

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

# 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	（工学）
学生氏名： Student's Name	加藤颯太		指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	大塚 英幸 教授	
			指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)		

## 要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

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、テトラアリススクシノニトリル(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) の観測に成功した。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・空气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。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。

第7章「総論」では、本論文の内容について総括した。

これを要するに、本論文は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される。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	加藤 颯太		指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	大塚 英幸 教授	
			指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)		

要旨（英文 300 語程度）

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis is entitled "Study on the Mechanoresponsive Polymers with Fluorescent Mechanochromophores". Tetraarylsuccinonitrile (TASN), which generates relatively stable radicals with yellow fluorescence in response to mechanical stress, is focused as a fluorescent mechanochromophore in this thesis. Based on the quantitative evaluation and the observation of these fluorescent radical species, this paper summarizes the events of "freezing of polymer solution" and "polymer crystallization".

In Chapter 1, the history of polymer mechanochemistry is reviewed and the purpose of this study is discussed.

In Chapter 2, the freezing-induced mechanofluorescence (FIMF) for polymer gels (TASN gels) cross-linked by TASN moiety was studied, which has an excellent reversibility and depends on the solvent polarity and melting point of the solvent.

In Chapter 3, the effects of cross-linked structures on FIMF were studied through the introduction of both non-dynamic covalent bonds and dynamic covalent bonds into the cross-linking points. As the non-dynamic covalent bonds increased, the network reorganization is restricted and the dissociation ratio of TASN in FIMF increased, thereby increasing the strength of force transfer to the cross-linked points.

In Chapter 4, the radical reaction between TASN radicals in FIMF and vinyl monomers under freezing conditions was studied, resulting in toughening the original polymer network. The amount of radicals generated by TASN remains constant even after repeated freezing–thawing cycles and the toughness of the resulting polymers increases with the number of freezing–thawing cycles.

In Chapter 5, micro-mechanical forces during the crystallization process of lamellar crystals in polymeric materials was studied by the introduction of TASN moiety into crystalline polymers. The obtained crystalline polymers allow not only to visualize the stress via fluorescence microscopy but also to evaluate the micro-mechanical forces upon growing polymer lamellar crystals by electron paramagnetic resonance.

In Chapter 6, the fracture behavior of crystalline polymer films under uniaxial stretching was visualized and quantified through the generation of TASN radicals. Micro-scale observation showed that the orientation of the spherulite was visualized through activated fluorescence. The dissociation ratio of TASN and the recombination behavior of TASN radicals are different between linear and star structure of crystalline polymers.

In Chapter 7 summarizes the contents of this thesis.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。  
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).