

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	蛍光性メカノクロモフォアを有する高分子の力学応答性に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	加藤颯太
Author(English)	Sota Kato
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11963号, 授与年月日:2021年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大塚 英幸,安藤 慎治,桑田 繁樹,戸木田 雅利,小西 玄一,古屋 秀峰
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11963号, Conferred date:2021/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

令和2年度 博士論文

論文題目：蛍光性メカノクロモフォアを有する高分子の力学応答性に関する研究

東京工業大学 物質理工学院応用化学系 応用化学コース

加藤 颯太

本論文は、「蛍光性メカノクロモフォアを有する高分子の力学応答性に関する研究」と題し、全7章から構成されている。本研究で着目した、多角的な解析が可能な分子プローブ、テトラアリースクシノニトリル (TASN) 骨格は力学的刺激に応答して蛍光性ラジカル種を生成する。この蛍光性ラジカル種の定量評価と直接的観察に基づき、「高分子溶液の凍結」と「高分子の結晶化」の事象への力学応答性に関する研究をまとめたものである。

第1章「序論」では、ポリマーメカノケミストリーの変遷、特に材料の破壊から機能性の発現について述べた後、本研究の意義と目的について述べた。

第2章「蛍光性メカノクロモフォアを有する架橋高分子ゲルの凍結誘起メカノフルオレッセンス」では、発色・蛍光性メカノクロモフォアである TASN を架橋点に導入した架橋高分子ゲル (TASN gel, 1,4-ジオキサン) を調製し、溶媒が凝固する際の力を利用した凍結誘起メカノフルオレッセンス (FIMF, 桃色着色と紫外光照射下で黄色蛍光) の観測に初めて成功した。冷却過程の ESR 測定による定量評価から溶媒の結晶化で分子鎖に力が加わり、FIMF を示すことを見出し、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、TASN 骨格の架橋点への導入が FIMF に必要不可欠であることを確認した。FIMF の発現は優れた可逆性を有する一方、溶媒の種類や極性依存性に左右されることを明らかにした。

第3章「室温・空気中で駆動可能な動的共有結合を有する化学ゲルの構造再編成と凍結誘起メカノフルオレッセンス」では、TASN 骨格の動的特性に由来するゲルの構造再編成特性と電子スピン共鳴 (ESR) 測定を駆使し、架橋構造と溶媒の極性が FIMF に及ぼす影響を明らかにした。静的結合を同時に架橋点に導入することで、構造再編成を抑制し化学ゲルとしての安定性を向上させた。また ESR 測定から、動的結合が減少し架橋構造が固定化されるに従い、FIMF における TASN の解離率が上昇し、架橋点への力の伝達強度が向上することを明らかにした。

第4章「凍結誘起型生成ラジカルの反応性を利用した架橋高分子の後天的修飾と物性変化」では、FIMF で生成するラジカル種を反応に利用することで、材料の物性に与える影響を評価した。ビニルモノマーによる FIMF の発現条件を明らかにするとともに、ビニルモノマーの挿入判定にはビニル

基を修飾した蛍光物質を用いることで、FIMF サイクル数の増加に伴い TASN ラジカルと反応し残存する蛍光量が増大することを明らかにした。さらに MAA で FIMF サイクル処理を行なった TASN gel のみ破断エネルギーが2倍程度に向上することを見出し、ESR 測定や力学物性の調査から、この特異な物性変化は、FIMF で生成したラジカルを反応点とするビニルモノマー挿入に起因することを明らかにした。

第5章「蛍光性メカノクロモフォアを導入した結晶性高分子の結晶化誘起メカノフルオレッセンス」では、高分子の結晶化過程において誘起される微小応力を可視化するために TASN 骨格を結晶性高分子であるポリカプロラクトン (PCL) の主鎖中央に導入し、直鎖状の L-PCL と星形の S-PCL を合成した。等温結晶化させた L-PCL の蛍光顕微鏡観察では結晶化誘起メカノフルオレッセンス (CIMF) による強い蛍光が球晶状に確認され、示差走査熱量 (DSC) 測定によって算出した結晶化速度と良い一致を示したことから、結晶化誘起メカノフルオレッセンスが結晶化の際に生じる結晶化に伴う微小応力が駆動力となっていることを証明した。ESR 測定から、分子量依存性はタイ分子として機能する TASN の割合に関与し、一次構造の違いは腕分子の数に依存することを明らかにした。

第6章「結晶性高分子における一軸伸張時の大変形応力の可視化と定量」では、一軸伸張時における歪みが結晶性高分子に与える影響を TASN を介して評価した。第5章と同様の L-PCL と S-PCL の伸張可能な高分子量体を合成し、伸張に伴う TASN の解離挙動をラジカル量の定量と蛍光顕微鏡による観察で評価を行った。一軸伸張試験では、ネッキングの開始箇所では TASN の解離による黄色蛍光が等しい強度で観測されることを明らかにした。さらに ESR 測定から、ラメラ晶へと接続する鎖数が多いと考えられる S-PCL の方が TASN の解離割合が高く、伸張後の再結合挙動が著しく遅くなることを明らかにした。さらに蛍光顕微鏡観察からは完全に球晶が配向することを明らかにし、ラメラ晶の再配列による配向結晶化が起きていると結論づけた。

以上、本研究では室温・空気中で解離・結合状態にある蛍光性の動的共有結合、テトラアールススクシノニトリルを架橋高分子や結晶性高分子に導入し、ESR を用いた「力学応答性の定量評価」と蛍光を利用した「力学応答性の直接的観察」、さらにはその機能性について知見を拡充した。特に、凍結や結晶化が誘起する応力の可視化に成功し、ラジカルの反応性や蛍光特性を利用した応用までその機能性を展開した。これらの知見はメカノクロミックポリマーの設計や材料への新たな機能性付与に大きく貢献し、高度な技術革新につながるものと期待している。