

持続可能な材料設計に向けた確実な結合とやさしい分解  
2021 年度採択研究代表者

2022 年度  
年次報告書

今任 景一

広島大学 大学院先進理工系科学研究科  
准教授

熱安定な分子スイッチによる光可逆性接着剤の開発

## 研究成果の概要

本研究では、大きな構造変化と高い熱安定性を両立した分子スイッチのヒンダードスティッフスチルベン(HSS)を用いて、高分子のバルク、室温でのガラス状態 $\leftrightarrow$ 液体の光変換と水素結合の形成 $\leftrightarrow$ 解離の光変換を実現し、その相乗効果で接着強度が大きく可逆的に変化して、接着 $\leftrightarrow$ 脱着を光制御できる高分子のみからなる接着剤の開発を目的としている。

2022年度は、E体のHSSの片末端にスペーサーアルキル鎖を介してラジカル重合可能なアクリロイル基を、逆末端にもアルキル鎖を修飾したモノマーを新たに2種類(2021年度と合わせて計4種類)合成した。これらモノマーの原子移動ラジカル重合(ATRP)により、分子量1万程度で分子量分布の狭い単独重合体を(2021年度と合わせて)4種類得た。E体100%の高分子と、溶液中で光異性化させてZ体の割合が多い高分子のガラス転移温度( $T_g$ )を示差走査熱量(DSC)測定から算出したところ、ある高分子ではE $\rightarrow$ Zへの光異性化により $T_g$ が室温をまたいで20 $^{\circ}$ C程度低下することが明らかになった。次に、分子運動が制限されたスピコート薄膜での光異性化を調査した。E $\rightarrow$ Zへの異性化はスペーサーアルキル鎖が長いほど進行したが、Z $\rightarrow$ Eへの異性化は4種類の単独重合体においてほとんど進行しなかった。最後に、末端のアルキル鎖が長い結晶性のモノマーとその単独重合体が、E体100%では結晶性だがZ体の割合が多いと液体であることが判明したため、固体 $\rightarrow$ 液体の光変換を検討した。光学顕微鏡観察から、モノマーと単独重合体ともに光照射により結晶が融解して液化することを見出した。

### 【代表的な原著論文情報】

- 1) **K. Imato\***, A. Sasaki, A. Ishii, T. Hino, N. Kaneda, K. Ohira, I. Imae, Y. Ooyama\*, “Sterically hindered stiff-stilbene photoswitch offers large motions, 90% two-way photoisomerization, and high thermal stability”, *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 15762–15770.
- 2) **K. Imato\***, K. Momota, N. Kaneda, I. Imae, Y. Ooyama\*, “Photoswitchable adhesives of spiropyran polymers”, *Chem. Mater.* **2022**, *34*, 8289–8296.