

プログラム名：超薄膜化・強靱化「しなやかなタフポリマー」の実現

PM名：伊藤 耕三

プロジェクト名：分子結合制御の新手法開発プロジェクト

委 託 研 究 開 発

実 施 状 況 報 告 書 (成 果)

平成28年度

研究開発課題名：

キノイド・芳香族開殻種の双安定性をもつ新規クロミズム分子の

開発と可視化技術への応用

研究開発機関名：

国立研究開発法人理化学研究所

研究開発責任者

瀧宮 和男

I 当該年度における計画と成果

1. 当該年度の担当研究開発課題の目標と計画

本研究開発課題は、高分子材料の疲労や劣化を可視化するための新規材料分子の開発とその応用を目標とする。これを達成するため、研究開発責任者が独自に見出した拡張 π 電子系キノイド化合物が二つの極限構造（中性キノイド構造と芳香族開殻種構造）の双安定性を持ち、わずかな刺激により劇的に変色する化合物（クロミズム分子）の応用を試み、この技術の

表1. 計画と進捗状況

研究開発課題及び項目	平成27年度	平成28年度
1. 新規クロミズム分子の開発		
1-1 種々の拡張 π 電子系骨格の検討	←-----→	←-----→
1-2 末端基の検討	←-----→	←-----→
1-3 計算化学による構造探索	←-----→	←-----→
2. 可視化技術への展開		
2.1 外部刺激に対する応答の検討	←-----→	←-----→
2.2 劣化の可視化技術への検討	←-----→	←-----→

実線矢印：進捗状況（太線、今年度）、破線矢印：計画

有用性を明らかにすることを目的とする。今年度は、昨年度、グラムスケール合成を実施し、検討に十分なサンプル量を確保できたことを受け、外部刺激への応答性の検討と劣化の可視化技術への検討を中心に研究を計画した。併せて、計算により、クロミズム発現が期待された候補化合物の合成と物性評価実験を並行して実施した。

2. 当該年度の担当研究開発課題の進捗状況と成果

2-1 進捗状況

上記課題に対し、クロミズム機構の検討を行った結果、分子間での結合形成、およびその開裂がクロミズムに関与していることを明らかにできた。また、実験結果と理論計算を突き合わせ、クロミズム発現のための材料構造の一般化を試みた。現状で、完全な分子設計の要件を確立するに至っていないものの、ある程度確からしい指針を得るに至っている（図1）。

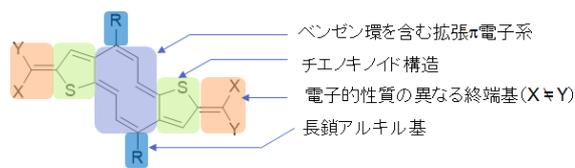


図1. クロミズム分子の設計指針

また、昨年度グラムスケールで合成したクロミズム分子材料を用い、ポリスチレンやポリカーボネートなどの汎用高分子中にクロミズム分子を混和した薄膜試料を作製し、その外部刺激に対する色調変化を検討した。その結果、ポリマー中に混和した試料でも無色化が起こり、単体の膜と同様のクロミズムを示すこと、さらに、加熱、すりつぶしに対して色調変化が起こることが明らかとなり、単に材料を混ぜるだけでこれらの外部刺激（加熱、搗り潰し）を可視化できる材料であることが明らかとなった。一方で、それ以外の刺激（引っ張り、突き刺し、衝撃など）に対して、色調変化は見られず、本材料系が当初の目的である「高分子材料の疲労や劣化を可視化するための技術」とはなり得ないことも明らかとなった。

2-2 成果

現在までに研究開始当初のシーズ化合物に加え、同様のクロミズムを示す化合物を1種、ごく限られた条件ではあるものの類似のクロミズムを示すものを2種見出した。また、クロミズムの機構が明らかとなり、分子間結合の形成と開裂が鍵であること、開殻構造を安定にするために拡張 π 電子系が重要であること、末端基が、“Captodative”な構造であること、また、置換基導入による付加的な分子間相互作用の強化も必要であることも分かってきた(図1)。

また、クロミズム分子を種々のポリマー中に分散し、無色化を確認するとともに外部刺激に対する応答性を検討した。試料は加熱により呈色したことから、単体膜と同様サーモクロミズムを示すことが確認できた。これに対し、引っ張り、押しつぶし、突き刺し等の力学的刺激では呈色はない一方で、すりつぶしによってのみ着色が確認できた。これらのことから、本技術が、汎用ポリマーに対する限られた種類の外部刺激を可視化することにつながることを示された。ポリカーボネート中へ混和した試料の断面SEMを観測したところ、クロミズム分子から成る1 μm 以下程度のドメインが形成されていることが確認され、また、SEM-EDS分析によりドメイン中のみに硫黄原子由来のピークを確認(図2)。このことは、分子間結合により高分子体化したクロミズム分子が汎用高分子中にドメインとして存在しており、これらが外部刺激により呈色部位となることを示している。種々の外部応力の中で、すりつぶしでのみ呈色したことは摩擦熱によるものと考えているのが現状では妥当と考えている。即ち、汎用ポリマー部分が外部の応力を緩和するため、クロミズム分子ドメインには外部刺激は伝播せず、すりつぶし以外の力学的刺激では変色が起こらない一方で、すりつぶしでは摩擦熱を発生すると考えれば、SEMで観測されたドメイン構造と外部刺激に対する応答の結果は矛盾しない。以上の結果から、熱以外の外部刺激によるクロミズムは現状ではないと考えることが出来、本材料系を外部応力は疲労の可視化に用いるのは困難であると結論付けた。

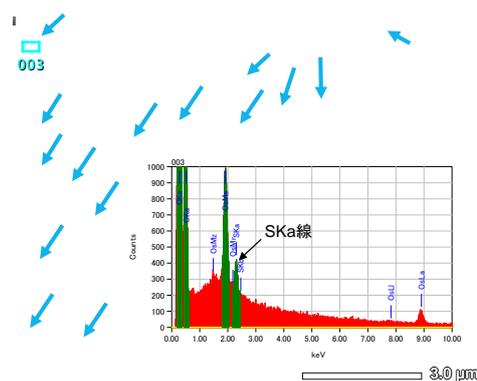


図2. クロミズム分子を分散した汎用ポリマー膜の断面SEMとクロミズム分子ドメインのSEM-EDS分析結果(inset, SKa線を確認)

2-3 新たな課題など

研究当初の目標であった「独自のクロミズム分子を用いる高分子材料の疲労・劣化の可視化」は、本年度得た結果より、単なる高分子材料中へのクロミズム分子の混合膜では実現が困難であることが明らかとなった。このため今年度をもって本研究は終了となるが、研究当初に設定した課題(可視化技術への応用展開の可否)について、明確な結論を得たと考えている。目標を達成できなかったものの、本研究により、チエノキノイド分子の一般的合成法の開発、安定な開殻分子の設計指針など、キノイド-芳香族の平衡系分子に関する学術的な面白さを明らかに出来たと考えている。

3. アウトリーチ活動報告

新規なクロミズム分子材料やそのクロミズム機構に関する成果を、*Angew. Chem. Int. Ed.*誌、及び*Chem. Eur. J.*誌に論文発表した。