

# 生体高分子のゲル化がもたらす構造色とフォトメカニカル

## 効果への応用—色の力で動き出すバイオプラスチック

研究代表者 工学部 生命環境化学科 教授 比江島俊浩

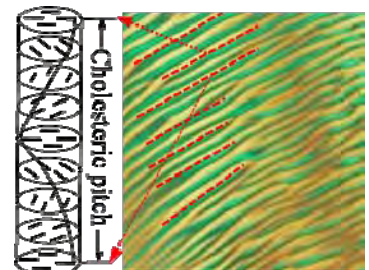
共同研究者 工学部 メディア画像学科 教授 内田孝幸、工学部 生命環境化学科 教授 松本利彦

**本報告は、生物由来の「構造色」を主題にしたやや独立した2つのテーマからなる。**

1. 色の力で動き出すバイオプラスチックの開発
2. 小中高校生向け演示実験用教材「タマムシの翅を作ろう」の試作

### 1. 色の力で動き出すバイオプラスチックの開発

私たち日本人は、古の時代から自然界に内包するさまざまな素材を巧みな伝統技法を用いて精錬し、何層にも紡ぎ上げた微細な構造体を作り上げることによって、金属光沢（いわゆる構造色）を帯びた美しい芸術作品を生み出してきた。玉虫厨子や曜変天目茶碗（いずれも国宝）がそのよい例であろう。従来、ポリペプチドのコレステリック液晶相はらせん軸に沿って屈折率が周期的に変動しているために、一種のブラッグ反射が起こり、らせんのピッチが可視光波長程度の場合に光の選択反射（構造色）を生じることが知られていた（右図参照）。しかしながら、液晶を「色」として利用するには、僅かな温度変化による変色や退色あるいは液漏れといった問題点を解決しなければならない。液晶由来の美しい色の固定化（ゲル化）が実用化に向けたキーテクノロジーとなりうる。



我々の研究室では、大豆由来のポリペプチド（ポリグルタミン酸）のコレステリック液晶相をゲル化すると、淡い黄色の構造色を呈することを見出してきた。さらにポリグルタミン酸の一部を光で色を変える分子（フォトクロミック分子）に置き換えると、紫外線の照射によって鮮やかな色調の変化を示すだけでなく、まるで植物が光を求めて成長するように動き出す—いわゆる光屈曲性（フォトメカニカル効果）を示すことを見出してきた。以下にその概要を示す。

#### (1) 屈曲性の高速・高感度応答性について

本研究では、フォトクロミック分子に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ジアミン誘導体との架橋反応から液晶ゲルを合成した。図1に光屈曲角の架橋剤濃度依存性を示す。2 mWの紫外光( $\lambda=365$  nm)を架橋剤濃度 10mol%のPSPLG液晶ゲルに照射しても光屈曲性を全く示さないが、8mol%では照射時間に対して直線的に屈曲し、6mol%では指数関数的な屈曲角の増加を示した。**架橋剤濃度をわずか 2mol%増加させただけで、反応速度が 25 倍に増加した**ことに相当する。またアゾベンゼン分子を含む光運動性高分子は大型装置の高圧キセノンランプや超高压水銀灯を使った高エネルギー密度の紫外光 (1W) を照射する必要があることを考えると、**PSPLG 液晶ゲルは従来の光運動性高分子に比べて約 500 倍の高感度応答性**を有していることを意味している。さらに PSPLG 液晶ゲルの内部構造を調べると、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

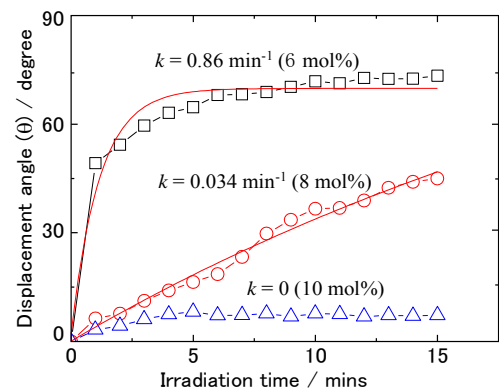


Fig. 1 Variation of the displacement angle ( $\theta$ ) of PSPLG gel actuator linked with PEHA as a function of 365nm light exposure time (2mW).

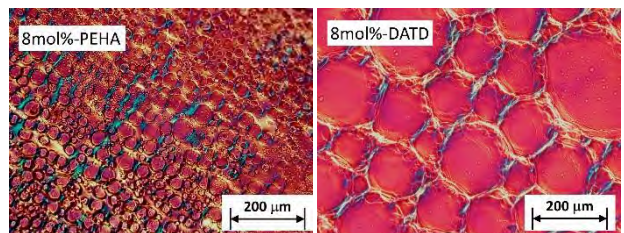


Fig.2 Polarized microscope photographs of PEHA and DATD gel films.

ていることが明らかとなってきた。PSPGL 液晶ゲルの高感度・高速応答性を実現する原動力として泡状ミセル構造の柔軟性が重要な役割を担っているものと思われる。

## (2) 光双方向運動性の発見

架橋剤のペンタエチレンヘキサミン(PEHA)を溶媒との親和性の高い 1,11-ジアミノ-3,6,9-トリオキサウンデカン(DATD)に変えてゲルフィルムを作成したところ、PSPLG 液晶ゲルは PEHA ゲルが光源に対して反対方向に屈曲するのに対して DATD ゲルでは光源に向かって屈曲する—いわゆる**光正負双方向屈曲性の実現を世界に先駆け**

**て実現する**ことに成功した(図3参照)。しかも架橋剤の濃度が同じときには PEHA と DATD ゲルの屈曲速度は、ほぼ同等の値を示した。これらの結果は、PEHA ゲルが光照射面の体積を増加させるのに対して、DATD ゲルでは光の照射面側の体積が PEHA ゲルとほぼ同程度に減少していることを示している。量子化学(B3LYP/3-21G)計算によると、スピロピランは光異性化反応に伴って分子の体積を約14%増加させることが予想されており、必ずしも DATD ゲルで観測された負の光屈曲性をうまく説明することができない。おそらく PSPLG 液晶ゲルでは、溶媒と架橋剤の相互作用が重要な役割を担っているものと推察される。

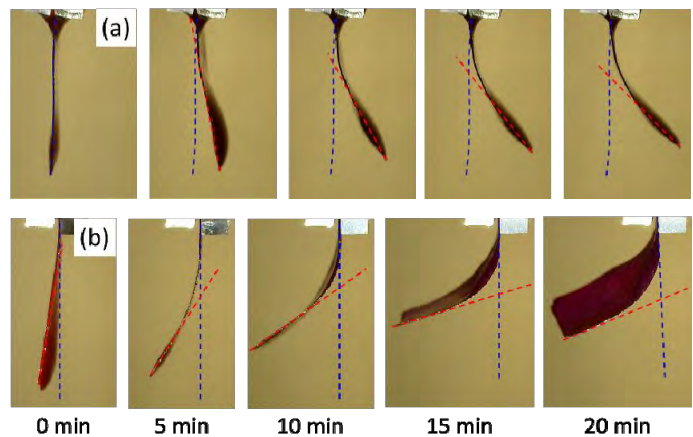


Fig. 3 Digital photograph of (a) PEHA and (b) DATD gel films upon 365 nm light irradiation (1mW at the surface).

## 2. 小中高校生向け演示実験用教材「タマムシの翅を作ろう」の試作

本事業では、「液晶オパール」と呼ばれる神秘的な構造色を呈するヒドロキシプロピルセルロース(HPC)を使った小中高校生向け演示実験用教材「タマムシの翅を作ろう」の試作を進めている。HPCは医薬品添加剤として高い安全性を有するのみならず、水を溶媒に使う点で初学者向け実験教材としてはうってつけである。現在、日本曹達(株)から提供を受けたHPCを使って、小中高生向けの実験条件の最適化(濃度と構造色の関係)を検証するとともに、構造色が温度や圧力によって変化するさまを体感できる簡易セルの試作を行っている(右図参照)。



### 本事業の研究に係る発表、展示、論文、活字業績など (実績分)

- 比江島俊浩、今井大将、「スピロピランを側鎖に導入した光応答性ポリペプチド液晶ゲルの光誘起屈曲性」第66回高分子学会年次大会(千葉幕張メッセ)2017.5.29-31(口頭発表)
- Karino, Kohei, Uruichi, Mikihiro and Hiejima, Toshihiro, "Anomalous Dielectric Response of  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_3$ (ReO $_4$ ) $_2$ ", The 12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2017), Sept. 24(Sun)-29(Fri), 2017 Zao Royal Hotel, Miyagi, Japan.
- 比江島俊浩・今井大将、「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」、第25回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議、東京工芸大学(中野キャンパス)、2017.11.25(ポスター)
- 狩野航平・売市幹大・比江島俊浩、「有機導体(BEDT-TTF) $_3$ (ReO $_4$ ) $_2$ の異常な誘電率の温度依存性」、第25回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議、東京工芸大学(中野キャンパス)、2017.11.25(ポスター)
- 比江島俊浩 学術研究インターンシップ「コロイダルシリカを使ったフォトニック結晶の作成とその構造色の分光学的な評価」2017.8.29-31 立川国際中等教育学校(1年)

### 本事業の研究に係る発表、展示、論文、活字業績など (予定分)

- 比江島俊浩、今井大将、「化学的性質の異なるジアミンを架橋剤に用いたポリペプチド液晶ゲルの光双方向運動性」第67回高分子学会年次大会(名古屋国際会議場)2018.5.23-25(口頭発表)
- “ポリイミド最近の進歩2018”論文2報(2018 Mar.)掲載予定