

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 9 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3年度目となる平成29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】

自己修復系に展開可能な新しい分子結合ユニットを開発し、そのユニットを有する架橋剤やポリマーの合成を系統的に行う。そして、新しい分子結合ユニットの大量合成法を検討し、より効率的な合成法を探索する。また、誘導体の合成も併せて検討し、これらの反応性を明らかにする。架橋剤の設計については、重合性官能基の違いや重合性官能基間のスペーサー長を変えることで、分子結合ユニット周辺の分子鎖の自由度を変化させる。その上で、それらの新しい分子結合ユニットを有する架橋剤を汎用モノマーの重合系に添加して、様々な架橋高分子の合成を行うことにより、最終的に得られる化学架橋高分子の修復性に対してどのような影響を及ぼすかを調査する。

### 【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】

これまでの検討では、メカノクロミック特性を有する分子プローブを高分子鎖に直接結合させることで、応力可視化に適用可能な高分子の開発を進めてきた。このことは、分子プローブに対して様々な高分子鎖を導入する手法をすでに確立できたことを意味している。ここでは、これまでに得られた多様な高分子鎖を有する分子プローブを、同種の汎用ポリマーマトリックスに添加するだけでメカノクロミック特性を付与できる新しいメカノクロミック高分子材料の基盤構築を目指す。ポリスチレンやポリ（メタクリル酸メチル）などに代表されるビニルポリマーを中心に、汎用高分子の応力可視化を評価する技術の開発に挑戦する計画である。さらに、企業との共同研究をより一層推進し、分子レベルでのフィードバックを行いながら評価技術の開発を進める。

## 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：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】

自己修復系に展開可能な新しい分子結合ユニットとして、100℃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)骨格を開発し、そのユニットを有する架橋剤やポリマーの合成を系統的に行った。新しい分子結合ユニットの大量合成法を検討した結果、より効率的な合成法を見出すことに成功した。また、いくつかの誘導体の合成も併せて検討し、モデル交換反応の結果や分子状硫黄との反応の結果からこれらの反応性を明らかにした。

架橋剤の設計については、水酸基のみならずメタクリレート基、アクリレート基、エポキシ基などの重合性官能基を持つものや、重合性官能基間のスペーサー長を変えたものを合成することに成功した。こうして得られた新しい分子結合ユニットを有する架橋剤を、汎用モノマーの重合系に添加して、様々な架橋高分子の合成を行うことに成功した。一部の架橋高分子に関しては、反応性の評価を前倒しで実施し、架橋高分子でありながら優れた修復性と再加工性を示すことを明らかにした。

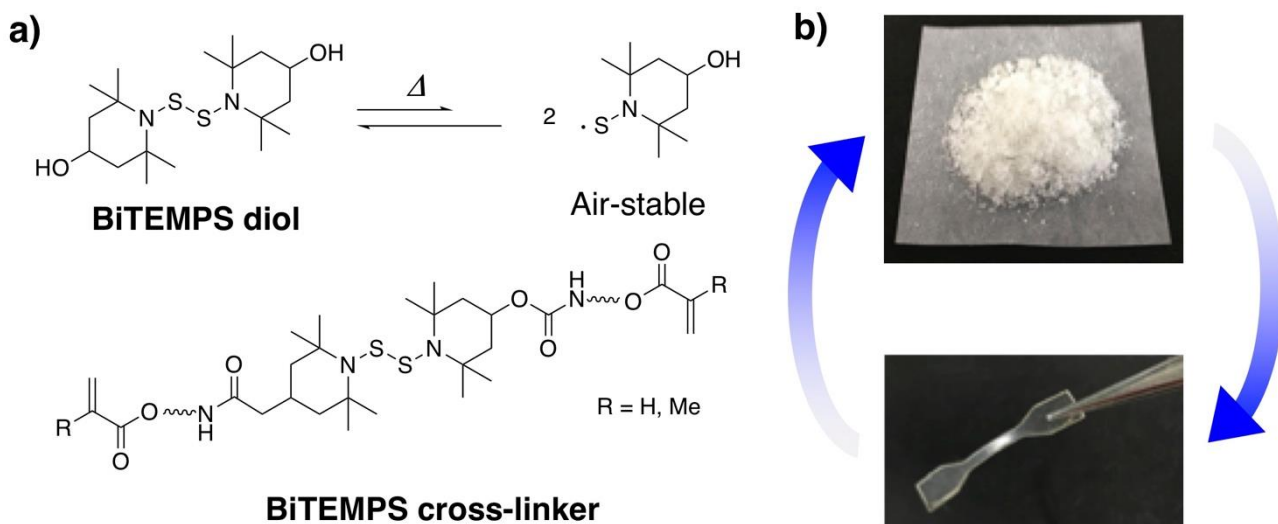


図1 a) BiTEMPS 誘導体の反応と架橋剤の化学構造、b) BiTEMPS 架橋された高分子の再加工性

【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】

当該年度は、これまでに得られたいくつかの分子プローブに対して、ポリスチレンやポリ（メタクリル酸メチル）などに代表される汎用ビニルポリマーの導入を行った。いずれの系でも、大幅な刺激応答性の向上が確認された。また、メカノクロミックな分子プローブの違いにより、異なる色が出たり、応力発光が観測されたり、特徴的なメカノクロミズムが発現した。また、新たに開発した応力発光タイプのポリウレタンフィルムでは、延伸による破断時の力の伝わり方を可視化することに成功した。

2-2 成果

【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】

- BiTEMPS 骨格をスペーサーとしてもつ二官能性の架橋剤を開発し、汎用ビニルモノマーの重合系に得られた架橋剤を添加してラジカル重合を行うことで、架橋点に BiTEMPS 骨格を有する様々な架橋高分子を合成することに成功した。
- 架橋点に BiTEMPS 骨格を有する架橋高分子は、加熱によって BiTEMPS の交換挙動に基づく良好な修復性と再加工性を示すことを明らかにした。また、東京大学の伊藤耕三先生との共同研究により、加熱による応力緩和挙動を観測することに成功した。

【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】

- メカノクロミズムに関しては、初年度に開発した応力発光性の新規分子プローブをエラストマー中に導入し、様々な物性を有する応力発光エラストマーが得られた。また、これらの延伸による破断時の力の伝わり方を可視化することに成功した。
- 新たに開発した応力発光エラストマーに関しても、引張同時電子スピン共鳴測定による定量的解析を行い、ひずみと結合開裂の相関関係の解明が進んだ。

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、どの程度の汎用性高分子まで修復性を付与できるかどうか不

明である。今後、BiTEMPS 骨格を架橋剤として利用し、適用する汎用ポリマーの種類を増やすことにより適用事例を増やしていく計画である。

- ・新たに開発した分子プローブに関して、耐熱性を付与することが新たな課題となった。力学応答特性を維持しながら耐熱性を付与することで、より多くの種類の高分子に、簡便にメカノクロミック特性を持つ分子プローブを導入できると考えられる。

### 3. アウトリーチ活動報告

・2017年8月10日（木）、東工大オープンキャンパス 2017 において、化学の力で未来に活躍する最先端高分子をつくる、高分子研究の面白さと自己修復性材料などに関する最先端研究について、パネル展示およびサンプルや動画の紹介を行った。（訪問者 250 名）

・2017年10月7日（土）午後、工大祭 2017（東京工業大学学園祭）において、化学の力で未来に活躍する最先端高分子をつくる、高分子研究の面白さと自己修復性材料などに関する最先端研究について、パネル展示およびサンプルや動画の紹介を行った。（訪問者 230 名）

・2017年10月18日（水）午後、東京都立南多摩中等教育学校（東京都八王子市）において、「化学の力で未来社会に貢献する高分子を創造する」というテーマで、高校生を対象とする出前講義「分野別模擬授業」を行った。ImPACT プログラムで得られた最新研究成果も含め、自己修復性高分子や応力を可視化できる高分子材料の最前線をわかりやすく紹介した。（参加者 20 名）