

整理番号	2023-J-075	報告者氏名	信川 省吾
------	------------	-------	-------

研究課題名

加熱フリーで光溶融可能なアクリル樹脂ガラスの開発

<代表研究者> 機関名：名古屋工業大学 職名：准教授 氏名：信川省吾

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究の目的は、「Push-Pull 型アゾベンゼンを用いた加熱フリーで光溶融するアクリル樹脂材料の開発」である。この材料は再成形性（リサイクル）と省エネルギー化を持つため、成形時の環境負荷の低減に貢献できる。

アクリルガラス（ポリメタクリル酸メチル、PMMA）は自動車用ガラス等に幅広く利用されている。しかし、成形する際にガラス転移温度 ($T_g = 110\text{ }^\circ\text{C}$) よりも高温 ($200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上) に金属金型を加熱するため膨大な熱エネルギーを消費し、環境負荷が大きい。一方、PMMA は熱可塑性樹脂でありリサイクル性を有するため、加熱しない溶融成形が可能となれば、エネルギーとリサイクルの観点で環境にやさしい循環型材料となる。

そこで本研究では、アゾベンゼンやアミノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基を持つアゾベンゼンなどのアゾベンゼン誘導体を添加し、その光異性化による PMMA の光溶融温度低下を検討した。まず、種々のアゾベンゼン誘導体が紫外光照射により光異性化するかどうかを確認した。さらに、動的粘弾性測定により材料の軟化温度であるガラス転移温度 (T_g) の低下を評価した。アゾベンゼンやアミノアゾベンゼンの添加では光可塑化 (T_g 低下) が観測されたが、ニトロ基やヒドロキシ基を持つアゾベンゼン誘導体添加では、 T_g がほとんど低下しないという結果となった。これは、吸収する紫外光の波長が異なることが原因と考えられるため、今後は、異なるアゾベンゼン誘導体や、PMMA に直接導入するなど、さらなる光溶融化に向けた検討を行う予定である。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

1. 信川省吾, 池谷岳紀, 竹内真凜, 高坂泰弘, 猪股克弘, アゾベンゼン導入ポリウレタンの光可塑化と接着特性, 第72回レオロジー討論会, 山形, 2024年10月17-18日
2. 信川省吾, アクリルガラスの強靱化に向けた材料設計
プラスチック成形加工学会関西支部 第47回講演会, 大阪, 2024年3月29日
3. 森島春菜, 信川省吾, 猪股克弘, スチルベン添加PMMAにおける引張特性の光制御
第113回高分子材料セミナー, 大阪大学中之島センター, 2023年12月4日
4. 信川省吾, 光刺激や配向性を利用したアクリル高分子材料の力学特性制御
粘着研究会 第191回例会, 名古屋工業大学, 2023年11月10日

ポスター発表

1. 森島春菜, 信川省吾, 猪股克弘, スチルベンの光異性化を利用したPMMAの引張特性制御.
第32回ポリマー材料フォーラム, 名古屋国際会議場, 2023年11月30日-12月1日

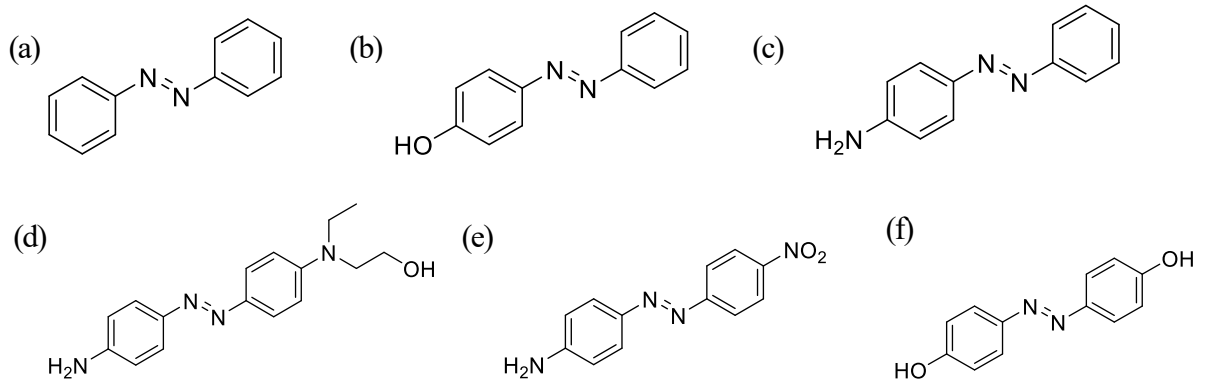


Fig. 2 Chemical structures of (a)AB (b)HAB (c)AAB (d)DR1 (e)DO3 (f)DHAB

PMMA と各添加剤 (5 wt%) をジクロロメタン中で混合し、その溶液をテフロンシャーレ中に移した。ただし、DHAB は THF 中で混合した。一日室温で静置し、溶媒を揮発させた後、60 °C で 3 日間真空乾燥させた。PMMA 単体のフィルムも同様の条件で作製した。得られたフィルム状試料を、加熱圧縮成型機を用いて 200 °C で 3 分間、20MPa の条件で成形し、厚さ 50 μ m (IR 測定用) および 300 μ m (DMA 測定用) のフィルムを作成した。

2. 2 測定

アゾベンゼンなどの光異性化を確認するために、紫外可視吸光度測定を行った。紫外光照射による T_g の低下 (光可塑性) は、動的粘弾性測定を行い、損失弾性率 (E'') のピーク温度の変化から確認した。紫外光照射時の試料の温度変化を調べるため、薄膜用熱電対を用いた表面温度測定を行った。

3. 結果と考察

3. 1 光異性化の確認

Fig. 2 に得られた紫外可視吸収スペクトルを示す。紫外光照射前の試料において、PMMA では吸収ピークが観測されなかったが、PMMA/AAB では 386 nm、PMMA/DO3 では 436 nm、PMMA/DR1 では 485 nm で吸収ピークが観測された。この結果は、先行研究³⁾のデータを裏付けるものであり、PMMA/AAB は 380 nm 付近、PMMA/DO3 は 430 nm 付近、PMMA/DR1 は 480 nm 付近の波長の光を最もよく吸収することが示された。

3. 2 光可塑性の評価

Fig. 3 に、紫外光照射前後での貯蔵弾性率と損失弾性率 (E' , E'') の温度依存性を示す。 E'' のピーク温度を T_g と定義し、その温度変化と紫外光強度の関係を Fig. 4 に示す。Fig. 3 より、AB や AAB の添加系では、紫外光照射により T_g が低下することがわかった。なお、PMMA の T_g は、紫外光を照射しても低下しないことを確認している。光強度に対する T_g 低下の大きさは、PMMA/AB の方が PMMA/AAB よりも大きくなり、電子供与性であるアミノ基をもつ AAB の方が光異性化を起こしやすく、光強度に対する T_g 低下も大きいという予想とは異なる結果になった。これは、波長 365 nm の光を照射すると AB の方が AAB よりも光吸収が大きいためであると考えられる。一方、図は省略するが、DO3 や DR1 の添加系では、紫外光を照射するとわずかに T_g が低下したが、AB や AAB の添加系よりも小さい変化となった。(Fig. 4 参照)

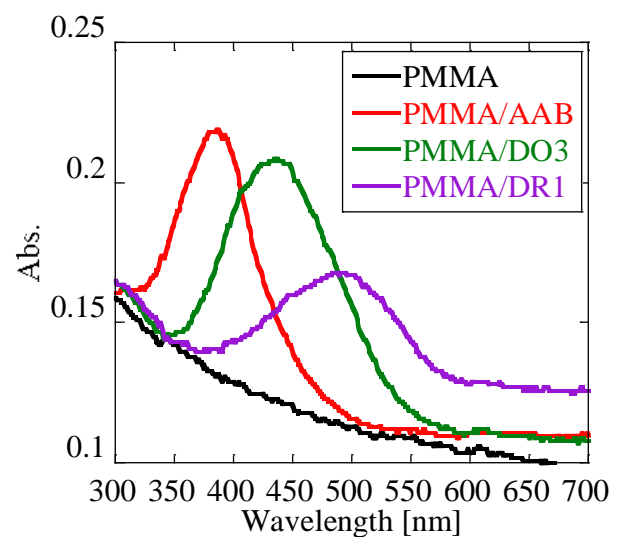


Fig. 2 UV-vis spectra of PMMA, PMMA/AAB, PMMA/DO3, PMMA/DR1.

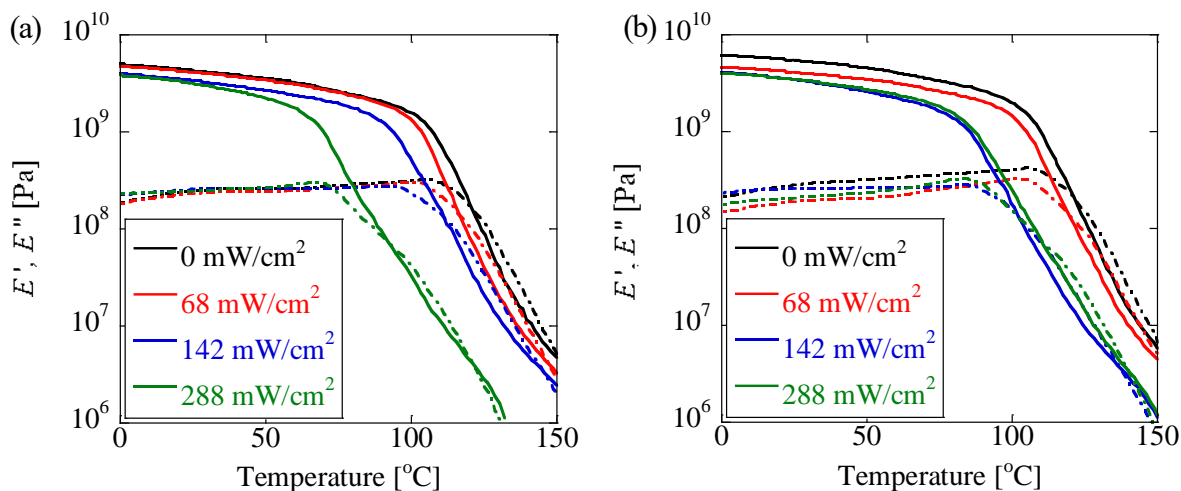


Fig. 3 Temperature dependence of E' , E'' for (a) PMMA/AB, (b) PMMA/AAB (Wavelength:365 nm).

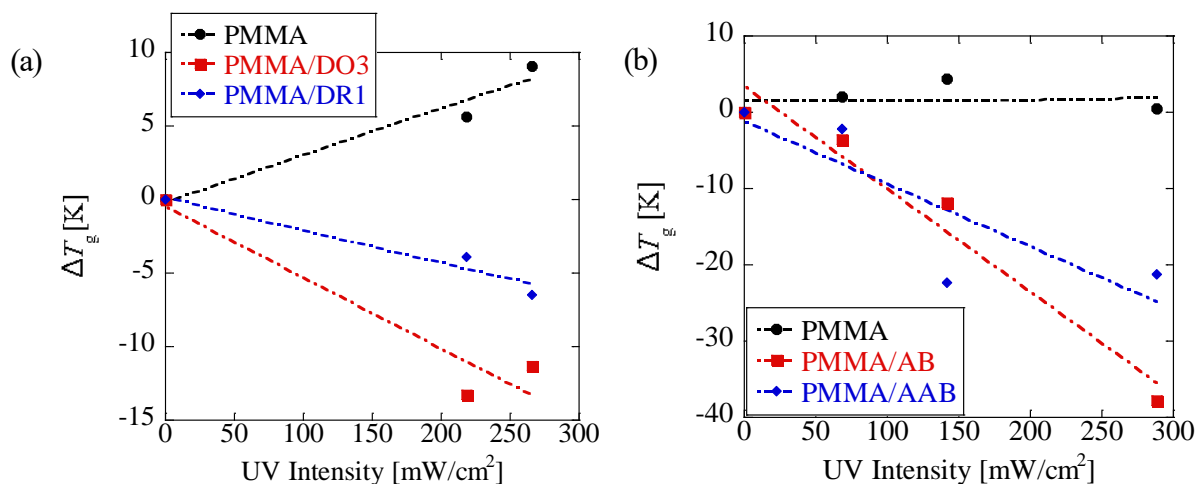


Fig. 4 UV Intensity dependence of ΔT_g for (a) PMMA, PMMA/AB, PMMA/AAB, (b) PMMA, PMMA/DO3, PMMA/DR1.

次に、紫外光照射時の温度変化を調べた結果を比較する。図は示さないが、PMMA では最大の紫外光照射強度 (365nm、600 mW/cm²) でも 15°C 程度の昇温だったのに対し、PMMA/AB、PMMA/AAB では 35°C の上昇であった。一方、PMMA では最大の紫外光照射強度 (430nm、250 mW/cm²) で 2°C の上昇だったのに対し、PMMA/DO3、PMMA/DR1 では 10°C 程度の上昇であった。このように紫外光照射時の温度上昇が確認された。なお、Fig.3 の結果は、温度上昇も考慮した実験結果である。

最後に得られた結果を基に、紫外光を照射しながら、光溶解実験を行った。しかしながら、軟化は確認されたものの、室温下での光溶解は達成されていない。そのため、今後は光照射時の溶解温度 (PMMA は 200°C 以上が必要) も評価し、さらなる光溶解成形の達成に向けた検討を進めていく。

4. 総括

本研究では、アゾベンゼンなどの光異性化分子を PMMA に添加し、紫外光照射による溶解性向上を検討した。その結果、紫外光照射による T_g 低下が確認されたが、室温下での光溶解は達成されなかった。今後、さらなる検討を進める必要がある。

参考文献

- 1) M. Maeda, S. Nobukawa, K. Inomata, *Polymer J.* **54**, 269-279 (2022)
- 2) K. Tawa, K. Kamata, K. Ota, *Journal of Photochemistry and Photobiology A.* **134**, 185-191 (2000)
- 3) M. Gao, D. Kwaria, Y. Norikane, Y. Yue, *Nature Sciences*, **3**, e220020 (2022)