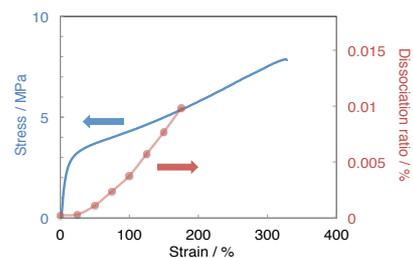
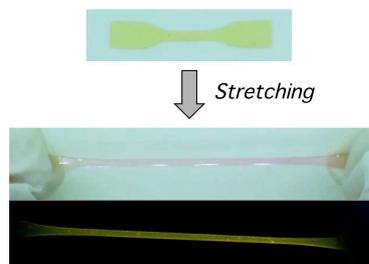
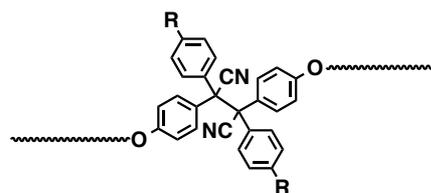


平成 27 年度工学系共通経費による顕彰と研究助成 成果報告書

所 属	有機・高分子物質専攻
研究者(ふりがな)	後関 頼太(ごせき らいた)
タイトル	力学的刺激により発光する高分子材料の創製
助 成 名	工系若手奨励賞
採択金額	700,000 円
<p>研究の背景</p> <p>近年、これまで最も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る。とりわけ力学的刺激で色調の変化するメカノクロミックポリマーが注目を集めており、材料の損傷を検知や、深刻な破壊の未然防止などへの応用が期待されている。これまでに、視覚的な色調変化を可能にする化学種がいくつか報告されてきたが、その変化を定量的に評価するには至っていないのが現状であった。本研究では、力学的刺激により定量的な評価が可能な安定ラジカル種を発生する新たなユニットの開発を指向し、色調変化かつ紫外線の照射による黄色発光を繰り返し示すジアリールスクシノニトリル(TASN)誘導体をベースとした高分子材料の創製を目的とする。</p>	
<p>結果と考察</p> <p>この課題に対して、今年度は次の二点の研究課題に取り組んだ。(i) 伸張応力に応じて色調変化および発光可能なフィルム材料の設計ならびにその特性評価と (ii) 化合物の電子環境の変化による結合解離エネルギーの相関である。</p> <p>前者に関して、TASN 誘導体を高分子鎖中に導入したメカノクロミックポリウレタンの合成および、その力学物性やメカノクロミック特性について調査を行った。2つの水酸基を有する TASN (TASN-diol)、ポリテトラメチレングリコール (PTMG) および過剰量の 4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート) (MDI) を反応させたソフトセグメントを形成後、1,4-ブタンジオール (BDO) を追加し、余剰の MDI と反応させることでハードセグメントを形成させ、種々のハードセグメント比からなるセグメント化ポリウレタンを合成した。得られたポリマーより作製したフィルムは、伸張により桃色着色および UV 照射下で黄色蛍光を示した。また、引張時に発生するラジカルの定量評価が可能な引張同時 ESR 測定を行うことで、応力引加初期段階からラジカルを発生する様子が観測された。このように、TASN ユニットを含有するエラストマーを作製することで、発色・発光可能なフィルムの作製に成功した(下図参照)。現在は、異なるハードセグメント比からなるポリマーフィルムとの比較によってクロミズム現象の更なる解明に向けた解析を行っている。</p> <p>後者に関して、電子状態と力学応答性、発色・発光状態の相関に関する調査を行うため、種々の置換基(メトキシ基、メチル基、ニトロ基、ナフチル基)を有する TASN を合成し、それらを導入したポリスチレンの合成を検討した。まず、初期検討として上述した置換基を導入</p>	



した TASN ユニット (TASN-OMe, TASN-Me, TASN-NO<sub>2</sub>, TASN-naph) を合成し、発色・発光を UV または蛍光スペクトル測定により評価し、力学的刺激に対する反応性を ESR 測定により評価した。その結果、すべての TASN ユニットは昇温に伴いラジカル量が増大し、また、それらの g 値が 2.003



と算出されたことから炭素ラジカルが生成していることが示された。van' t Hoff プロットより、結合解離エネルギーを見積もった結果、官能基によってその値は異なり、特に電子求引性官能基の導入により結合解離エネルギーが低下することが示唆された。また、ラジカル種の発色に関しては、電子状態により異なる色調変化が観測されたものの、発光色に関してはいずれも黄色発光を示し、置換基による大きな変化は見られなかった。これらの変化に関しては、現在温度可変 UV 測定や蛍光スペクトル測定によって詳細な調査を行っている。

また、これらのポリマーを用いたポリマーの合成ならびに力学的刺激に対する反応性の相関に関しても現在進行形であり、各種ユニットとクリック反応によって対応する TASN ユニットの有するポリスチレンの合成に成功したところである。結果の一例としてメトキシ基を有する TASN 含有ポリスチレンをすり潰し、その前後におけるラジカル量を ESR 測定により評価したところ、低分子の対応する TASN と比較して、力学的刺激により開裂したラジカル量が約 100 倍に増加していることがわかった。この結果から、ポリマーの分子鎖の影響により、TASN ユニットへかかる応力が大きくなったためであると考えている。また、これに伴い着色・発光の度合いは強く観測されており、高分子内への導入効果が強く観測された。

結論と今後の課題

上述のように、力学応答性分子をセグメント化ポリウレタンの繰り返し単位に導入することで、色調変化および発光可能なフィルム材料の創製に成功した。また、力学応答性分子の電子状態を変化させることで、予想通りその解離エネルギーの制御や発色状態を変化できる可能性を見出した。現在、伸張応力に対する力学応答性分子の開裂メカニズムを明らかにすべく、伸張時の構造や開裂した分子が有する蛍光特性を駆使して解析を進めている。また、作製した電子状態の異なるユニット群をポリマー内部へ導入し、その特性と低分子化合物との相関を図り、ユニークな特性を発現する高分子材料の創製を行っていく予定である。

使用内訳書

費目	内訳	金額
備品 1	真空ポンプ×2	243,000
備品 2	ダイアフラムポンプ	128,000
消耗品	試薬・ガラス器具	329,000
旅費		
その他		
合計		700,000

記入上の注意:

備品は、品名ごとに記入。

差額が生じた場合は、消耗品で調整。

消耗品を購入しなかった場合は、経費の差額と補填した予算科目名を合計額の内訳欄に記入。