

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17907

研究課題名(和文)新奇力学刺激応答ユニットの開発を指向した高効率な刺激応答性高分子の設計

研究課題名(英文) Design of the high efficient mechano-responsive polymer for development novel mechano-responsive unit

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、鎖中心に力学刺激応答性骨格を有する様々なポリマーを分子設計・合成し、それぞれのサンプルを用いて、ESR測定などの分光計を用いてメカノクロミック特性を評価した。その構造として、結晶性と非晶性、ガラス転移温度などから直鎖や星型といった一次構造や、ミクロ相分離を利用した高次構造を利用する高分子構造を考え、これらの刺激応答性を評価し、高効率な刺激応答性高分子の設計指針を探索した。その結果、力学刺激応答性分子を有する結晶性高分子から、結晶化に伴うメカノクロミズムを初めて確認した。また、星型高分子を導入することで対応する直鎖状高分子と比較して高効率な応答性を示すことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)： In this study, various polymers having a mechano-responsive unit in the mid-chain were designed and synthesized, and their mechanochromic property was evaluated by using electron paramagnetic resonances and UV-vis spectrum. In order to investigate the effect of the mechanochromic behavior, the crystalline, amorphous, and the polymer having different glass transition temperatures were selected.

As a result, a crystalline polymer having a mechano-responsive unit showed mechanochromic behavior when it was crystallized from a melting state. In addition, it was confirmed that longer polymer chains induce mechanochemical activation more effectively and found that, in the bulk state, the star polymer has higher sensitivity to mechanical stress compared with a linear polymer having similar molecular weight arm segment.

研究分野：高分子合成

キーワード：力学刺激応答性高分子 星型高分子 結晶性高分子 ラジカル ESR測定

1. 研究開始当初の背景

研究開始時、これまで困難であると考えら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。高分子材料においては、力学的な刺激により主鎖中の結合部位の一部で切断が生じ、分子量が低下する場合は古くより知られていた。最近では、スピロピラン骨格を主鎖中に導入した高分子において、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促進され視覚的に変色することが米国のグループによって報告された (*Nature*, 2009)。これを契機に力学的刺激による色調変化や反応性物質変換を利用し、視覚的な損傷検知や触媒的な反応への応用が多く研究されるようになってきた。

2. 研究の目的

本研究では、力学的刺激に応答する新たな分子ユニットの開発を指向し、高分子の一次・高次構造と力学的刺激応答性を明らかにすることを目的として研究を行った。これまでに申請者は、力学的な刺激によって安定な青色ラジカル種が与えられるジアリールペンゾフラノン(DABBF)誘導体 (図 1) を導入した高分子を用いて、繰り返しメカノクロミック特性を示す高分子の創製に携わってきた。しかしながら、このような特性を発現する分子骨格は非常に稀であり、解明されていない点は未だ多く存在していた。例えば、刺激応答性ユニットを有していても、高分子の種類や構造(側鎖や鎖末端に存在)によっては刺激応答性を示さないなどである。そのため、力学的応答性は化学種のみならず高分子の一次構造や高次構造の違いによって大きく異なると予測した。これらの関係が明らかになれば、将来的に高効率な結合解離に伴う化学変化を起こすことが期待でき、力学的応答性の解明に繋がるとともに新たな刺激応答性ユニットの開発にも繋がると考えた。

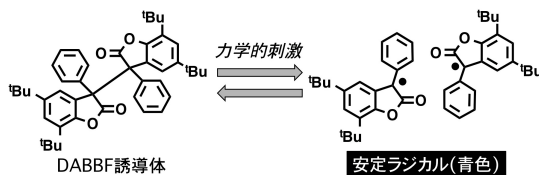


図 1 ジアリールペンゾフラノン(DABBF)誘導体の可逆的開裂

とりわけ本研究では、高分子鎖の中心に力学刺激応答性骨格を有するポリマーを分子設計・合成し、効率的な力学的応答(着色)を示す分子骨格を調査することを目的とした。得られる高分子を用いて、定性的な解析のみならず、引張試験、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。このような空気中でも高い安定性を有するラジカル種を利用することで高分子のダメー

ジを色調変化として検出可能とする高分子材料創製を目指した。

3. 研究の方法

鎖中心に力学刺激応答性骨格を有する様々なポリマーを分子設計・合成し、それぞれのサンプルを用いて、ESR 測定や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。その構造としては、結晶性と非晶性、ガラス転移温度などから直鎖や星型といった一次構造や、ミクロ相分離を利用した高次構造を利用する高分子構造を考え、これらの刺激応答性を評価し、高効率な刺激応答性高分子の設計指針を探索した。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も進めた。

4. 研究成果

まず、高分子鎖中心に力学応答性分子を導入する系統的な方法の確立から研究に着手した。その手法としては DABBF 誘導体となるジオール化合物を出発原料として、i)高分子の開始剤法や ii)特定の官能基変換を行った後に高分子とのカップリング反応を行った。

ジオール誘導体は、結晶性高分子であるポリ(ϵ -カプロラクトン)等の合成開始点として利用することが可能であると考え、スズ触媒存在下 110 °C で様々な開環重合性モノマーを用いて重合を行った。その結果、 ϵ -カプロラクトンやラクチドをモノマーとして用いることで開環重合が進行し、対応する鎖中心に力学応答性分子を有する直鎖状ポリマーを合成できた。また、ジフェニルリン酸を触媒として利用することでも同様なポリマーの合成が可能であり、分子量や分子量分布が制御されたポリマーを合成できることを明らかにした。このように、i)DABBF ジオール誘導体を開始点として利用でき、異なる性質(結晶性・非晶性)やガラス転移点を有するポリマーを系統的に調製した。

また、ii)においてはアジド-アルキンクリック反応を利用することで鎖中心に力学刺激応答性ユニットを有する高分子の合成に成功した。具体的には、ジオール誘導体とヘキシン酸クロリドとのエステル化反応によってアルキン誘導体へと官能基変換し、アジド末端ポリマーとのクリック反応を行った。ここで、アジド末端ポリマーはリビングアニオン重合や制御系ラジカル重合である ATRP を利用することにより合成を行った。この際、テトラオール誘導体やポリマー鎖中にアジド基を有するポリマーを用いることで直鎖状高分子のみならず星型高分子の合成に成功した。

このようにして合成したポリマーを室温、大気下において乳鉢ですり潰し、その際の色調変化を定性的に観察したところ、ガラス転移温度 (T_g) に強く依存した色調変化が観察

された。特に T_g が室温より高いポリマーである DABBF 含有ポリラクチドやポリメタクリル酸メチルは結晶性の有無に関わらず、すり潰し試験によって青色を呈した。一方、 T_g が室温より低い非晶性ポリマーであるポリカプロラクトン-ラクチドの共重合体やポリメチルアクリレートからは、色調変化が観察されなかった。しかしながら、 T_g が室温より低いポリマーであっても結晶性を有するポリ(ϵ -カプロラクトン)からは顕著な色調変化が観察された。また、色調変化が見られたサンプルを融点以上まで熱すると瞬時にその青色が消色する様子が観測された(図 2)。従って、DABBF 含有ポリマーのメカノクロミック特性においてポリマーの結晶性が重要な役割を果たしており、結晶ドメインによってラジカルの再結合が抑制されていることがわかった。

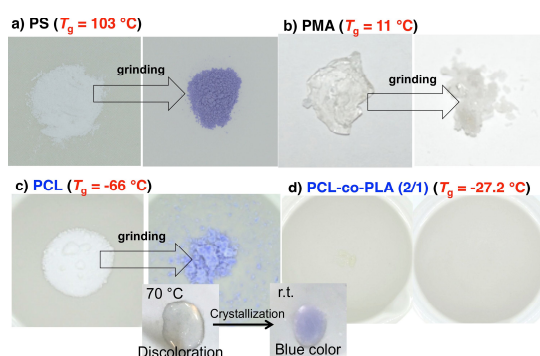


図 2 ジアリールピベンゾフラン(DABBF)骨格を有する種々のガラス転移温度を有する結晶性・非晶性高分子のメカノクロミズム

また、非常に興味深いことに、この溶融状態にある DABBF 含有ポリ(ϵ -カプロラクトン)を室温まで徐冷していくと、外部から力学的刺激を与えていないにも関わらず、再度、青色着色する様子が観察された(図 2)。この現象を詳細に調べるため、温度可変 ESR 測定を用いて DABBF 含有ポリ(ϵ -カプロラクトン)を結晶化させた際の DABBF 解離率の算出を行った。その結果、70 °C で融解した状態では、DABBF 解離率は 0.017% であり、その後 50 °C まで温度を下げていくと、解離率は減少していった。これは、温度降下にともない平衡状態にある DABBF の平衡が結合側に傾いたためであると考えている。さらに温度を下げると 40 °C で解離率が急増し、その後も 0 °C まで DABBF 解離率が増加していった。このとき、40 °C での解離率は 0.061% であり、0 °C では 0.078% であった。急激に解離率が増大した温度は、DSC 測定により見積もった結晶化温度 (38 °C) と良い一致を示した。

さらに、DABBFdiol 誘導体とポリ(ϵ -カプロラクトン)のホモポリマーとの混合系についても同様に冷却過程 (70 °C-0 °C) における EPR 測定を行い、DABBF の解離率を追跡した。その結果、70 °C から 0 °C において解離

率は 0.0013 % でほぼ一定の値を示していた。それゆえ、ポリマー鎖の結晶化による局所的な発熱によって DABBF が解離しているのではないこと、また DABBF に連結された分子鎖の結晶化によって力学的刺激が伝達されることが明らかになった。

一方で、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、構造の違いによる影響も併せて系統的に調査した。その結果、ポリスチレンを用いた場合、分子量の増加に伴い力学応答性が高くなることが明らかとなった。また、高分子の形状に注目すると、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。加えて、分岐数を 4 本鎖・8 本鎖と変化させると、それに伴い力学応答性が上昇することがわかった。これらの変化を ESR 測定により定量化すると同程度の分子量 (約 1 万) の腕セグメント数が 2, 4, 8 と増加するにつれ、DABBF 解離率は 14, 25, 38% と高感度な値を示すことを明らかにした(図 3)。

以上のように様々な分子設計を行うことで、DABBF を用いた高感度な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。

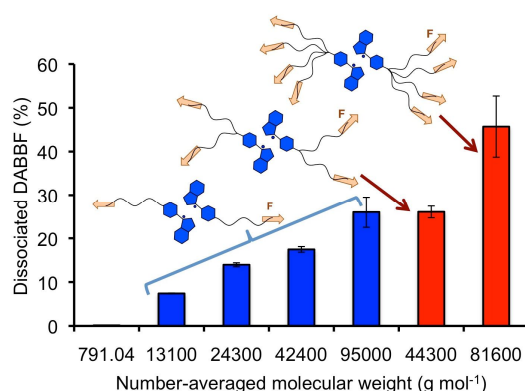


図 3 DABBF 骨格を鎖中心に有する直鎖・星型高分子のメカノクロミズム特性

研究全体を通して、ラジカル種由来の色の变化を、紫外可視吸収測定のみならず、写真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・再結合する反応性物質の開発や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。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 12 件)

1. Raita Goseki, Kota Togii, Syunsuke Tanaka, Shotaro Ito, Takashi Ishizone, Akira Hirao, Precise Synthesis of Novel Star-Branched Polymers Containing Reactive

- Poly(1,4-divinylbenzene) Arm(s) by Linking Reaction of Living Anionic Poly(1,4-divinylbenzene) with Chain-(α -Phenylacrylate)-Functionalized Polymers, *Macromolecules*, **48**, 2370–2377 (2015). (査読有) DOI: 10.1021/acs.macromol.5b00352
2. Raita Goseki, Suguru Onuki, Syunsuke Tanaka, Takashi, Ishizone, Akira Hirao, Living Anionic Polymerization of 1,4-Diisopropenylbenzene, *Macromolecules*, **48**, 3230–3238 (2015). (査読有) DOI: 10.1021/acs.macromol.5b00575
 3. Yuuki Kosaka, Susumu Kawauchi, Raita Goseki, Takashi Ishizone, High Anionic Polymerizability of Benzofulvene: New Exo-Methylene Hydrocarbon Monomer, *Macromolecules*, **48**, 4421–4430 (2015). (査読有) DOI: 10.1021/acs.macromol.5b00944
 4. Raita Goseki, Syunsuke Tanaka, Akira Hirao, Takashi Ishizone, Living anionic polymerization of divinylbenzene derivatives, *Kobunshi Ronbunshu*, **72**, 395-409 (2015). (査読有) DOI: 10.1295/koron.2015-0004
 5. Haruka Ohishi, Yuuki Kosaka, Keita Kitazawa, Raita Goseki, Susumu Kawauchi, Takashi Ishizone, Living Anionic Polymerization of α -Methyleneindane: An Exo-Methylene Hydrocarbon Monomer, *Macromolecules*, **48**, 6900-6908 (2015). (査読有) DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01601
 6. Shotaro Ito, Raita Goseki, Ian Manners, Takashi Ishizone, Akira Hirao, Successive synthesis of multiarmed and multicomponent star-branched polymers by new iterative methodology based on linking reaction between block copolymer in-chain anion and α -phenylacrylate-functionalized polymer, *Macromol. Chem. Phys.*, **216**, 1523–1533 (2016). (査読有) DOI: 10.1002/macp.201500148
 7. 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
 8. 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>
 9. 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
 10. Raita Goseki, Shotaro Ito, Emi Akemine, Akira Hirao, Facile Synthesis of Multiarmed and Multicomponent Star Polymers by New Iterative Methodology Using (Formyl-Protected 1,3-Dioxolane)-End-Functionalized Polymer Anions, *Polym. Chem.*, **7**, 6170–6177 (2016). (査読有) DOI: 10.1039/c6py01341d
 11. 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
 12. 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
- 〔学会発表〕(計 24 件)
1. 岡 宏哲, 後関頼太, 大塚英幸, 分子鎖中央にジアリールビベンゾフラン骨格を有する高分子のメカノクロミック特性に及ぼすガラス転移温度の影響, 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).
 2. 古川茂樹, 岡 宏哲, 後関頼太, 大塚英幸, 分子鎖中央にジアリールビベンゾフランを有する結晶性ポリマーの合成とメカノクロミック特性, 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).
 3. 鷲見聡一, 後関頼太, 大塚英幸, マルチアリールエタン型新規動的共有結合ポリマーの合成とメカノケミカル反応, 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).
 4. Raita Goseki, Toshikazu Sumi, Hideyuki Otsuka, Synthesis and Properties of Novel Mechanochromic Polymers with Tetraarylsuccinonitrile Unit, Japan-Taiwan Bilateral Polymer Symposium 2015 (JTBPS 2015), Hokkaido University, Sapporo, Japan, 2015/9/5 (2015/9/2-6). (招

- 待講演)
5. 後関頼太, 岡宏哲, 古川茂樹, 大塚英幸, メカノクロミック材料の創製を指向したジアリールビベンゾフラノン含有高分子の精密合成とその特性, 第 64 回高分子討論会, 東北大学川内キャンパス (宮城県仙台市), 2015/9/15 (2015/9/15-17).
 6. 鷺見聡一, 後関頼太, 大塚英幸, テトラアリアルスクシノニトリル骨格を有する反応性高分子の合成と主鎖切断反応に伴うメカノクロミズム特性, 第 64 回高分子討論会, 東北大学川内キャンパス (宮城県仙台市), 2015/9/15 (2015/9/15-17).
 7. 古川茂樹, 岡宏哲, 後関頼太, 大塚英幸, 分子鎖中央にジアリールビベンゾフラノンを有する結晶性ポリマーの合成とメカノクロミック特性, 第 64 回高分子討論会, 東北大学川内キャンパス (宮城県仙台市), 2015/9/15 (2015/9/15-17).
 8. Hironori Oka, Tomoya Sato, Keiichi Imato, Tomoyuki Ohishi, Raita Goseki, Hideyuki Otsuka, Mechanochromic Linear and Star Polymers with Diarylbibenzofuranone Functionality in the Center of Their Architectures, The 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME 2015), Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, 2015/10/20 (2015/10/18-22).
 9. Toshikazu Sumi, Raita Goseki, Hideyuki Otsuka, Synthesis of Reactive Polymers with a Tetraarylsuccinonitrile Unit and Their Mechanochromism Caused by Main Chain Scission, The 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME 2015), Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, 2015/10/20 (2015/10/18-22).
 10. Shigeki Furukawa, Hironori Oka, Raita Goseki, Hideyuki Otsuka, Synthesis and Mechanochromic Property of Crystalline Polymers with Diarylbibenzofuranone in the Center of Polymer Chains, The 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME 2015), Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, 2015/10/20 (2015/10/18-22).
 11. Raita Goseki, Toshikazu Sumi, Marina Nukui, Hideyuki Otsuka, Synthesis and Properties of Novel Mechanochromic Polymers with Multiarylethane Units, 14th Pacific Polymer Conference (PPC-14), Grand Hyatt Resort and Spa, Kauai, Hawaii, USA, 2015/12/11 (2015/12/9-13).
 12. Hironori Oka, Tomoya Sato, Keiichi Imato, Tomoyuki Ohishi, Raita Goseki, Hideyuki Otsuka, Mechanochromic Property of Dynamic Covalent Polymers with Diarylbibenzofuranone Functionality in the Center of Their Structures, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA, 2015/12/19 (2015/12/15-20).
 13. Toshikazu Sumi, Raita Goseki, Hideyuki Otsuka, Synthesis and Mechanochromic Behavior of Novel Dynamic Covalent Polymers with Multiarylethane Units, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA, 2015/12/19 (2015/12/15-20).
 14. Shigeki Furukawa, Hironori Oka, Raita Goseki, Hideyuki Otsuka, Synthesis and Mechanochromic Property of Crystalline Polymers with Diarylbibenzofuranone, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA, 2015/12/19 (2015/12/15-20).
 15. 後関頼太, 岡宏哲, 大塚英幸, 構造中心にジアリールビベンゾフラノンを有するトリブロックエラストマーのメカノクロミック特性, 第 65 回高分子年次大会, 神戸国際会議場・展示場 (兵庫県神戸市), 2016/5/25 (2016/5/25-27).
 16. 鷺見聡一, 後関頼太, 大塚英幸, 異なる置換基を有するテトラアリアルスクシノニトリル骨格含有ポリマーの合成と力学的刺激に対する反応性評価, 第 65 回高分子年次大会, 神戸国際会議場・展示場 (兵庫県神戸市), 2016/5/27 (2016/5/25-27).
 17. 古川茂樹, 岡宏哲, 後関頼太, 大塚英幸, 構造中心にジアリールビベンゾフラノンを有する結晶性高分子の結合開裂に基づくメカノクロミズム, 第 65 回高分子年次大会, 神戸国際会議場・展示場 (兵庫県神戸市), 2016/5/27 (2016/5/25-27).
 18. 鷺見聡一, 貫井麻理菜, 後関頼太, 大塚英幸, テトラアリアルスクシノニトリル骨格を有する力学応答性高分子の合成とメカノクロミック特性, 第 65 回高分子討論会, 神奈川大学 横浜キャンパス (神奈川県横浜市), 2016/9/15 (2016/9/14-16).
 19. 古川茂樹, 岡宏哲, 後関頼太, 大塚英幸, 構造中心にジアリールビベンゾフラノンを有する結晶性高分子のメカノクロミズムにおける結晶性の影響, 第 65 回高分子討論会, 神奈川大学 横浜キャンパス (神奈川県横浜市), 2016/9/16 (2016/9/14-16).
 20. 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).
21. Raita Goseki, Toshikazu Sumi, Marina Nukui, Hideyuki Otsuka, Design of mechano-responsive multiarylethane-based dynamic covalent polymers and their mechanochromic property, 13th International Symposium on Stimuli-responsive Materials, Hilton Sonoma Wine Country, Santa Rosa, California, USA, 2016/10/25 (2016/10/23-25).
22. Toshikazu Sumi, Raita Goseki, Hideyuki Otsuka, Control of Mechanical Responsiveness Based on Electronic State Change of Tetraarylsuccinonitrile Units in Mechanochromic Polymers, The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC2016), Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan, 2016/12/16 (2016/12/13-16).
23. Shigeki Furukawa, Hironori Oka, Raita Goseki, Hideyuki Otsuka, Effect of Crystallinity on Mechanochromism of Mechano-responsive Polymers Based on Bond Dissociation, The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC2016), Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan, 2016/12/16 (2016/12/13-16).
24. 後関頼太, 発色・発光を可能とする分子を用いたメカノクロミック材料の開発、第34回高分子学会千葉地域活動若手セミナー, 東京理科大学葛飾キャンパス(東京都葛飾区), 2017/3/7. (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

6. 研究組織

(1)研究代表者

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

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者
なし