

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 8 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2年度目となる平成28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】 ジアリアルビベンゾフラノン骨格を有する修復性モノマーの大量合成法に関して、当初の目標は初年度に達成したが、引き続き改善点がないかを検証する。新しい分子結合の自己修復性高分子材料への展開の可能性を検討する。相分離構造を利用して修復性と高強度の両立を図る系に関して効果の検討を行う。

【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は、当初の目標を遥かに超える結果を初年度に達成したので、得られた知見をメカノクロミック高分子の分子設計へと反映させる。当初の目標であった新しい分子プローブの開発も初年度に成功したので、引き続き大量合成法の探索や、さらに新しい分子プローブの開発を進める。初年度に定量化の方法論を確立できたので、その方法に準じて、新たに作製するサンプルの評価を進める。

## 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】 本研究の基盤技術となる、ジアリアルビベンゾフラノン骨格を有するモノマーの大量合成法の開発を進めた。その結果、従来までのジアリアルビベンゾフラノン誘導体の合成において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たが、最終段階の二量化を効率的に行う方法を開発することができた。当初の目標は初年度に概ね達成したが、引き続き改善点の検証を続け、さらなる収率の向上や簡便な精製法の確立に成功した。

新しい分子結合として、100 °C 以下の穏和な加熱により均一開裂可能な (2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-イル) ジスルフィド (**BiTEMPS**) 骨格に着目した

(図1)。**BiTEMPS** はジアルキルジスルフィドの半分以下の結合解離エネルギーを有し、解離によって生じる

**TEMPS** ラジカルは高い酸素耐性を有する特徴を有している。修飾可能な水酸基を有する汎用性

**BiTEMPS** 誘導体 (**BiTEMPS-OH**) の合成と、**BiTEMPS** 含有架橋ポリウレタン (**BTNPU**) の合成に成功した (図2)。

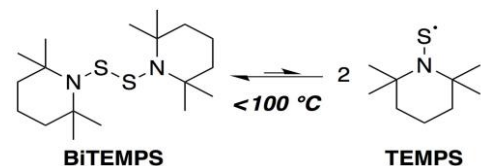


図1 **BiTEMPS** 骨格と空气中で高い安定性を示す **TEMPS** ラジカルとの平衡

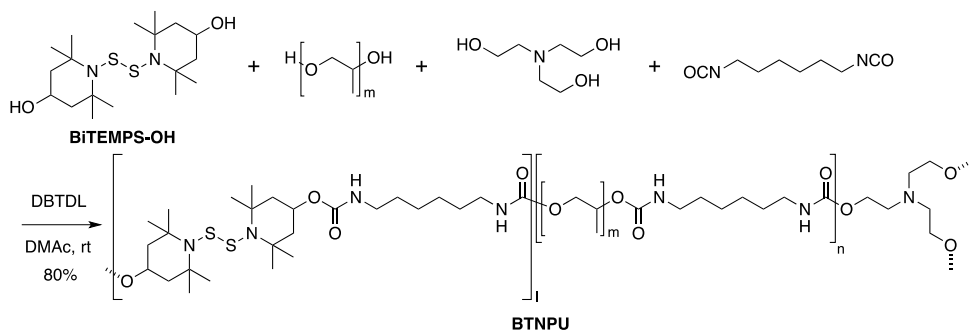


図2 **BiTEMPS** 骨格を有する架橋ポリウレタン (**BTNPU**) の合成

相分離構造を利用して自己修復性と高強度の両立を図る系に関しては、修復性ユニットを有するいくつかの高分子で相分離構造の形成を確認できた。今後、修復性と力学物性の評価を進める。

【課題2】 初年度に、高分子の分子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。具体的にはジアリア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、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。今年度は更なる分子設計の工夫を行い、数値を向上することができた（46%）。さらに、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に開発した分子プローブを有する高分子を合成し、メカノクロミック挙動を観測することに成功した。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ていたが、他にもいくつかのメカノクロミック高分子フィルムを作製し、いずれの系においても延伸時におけるラジカル発生量の定量化に成功した。

## 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、ジアリアルビベンゾフラノン骨格を簡便に合成する手法を確立できた。また、本プロジェクトに参画していない多くの企業や海外の大学からもサンプル提供依頼があった。
- ・新しい分子結合を組み込んだBTNPUが良好な修復性や特異的な膨潤挙動を示すことを明らかにした。
- ・メカノクロミズムの高感度化に関しては、ジアリア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。特に星型高分子の中心に導入した系では約46%という驚異的な解離率を観測できた。
- ・新しい分子プローブの開発に関しては、初年度に開発した新規プローブを高分子中に導入し、得られた高分子がメカノクロミック特性を有していることを確認できた。
- ・電子スピン共鳴による定量的解析に関して、新たにメカノクロミック特性を有するいくつかのメカノクロミック高分子フィルムを作製し定量化を試みた。例えば、コンポジット型のメカノクロミック高分子を対象とした研究では、引張試験と電子スピン共鳴測定の同時測定を行うことで、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、汎用性高分子への修復性ユニットの導入が新たな課題である。**BiTEMPS**系の分子骨格を架橋剤として利用することで、汎用ビニルポリマーなどにも修復性ユニットを導入する計画である。
- ・新たに開発した分子プローブに関して、構造と機能の相関を明らかにすることが新たな課題となった。置換基の異なる分子プローブを開発して、分子プローブの化学構造が力学応答性へ与える影響を詳細に解析する計画である。また、汎用性高分子へのメカノクロミック特性の導入も課題である。

## 3. アウトリーチ活動報告

- ・2016年8月11日（木・祝）に開催された東工大オープンキャンパス2016においては主に高校生やその保護者に対して、2016年10月8日（土）に開催された工大祭2016（学園祭）にお

いては一般市民を対象として、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。

- 2016年8月25日(木)～26日(金)に東京ビッグサイトで開催されたイノベーション・ジャパン2016においては、主に企業や一般市民に対して、メカノクロミック化合物と高分子材料に関する最先端研究についてパネル展示および動画の紹介を行った。
- 2016年12月21日(水)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」と題された公開講座において、一般市民や学生を対象として公開講座講演を行った。「『材料自身が傷をなおす』自己修復性高分子の最前線」と題して、ImPACTプログラムで得られた最新研究成果も含め、自己修復性高分子の最前線をわかりやすく紹介した。
- **BTNPU**の合成や修復挙動と膨潤挙動等に関する成果が、ドイツの論文 *Angew. Chem. Int. Ed.*誌に掲載された。
- メカノクロミズムの高感度化に関する研究成果が、*ACS Macro Letters*に掲載された。
- メカノクロミック高分子について、延伸に伴う高分子鎖の切断状況の定量化に成功した成果はが、アメリカ化学会の *Macromolecules* 誌に掲載された。
- 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8件は、成果を発表した大学院生がベストポスター賞を受賞した。