

平成 30 年 6 月 27 日現在

機関番号：32692
研究種目：基盤研究(C) (一般)
研究期間：2015～2017
課題番号：15K05524
研究課題名(和文) 光自励振動型フォトメカニカル材料の開発

研究課題名(英文) Development photomechanical gels

研究代表者

山下 俊 (YAMASHITA, Takashi)

東京工科大学・工学部・教授

研究者番号：70210416

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：高分子ゲルは3次元網目構造をもつ材料でありソフトマテリアルとしてバイオ応用、マイクロアクチュエーター等としての応用が期待されている。本研究では不連続相転移を行うポリアクリルアミドゲルとフォトクロミック色素としてアクリル化アミノアゾベンゼンおよびメタクリル化アミノアゾベンゼンを合成し、および増感剤としてアクリル化ヒドロキシベンゾフェノンを組み合わせた材料を合成し、光増感を経たフォトメカニカル材料の開発を行った。

研究成果の概要(英文)：Polymer gels are expected as the materials for bio-application and micro actuators. Polymer gels containing acrylic amide, photochromic molecules, and sensitizers were prepared and response for photoirradiation was investigated.

研究分野：高分子化学、光機能材料学

キーワード：ゲル フォトメカニカル 振動 フォトクロミック

1. 研究開始当初の背景

光エネルギーを直接巨視的な材料の運動に変換するフォトメカニカル材料は光エネルギーの新しい応用として、また新しい極微デバイスとして意義深く、最近 10 年ほどの間に著しい進歩を遂げている。アゾベンゼンの分子レベルの光異性化反応を材料の巨視的な形態変化へと増幅し、高分子フィルムの屈曲などの変形を誘起する技術は池田富樹らにより 2000 年代に精力的に開発され、プラスチックベルトに光照射することによるモーターが試作されている。また入江正浩らの研究グループはジアリールエテンを基本とする単結晶でもフォトメカニカル効果を実証し、普遍的な現象であることを示し、さらにその応用展開を精力的に続けている。我々は、フォトクロミック分子とメソゲンを組み合わせた材料を合成し、流動性を保った液晶状態の液滴の形状を光照射で制御できるフォトメカニカル液晶や、10nm 程のナノ構造を光照射により書き込み消去、および配向制御できる高分子を開発している。また、巨視的な攪拌力により分子レベルのキラリティーを制御し、さらに光のキラリティーへ転写することに成功している。分子モーターを合成し光エネルギーを分子レベルの回転力に変化させ、それを添加した高分子系で巨視的な構造形成にも成功している。

これらの材料は分子レベルのフォトクロミック反応を材料の巨視的な構造変化に増幅するという機能において先導的であり、ファイバーやベルト、液滴、界面など様々な形態の応用が実証されているという点で優れた応用展開性を有している。しかし、フォトクロミック反応による変形を継続的に繰り返し誘起するためには人為的に光をスイッチするなどの外的制御が必要となるという問題がある。たとえば、光照射により屈曲するフォトメカニカル材料は、屈曲する波長の光と伸長するための波長の光を交互に照射してはじめて材料が屈曲・伸長を繰り返し、材料による歩行運動が可能になる。このような外的操作を経ることなく材料自身が自動的に屈曲・伸長を繰り返すなどの自励運動や、材料に組み込まれたプログラムに従って動きを制御できるしくみを設計できれば革新的な材料となり、新しい光化学に基づいた機能デバイスの展開になると期待される。一方、吉田亮らは B Z 反応による周期的な酸化還元反応をゲルの体積相転移に連動させ自励振動ゲルを開発している。従来の一方向的な化学反応ではなく周期的な構造変化を誘起できる先駆的な研究である。しかし、B Z 反応では基質が消費されてしまうと反応が停止してしまうので、継続的な運動ができず、基質を遠隔的にデバイスに輸送できないという制限がある。

2. 研究の目的

そこでフォトメカニカル反応を自動的に誘

起する新しい仕組みを開発し、それを組み込むことによって光で自動的に反復運動ができる機能材料を開発することを目的とした。たとえば材料が自動的に伸長・屈曲を繰り返せば外的制御をおこなうことなく歩行することができ、材料が拡張・収縮を繰り返せばマイクロポンプとなり、心臓のような機能を担うことができる。また、光ファイバーを用いてデバイスに持続的にエネルギーを供給することが可能であり、分子内に次にどのような運動をするかというプログラムを書き込んでおくことによってデバイスの運動のモードを変更することも可能になる。またレーザー光の照射などによりデバイスの遠隔操作による活性化が可能になる。このような材料が実現すれば、マイクロマシーンや極微構造制御材料などとして応用される他、反応挙動を分子内にプログラミングしておき様々な応答挙動を示しながら自動的に作動するという興味深いデバイスとなる。また、従来のデバイス構築とは異なり、精密加工によることなく塗布などによるボトムアップ手法でデバイス構築が可能になるなど、応用的に革新的な変化が期待される。

通常フォトクロミック反応は正反応と逆反応がつり合って見かけ上停止する定常状態が存在する。したがってフォトメカニカル反応の自励振動を実現するためには正逆反応をスイッチするしくみを光化学的に組み込む必要がある。そこでポリアクリルアミドゲルにフォトクロミック分子および増感剤を組み込み、ゲルの体積相転移に伴って増感反応がスイッチされることにより、光反応が非線形的に進行する新しい系の構築を目的として材料合成と光機能解析を行った。

3. 研究の方法

(1) 合成

アクリルアミド (5.01 g, 0.0705 mol) とメチレンビスアクリルアミド (0.20 g, 0.0013 mol) を入れ、ジメチルホルムアミドと水の 2:3 混合溶媒 (50 ml) を入れ攪拌子で攪拌し、窒素バブリングを 10 分間行った。その溶液に、開始剤として過硫酸アンモニウム (39.5 mg) とテトラメチル (0.2 ml) を加えた後、さらに 10 分間窒素バブリングを行った。その後室温で静置しておくことでアクリルアミドゲルを作成した。

N-(4-(phenyldiazanyl)phenyl) acrylamide (Azo-AAm) の合成

300ml ナスフラスコに p-アミノアゾベンゼン (5.0036 g, 0.025368 mol)、トリエチルアミン (5.20 ml, 0.037308 mol)、塩化アクリロイル (2.40 ml, 0.0297 mol) を入れ、テトラヒドロフラン (80.0 ml) を入れた後攪拌し、溶解させた。室温で二時間攪拌した後、エバポレータでテトラヒドロフランを除去し、塩化メチレンと水の混合溶媒 (80.0 ml, 80.0 ml) で 3 回抽出を行った。得られた有機層に硫酸ナトリウムを入れ一晩静置し、濾過した後、

エバポレータで塩化メチレンを除去し、塩化メチレンで再結晶を行い、橙色の結晶を得た。
収量：2.065 g
収率：74%

Azo-AAm: Yield: 2.065 g (8.218 mmol, 75%).
1H NMR (300 MHz, acetone-d₆) 9.70 (s, 1H), 7.94-7.92 (m, 6H), 7.59-7.54 (m, 3H), 6.51 (dd, J = 17.0, 9.4 Hz, 1H), 6.40 (dd, J = 17.0, 2.6 Hz, 1H), 5.78 (dd, J = 9.4, 2.6 Hz, 1H). IR (KBr): ν = 3299, 1686, 1669, 1609, 1556, 1500, 1440, 1414, 1337, 1251, 1200, 1145, 841, 768 cm⁻¹. ESI-MS ([M+Na]⁺) m/z calcd. for 274.09, found 274.09.

CD-acrylamide (CD-AAm) の合成

300ml ナスフラスコに p-アミノアゾベンゼン (5.0036 g, 0.025368 mol)、トリエチルアミン (5.20 ml, 0.037308 mol)、塩化アクリロイル (2.40ml, 0.0297 mol) を入れ、テトラヒドロフラン (80.0 ml) を入れた後攪拌し、溶解させた。室温で二時間攪拌した後、エバポレータでテトラヒドロフランを除去し、塩化メチレンと水の混合溶媒 (80.0 ml, 80.0 ml) で3回抽出を行った。得られた有機層に硫酸ナトリウムを入れ一晩静置し、濾過した後、エバポレータで塩化メチレンを除去し、塩化メチレンで再結晶を行い、橙色の結晶を得た。
収量：0.308 g
収率：50%

CD-AAm: Yield: 0.308 g (0.300 mmol, 50%)
1H NMR (300 MHz, D₂O) 5.91-5.82 (m, 3H), 5.47 (m, 1H), 4.03 (s, 1H), 3.72-3.51 (m, 35H). ESI-MS ([M+Na]⁺) m/z calcd. for 1048.3, found 1048.3.

4-benzoylphenyl acrylate (bp-AAm) の合成

100ml ニ口フラスコに p-ヒドロキシベンゾフェノン (6.54 g, 0.033mol)、N,N'-イソプロピルエチルアミン (6.45 ml, 0.037 mol) を入れ、塩化メチレン (27.0 ml) で溶かした。氷冷下 (2) に保った状態で、塩化アクリロイル (3.0 ml) の塩化メチレン溶液 (7.0 ml) をゆっくり滴下し、3時間氷冷を続けて攪拌した。その後、20%塩酸 (80.0 ml) と飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (80.0 ml) で洗浄し、塩化メチレン層を硫酸ナトリウムで一晩乾燥させた。濾過して硫酸ナトリウムを除き、クロロホルムとヘキサンの系で再結晶により黄白色の結晶を得た。

収量：6.230 g

収率：75%

bp-AAm: Yield: 6.23 g (24.7 mmol, 75%)
1H NMR (300 MHz, acetone-d₆) 7.89 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.81 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 7.68 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.58 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 7.39 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 6.62 (d, J = 17.2 Hz, 1H), 6.42 (dd, J = 17.2, 10.4 Hz, 1H), 6.16 (d, J = 10.4 Hz). IR (KBr):

ν = 1734, 1649, 1597, 1499, 1449, 1406, 1306, 1281, 1252, 1203, 1162, 1148, 1024, 972, 943, 926, 907, 845, 804, 789, 738, 705 cm⁻¹. ESI-MS ([M+Na]⁺) m/z calcd. for 275.07, found 275.06.

4-((4-nitrophenyl)diazenyl)aniline (NAzo) の合成

500ml ビーカーに 1N の塩酸 (20 ml)、蒸留水 (120ml) を入れ p-ニトロアニリン (2.07 g, 0.015 mol) を加え、氷冷下で攪拌子により激しく攪拌した。そこに滴下口で硝酸ナトリウム (4.15 g, 0.0602 mol) を溶かした水溶液 (30.0ml) を 20 分かけてゆっくり滴下した。1 時間氷冷下で攪拌した後、500ml ビーカーに入れ冷やしておいたアニリン (0.93 g, 0.01 mol) にゆっくりと注ぎ、1 時間氷冷下で攪拌した。炭酸水素ナトリウム水溶液 (100 ml) で 1 回、蒸留水で 2 回洗浄し、吸引濾過し、黄土色の固体を得た。

収量：0.66 g

収率：27%

NAzo: Yield: 0.66 g (2.7 mmol, 27%)
1H NMR (300 MHz, acetone-d₆) 8.43 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 8.07 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.95 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.07 (d, J = 8.8 Hz, 2H). ESI-Mass ([M]⁻) m/z calcd. for 242.08, found 242.05.

N-4-((4-nitrophenyl)diazenyl)phenylacrylamide (NAzo-AAm) の合成

合成した NAzo (0.66 g, 2.72mmol) とトリエチルアミン (0.5 ml) を完全脱水したテトラヒドロフラン (45.0 ml) で溶解させ、攪拌 (0 , 10 min) した後、塩化アクリロイル (0.3 ml, 3.71mmol) をゆっくり加え、さらに 0 で 1 時間半攪拌し、エバポレータでテトラヒドロフランを除去した。生じた固体は塩化メチレンと蒸留水で抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥後、濾過し、カラム (ヘキサン:酢酸エチル = 6:1) により単離した。その後クロロホルムとヘキサンで再結晶を行い、黒赤色の固体を得た。

収量：0.2601 g

収率：32%

NAzo-AAm: Yield: 0.2601 g (0.8779 mmol, 32%)
1H NMR (300 MHz, acetone-d₆) 8.47 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 8.14 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 8.10 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.48 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.63 (d, J = 17.2 Hz, 1H), 6.43 (dd, J = 17.2, 10.3 Hz, 1H), 6.17 (dd, J = 10.3 Hz, 1H). 13C NMR (75 MHz, acetone-d₆): 164.6, 156.5, 154.9, 150.9, 149.9, 133.9, 128.5, 125.8, 125.4, 124.4, 123.8.

(2)ゲルの合成

CD-Azo ゲルの作成

アクリルアミド (205.3 mg, 2.895 mmol)、メチレンビスアクリルアミド (9.3 mg, 0.060mmol)、CD-AAm (30.2 mg, 0.029 mmol)、を蒸留水 1.0 ml に溶かし、Azo-AAm (7.2 mg, 0.029 mmol) をジメチルホルムアミド 1.0ml

に溶かした後、混合し5分間超音波を当てて溶かした後、5分間窒素バブリングを行った。その後、過硫酸アンモニウム(1.9 mg, 0.0083 mmol)の水溶液 0.5 ml とテトラメチレンジアミン(9.0 μ l, 0.060 mmol)を入れ、再び5分間窒素バブリングを行った後室温で一晩静置し、ゲルを作成した。作成後24時間ずつ、ジメチルホルムアミド、蒸留水にそれぞれ浸すことで未反応部を取り除いた

NAzo-S gel の合成

アクリルアミド(206.4 mg, 2.904 mmol)およびメチレンビスアクリルアミド(9.4 mg, 0.061 mmol)、NAzo-AAm(9.0 mg, 0.030 mmol)、bp-AAm(76.3 mg, 0.302 mmol)、アゾビスイソブチロニトリル(8.6 mg, 0.052 mmol)はすべてジメチルスルホキシド溶液に溶かし10分間窒素バブリングを行った後、27時間加熱を行った。その後70時間ジメチルスルホキシドに浸し、68時間蒸留水に浸しておくことで未反応物を取り除いた。

CD-Azo-S ゲルの作成

アクリルアミド(206.3 mg, 2.902 mmol)、メチレンビスアクリルアミド(9.7 mg, 0.13mmol)、CD-AAm(30.5 mg, 0.030 mmol)、を蒸留水 1.0 ml に溶かし、Azo-AAm(7.5 mg, 0.030 mmol)、bp-AAm(7.4mg, 0.029 mmol)をジメチルホルムアミド 1.0ml に溶かした後、混合し5分間超音波を当てて溶かした後、5分間窒素バブリングを行った。その後、過硫酸アンモニウム(1.7 mg, 0.0074 mmol)の水溶液 0.5 ml とテトラメチレンジアミン(9.0 μ l, 0.060 mmol)を入れ、再び5分間窒素バブリングを行った後室温で静置したがゲル化せず、さらにアクリルアミド(206.5 mg, 2.905 mmol)、過硫酸アンモニウム(2.0 mg, 0.0088 mmol)を加えるとゲル化した。作成後24時間ずつ、ジメチルホルムアミド、蒸留水にそれぞれ浸すことで未反応部を取り除いた。

4. 研究成果

合成した Azo-AAm の 1.0×10^{-5} mol/L アセトニトリル溶液を調製し、光学セルに入れ超高压水銀灯によって 365 nm 及び 436 nm の光を照射しその変化を測定した。可逆的に UV スペクトルが変化していることから、合成した Azo-AAm は 365 nm と 436 nm においてフォトクロミック反応が起こることが分かった。

CD-Azo ゲル

アクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、CD-AAm を蒸留水に溶かし、Azo-AAm をジメチルホルムアミドに溶かした後、過硫酸アンモニウム水溶液とテトラメチレンジアミンを入れ、ゲルを作成した。作成したゲルは DMF と水の混合比をかえた 11 個の溶液に一晩浸しておいて、その前後での重量比から体積膨潤率を算出した。縦軸に体積膨潤率、横軸に DMF の比を取り膨潤度を調べた。

CD-Azo ゲルは親水側で膨潤し、疎水側で収縮

し、相転移点は約 0.6 のところに見られ、0.2 と 0.7 の組成を光照射時の条件として用いた。

CD-Azo-S ゲル

アクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、CD-AAm を蒸留水に溶かし、Azo-AAm、bp-AAm をジメチルホルムアミドに溶かした後、過硫酸アンモニウム水溶液とテトラメチレンジアミンを入れゲル化した。作成したゲルは DMF と水の混合比をかえた 11 個の溶液に一晩浸しておいて、その前後での重量比から体積膨潤率を算出した。縦軸に体積膨潤率、横軸に DMF の比を取り膨潤度を調べた。相転移点は約 0.7 のところに見られ、0.1 と 0.8 の組成を光照射時の条件として用いた NAzo-S ゲルアクリルアミドおよびメチレンビスアクリルアミド、NAzo-AAm、bp-AAm、アゾビスイソブチロニトリルをジメチルスルホキシドに溶かし加熱することでゲルを作成した。作成したゲルは DMSO と水の混合比をかえた 11 個の溶液に一晩浸しておいて、その前後での重量比から体積膨潤率を算出した。

ゲルの光照射による体積変化

CD-Azo ゲル

0.2 と 0.7 の比の DMFaq (20%と70%DMFaq) に浸した CD-Azo ゲルに対して、365 nm (光源：超高压水銀灯)と 420 nm 以上(光源：超高压水銀灯)の光及び 254 nm の光を照射したあと暗所に放置した。365 nm の光を照射するとトランス体からシス体の変化が生じるため 20%、70%のどちらでも膨潤、つまり体積の増加が確認された。また、その後 420 nm 以上の光を照射すると 20%、70%のどちらでも収縮、つまり体積の減少が確認された。これは、シス体からトランス体へのフォトクロミック反応に伴い、ホスト分子である CD からの脱離と包接が起こっているためゲルが膨潤収縮し、体積が増減したと考えられる。次に 254nm の光を照射したところ、この波長ではフォトクロミック反応が起こらないためゲルの体積変化もほとんど見られなかった

CD-Azo-S ゲル

0.1 と 0.8 の比の DMFaq (10%と80%DMFaq) 中に浸した CD-Azo-S ゲルに対して、365 nm (光源：超高压水銀灯)と 254 nm (光源：超高压水銀灯) 及び 254 nm の光を照射したあと暗所に放置した。365 nm の光を照射するとトランス体からシス体の変化が生じるため 10%、80%DMFaq のどちらでも膨潤、つまり体積の増加が確認された。一方、その後、増感剤の吸収波長として選択した 254 nm の光を照射すると 80%DMFaq につけたゲルでは収縮が、10%DMFaq につけたゲルでは膨潤が確認された。80%DMFaq 中ではゲルは溶媒置換によって収縮しており、10%DMFaq 中では膨潤している。そのため、収縮状態でアゾ部位と増感部位との距離が近い 80%DMFaq 中では増感が起こり、

シス体からトランス体への変化が起こったため、ホスト分子であるシクロデキストリンへの包接が起こり、収縮が生じたと考えられる。また、254 nm の光を照射して暗所に放置した 80%DMFaq 中でゲルは光照射の有無に関わらず、体積変化は見られない。一方、10%DMFaq 中では光照射後に暗所に放置しているにもかかわらず、体積の減少が続いた。光照射時において体積が減少した理由は、現段階ではっきりとしていないが、光照射前にシス トランス光定常状態であるためわずかなシス体が増感されトランス体へ異性化を起し、CD へ包接されることによる体積の減少であると考えている。暗所に放置してもゲルの体積が減少したのは、光反応による構造変化がゲル中にメモリーされ、暗所でもその情報がゲルの構造変化を誘起していると考えている。一般的にゲルの体積相転移は協奏的に高速で転移が起こることが知られている。これまでに転移速度の著しく遅いゲルは放射線架橋によって作られたヒドロゲルなど少数のゲルがあるが、今回合成したこの組成のゲルは非常に遅い転移を示すという特異な興味深い特徴をもつことが分かった。

熱戻り

NAzo-AAm は Azo-AAm に比べ熱戻りが早いことを期待し、合成した。そこで、365 nm (光源：超高圧水銀灯)の光照射によってトランス体からシス体への異性化を起し、50 の湯浴によってシス体からトランス体へ戻っていく時の紫外可視スペクトルを追跡した。追跡する波長としては 436 nm を選択した。シス体からトランス体への熱戻りは一次式で表されることが知られているため(1)式であらわされる。365 nm 照射直後の 436 nm における吸光度 A_0 、 t 秒後の 436 nm における吸光度 A_t 、365 nm 照射直前の 436 nm における吸光度 A を(2)式に代入することで $\ln A$ を算出し縦軸とし、横軸に加熱時間を取ったグラフ

$$\ln \frac{[cis]}{[cis]_0} = -kt \quad \dots(1)$$

$$\ln \frac{A_\infty - A_t}{A_\infty - A_0} = \ln A = -kt \quad \dots(2)$$

より Azo-AAm については 0-6000s での反応速度定数 k_1 ($k_1 = 0.0003897$) と 0-100s での反応速度定数 k_2 ($k_2 = 0.003209$) が 1桁違うという結果になった。反応速度定数が異なるので反応が 2種類以上起こっていると考えられる。NAzo-AAm については 10-280s での反応速度定数 k_3 ($k_3 = 0.01166$) と 10-180s での反応速度定数 k_4 ($k_4 = 0.009090$)であり大きな差は見られないことから、異性化のみが生じていると考えられる。この実験においては、アクリル部位がどちらのフォトクロミック分子にもついているので、アクリル部位の熱分解

とアゾ部位の異性化が競合してしまい、純粋なニトロ基の有無による Azo-AAm と NAzo-AAm の差は得られなかったと考えられる。

次に、フォトクロミック分子としてスピロピランを用い同様なゲルを合成した。スピロピラン含有ゲルではアゾフベンゼンの場合と同様に光照射に伴う体積相転移が誘起された。当初 365nm の波長の紫外線照射を行ったところ 1.5 倍まで体積増加が起こり、次いで 254nm の光照射を行ったところ、体積収縮が起こった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

Mathematical optimization approach for estimating the quantum yield distribution of a photochromic reaction in a polymer, (査読付) AIP Advances7(1),pp.01 5041/1-015041/11 (AIP), 2017 M. Tanaka, T. Yamashita, N. Sano, A. Ishigaki, and T. Suzuki:

Mechano-Sensitive Synthetic Ion Channels(査読付) Journal of the American Chemical Society 133 (49), pp. 18016 – 18023, 2017, T. Muraoka, K. Umetsu, K. Tabata, T. Hamada, TH. Noji, T. Yamashita, K. Kinbara,

[学会発表](計 12 件)

T. Yamashita, A. Kobayashi, K. Saito, S. Sakamoto, Photo Responsive Oscillating Gels with Photochromic Dyes and Sensitizers SPIE Nanophotonics Australia (国際学会) 2017 年 (Melbourn)

小林史弥, 小林亜由美, 山下俊, 熱塩基発生剤を用いたリグニン系材料の硬化反応、第 87 回高分子学会関東支部武蔵野地区高分子懇話会、2017 年

川島 宏介・岩崎 瑛祐・小林 亜由美・山下俊 PMMA 固体中におけるベンゾフェノンの燐光寿命の不均一性とその温度依存、第 87 回高分子学会関東支部武蔵野地区高分子懇話会 2017 年

T. Yamashita, A. Kobayashi, T. Ebina, R. Ishii, T. Nakamura, T. Yamada, T. T. Nge Development of Glycol-Lignin Derivatives for High Performance Hybrid Materials 5th International conference on Bioplastics, (国際学会)(Paris 2017)

T. Yamashita, A. Kobayashi, F. Kodera Photochemically Switchable Catalysts for Surface Relief Generation on Polyimides without Development Process

International Conference on Europa Catalyst (国際学会) (Florence 2017)

山下 俊・小林 亜由美, 基礎から学ぶ光応答性高分子, 高分子学会光反応電子材料研究会, 2017

Takashi Yamashita, Minori Kimura, Ayumi Kobayashi

Inhomogeneous Quantum Yield Distribution of Photochromic Reactions of Azobenzene in Solid State PMMA、International Conference on Photopolymer Science and Technology (国際学会) 2017

川島 宏介、岩崎 瑛祐、小林 亜由美、山下 俊, PMMA 固体中におけるベンゾフェノンの燐光寿命の不均一性の解明, 35 th International Conference on Photopolymer Science and Technology, (Domestic Session) (国際学会) 2017

Photo-Mechanical Materials for Direct Solar Energy Transformation into the Motion of Devices and Sustainable Fabrication Processes, T. Yamashita, K. Okano, International Conference on Energy, Environment and Economics, Edinburgh 2016

Application of Photo-Induced Self-Organized Materials for Surface Property Modulation Patterning, T. Yamashita, K. Okano, A. Kobayashi and F. Kodera, MRS-J 2016

改質リグニンに反応性基導入による硬化、山下俊、松山直人、中村考志、石井亮、蛭名武雄、リグニン討論会 2015

6 . 研究組織

(1)研究代表者

山下 俊 (YAMASHITA, Takashi)

東京工科大学・工学部・教授

研究者番号 : 70210416