

令和 2 年 11 月 26 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14076

研究課題名（和文）応力発光ナノファイバーシートの開発

研究課題名（英文）Development of Mechanoluminescent Nanofiber sheets

研究代表者

大塚 英幸 (Otsuka, Hideyuki)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：00293051

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、力学的刺激により発光する「応力発光特性」をもつテトラアリアルスクシノニトリル骨格を導入した応力発光ナノファイバーの開発を指向して、応力発光に適用可能なテトラアリアルスクシノニトリル骨格含有高分子を合成を検討した。具体的には、テトラアリアルスクシノニトリル骨格を有するジオール誘導体を出発原料の一つとして、ソフトセグメントとハードセグメントの比率が異なるいくつかのセグメント化ポリウレタンを合成した。得られたポリウレタンは応力発光特性が確認された。また、エレクトロスピンニング法を利用して、テトラアリアルスクシノニトリル骨格含ポリウレタンのナノファイバー作成を試み、最適化の条件を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今後、詳細な評価が必要ではあるが、今回の研究を通して、応力発光ナノファイバーに関する研究の基盤を構築できた。ナノファイバーシートの応力発光特性を系統的に解析することで、新しい機能性ナノファイバーシートを作製するという材料化学的な視点のみならず、未解明な点が多く存在しているメカノケミストリーの視点からも、力学的刺激と化学反応の相関関係の解明に寄与でき、新しいサイエンスの領域を構築することができると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Mechanochromic polymers, which change their optical properties in response to mechanical stress, have attracted much attention and experienced significant progress in recent years. In particular, mechanoluminescent polymers, which show photoluminescent property in response to mechanical stress, are important due to their high sensitivity to mechanical stress. Previously, we found that non-woven fabrics (nanofibers) of the mechanochromic polymers can be developed by electro-spinning. In the present study, we employed tetraarylsuccinonitrile as a mechanochromophore and found that mechanoluminescent nanofibers can be prepared from mechanoluminescent polymers by electro-spinning.

研究分野：高分子・繊維材料

キーワード：高分子・繊維材料 高分子反応 力学応答性高分子 ナノファイバー 応力発光

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、ナノテクノロジー技術の発展に伴い、繊維材料のナノスケール化が国内外で精力的に検討され、エレクトロスピンニング法によるナノファイバーシート作製技術が確立された。現在、エレクトロスピンニング装置は市販されており、フィルム形成能があれば、ほとんどの有機高分子からナノファイバーシートを作製することが可能とも言われている。

一方、米国のグループは、色素の一種であるスピロピラン骨格を主鎖中に導入した高分子のフィルムにおいて、力学的な刺激(引張応力)によってスピロピラン骨格がメロシアニン骨格へと転位反応を起こすことで、フィルムが変色することを明らかにした。また、オランダのグループは、分子鎖切断時に一瞬だけはであるが化学発光が起こる高分子を報告している。このように、力学的な刺激により変色や発光する機能分子を利用することで、高分子材料が受ける応力を視覚的に検出することが可能となりつつあるが、ナノファイバーシートに展開された例はない。

(2) 最近、研究代表者はテトラアリアルスクシノニトリルを骨格中に導入した高分子を磨り潰すと、応力が効果的にテトラアリアルスクシノニトリル分子に印加され、中央の炭素-炭素共有結合が高効率で均一開裂することを見出した(図1)。この際、炭素ラジカルが発生することで高分子は桃色に着色し、さらに 365 nm の紫外光照射下では鮮やかな黄色に発光することを発見した。テトラアリアルスクシノニトリル骨格は高分子化学分野において、リビングラジカル重合の起源とも言われる「イニフィーター(initiator-transfer agent-terminator)」として機能することが大津らにより報告されていたが、力学的刺激に関する知見は報告されていない。ナノファイバーシートは、フィルム状のサンプルと比較すると引張強度は高くないが、テトラアリアルスクシノニトリルは発光による検出ができるため、弱い応力でも高感度に検出を実現できると着想した。

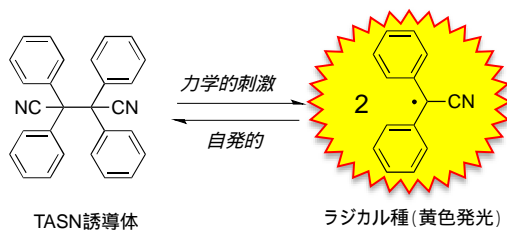


図1 テトラアリアルスクシノニトリル(TASN)誘導体の応力発光機構

2. 研究の目的

本研究では、応力発光ユニットとしてテトラアリアルスクシノニトリル誘導体を主鎖中に導入した高分子を設計・合成し、エレクトロスピンニング法により応力発光ナノファイバーシートの創製を行うことを目的とし

た。具体的には、ナノファイバー作製に適した高分子構造の選定、ナノファイバー作製条件の探索により、応力発光ナノファイバー作製の最適条件を明らかにすることを目指した。また、テトラアリアルスクシノニトリル誘導体から発生したラジカルが自発的に二量化して、テトラアリアルスクシノニトリル構造へと戻ることが知られている。力学的な刺激を発光として高感度検出し、一定時間が経過した後は元の状態に戻る応力発光ナノファイバーシートの開発を目指した(図2)。

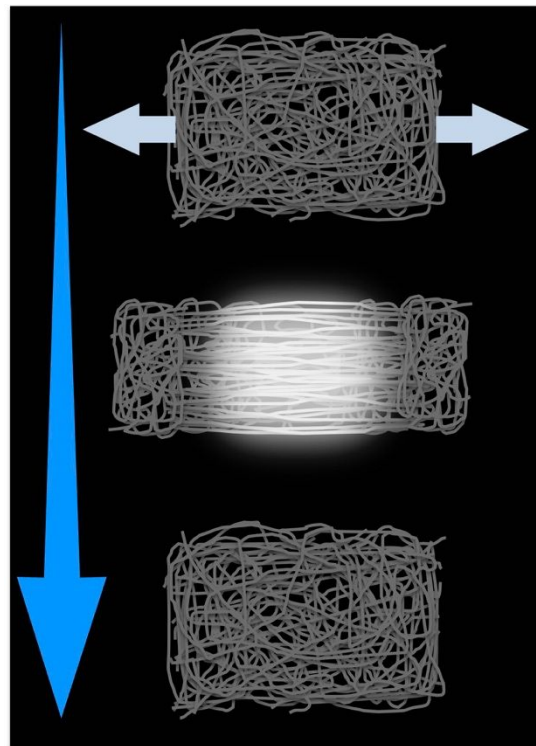


図2 応力発光ナノファイバーシートの概念図

3. 研究の方法

(1) 初年度は、応力発光特性を有する TASN 含有高分子の大量合成を行うことから研究をスタートした。実際のターゲットとしては、テトラアリアルスクシノニトリルを有するポリエステルとポリウレタンの合成を行った。ナノファイバー化に先立ち、ポリウレタンフィルムの応力発光挙動を評価した。定量的な評価には、電子スピン共鳴測定を利用した。

(2) 2年度目は、得られる高分子から溶液を調製し、ナノファイバー紡糸装置(エレクトロスピンニング装置)によりナノファイバーシートを作製した。また、電子スピン共鳴測定等により系統的にメカノクロミック特性の評価を行った。さらにドラムコレクターを利用して高配向ナノファイバーシートを作製を検討した。

4. 研究成果

(1) 初年度は、メカノクロミック高分子の大

量合成法の確率を目指すところから研究に着手した。メカノクロモフォアであるテトラアリアルスクシノニトリルのジオール誘導体を、市販品試薬を出発原料として4ステップで大量合成する手法を確立できた。また、得られたジオール誘導体およびポリオール、さらには二官能性のイソシアナートを用いた重付加反応を行い、対応するセグメント化ポリウレタンの合成も大量スケールで合成することに成功した(図3)。さらに、テトラアリアルスクシノニトリルのジオール誘導体を開始剤として用いて、 ϵ -カプロラク톤の開環重合反応により、分子鎖中央部分にテトラアリアルスクシノニトリル骨格を有するポリエステルの合成にも成功した。核磁気共鳴(NMR)測定、赤外分光(IR)測定、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)測定などにより、高分子の生成を確認した。

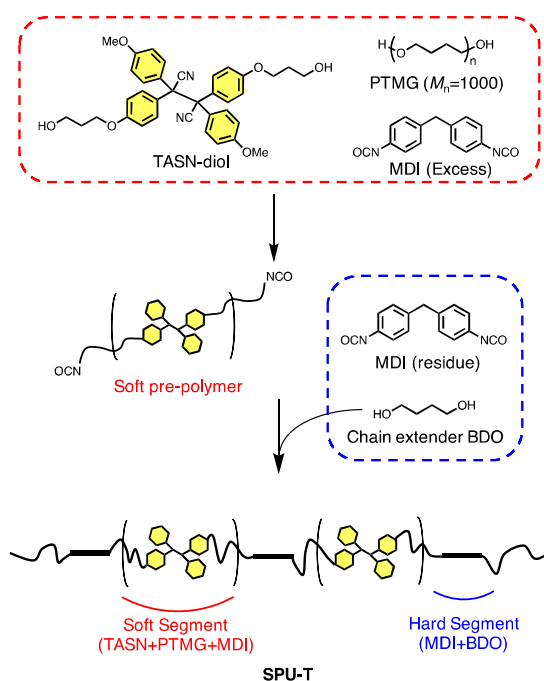


図3 主鎖中にテトラアリアルスクシノニトリル骨格を有するセグメント化ポリウレタン(SPU-T)の合成スキーム

上記の合成と並行して、ナノファイバー紡糸のためのエレクトロスピンニング装置を利用して、ナノファイバーシートの調製条件の検討を行った。テトラアリアルスクシノニトリル骨格を含まないコントロールサンプルを用いて条件検討を行い、走査型電子顕微鏡観察により、ファイバーの形成を確認した。

(2) 2年度目は前年度に得られた知見を基にして、高配向ナノファイバーシートを調製し、応力発光特性の評価を試みた。ポリマーサンプルは、初年度に合成したテトラアリアルスクシノニトリル骨格を有するセグメント化ポリウレタンを用いた。テトラアリアルスクシノニトリル骨格を有するセグメント化ポリウレタンに関しては、ハードセグメントと

ソフトセグメントの割合が異なるサンプルもいくつか準備してフィルムを作製し、応力発光挙動と力学物性評価を行い、ナノファイバー作製に最適なサンプルの探索を行った。テトラアリアルスクシノニトリル骨格を有するセグメント化ポリウレタンの高配向ナノファイバーシートの調製は、コレクター部分を平板コレクターからドラムコレクターに変換することにより行った。実際に、ドラムコレクターを用いることで、高い配向性を有するナノファイバーシートを調製できた。得られたナノファイバーシートの調製においては、ドラムコレクターの回転速度により直径を変えられることが知られており、ファイバー直径の変化が応力発光特性に及ぼす影響についても、系統的に評価できる準備が整った。今後、詳細な評価が必要ではあるが、今回の研究を通して、応力発光ナノファイバーに関する研究の基盤を構築できた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

大塚英幸, 後関頼太, 動的な炭素-炭素結合を利用した高分子新素材を目指して, *繊維学会誌*, **72**, 332 (2016). (査読無)

Toshikazu Sumi, Raita Goseki, Hideyuki Otsuka, Tetraarylsuccinonitriles as Mechanochromophores to Generate Highly Stable Luminescent Carbon-Centered Radicals, *Chem. Commun.*, **53**, 11885 (2017). (査読有) DOI: 10.1039/C7CC06913H

〔学会発表〕(計22件)

大塚英幸, 高分子の応力可視化に関する最新動向とメカノクロミックポリマー開発の新展開, 第105回有機デバイス研究会「最先端高分子材料と応用」, 静岡大学浜松キャンパス(静岡県浜松市), 2016/4/15. (招待講演)

大塚英幸, 動的共有結合化学が拓く自己修復性および力学応答性高分子デザイン, 第65回高分子学会年次大会, 神戸国際会議場・展示場(兵庫県神戸市中央区), 2016/5/27 (2016/5/25-27). (招待講演)

大塚英幸, 平衡系の共有結合を有する自己修復性および力学応答性ポリマー, 高分子加工技術研究会第85例会, 名古屋工業大学鶴舞キャンパス(名古屋市昭和区), 2016/6/6. (招待講演)

Hideyuki Otsuka, Takahiro Kosuge, Hironori Oka, Keiichi Imato, Raita Goseki, Mechanochromic Polymers with Dynamic Carbon-Carbon Covalent Bonds, International Symposium on Polymer Chemistry (PC2016), Changchun, China, 2016/9/8 (2016/9/7-10). (招待講演)

古川茂樹, 後関頼太, 松本英俊, 大塚英幸, メカノクロミズムを示すナノファイバーの作製と評価, 平成28年度繊維

学会秋季研究発表会, 山形大学米沢キャンパス (山形県米沢市), 2016/9/20 (2016/9/20-21).

Raita Goseki, Toshikazu Sumi, Hideyuki Otsuka, Mechanochromic Behavior of Multiarylethane-based Dynamic Covalent Polymers, IUPAC International Conference on Advanced Polymeric Materials (IUPAC-PSK40), International Convention Center Jeju, Jeju, Korea, 2016/10/6 (2016/10/4-7).

Hideyuki Otsuka, Hironori Oka, Raita Goseki, Dynamic Covalent Elastomers with Mechanochromic Properties, The International Rubber Conference 2016, Kitakyushu International Conference Center, Kitakyushu, Fukuoka, Japan, 2016/10/26 (2016/10/24-28).

大塚英幸, 機能発現を指向した動的共有結合ポリマーの設計-メカノクロミックポリマーを中心に-, 第31回茨城地区「若手の会」交流会, つくばセミナーハウス (茨城県つくばみらい市), 2016/11/10 (2016/11/10-11). (招待講演)

大塚英幸, 動的共有結合を利用した自己修復性・力学応答性高分子材料, 16-5 ポリマーフロンティア 21 高機能ゲル・タフポリマーの研究最前線, 東工大蔵前会館ロイヤルブルーホール (東京都目黒区), 2017/1/23. (招待講演)

古川茂樹, 後関頼太, 松本英俊, 大塚英幸, ジアリアルピベンゾフラノン含有ナノファイバーの作製とメカノクロミック特性評価, 第66回高分子学会年次大会, 幕張メッセ (千葉県美浜区), 2017/5/31 (2017/5/29-31).

Hideyuki Otsuka, Keiichi Imato, Raita Goseki, Self-healing and Mechanochromic Polymers Based on Dynamic C-C Covalent Chemistry, International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2017 (ISPAC 2017), Hotel Continental Saigon, Ho Chi Minh City, Vietnam, 2017/6/9 (2017/6/8-6/10). (招待講演)

Hideyuki Otsuka, Takahiro Kosuge, Akira Takahashi, Raita Goseki, Self-healing and Mechanochromic Polymers with Dynamic Covalent Bonds, 6th International Conference on Self-Healing Materials (ICSHM 2017), Graf-Zeppelin-Haus, Friedrichshafen, Germany, 2017/6/27 (2017/6/25-28). (招待講演)

Marina Nukui, Toshikazu Sumi, Raita Goseki, Hideyuki Otsuka, Autonomously Healable Tetraarylsuccinonitrile Mechanochromophores and Their Application to Mechanochromic Segmented Polyurethane Elastomers, 6th International Conference on Self-Healing Materials (ICSHM 2017),

Graf-Zeppelin-Haus, Friedrichshafen, Germany, 2017/6/27 (2017/6/25-28).

Hideyuki Otsuka, Raita Goseki, Daisuke Aoki, Dynamic Covalent Approaches toward Self-healing and Mechanochromic Polymers, Hokkaido University-ImPACT Joint Symposium on Advanced Soft Matter: From Single Molecule to Tough Polymers, Hokkaido University, Sapporo, Japan, 2017/8/7 (2017/8/7-8). (招待講演)

Marina Nukui, Toshikazu Sumi, Raita Goseki, Hideyuki Otsuka, Synthesis and Mechanochromic Properties of Tetraarylsuccinonitrile-Containing Thermoplastic Elastomers, Hokkaido University-ImPACT Joint Symposium on Advanced Soft Matter: From Single Molecule to Tough Polymers, Hokkaido University, Sapporo, Japan, 2017/8/8 (2017/8/7-8).

Hideyuki Otsuka, Akira Takahashi, Keiichi Imato, Raita Goseki, Functional Dynamic Covalent Polymers with Self-healing and Mechanochromic Properties, 254th ACS National Meeting and Exposition, Marriot Marquis Washington, Washington DC, USA, 2017/8/21 (2017/8/20-24). (招待講演)

Hideyuki Otsuka, Keiichi Imato, Daisuke Aoki, Raita Goseki, Design of Mechanochromic Polymers Based on Dynamic Covalent Chemistry, The 17th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes (MMC-17), Okuma Hall, Waseda University, Tokyo, Japan, 2017/8/30 (2017/8/28-31). (招待講演)

大塚英幸, 青木大輔, 平衡系の共有結合を基盤とするメカノクロミックポリマーの設計, 第2回 ソフトロボット・メカニカル材料シンポジウム, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス (滋賀県草津市), 2017/9/2. (招待講演)

貫井麻理菜, 後関頼太, 青木大輔, 大塚英幸, 着色・発光を示す力学応答性ポリウレタンの合成とクロミズム特性, 第66回高分子討論会, 愛媛大学城北キャンパス (愛媛県松山市), 2017/9/20 (2017/9/20-22).

大塚英幸, 動的共有結合化学を基盤とするメカノクロミック高分子の設計, 日本ゴム協会東海支部 2017年度セミナー, 名古屋市工業研究所 (名古屋市熱田区), 2017/11/16. (招待講演)

② Hideyuki Otsuka, Design of Mechanochromic Polymers Based on Dynamic Covalent Chemistry, New Frontiers of Supramolecular Chemistry in Non-equilibrium Systems, Ookayama Campus, Tokyo Institute of Technology,

Tokyo, Japan, 2018/1/11. (招待講演)

- ⑫ 大塚英幸, 動的共有結合化学に基づく自己修復性高分子およびメカノクロミック高分子の設計 -生体のように働き・自己修復する材料の設計と実用化-, 第11回日本化学連合シンポジウム, 化学会館(東京都千代田区), 2018/3/7. (招待講演)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

東京工業大学 大塚研究室 ホームページ

<http://www.otsuka-cap.mac.titech.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大塚 英幸 (OTSUKA Hideyuki)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号: 00293051

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし