

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 7 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620175

研究課題名(和文) エレクトロスピンニング法を利用するメカノクロミック不織布の開発

研究課題名(英文) Development of Mechanochromic Non-woven Fabrics by Electro-spinning

研究代表者

大塚 英幸(Otsuka, Hideyuki)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：00293051

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、力学的刺激により色が変化する「メカノクロミック特性」を有するジアリールピベンソフラン分子骨格を導入したいくつかの高分子を合成し、エレクトロスピンニング法と呼ばれる紡糸技術を用いて、メカノクロミック特性を有するナノファイバー不織布の作製を検討した。その結果、いくつかのメカノクロミック高分子を合成することができ、エレクトロスピンニング条件の工夫により、これらのメカノクロミック高分子ナノファイバー作製の最適条件を明らかにすることができた。

研究成果の概要(英文)：Mechanochromic polymers, which change their colors in response to mechanical stress, have attracted much attention and experienced significant progress in recent years. One of the representative strategies for developing mechanochromic polymers is to incorporate mechanically sensitive units into the polymer chains. Previously, we found that diarylbibenzofuranone (DABBF) mechanically undergoes homolytic bond dissociation of the central carbon-carbon bonds to corresponding carbon radicals, which show blue color. In the present study, we synthesized some mechanochromic polymers by introducing DABBF units into the main chains. We also found that non-woven fabrics of the mechanochromic polymers can be developed by electro-spinning.

研究分野：高分子・繊維材料

キーワード：ナノファイバー 高分子機能材料 反応性高分子 エレクトロスピンニング メカノクロミズム

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、ナノテクノロジー発展の一環として繊維材料のナノサイズ化が国内外で精力的に検討され、エレクトロスピンング法によるナノファイバー不織布作製技術が確立された。現在、エレクトロスピンング装置は市販されており、多くの研究者が容易にアクセスでき、ほとんどの有機高分子をナノファイバー化することが可能とされている。一方で最近、米国のグループは、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が、力学的な刺激（引張応力）によってスピロピラン骨格の転位反応に起因して変色することを見出した(Nature, 2009)。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、高分子材料が受けてい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る。

(2) 一方で研究代表者は以前、ジアリールピベンゾフラノン(DABBF)誘導体に応力を印加すると、DABBF 分子の中央の炭素-炭素共有結合が均一開裂し、ラジカルが発生することで着色し、ラジカルが再結合することで退色することを見出した(図1)。しかしながらDABBF 骨格を高分子骨格中に導入しても、メカノクロミック特性が必ずしも発現されるとは限らず、該当する共有結合に対して分子レベルで効果的に応力を伝える必要があると考えた。そこで、分子鎖を配向させることで、効率的にDABBF 分子に応力が印加され、高いメカノクロミック特性を発現できるのではないかと着想し、エレクトロスピンング法(図2)の活用に着目した。

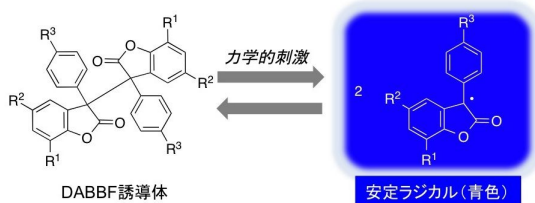


図1 ジアリールピベンゾフラノン(DABBF)誘導体の可逆的開裂

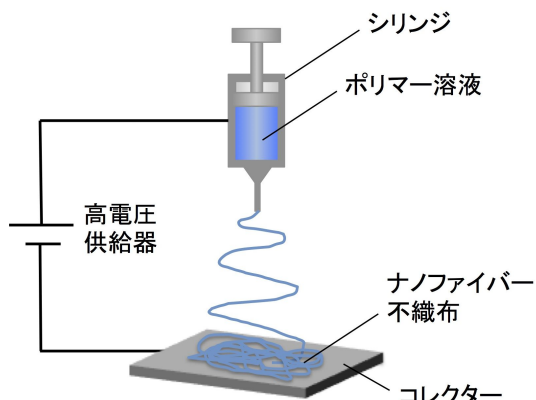


図2 エレクトロスピンングによるナノファイバー不織布の作製(模式図)

2. 研究の目的

本研究では、メカノクロミック分子としてDABBF 誘導体を主鎖中に導入したいくつかの高分子を合成し、それらを用いてエレクトロスピンング法によりメカノクロミック特性を有するナノファイバー不織布の創製を行うことを目的とした。具体的には、溶媒、濃度、引加電圧、他のポリマーとのブレンド等、の工夫により、ナノファイバー作製の最適条件を明らかにする。力学的なストレス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元の色に戻る、従来にはない全く新しいメカノクロミック不織布の創製を目指した(図3)。

3. 研究の方法

(1) 初年度は、メカノクロミック高分子の大量合成を行うことから研究をスタートした。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(エレクトロスピンング装置)によりナノファイバー不織布を作製した。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。
(2) 2年度目は、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不織布を作製し、メカノクロミック特性の異方性等を評価した。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。

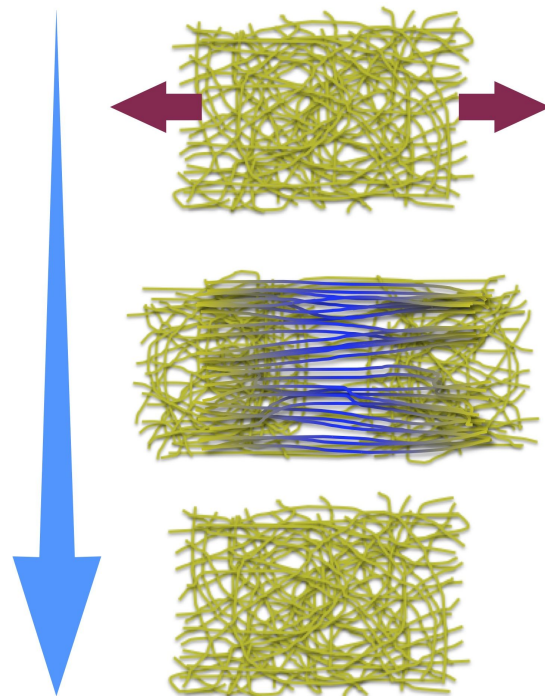


図3 メカノクロミックナノファイバー不織布の概念図

4. 研究成果

(1) 初年度は、メカノクロミック高分子の合成から研究に着手した。DABBF のジオール誘導体を、報告済の合成手法に準じて合成を行った。その後、DABBF のジオール誘導体を出発原料として、主鎖中にDABBF 骨格を

有するいくつかの高分子を合成した(一例として、図4にポリウレタンの模式図を示す)。核磁気共鳴スペクトル測定、赤外分光測定、サイズ排除クロマトグラフィー測定等により、目的高分子の生成を確認した。また、高分子合成の手法を駆使することで、DABBF骨格を有する結晶性ポリマーおよびアモルファスポリマーを得ることに成功した。得られた高分子のサンプルは、一般的な有機溶媒に対して概ね十分な溶解性を有しており、エレクトロスピンニング法に適したポリマーの高濃度溶液を調製できることが明らかとなった。

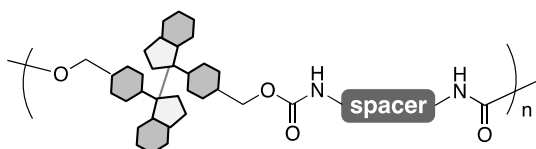


図4 主鎖中にジアリールビベンゾフラン(DABBF)骨格を有するポリウレタン

上述の合成法と並行して、ナノファイバー防止装置(エレクトロスピンニング装置)を用いて、ナノファイバー不織布の調製条件の検討を開始した。エレクトロスピンニング装置は、他研究室のものを使用することができたため、購入することなく利用することができた。ポリマー溶液を調製するための溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミドを用いた。その結果、目視および走査型電子顕微鏡を用いてナノファイバーの生成を確認した。走査型電子顕微鏡観察の際には、ナノファイバー以外の構造体生成の確認、ナノファイバー直径の計測なども併せて行った。得られたナノファイバーフィルムの力学物性評価を行った結果、通常のポリマーフィルムとは異なる力学物性を示すことも明らかとなった。

(2) 2年度目は、初年度に得られた知見を基にして、高配向ナノファイバー不織布を調製し、メカノクロミック特性の評価を行った。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を調製できた。得られたナノファイバー不織布に関して、配向方向に対して垂直および平行方向の応力を印加することで、異方性を評価した。今回用いたサンプルでは、メカノクロミック特性の感度が大幅に向上するにはいかなかったが、ファイバー状のサンプルにおいてもメカノクロミック特性が発現することを明らかにした。

具体的には、ナノファイバー作製の確認は走査型電子顕微鏡観察により行い、特性評価に関しては、電子スピン共鳴スペクトル測定や引張試験などを用いて行った。主として結晶性のポリカプロラク톤を用いたが、結晶のラメラ方向がファイバーの軸方法に直行したため、効率的にメカノクロミック分子に力学的なエネルギーが伝わらなかった可能

性も考えられる。一方で、セグメント化ポリウレタンを利用することで、ファイバー状のサンプルにおいても、メカノクロミック特性が発現することを見出した。着色はフィルム状のサンプルと比較すると決して顕著ではないものの、今後の研究展開に向けて重要な研究成果となった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計5件)

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

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

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

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

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>

[学会発表](計14件)

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)
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).
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, Yokosuka, Kanagawa, Japan, 2014/11/14(2014/11/13-16).
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)
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)
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)
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)
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)
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)
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)
Hideyuki Otsuka, Hironori Oka, Raita Goseki, Polymer Reactions Based on Mechano-cleavable Dynamic Covalent Linkages, Japan-Korea Joint Symposium 2015 (JKJS 2015), Kitakyushu, Japan, 2015/10/29 (2015/11/28-30). (招待講演)
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)
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)
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).

〔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.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・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 00293051

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし