

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 2 7 年 度

研究開発課題名：

タフポリマーを指向した基盤的合成技術と評価技術の開発

研究開発機関名：

国立大学法人 東京工業大学

研究開発責任者

大塚 英幸

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

研究の初年度となる平成 27 年度の達成目標と計画の概要は、以下の通りであった。

【課題 1： 修復性モノマーの大量合成法の開発と自己修復性高分子材料の合成法開発】 修復性を発現するための鍵となるジアリールビベンゾフラノン骨格の大量合成法を開発する。さらに、自己修復性高分子とナノファイバーとの複合化、あるいは自己修復性高分子への相分離構造導入のうち、いずれかのアプローチにより自己修復性高分子材料のタフネス化の評価研究に着手する。

【課題 2： メカノクロミズムの高感度化、新しい分子プローブの開発、電子スピン共鳴による定量的解析】 メカノクロミズムの高感度化へ向けた設計指針を確立する（ジアリールビベンゾフラノンの解離率の向上：0.2%→10%以上）。ジアリールビベンゾフラノン以外の新たな分子プローブの開発を行う。さらには、電子スピン共鳴による定量評価に関する研究に着手する。

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

【課題 1】 ジアリールビベンゾフラノン骨格の大量合成法の開発に関しては、最終段階の光二量化反応がスケールアップを難しくしている段階であったことを踏まえて、二量化を効率的に行う方法を探索し、ほぼ定量的に進行する反応条件を見出した。その結果、ジアリールビベンゾフラノン骨格の大量合成法合成プロセスの簡略化により、薬品メーカーへの外注で基本骨格の入手が可能となった。また、自己修復性高分子とセルロースナノファイバーとの複合化により、自己修復性高分子のタフネス化が実現できることを明らかにした。

【課題 2】 高分子の設計を工夫した結果、メカノクロミズムの高感度化へ向けた設計指針を確立することができた。具体的にはジアリールビベンゾフラノン骨格を高分子骨格の構造中心に導入することで、その解離率を大幅に向上させることに成功した。当初の目標（0.2%→10%以上）を大きく上回り、最大で約 25%の解離率を達成できた。また、青色に着色するジアリールビベンゾフラノンの場合とは異なり、応力印加により桃色に着色し、しかもフォトルミネッセンスを示す新たな分子プローブの開発に成功した。ジアリールビベンゾフラノン骨格を有する高分子に関して、引張試験と電子スピン共鳴測定の同時測定を行うことで、延伸に伴う高分子鎖の切断状況を定量化することにも成功した。

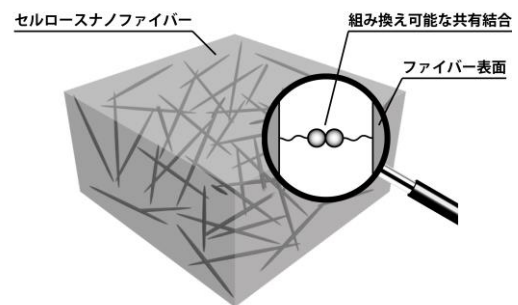


図 1 セルロースナノファイバーを利用する自己修復性高分子デザイン

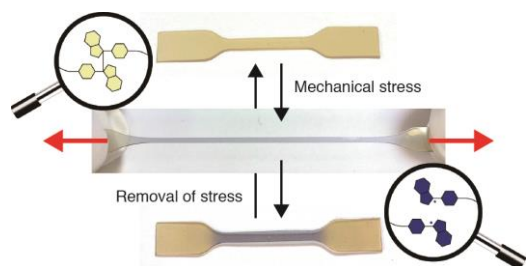


図 2 ジアリールビベンゾフラノン骨格を有するメカノクロミック高分子

2-2 成果

- ・修復性モノマーの大量合成法の開発に関しては、合成条件を最適化すると共に、ジアリールビベンゾフラノン骨格の市販化に向けて、化学薬品メーカーと検討を始めている段階である。
- ・前述のように、自己修復性高分子とナノファイバーとの複合化により、自己修復性高分子のタフネス化が実現できることを明らかにした。ナノファイバーを用いるアプローチ以外にも、相分離構造の導入を行いタフネス化するアプローチも、引き続き検討を進めている。また、ジアリールビベンゾフラノン以外の自己修復性を実現できる分子骨格の探索も行っている。
- ・メカノクロミズムの高感度化に関しては、ジアリールビベンゾフラノン骨格を高分子の構造中心に導入することで、その解離率を大幅に向上させることに成功した (0.2%→約 25%)。
- ・新しい分子プローブの開発に関しては、特許を出願し、さらに、別の分子プローブの開発も進めている。
- ・電子スピン共鳴による定量的解析に関しては、引張試験と電子スピン共鳴測定の同時測定を行うことにより、延伸に伴う高分子鎖の切断状況の定量化に成功した。

2-3 新たな課題など

- ・自己修復性高分子の開発に関しては、現時点ではタフネス化と修復性がトレードオフの関係になっていることは否めない。すなわち、タフネス化によって修復速度や修復性が低下している状況である。現在、もう一つの柱として進めている相分離構造導入によるアプローチに期待したい。
- ・新たに開発した分子プローブを用いて高分子フィルムを作製することで、応力や破壊を高感度に可視化できる技術開発を課題として研究を推進する計画である。

3. アウトリーチ活動報告

- ・2015年8月8日(土)に開催された東工大オープンキャンパス2015においては主に高校生や保護者に対して、2015年10月10日(土)に開催された工大祭2015(学園祭)においては一般市民を対象に、それぞれアウトリーチ活動を行った。自己修復性材料や応力を可視化できる材料など、ImPACTプログラムの成果を含めて、パネル展示およびサンプルや動画による紹介を行った。展示訪問者はいずれも200名を超えており盛況であった。
- ・2015年11月7日(土)に開催された「ゴム・プラスチックの安全、安心・身の回りから先端材料まで」と題した、ゴム・プラスチックの安心・安全をテーマにした公開講座において、一般市民に対して2コマの公開講座講演を行った。1コマ目(高分子材料の設計に関する講演)と2コマ目(自己修復性高分子の最前線に関する講演)の両方において、ImPACTプログラムでこれまでに得られた研究成果の一部についてもアウトリーチ活動の一貫として紹介した。
- ・自己修復性高分子材料の合成法開発に関連して、無溶媒(バルク)系における自己修復に関する論文がアメリカ化学会のMacromolecules誌に掲載され、延伸に伴う高分子鎖の切断状況定量化に関する論文が、アメリカ化学会のACS Macro Letters誌に掲載された。また、関連する研究業績を含む日本語での解説論文、海外・国内での招待講演や学会発表なども積極的に行った。学会発表のうち5件は、成果を発表した大学院生がポスター賞を受賞した。