

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288057

研究課題名(和文) 力学的刺激により分子鎖が可逆的に切断・再結合する反応性高分子の創製

研究課題名(英文) Development of Mechanoresponsive Reactive Polymers with Reversibly Cleavable Chains

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) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、力学的な刺激により分子鎖が可逆的に切断・再結合する反応性高分子の創製を行った。新しい力学応答性分子としてジアリールベンゾフラン誘導体を導入した様々な高分子を系統的に設計・合成し、定性的な解析のみならず、引張試験、電子スピン共鳴測定、紫外可視分光測定などを駆使して、定量的な解析を行い、動作原理の解明および普遍的な分子設計の提案を行うことができた。また、可逆的に切断・再結合する多彩な反応性高分子を設計・合成し、それらの反応性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In the present research, mechanoresponsive reactive polymers with reversibly cleavable chains were developed. As mechanoresponsive molecules, we employed diarybibenzofuranone derivatives, which are dimers of the corresponding arylbenzofuranone radicals. The mechanoresponsive diarybibenzofuranone derivatives were systematically introduced into polymer chains, and their mechanoresponsive behavior was quantitatively evaluated by tensile test, electron paramagnetic resonance spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, and so on. Also, various polymers with reversibly cleavable chains were designed and synthesized, and their reactivity was evaluated.

研究分野：高分子化学

キーワード：高分子反応 動的共有結合化学 力学応答性高分子 電子スピン共鳴

1. 研究開始当初の背景

研究開始当初、これまで最も困難とされていた力学的な刺激によって化学反応を行う分子システムの研究に注目が集まっていた。高分子材料に焦点を絞ると、力学的な刺激によって主鎖中の結合の一部で切断が起こり、分子量が低下する場合があることは古くより知られており、電子スピン共鳴(ESR)法を駆使して開裂時に生成する不安定ラジカルの検出等も行われてきた。しかしながら近年、米国のグループによって報告されたスピロピラン骨格を主鎖中に導入した高分子では、力学的な刺激によってスピロピラン骨格の異性化反応が進行することが証明されている(*Nature*, 2009)。このような力学的な刺激により変色する発色団(メカノクロミック分子)を利用することで、高分子が受ける力学的なストレスを視覚的に検出することが可能となりつつあった。

2. 研究の目的

本研究では、新しい力学応答性分子としてジアリールペンゾフラノン(DABBF)誘導体を導入した高分子を提案した。DABBF 誘導体は、120 °C 程度の加熱により中央の炭素-炭素結合が開裂し、酸素にも安定なラジカル種を与えることが近年報告された(*J. Am. Chem. Soc.*, 2005)。研究代表者は以前、全く別の目的(自己修復性高分子材料に関する研究)で DABBF 誘導体の高分子骨格中への導入を試みていたが、合成した DABBF 骨格を有するモノマーの赤外吸収分光測定のために乳鉢で磨り潰す作業を行った際に、サンプルが鮮やかに青く着色する現象を偶然発見した(図1)。青色は時間の経過とともに退色するが、退色の速度は様々な実験条件によって大きく異なることも見出した。さらに、別途実験を進めていた DABBF 誘導体を含む化学ゲルを凍結すると同様に青く着色することを発見し、乳鉢上での発色が摩擦熱によるものではなく力学的刺激によるものであることを確信した。

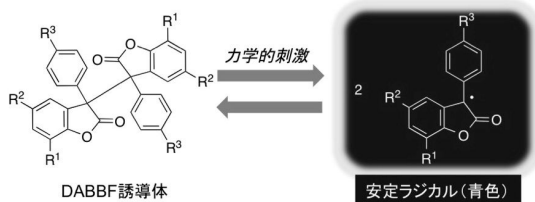


図1 ジアリールペンゾフラノン(DABBF)誘導体の可逆的開裂

本研究では、どのような分子設計を行えば、効率的な力学的応答(着色)が可能になるかを調査することを目的とした。様々な高分子を系統的に設計・合成し、定性的な解析のみならず、引張試験、プレス試験、ESR 測定、紫外可視分光測定などを駆使して、定量的な解析を行い、動作原理の解明および普遍的な分子設計の提案を行うことを最終的な目標

とした。空気中でも高い安定性を有するラジカル種を生成することで高分子のダメージを色彩変化として検出可能とし、一定時間が経過した後は再結合して元の分子骨格に戻ることで破壊遅延にも寄与できるような夢の高分子の創製を目指した。

3. 研究の方法

様々なポリマーを分子設計・合成し、それぞれのフィルムを作製して、引張試験、ESR 測定、紫外可視分光測定などによりメカノクロミック特性を評価した。全研究期間を通して、必要に応じ、分子設計や合成のステージにフィードバックを行い最適化を進めた。

4. 研究成果

力学応答性高分子を系統的に合成することから研究に着手した。DABBF 誘導体を出発原料として、主鎖型や架橋型のポリマーの合成を行った。具体的には、DABBF 骨格を有するジオールおよびテトラオール誘導体を合成した。

ジオール誘導体は、逐次重合系のモノマーの一つとして利用することが可能であり、実際にジイソシアネートとの重付加反応により、対応する直鎖状ポリウレタンを合成できた。さらに、構造と力学応答性の相関関係を明らかにするために、セグメント化ポリウレタンの合成を行った。組成や添加方法を工夫することで、DABBF 骨格をセグメント化ポリウレタンのハードセグメントおよびソフトセグメントに別々に導入したものを合成した。このように、異なる分子鎖の自由度を有するポリウレタンを系統的に調製した。また、テトラオール誘導体を出発原料として用いることで、対応する架橋高分子へと誘導した。この際、直鎖状高分子の合成で得られた知見を活かして、効率的な合成を行った。

並行して、ESR 装置の測定プローブ間に取り付けて使用する小型材料試験機を利用して、引張試験と同時に ESR 測定を行う装置のセットアップと基礎的な実験条件を決定した。この装置のセットアップが完了したことで、応力印加時にラジカルの定性および定量評価を行うことが可能となった。そのほかにも、別の分子骨格を有する可逆的な共有結合を有する高分子に関する基礎的な知見が数多く得られた。

さらに、力学的刺激応答性の DABBF を有する架橋高分子を用い、溶媒で膨潤したゲル状態において、凍結による溶媒の結晶化で分子鎖に誘起される応力を利用したメカノクロミズム挙動を見出し、詳細に評価した。

冷却過程の ESR 測定による定量評価や UV-vis 吸収測定による定性評価から、溶媒の凍結により分子鎖に力が加わり、DABBF が解離してクロミズムを示すことを見出し、また同様の組成を有する直鎖状高分子の溶液と比較することで、架橋により力が材料全体の DABBF に効率よく伝わるということがわかった。

系統的な評価を行うことで、このメカノクロミズム現象が溶媒の種類（特に膨潤度と融点）に強く依存する傾向があることを明らかにした。すなわち、分子鎖と膨潤溶媒がよく相互作用し、かつ DABBF の結合が切れ易いより高温条件において、溶媒が凍結されて力が伝わることで、凍結誘起のメカノクロミズム現象が顕著に観測されることがわかった。また、ESR 測定による定量評価により、材料中のメカノフォアである DABBF の結合状態を評価することに成功し、DABBF は分子鎖が繋がることでエネルギー的に切れ易くなることを明らかにした。

ラジカル機構でメカノクロミズムを示す高分子材料はこれまでには知られておらず、ESR 測定を駆使することで、材料中のメカノフォアの状態をその場で知ることができた。また、今回評価した架橋高分子やゲルは巨視的な力、例えば引張や圧縮、剪断ではメカノクロミズムを示さないことも確認しており、溶媒の凍結により誘起される力は他の応力よりも効率的に DABBF に伝達することも明らかとなった。

さらに、DABBF 骨格を有する力学応答性高分子に関して、DABBF 骨格以外の分子鎖の分子量、トポロジー、ガラス転移温度の違いによる影響を系統的に調査した。その結果、例えばポリスチレンを用いた場合には、分子量が大きくなるほど力学応答性が高くなることが明らかとなった。また、分子鎖のトポロジーに注目すると、直鎖状の高分子よりも、星型高分子の方が高い力学応答性を示すことがわかった。さらに、ガラス転移温度の違いにより、力学応答性が大きく異なることを見出した。これは分子鎖の運動性が大きく影響しているものと考えられる。架橋高分子においても、架橋密度の違いによって力学応答性が異なることが明確になり、DABBF を用いた力学応答性高分子の分子設計指針を提案することができた。

実際の実験は、自動粉碎装置を活用して高分子粉末に力学的な刺激を与え、ESR 測定により、発生したラジカル種の定性と定量を行った。ESR 測定の結果、期待どおり炭素ラジカル由来のシグナルが観測され、定量化にも成功した。

研究全体を通して、ラジカル種由来の色の変化を、紫外可視吸収測定のみならず、写真撮影、ムービー撮影、などを活用して多角的に評価することができた。この他にも、分子鎖が可逆的に切断・再結合する多くの反応性高分子の合成と評価を行った。

以上のように、本研究では当初目的を十分に達成し、さらにその他にも多くの知見を得ることができた。本研究で得られた基礎的な知見は、より発展的な基礎研究や応用的な開発研究への展開できることが期待される。

〔雑誌論文〕(計19件)

- (1) Keiichi Imato, Tomoyuki Ohishi, Masamichi Nishihara, Atsushi Takahara, [Hideyuki Otsuka](#), Network Reorganization of Dynamic Covalent Polymer Gels with Exchangeable Diarylbibenzofuranone at Ambient Temperature, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 11839–11845 (2014). (査読有) DOI: 10.1021/ja5065075
- (2) Jing Su, Keiichi Imato, Tomoya Sato, Tomoyuki Ohishi, Atsushi Takahara, [Hideyuki Otsuka](#), Plasticizer-Promoted Thermal Cross-linking of a Dynamic Covalent Polymer with Complementarily Reactive Alkoxyamine Units in the Side Chain under Bulk Conditions, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 1023–1025 (2014). (査読有) DOI: 10.1246/bcsj.20140147
- (3) Tomoya Sato, Yoshifumi Amamoto, Tomoyuki Ohishi, Yuji Higaki, Atsushi Takahara, [Hideyuki Otsuka](#), Radical Crossover Reactions of a Dynamic Covalent Polymer Brush for Reversible Hydrophilicity Control, *Polymer*, **55**, 4586–4592 (2014). (査読有) DOI: 10.1016/j.polymer.2014.07.010
- (4) Keiichi Imato, Atsushi Irie, Takahiro Kosuge, Tomoyuki Ohishi, Masamichi Nishihara, Atsushi Takahara, [Hideyuki Otsuka](#), Mechanophores with a Reversible Radical System and Freezing-Induced Mechanochemistry in Polymer Solutions and Gels, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 6168–6172 (2015). (査読有) DOI: 10.1002/anie.201412413
- (5) Keiichi Imato, Masamichi Nishihara, Atsushi Irie, Atsushi Takahara, [Hideyuki Otsuka](#), Diarylbibenzofuranone-Based Dynamic Covalent Polymer Gels Prepared via Radical Polymerization and Subsequent Polymer Reaction, *Gels*, **1**, 58–68 (2015). (査読有) DOI: 10.3390/gels1010058
- (6) Keiichi Imato, Atsushi Takahara, [Hideyuki Otsuka](#), Self-Healing of a Cross-Linked Polymer with Dynamic Covalent Linkages at Mild Temperature and Evaluation at Macroscopic and Molecular Levels, *Macromolecules*, **48**, 5632–5639 (2015). (査読有) DOI: 10.1021/acs.macromol.5b00809
- (7) Tomoyuki Ohishi, Kaori Suyama, Shigehisa Kamimura, Masahide Sakada, Keiichi Imato, Seiichi Kawahara, Atsushi Takahara, [Hideyuki Otsuka](#), Metathesis-driven Scrambling Reactions between Polybutadiene or Naturally Occurring Polyisoprene and Olefin-containing Polyurethane, *Polymer*, **78**, 145–153 (2015). (査読有) DOI: 10.1016/j.polymer.2015.09.076

- (8) Keiichi Imato, Takeshi Kanehara, Tomoyuki Ohishi, Masamichi Nishihara, Hirofumi Yajima, Masayoshi Ito, Atsushi Takahara, Hideyuki Otsuka, Mechanochromic Dynamic Covalent Elastomers: Quantitative Stress Evaluation and Autonomous Recovery, *ACS Macro Lett.*, **4**, 1307–1311 (2015). (査読有) DOI: 10.1021/acsmacrolett.5b00717
- (9) Akira Takahashi, Tomoyuki Ohishi, Raita Goseki, Hideyuki Otsuka, Degradable Epoxy Resins Prepared from Diepoxide Monomer with Dynamic Covalent Disulfide Linkage, *Polymer*, **82**, 319–326 (2016). (査読有) DOI: 10.1016/j.polymer.2015.11.057
- (10) 大塚英幸, 進化する高分子設計 – 共有結合系における高分子の構造・物性の自在変換-, 現代化学, No. 530, 24–28 (2015). (査読有)
http://iss.ndl.go.jp/books/R000000004-I026315033-00
- (11) 今任景一, 大塚英幸, 完全自己修復性をもつ高分子ゲルの設計, 接着の技術, **35**, 16–22 (2015). (査読有)
http://ci.nii.ac.jp/naid/40020521292
- (12) 今任景一, 大塚英幸, 動的共有結合化学に基づく高分子の自己修復, 日本画像学会誌, **54**, 221–228 (2015). (査読有)
DOI: 10.11370/isj.54.221
- (13) 大塚英幸, 自己修復性高分子の開発動向と構造変換可能な架橋高分子, ペトロテック, **38**, 774–778 (2015). (査読有)
http://ci.nii.ac.jp/naid/40020618527
- (14) 今任景一, 後関頼太, 大塚英幸, 高分子鎖を介して分子を引っ張る! –力で生じる化学反応, 化学, **70**, 70–71 (2015). (査読有)
http://www.kagakudojin.co.jp/book/b207661.html
- (15) Yukako Nakai, Akira Takahashi, Raita Goseki, Hideyuki Otsuka, Facile Modification and Fixation of a Diaryl Disulphide-containing Dynamic Covalent Polyester by Iodine-catalysed Insertion-like Addition Reactions of Styrene Derivatives to Disulphide Units, *Polym. Chem.*, **7**, 4661–4666 (2016). (査読有) DOI: 10.1039/c6py00963h
- (16) Keiichi Imato, Takeshi Kanehara, Shiki Nojima, Tomoyuki Ohishi, Yuji Higaki, Atsushi Takahara, Hideyuki Otsuka, Repeatable Mechanochemical Activation of Dynamic Covalent Bonds in Thermoplastic Elastomers, *Chem. Commun.*, **52**, 10482–10485 (2016). (査読有) DOI: 10.1039/c6cc04767j
- (17) Takahiro Kosuge, Keiichi Imato, Raita Goseki, Hideyuki Otsuka, Polymer-Inorganic Composites with Dynamic Covalent Mechanochromophore, *Macromolecules*, **49**, 5903–5911 (2016). (査読有) DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01333
- (18) Hironori Oka, Keiichi Imato, Tomoya Sato, Tomoyuki Ohishi, Raita Goseki, Hideyuki Otsuka, Enhancing Mechanochemical Activation in the Bulk State by Designing Polymer Architectures, *ACS Macro Lett.*, **5**, 1124–1127 (2016). (査読有) DOI: 10.1021/acsmacrolett.6b00529
- (19) Akira Takahashi, Raita Goseki, Hideyuki Otsuka, Thermally Adjustable Dynamic Disulfide Linkages Mediated by Highly Air-Stable 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-sulfanyl (TEMPS) Radical, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 2016–2021 (2017). (査読有) DOI: 10.1002/anie.201611049
- [学会発表](計43件)
- (1) Hideyuki Otsuka, Keiichi Imato, Tomoyuki Ohishi, Atsushi Takahara, Reorganizable, Self-healing, and Mechanochromic Soft Materials Based on Dynamic Covalent Chemistry, NIMS Conference 2014 -A Strong Future from Soft Materials-Tsukuba International Congress Center (Epochal Tsukuba), Tsukuba, Ibaraki, Japan, 2014/7/2 (2014/7/1-3). (招待講演)
- (2) 大塚英幸, 動的共有結合が拓く次世代ソフトマテリアル, 第339回ゴム技術フォーラム月例会 日本ゴム協会会議室(東京都港区), 2015/9/13. (招待講演)
- (3) 大塚英幸, 自己修復性ソフトマテリアルの最前線, 公開講座 –アクティブマテリアル – 自己治癒材料の現状と将来 横浜国立大学(横浜市), 2014/9/6. (招待講演)
- (4) 大塚英幸, 動的共有結合化学が拓く新しいゲルサイエンス, 高分子講演会(東海支部) –様々な架橋形式を用いたゲルの創製・機能- アクトシティ浜松 研修交流センター(静岡県浜松市), 2014/9/19. (招待講演)
- (5) Keiichi Imato, Atsushi Takahara, Hideyuki Otsuka, Freezing-Induce Mechanochromism in Polymer Gels Cross-linked by Diarylbibenzofuranone-Based Dynamic Covalent Bonds, Joint Symposium of Polymer Networks Group and Research Group on Polymer Gels - PN&G2014 -, Ito International Research Center, The University of Tokyo, Tokyo, Japan, 2014/11/12(2014/11/10-14).
- (6) Hideyuki Otsuka, Dynamic Covalent Polymers: A New Class of Reactive Polymers Containing Reversibly Cleavable and Exchangeable Covalent Bonds, 2014

- Japan-China Advanced Materials and Nanotechnology Symposium -2014 Tokyo Tech – Tsinghua Univ. Joint Symposium on Advanced Materials, Shonan Village, Hayama, Kanagawa, Japan, 2014/11/14(2014/11/13-15).
- (7) 大塚英幸, 動的共有結合を基盤とする自己修復性ポリマー, 日本ポリマースクラッチコンソーシアム第14回会議東京工業大学田町キャンパス(東京都港区), 2014/11/17. (招待講演)
- (8) 大塚英幸, 動的共有結合化学を利用した高分子の構造変換と自己修復, 高分子学会東北支部会員増強講演会 秋田大学総合研究棟(秋田市), 2014/11/21. (招待講演)
- (9) Hideyuki Otsuka, Polymer Reactions Based on Dynamic Covalent Chemistry, The 10th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2014), Tsukuba International Congress Center (Epochal Tsukuba), Tsukuba, Ibaraki, Japan, 2014/12/5(2014/12/2-5). (招待講演)
- (10) 大塚英幸, 動的共有結合化学が拓く新しい反応性高分子デザイン, 第19回関西若手高分子セミナー 大阪市立大学 学術情報センター(大阪市住吉区), 2015/5/12. (招待講演)
- (11) 大塚英幸, 動的共有結合ポリマー-ゲル・エラストマーを中心に-, 第119回配合技術研究分科会 日本ゴム協会会議室(東京都港区), 2015/5/13. (招待講演)
- (12) Takahiro Kosuge, Keiichi Imato, Tomoyuki Ohishi, Raita Goseki, Hideyuki Otsuka, Reactivity and Properties of Cross-linked Polymer Containing Diarylbibenzofuranone, 5th International Conference on Self-healing Materials (ICSHM2015), Durham Convention Center, Durham, North Carolina, USA, 2015/6/23 (2015/6/22-24).
- (13) 高橋 明, 大石智之, 後関頼太, 大塚英幸, ジスルフィド結合を有する動的共有結合エポキシ樹脂の分解挙動, 第64回高分子学会年次大会, 札幌コンベンションセンター(札幌市白石区), 2015/5/29(2015/5/27-29).
- (14) 大塚英幸, 動的共有結合化学により進化する高分子反応 ~自己修復性および力学応答性を中心に~, 第41回中国四国地区高分子講座, 島根大学松江キャンパス(島根県松江市), 2015/9/18. (招待講演)
- (15) 大塚英幸, 動的共有結合化学に基づく高分子の自己修復, 第10回TPE技術研究会公開講演会, 三菱ビル(東京都千代田区), 2015/10/2. (招待講演)
- (16) 大塚英幸, 危険を知らせて修復も! 化学の力で次世代高分子へ挑む, 第5回CSJ化学フェスタ 2015, タワーホール船堀(東京都江戸川区), 2015/10/14 (2015/10/13-15). (招待講演)
- (17) Hideyuki Otsuka, Keiichi Imato, Raita Goseki, Reorganizable and Self-healing Networked Materials Based on Dynamic Covalent Chemistry, The 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME 2015), Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, 2015/10/22 (2015/10/18-22). (招待講演)
- (18) Nao Suzuki, Tomoyuki Ohishia, Raita Goseki, Hideyuki Otsuka, Exchange Reactions of Diselenide Bonds Leading to Structural Reorganization of Linear and Cross-linked Polymers, The 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME 2015), Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, 2015/10/19 (2015/10/18-22).
- (19) Yukako Nakai, Akira Takahashi, Raita Goseki, Hideyuki Otsuka, Fixation and Modification of Dynamic Covalent Disulfide Linkages in Polymer Main Chains by Insertion Reaction of Styrene Derivatives, The 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME 2015), Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, 2015/10/20 (2015/10/18-22).
- (20) Akira Takahashi, Tomoyuki Ohishi, Raita Goseki, Hideyuki Otsuka, Degradable Epoxy Resins Composed of Dynamic Covalent Disulfide Linkages, The 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME 2015), Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, 2015/10/19 (2015/10/18-22).
- (21) Hideyuki Otsuka, Hironori Oka, Raita Goseki, Polymer Reactions Based on Mechanocleavable Dynamic Covalent Linkages, Japan-Korea Joint Symposium 2015 (JKJS 2015), Kitakyushu, Japan, 2015/10/29 (2015/11/28-30). (招待講演)
- (22) 大塚英幸, 動的共有結合化学を利用する高分子反応系の開発 ~自己修復性および力学応答性を中心に~, 平成27年度日本接着学会東北支部講演会, 日本大学工学部(福島県郡山市), 2015/12/7. (招待講演)
- (23) Hideyuki Otsuka, Molecular Design of Dynamic Covalent Polymers for Sustainability, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA, 2015/12/15 (2015/12/15-20). (招待講演)

- 講演)
- (24) Nao Suzuki, Tomoyuki Ohishia, Raita Goseki, Hideyuki Otsuka, Structural Reorganization of Linear and Cross-linked Polymers Using Exchange Reactions of Diselenide Bonds, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA, 2015/12/19 (2015/12/15-20).
- (25) Yukako Nakai, Akira Takahashi, Raita Goseki, Hideyuki Otsuka, Fixation and Modification of Dynamic Covalent Polymers: Insertion Reactions of Styrene Derivatives into a Disulfide-containing Polyester, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA, 2015/12/19 (2015/12/15-20).
- (26) 高橋 明, 大石智之, 後関頼太, 大塚英幸, 易分解性を有する動的共有結合エポキシ樹脂の開発, 精密ネットワークポリマー研究会第9回若手シンポジウム, 兵庫県立大学 姫路工学キャンパス(兵庫県姫路市), 2016/3/4
- (27) 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)
- (28) 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. (招待講演)
- (29) 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)
- (30) Hideyuki Otsuka, Takahiro Kosuge, Hironori Oka, Keiichi Imato, Raita Goeki, 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)
- (31) 大塚英幸, 小菅孝浩, 今任景一, 後関頼太, 高分子材料の分子鎖切断と修復過程の可視化および定量解析, 日本機械学会 2016年度年次大会, 九州大学伊都キャンパス(福岡市西区), 2016/9/12 (2016/9/11-14).
- (32) Hideyuki Otsuka, Hironori Oka, Raita Goseki, Dynamic Covalent Elastomers with Mechanochromic Properties, The International Rubber Conference 2016, Kitakyushu International Conference

- Center, Kitakyushu, Fukuoka, Japan, 2016/10/25 (2016/10/24-26).
- (33) 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 (2016/11/10-11/11). (招待講演)
- (34) 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 (2017/1/23-23). (招待講演)
- (35) 大塚英幸, 自己修復性高分子のメカニズムと最近の動向, 新規事業研究会 2017年3月度月例会, 東工大蔵前会館手島記念会議室(東京都目黒区), 2017/3/12 (2017/3/12-12). (招待講演)
- (36) 大塚英幸, 自己修復性高分子材料, ゴム材料フォーラム第30回公開フォーラム, 東京電業会館(東京都港区), 2017/3/29 (2016/3/29-29). (招待講演)
- その他、7件

〔図書〕(計2件)

- (1) 大塚英幸, 後関頼太, 動的共有結合を有する化学ゲル(中野義夫 監修, ゲルテクノロジーハンドブック)p202-208, エヌ・ティー・エス (2014).
- (2) 大塚英幸, 後関頼太, 組み換え可能な共有結合を有する化学架橋システム(有光晃二 監修, ラドテック研究会 編集, UV・EB硬化技術の最新応用展開) p131-138, シーエムシー出版 (2014).

〔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.op.titech.ac.jp/polymer/lab/otsuka/index.html>

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)連携研究者
後関 頼太 (GOSEKI Raita)
東京工業大学・物質理工学院・助教
研究者番号: 20592215