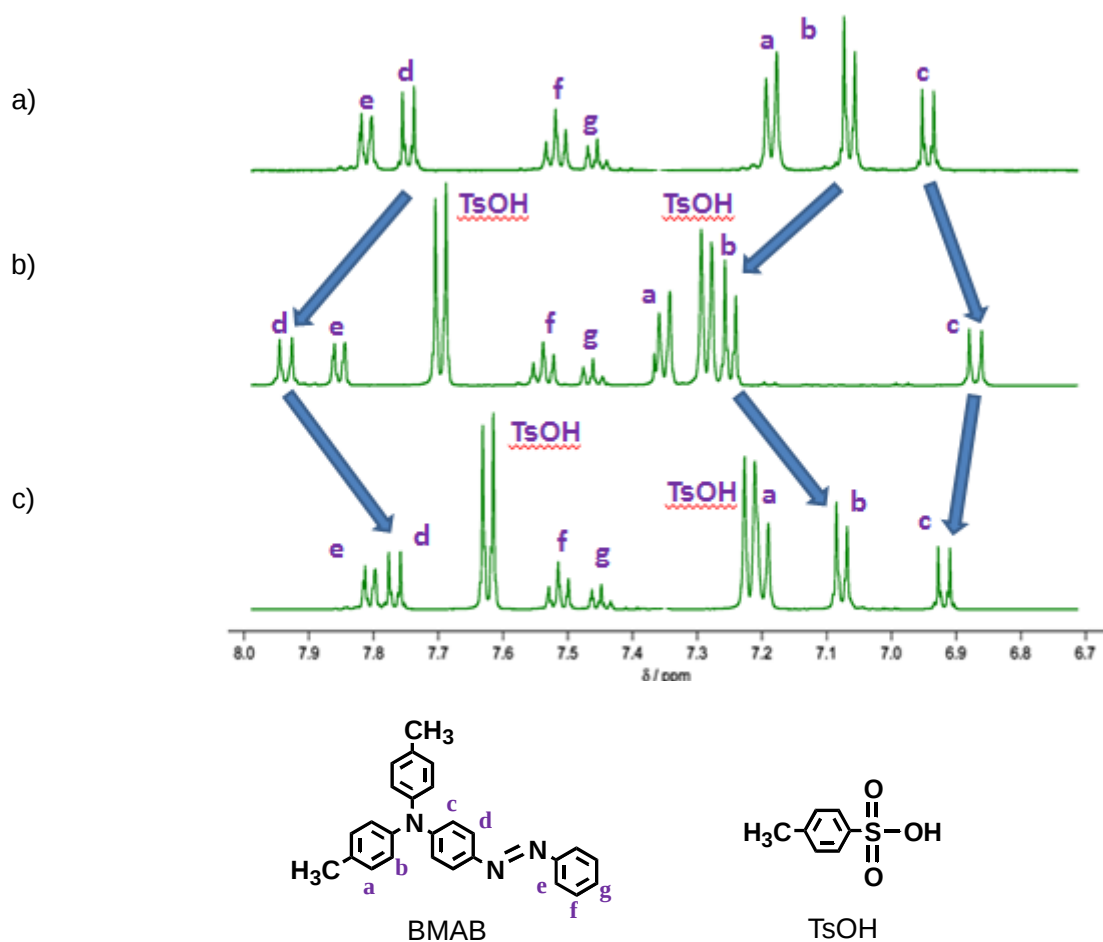


Fig. 3-3-13. BMAB 溶液の ^1H NMR スペクトル変化. a) BMAB 単独溶液, b) BMAB-TsOH 溶液, c) BMAB-TsOH 溶液に D_2O を加えた溶液

3-8. DFT 計算による化学種の推定

BMAB と TsOH を複合することによって生成する化学種として、アゾ基にプロトンが一つ付加した BMAB-H^+ が考えられる。そこで密度汎関数法 (B3LYP/6-31(d,p)) に基づき BMAB-H^+ の吸収スペクトルを計算したところ、560 nm 付近に吸収極大がある Fig. 3-3-14 に示したスペクトルが得られ。このスペクトルは実験結果とよく一致した。 BMAB-H^+ は共鳴構造 (式(3-1)) を有し、吸収帯が BMAB に比べて大きくレッドシフトすると考えられる。このように、BMAB と TsOH を混ぜ合わせるにより形成される化学種は、 BMAB-H^+ であることが示唆された。

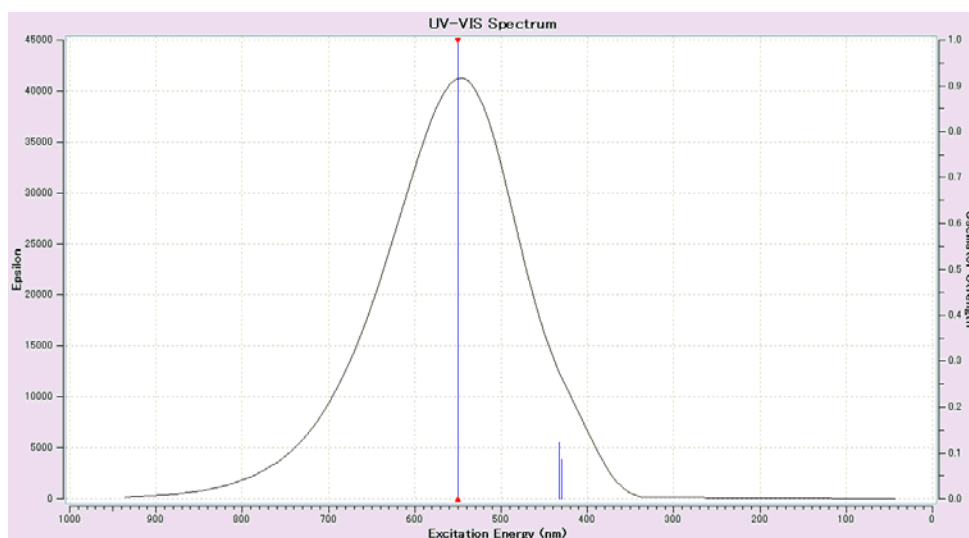
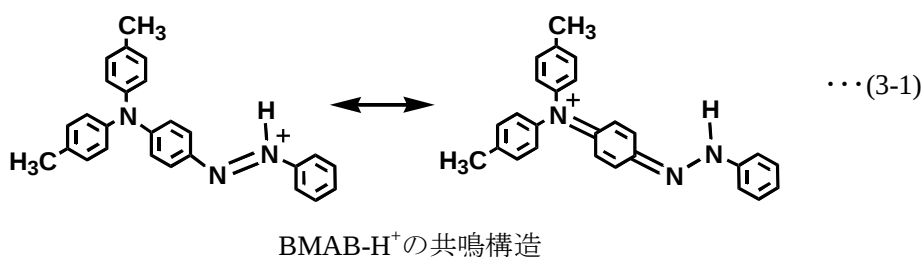
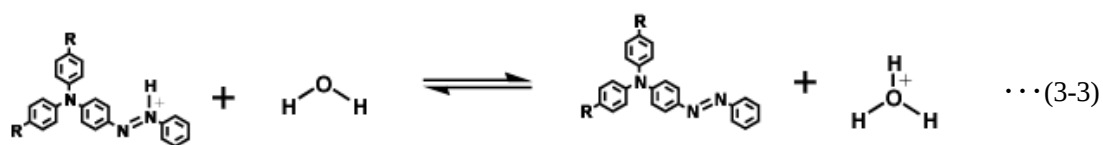
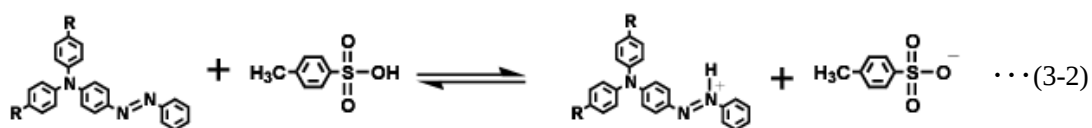


Fig. 3-3-14. DFT 計算により求めた BMAB-H^+ の電子吸収スペクトル

3-9. 色彩変化のメカニズム

以上の結果から、アゾベンゼン系アモルファス分子材料と TsOH の複合膜の呼吸に応答する色彩変化のメカニズムは次のように考えられる。アゾ基にプロトンが付加し、プロトン化されたアゾベンゼンが生成し (式(3-2))、長波長側に吸収帯が現れて青紫色に着色する。ここに水分子が加わるとプロトン化されたアゾベンゼンは元のアゾベンゼンに戻る (式(3-3))。この反応は平衡反応であり、周囲の水分子が減少すると再びプロトン化が進行する。これら一連の挙動が複合膜や溶液の色彩変化を引き起こすと推察される。



4. まとめ

本章では、アゾベンゼン系材料と酸の複合膜に関する可逆的色彩変化挙動について検討し、以下のような成果を得た。

1. アゾベンゼン系材料と酸の複合膜が息を吹きかけることによって色彩が可逆的に変化する挙動を発見した。
2. 溶液系における電子吸収スペクトル変化、 ^1H NMR スペクトル変化および DFT 計算の結果から、色彩変化のメカニズムがアゾベンゼン系アモルファス分子材料のプロトン化および脱プロトン化に基づくことを示すとともに、アゾベンゼン系アモルファス分子材料と p-トルエンスルホン酸との複合系において一般的に見られる現象であることを明らかにした。

総括

本研究では、アゾベンゼン系アモルファス分子材料と他の材料との複合化による新しい機能の開拓と機能発現のメカニズムの解明に取り組み、以下の成果を得た。

第一章では、アモルファス分子材料と四級塩の組み合わせによる低分子二成分混合膜における相分離挙動を検討した。アモルファス分子材料と四級塩の混合膜において、いくつかの組み合わせで円盤状ドメインの形成を伴う相分離挙動を明らかにするとともに、相分離後の膜に適切な溶媒を用いて洗浄を行うことにより一方の成分のみを除去することができ、容易にドットおよびホールパターンが作製できることを示した。さらにアゾベンゼン系フォトリソミックアモルファス分子材料が示す光誘起表面レリーフ回折格子形成を利用することにより、ドメインの配列が制御されることを見出し、様々なパターン作製が行える可能性を示した。光照射を行うことにより混合膜の光照射部のみを選択的に相分離させることができ、文字の形などの相分離構造を作製可能であることも明らかにした。さらに、アゾベンゼンの示す光誘起物質移動と混合膜の光誘起相分離とを組み合わせることにより、光不活性な四級塩の SRG を作製できることを示した。

第二章では、アゾベンゼン系フォトリソミックアモルファス分子材料と高分子の複合膜の相分離と光変形について検討した。BFIAB と PVAc の複合膜が温度に依存して相分離状態と相溶状態を変化させる可逆的な相分離挙動を示すことを見出すとともに、相分離によって生成する球状ドメインの大きさが温度に依存していることを明らかにし、ドメインサイズを制御できることを示した。また、相分離によって生成した球状ドメインにレーザー光を照射すると、レーザー光の偏光方向へ引き伸ばされるように変形し、一つのドメインが二つのドメインに分裂する興味深い現象を見出した。この光変形挙動は温度に依存し、高温と低温ではドメインの伸縮の様子が変化することがわかった。PBAB を用いた複合膜の場合には、ドメインは光変形挙動ではなく、光照射によってドメインが消失し、光照射を止めると再びドメインが形成される可逆的相転移挙動を示すことも明らかにした。複数のアゾベンゼン材料をポリ酢酸ビニルと複合した場合には、相分離構造が光変形し、その挙動が複合したアゾベンゼン系アモルファス分子材料の複合比率に依存していることがわかった。

第三章では、アゾベンゼン系アモルファス分子材料と TsOH との複合膜の可逆的色彩変化について検討した。アゾベンゼン系材料と酸の複合膜が息を吹きかけることによって色彩が可逆的に変化することを見出すとともに、この色彩変化が水分に依存していることを明らかにした。溶液系における電子吸収スペクトル変化、 ^1H NMR スペクトル変化および DFT 計算の結果から、アゾベンゼン系アモルファス分子材料の酸添加に基づくプロトン化および水分の存在に基づく脱プロトン化が色彩変化の要因であることを明らかにした。

以上、本研究ではアゾベンゼン系アモルファス分子材料を含む複合材料について、三つの系列で新しい機能を開拓することができ、その発現機構に関する知見を得た。本研究によりアゾベンゼン系アモルファス分子材料の複合用材料としての価値が明らかとなり、今後、アゾベンゼン系アモルファス分子材料を用いてさらなる機能性複合材料の開拓が期待される。

参考文献

- 1) 有機合成化学協会編：「新版 染料便覧」, (丸善, 1978).
- 2) 有機合成化学協会編：「カラーケミカル事典」, (シーエムシー出版, 1988).
- 3) 松岡賢：「色素科学と応用」, 日本化学会編新産業化学シリーズ, (大日本図書, 1994).
- 4) 亀岡弘, 井上誠一：「有機工業化学」, (裳華房, 1999).
- 5) 入江正浩：「機能性色素の応用」, (シーエムシー出版, 2002).
- 6) 高分子学会編：「最先端材料システム one point フォトクロミズム」 (共立出版株式会社, 2012).
- 7) M. Fritzsche, *Comp. Redn.*, **69**, 1035 (1867).
- 8) 日本化学会編：「有機フォトクロミズムの化学」, (学会出版センター, 1996).
- 9) E. Sackmann, *J. Am. Soc.*, **93**, 7088 (1971).
- 10) A. Ueno, J. Anzai, T. Osa, and Y. Kadoma, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 2995 (1977).
- 11) S. Shinkai, T. Ogawa, T. Nakaji, Y. Kusano, and O. Manabe, *Tetrahedron Lett.*, 4569 (1979).
- 12) M. Eich and J. J. Wendorff, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 467 (1987).
- 13) S. Tazuke, S. Kurihara, and T. Ikeda, *Chem. Lett.*, **16**, 911(1987).
- 14) K. Ichimura, T. Seki, Y. Suzuki, A. Hosoki, and A. Aoki, *Langmuir*, **4**, 1214 (1988).
- 15) S. Lifson, M. M. Green, C. Andreola, and N. C. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8850 (1989).
- 16) M. Irie, *Adv. Polym. Sci.*, **94**, 27 (1990).
- 17) W. M. Gibbons, P. J. Shannon, S. T. Sun, and B. J. Swetlin, *Nature*, **351**, 49 (1991).
- 18) T. Ikeda, T. Sasaki, and K. Ichimura, *Nature*, **361**, 428 (1993).
- 19) M. M. Green, N. C. Peterson, T. Sato, A. Teramoto, R. Cook, and S. Lifson, *Science*, **268**, 1860 (1995).
- 20) T. Ikeda and O. Tsutsumi, *Science*, **268**, 1873 (1995).
- 21) K. Ichimura, M. Han, and S. Morino, *Chem. Lett.*, **28**, 85 (1999).
- 22) K. Ichimura, *Chem. Rev.*, **100**, 1847 (2000).
- 23) H. Asanuma, X. Liang, T. Yoshida, and M. Komiyama, *ChemBioChem*, **2**, 39 (2001).
- 24) T. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2037 (2003).
- 25) H. S. Blair, H. I. Pogue, and J. E. Riordan, *Polymer*, **21**, 1195 (1980).
- 26) M. Higuchi, N. Minoura, and T. Kinoshita, *Colloid Polym. Sci.*, **273**, 1022 (1995).
- 27) T. Seki, *Polym. J.*, **36**, 435 (2004).
- 28) O. M. Tanchak and C. J. Barrett, *Macromolecules*, **38**, 10566 (2005).
- 29) T. Ikeda, M. Nakano, Y. Yu, O. Tsutsumi, and A. Kanazawa, *Adv. Mater.*, **15**, 201 (2003).
- 30) M. Kondo, Y. Yu, and T. Ikeda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 1378 (2006).
- 31) M. Yamada, M. Kondo, J. Mamiya, Y. Yu, M. Kinoshita, C. J. Barrett, and T. Ikeda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 4986 (2008).

- 32) M. Yamada, M. Kondo, R. Miyasato, Y. Naka, J. Mamiya, M. Kinoshita, A. Shishido, Y. Yu, C. J. Barrett, and T. Ikeda, *J. Mater. Chem.*, **19**, 60 (2009).
- 33) P. Rochon, E. Batalla, and A. Natansohn, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 136 (1995).
- 34) D. Y. Kim, S. K. Tripathy, L. Li, and J. Kumar, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1166 (1995).
- 35) C. Barrett, A. Natansohn, and P. Rochon, *J. Phys. Chem.*, **100**, 8836 (1996).
- 36) C. Barrett, P. Rochon, and A. Natansohn, *J. Chem. Phys.*, **109**, 1505 (1996).
- 37) P. Lefin, C. Fiorini, and J. Nunzi, *Pure Appl. Opt.*, **7**, 71 (1998).
- 38) I. Naydenova, L. Nikolova, T. Todorov, N. Holme, P. Ramanujam, and S. Hvilsted, *J. Opt. Soc. Am. B*, **15**, 1257 (1998).
- 39) T. Pedersen, P. Johansen, N. Holme, P. Ramanujam, and S. Hvilsted, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 89 (1998).
- 40) J. Kumar, L. Li, X. Jiang, D. Kim, T. Lee, and S. Tripathy, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2096 (1998).
- 41) S. Bian, J. Williams, D. Kim, L. Li, S. Balasubramanian, J. Kumar, and S. Tripathy, *J. Appl. Phys.*, **86**, 4498 (1999).
- 42) N. Viswanathan, S. Balasubramanian, L. Li, S. Tripathy, and J. Kumar, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 5928 (1999).
- 43) O. Baldus and S. Zilker, *Appl. Phys. B*, **72**, 425 (2001).
- 44) K. J. Yager and C. J. Barrett, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **5**, 487 (2001).
- 45) T. Tanino, S. Yoshikawa, T. Ujike, D. Nagahama, K. Moriwaki, T. Takahashi, Y. Kotani, H. Nakano, and Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, **17**, 4953 (2007).
- 46) H. Nakano et al., *Dyes Pigm.*, **84**, 102 (2009).
- 47) H. Nakano, T. Takahashi, T. Kadota, and Y. Shirota, *Adv. Mater.*, **14**, 1157 (2002).
- 48) Y. Shirota, H. Utsumi, T. Ujike, S. Yoshikawa, K. Moriwaki, D. Nagahama, and H. Nakano, *Opt. Mater.*, **21**, 249 (2003).
- 49) H. Ando, T. Takahashi, H. Nakano, and Y. Shirota, *Chem. Lett.*, **32**, 710 (2003).
- 50) H. Ueda, T. Tanino, H. Ando, H. Nakano, and Y. Shirota, *Chem. Lett.*, **33**, 1152 (2004).
- 51) T. Takahashi, T. Tanino, H. Ando, H. Nakano, and Y. Shirota, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **430**, 9 (2005).
- 52) H. Nakano, T. Tanino, T. Takahashi, H. Ando, and Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, **18**, 242 (2008).
- 53) H. Nakano, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **21**, 545 (2008).
- 54) H. Ando, T. Tanino, H. Nakano, and Y. Shirota, *Mater. Chem. Phys.*, **113**, 376 (2009).
- 55) H. Nakano, T. Takahashi, T. Tanino, and Y. Shirota, *Dyes Pigm.*, **84**, 102 (2009).
- 56) H. Nakano, *Chem. Lett.*, **40**, 473 (2011).
- 57) H. Nakano and M. Yoshitake, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **24**, 527 (2011).
- 58) H. Nakano, T. Tanino, and Y. Shirota, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 061910 (2005).
- 59) H. Nakano, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 10642 (2008).

- 60) H. Nakano, *ChemPhysChem*, **9**, 2174 (2008).
- 61) H. Nakano, *Int. J. Mol. Sci.*, **11**, 1311 (2010).
- 62) H. Nakano, S. Seki, and H. Kageyama, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 7772 (2010).
- 63) H. Nakano, *J. Mater. Chem.*, **20**, 217 (2010).
- 64) H. Nakano, R. Ichikawa, and R. Matsui, *Micromachines*, **4**, 128 (2013).
- 65) H. Nakano and M. Suzuki, *J. Mater. Chem.*, **22**, 3702 (2012).
- 66) R. Ichikawa and H. Nakano, *RSC Adv.*, **6**, 36761 (2016).
- 67) 日本材料科学会編：「先端材料シリーズ 複合化と材料」, (裳華房, 1993).
- 68) 島村昭治：「複合材料のはなし」, (産業図書, 1982).
- 69) 秋山三郎：「エッセンシャルポリマーアロイ」, (シーエムシー出版, 2012).
- 70) W. Bock, E. Tschunkur, アメリカ特許 1938731 (1933).
- 71) E. Konrad, R. Tschunkur, アメリカ特許 1973999 (1934).
- 72) J. L. Amos, O. R. Mchintyle, J. L. McCurdy, アメリカ特許 2694692 (1954).
- 73) L. E. Daly, アメリカ特許 2439202 (1948).
- 74) C. S. Schollenberger, H. Scott, and G. R. Moore, *Rubber World*, **137**, 549 (1958).
- 75) 高分子学会編：「高分子基礎科学 One Point 構造 I：ポリマーアロイ」, (共立出版, 2014).
- 76) A. F. Yee, Prepr., *Dev. Polym.*, **17**, 145 (1976).
- 77) 米谷起一：「ポリマーアロイ講演会要旨」, (科学ブレーン社, 1988).
- 78) T. Saito and T. Inoue, *J. Polym. Sci.*, **25**, 1629 (1987).
- 79) *ITRS roadmap* (2015).
- 80) R. A. Farrell, T. G. Fitzgerald, D. Borah, J. D. Holomes, and M. A. Morris, *Int. J. Mol. Sci.*, **10**, 3671 (2009).
- 81) Y. Sasaki, 東亜合成グループ研究年報, **12**, 14 (2009).
- 82) K. Kamon, T. Miyamoto, Y. Myoi, H. Nagata, M. Tanaka, and K. Horie, *Jap. J. Apl. Phys.*, **30**, 3021 (1991).
- 83) J. Massey, K. N. Power, I. Manners, and M. A. Winnik, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9533 (1998).
- 84) A. Matsuyama, *Res. Rep. Fac. Eng. Mie Univ.*, **27**, 9 (2002).
- 85) J. A. Asenjo, *J. Chrom.*, **1218**, 8826 (2011).
- 86) J. Nam, *Langmuir*, **27**, 1 (2011).
- 87) S. Bichler, S. Feldbacher, R. Woods, V. Satzinger, V. Schmidt, G. Jakopic, G. Langer, and W. Kern, *Opt. Mater.*, **34**, 772 (2012).
- 88) A. George, *Langmuir*, **28**, 3045 (2012).
- 89) Y. Hotta, K. Morohoshi, K. Sugiyama, and H. Kobori, *Ricoh Technical Report*, **24**, 88 (1998).
- 90) 市川涼児, 渡辺大樹, 星善造, 中野英之, *高分子論文集*, **71**, 475 (2014).
- 91) 政角ちひろ氏、卒業論文, 室蘭工業大学 (2013).

論文目録

本博士論文に関する原著論文

1. Ryoji Ichikawa and Hideyuki Nakano, “Photoinduced Phase Separation of a Mixed Film of a Photochromic Amorphous Molecular Material and a Quaternary Ammonium Salt”, *Appl. Phys. Express*, **6**, 035602 (2013).
2. Ryoji Ichikawa and Hideyuki Nakano, “Phase separation and photo-induced deformation of domain structures of azobenzene-based photochromic amorphous molecular materials-poly(vinyl acetate) hybrid films”, *Let. Appl. NanoBio.*, **4**, 260 (2015).
3. Ryoji Ichikawa, Eisuke Nagata, Hideyuki Nakano, “Reversible colour changes of binary films composed of azobenzene-based amorphous molecular materials and p-toluene sulfonic acid in response to exhaled breath”, *RSC Adv.*, **5**, 2934 (2015).
4. Ryoji Ichikawa and Hideyuki Nakano, “Photoinduced changes in phase-separated structures of composite film of 4-[bis(9,9-dimethylfluoren-2-yl)amino]-4'-nitroazobenzene and poly(vinyl acetate)”, in preparation.

参考論文

1. Hideyuki Nakano, Ryoji Ichikawa and Riku Matsui, “Photomechanical Bending of Azobenzene-Based Photochromic Molecular Fibers”, *Micromachines*, **4**, 128 (2013).
2. Ryoji Ichikawa and Hideyuki Nakano, “Phase Separation of Mixed Films of Amorphous Molecular Materials with Quaternary Ammonium Salts: 4,4',4''-Tri(phenothiazinyl)-triphenylamine-Tetrabutylammonium Tetrafluoroborate System”, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **26**, 255 (2013).
3. 市川涼児, 渡辺大樹, 星善造, 中野英之, “ポリ酢酸ビニル—四級塩ハイブリッド膜の可逆的相分離とリライタブル表示への応用”, *高分子論文集*, **71**, 475 (2014).
4. K. Ogura, Z. Hoshi, E. Nagata, R. Ichikawa, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, and H. Nakano, “Emission Modulation of Poly(vinyl acetate)–Tetrabutylphosphonium Tetrafluoroborate Hybrid Films Doped with 4-[Bis(4-methylphenyl)amino]-benzaldehyde”, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **28**, 601 (2015).
5. H. Nakano, T. Nishimura, E. Nagata, and R. Ichikawa, “Modulation of Emission Intensities of Binary Films Composed of Fluorescent Amorphous Molecular Materials and p-Toluenesulfonic Acid in Response to Exhaled Breath”, *Chemistry Select*, **1**, 1737 (2016).

謝辞

本研究を行うにあたり、十分な場所と機会を提供いただくとともに、終始ご指導をいただきました中野英之教授に感謝申し上げます。