

光応答性ナノファイバーの開発と人工筋肉への応用

デジタルものづくり課 藤牧寛城

生活工学研究所 吉田 巧 ものづくり基盤技術課 岡野 優、出村奈々海

1. 緒言

スマートテキスタイルは、繊維産業の国際的な競争力維持のために重点的に取り組むべき技術開発として、繊維技術ロードマップに挙げられており、近年、センサーやマイクロチップを埋め込み、センシングデバイスとして使用する例が散見されるようになってきた。他にも吸湿発熱性繊維や導電性繊維、ソフトアクチュエータ繊維を利用したものがスマートテキスタイルとして挙げられる。

ソフトアクチュエータとは、電気や油圧・空気圧を動力源として利用した従来のアクチュエータと異なり、材料そのものの変形を動力源とする特徴を持っている。

2003年にアゾベンゼンの光異性化を利用して、フィルム状のアゾベンゼンポリマーに光を照射し、フィルムを動かすという研究が報告された¹⁾。アゾベンゼンは通常トランス型で存在するが、紫外光を照射するとシス型の構造を取り、また、太陽光を照射すると、トランス型の構造に戻る性質を有する(Fig. 1)。



Fig. 1 Isomerization of azobenzene

本研究では特定波長の光を照射すると光異性化するアゾベンゼンからなるポリマーを合成および構造変換したのち、エレクトロスピンニング法でのナノファイバー化を検討し、作製した光応答性ナノファイバーを束ねて、人工筋肉を作製することを目的とした。

ナノファイバー化させる利点としてナノファイバー自身が「超分子配列効果」を有するため、分子の方向が揃う。これにより、従来のフィルム状の光応答性ポリマーよりも方向の揃った高い運動エネルギー放出することが可能であると考えた。

また、人体の筋肉は幅約1 μmの筋原線維が束なっている。これを模倣し、同様にナノファイバーを束ねることにより、大きな力を生み出すことが可能であると考えた。

2. 実験方法

2.1 クルチウス転位反応

窒素雰囲気下、ジクロロメタン溶媒中の4-[[6-(アクリロイルオキシ)ヘキシル]オキシ]安息香酸(東京化成工業製)に対し、ジフェニルホスホリルアジド(東京化成工業製)およびトリエチルアミン(富士フィルム和光純薬製)を添加し、アシルアジドを生じさせた。加熱下脱窒素熱転位反応であるクルチウス転位反応を起こさせ、イソシアネートを生成させたのち、超純水を加え、H₂Oを付加させて、アミンを得た。

2.2 ジアゾカップリング反応

大気雰囲気下、0°CのDMF溶媒中で4-アミノ安息香酸(東京化成工業製)に対し、亜硝酸ナトリウム(東京化成工業製)と塩酸(富士フィルム和光純薬製)を添加し、塩化ベンゼンジアゾニウム塩を生じさせた。次に、エトキシベンゼン(Sigma-Aldrich 製)または、アクリル酸 2-フェニルエチルを添加し、ジアゾカップリング反応を行った。

2.3 アゾベンゼンモノマーの分析

合成した分子は核磁気共鳴装置(NMR)(日本電子製、JNM-ECS400)および赤外分光分析装置(FT-IR)(日本分光製、FT-IR-6700)を用いて構造決定した。

3. 実験結果および考察

はじめに合成計画を立てた。池田らの文献¹⁾を参考にMolecule 1およびMolecule 2を設計した(Fig. 2)。

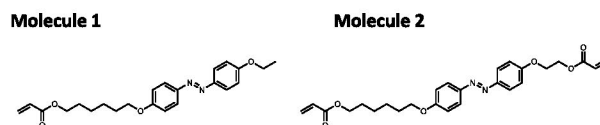


Fig. 2 Structure of molecules 1 and 2

4-[[6-(アクリロイルオキシ)ヘキシル]オキシ]安息香酸(1)のカルボキシル基をアミノ基に変換するため、クルチウス転位反応を利用することとし、ジフェニルホスホリルアジドとトリエチルアミンを反応させて、アシルアジド2を生じさせた。加熱下脱窒素熱転位反応により生じたイソシアネートにH₂Oを付加させて、アニリン3を得た(Fig. 3)。

続いて、アニリン3のアミノ基に対し、亜硝酸ナトリ

ウムを反応させ、ジアゾニウム塩にしたのち、それぞれに対応した **4**、**5** を反応させて、Molecule 1 および 2 を得ることとした(Fig. 4)。

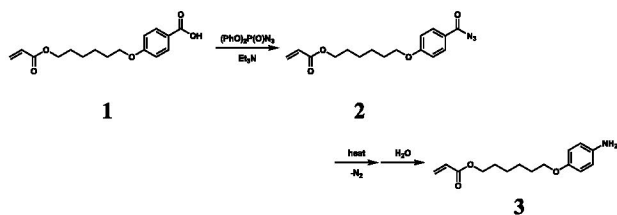


Fig. 3 Synthesis of 3

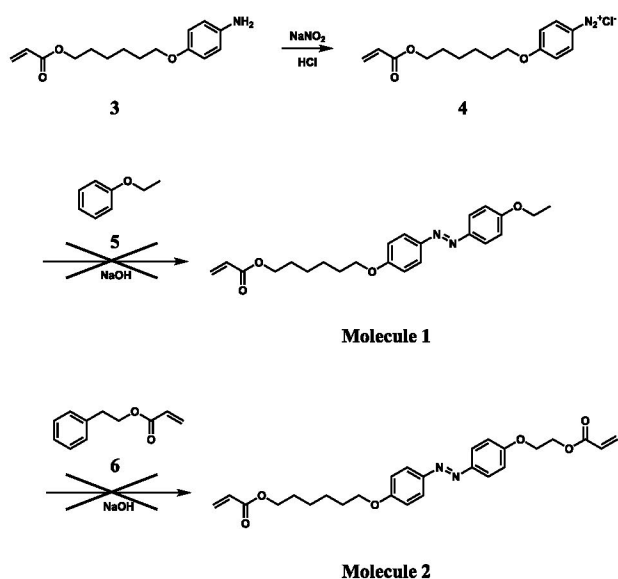


Fig. 4 Synthesis of Molecule 1 and 2

実際に、Fig. 4 の合成を行ったところ、Molecule 1、2 を合成するジアゾカップリング反応の際、複雑な混合物を与える結果となった。これは、様々な置換基が入った状態で強酸や強塩基を用いる過激な条件下で反応させたことにより、置換基が分解してしまったことが考えられる。

そこで、過激な条件であるジアゾカップリング反応後に置換基を導入する合成経路を取ることにした(Fig. 5)。

販売されている試薬の都合上、構造を少し変えた Molecule 1' および 2' を合成することとし、安息香酸 **7** に対し、亜硝酸ナトリウムを反応させ、ジアゾニウム塩を生じさせた。それに対し、化合物 **5**、**6** をそれぞれ添加してアゾベンゼン **9**、**10** を得た。それぞれのカルボキシル基に縮合剤である EDCI、アルコール **11** を反応させ、目的の化合物 Molecule 1'、2' が得られた。

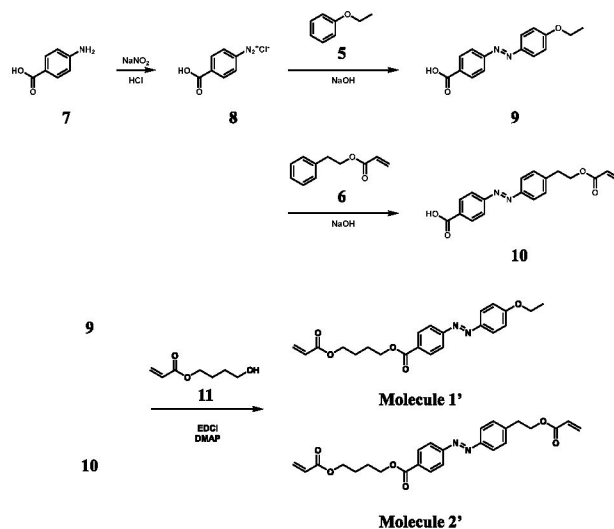


Fig. 5 Synthesis of Molecule 1' and 2'

4. 結言

アゾベンゼンポリマーを重合し、ナノファイバー化するための下準備として、アゾベンゼンモノマーの合成に成功した。今後、このモノマーを重合させ、ポリマーにしたのち、エレクトロスピンニング法を用いて、ナノファイバー化する方法を検討する。

参考文献

1) Tomiki Ikeda *et al.*: Nature, 425(2003) pp. 145

キーワード：アクチュエータ、アゾベンゼン、光応答性、人工筋肉

Development of Photoresponsive Nanofibers and Application to Artificial Muscles

Digital Manufacturing Section; Hiroki FUJIMAKI, Life Materials Development Section; Takumi YOSHIDA
Core Manufacturing Section; Masaru OKANO, Nanami DEMURA

In recent years, smart textiles have attracted attention in order to maintain international competitiveness. The purpose of this research is to synthesize a polymer made of azobenzene, make it into nanofibers by electrospinning, and create artificial muscles by bundling them together.