

可逆的な化学反応に基づく繰り返し駆動可能な応力検知材料の開発

早稲田大学 理工学術院
助教 今任景一

【背景と目的】

我々の周囲の至るところで使用され、生活に不可欠な高分子材料は、今後も更なる需要の拡大が期待されており、寿命や耐久性、信頼性、安全性の向上は必須の課題と言える。高分子材料は、繰り返しの使用や荷重負荷により分子レベルの結合切断や構造変化が生じ、最終的に特性低下や破壊に繋がる。この分子レベルの変化や材料に加わった応力を視覚的に検知することができれば、致命的な損傷が生じる前に材料の修繕や取り替えが可能となり、上記課題の克服が期待できる。また、未だ完全には明らかになっていない高分子材料の疲労や劣化、破壊現象の解明にも繋がると考えられる。

そこで本研究では、応力を加えると青く着色し、応力を取り除くと退色する特殊な分子を高分子構造中に導入することで、加えられた応力を分子レベルで、視覚的に、繰り返し検知できる材料の開発を目的とした。用いる分子として本研究では、ジアリールピベンゾフランオン (DABBF) に着目した (図 1)。DABBF は室温で可逆的な解離・結合の平衡状態にあり、解離種であるラジカルは青色を示す。これまでの研究で、室温では極めて結合側に傾いていた DABBF の平衡が、応力を加えることで解離側へと傾いて青色を呈すること、また解離種のラジカルが空気中でも安定であり、運動性を獲得すると自発的に再結合することを見出している¹。これらの知見を元に、適切に高分子構造を設計することで上記目的の達成を目指した²。

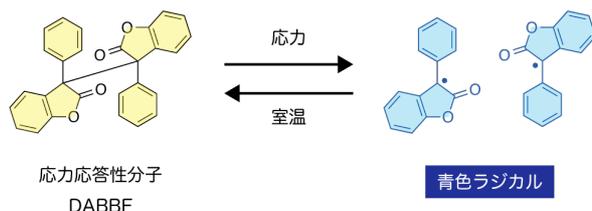


図 1. 応力応答性分子 DABBF の化学構造と平衡状態。

【実験と結果、考察】

これまでの研究から、高分子材料が DABBF に基づいて繰り返し色調変化 (応力検知) を示すには応力印加前後でナノ・マイクロスケールの高分子構造が変わらないこと、また応力印加で一時的に変わったとしても除去により直ちに直すことが必要と考えた。そこで図 2 に示す DABBF を有する高分子を設計・合成した。この高分子は、分子内・分子間で水素結合可能な剛直な部位 (ハードセグメント) と、柔軟で運動性が高い (ガラス転移温度 (T_g) が室温以下) 部位 (ソフトセグメント) を有する。水素結合で凝集したハードセグメントは物理架橋として働いて、応力による不可逆な構造変化を防ぎ、架橋点間を繋ぐ柔軟なソフトセグメントは応力により優先的に伸長して、応力除去でエントロピー弾性により直ちに収縮すると期待した (図 3)。

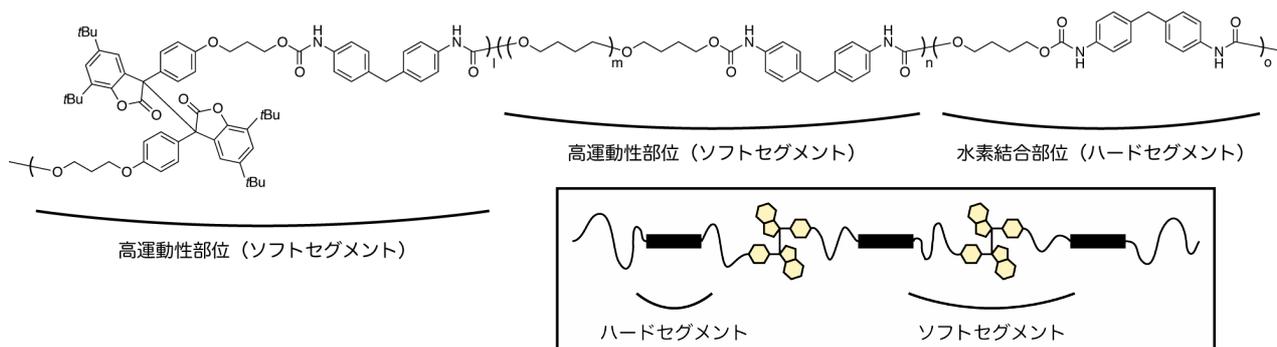


図 2. 合成した DABBF を有する高分子の化学構造。

合成した高分子が図3のような構造を有することは、熱量測定やX線散乱・回折測定などを用いた種々の解析により確認できた。

実際に得られた高分子のフィルムを手で引っ張ったところ、鮮やかな青色を示した(図4)。応力を除いた後、この試料を室温で静置すると青色は数時間かけて徐々に消失した。この試料を再び引っ張ると再度青色を示し、繰り返し応力の検知が可能なのことがわかった。次に、この挙動をラジカルを検出可能な電子スピ

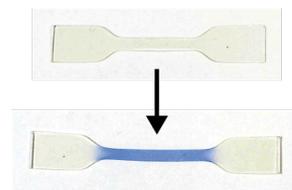


図4. 伸長時の様子.

ン共鳴 (ESR) 測定により評価した。未伸長では観測されなかったスペクトルが伸長により観測され、応力除去によりまた観測されなくなった(図5a)。この挙動は3回繰り返しても殆ど変わらず見られた。また、このときの解離したDABBFの割合を定量したところ、伸長により急激に割合が増大するものの、サイクル間では差異はあまりないことも確認できた(図5b)。引っ張り試験により力学物性を測定した際にも、高分子構造の大きな変化は見られず(図5c)、期待したナノ・マイクロスケールの高分子構造の維持とソフトセグメント変形の即時的な回復が達成により、繰り返しの応力検知が可能になったと考えられる。

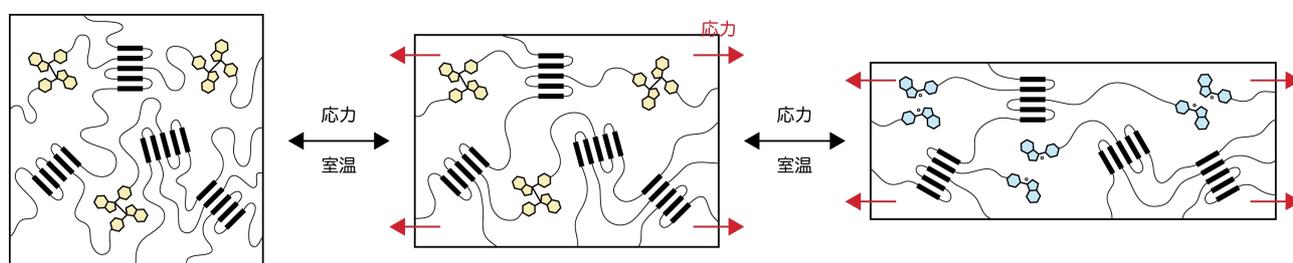


図3. 応力応答性の予想機構.

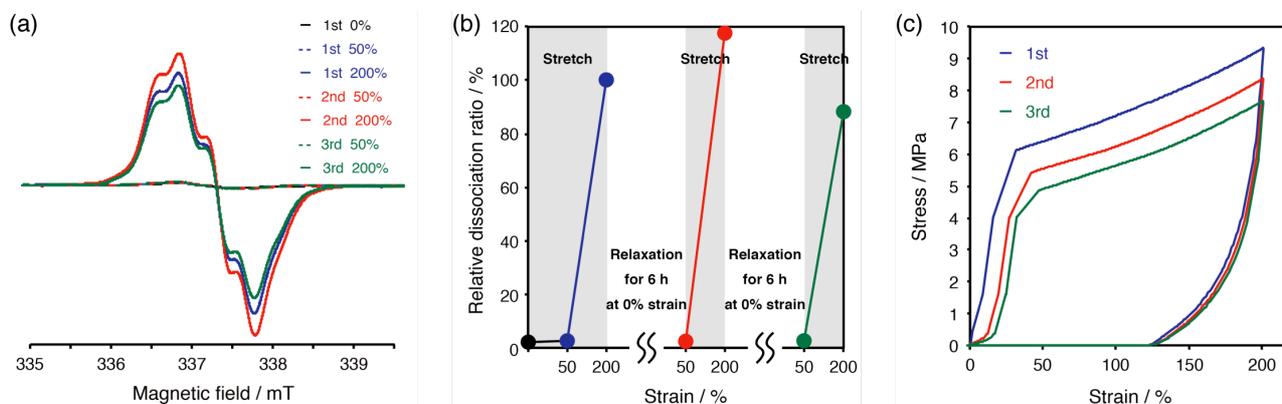


図5. (a) サイクル試験時の各歪みでの ESR スペクトル (b) 各歪みにおける解離した DABBF の割合 (c) 応力-歪み曲線.

【引用】

- 1) (a) K. Imato, A. Irie, T. Kosuge, T. Ohishi, M. Nishihara, A. Takahara, H. Otsuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6168. (b) K. Imato, T. Kanehara, T. Ohishi, M. Nishihara, H. Yajima, M. Ito, A. Takahara, H. Otsuka, *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 1307.
- 2) (a) K. Imato, T. Kanehara, S. Nojima, T. Ohishi, Y. Higaki, A. Takahara, H. Otsuka, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10482. (b) T. Kosuge, K. Imato, R. Goseki, H. Otsuka, *Macromolecules* **2016**, *49*, 5903. (c) H. Oka, K. Imato, T. Sato, T. Ohishi, R. Goseki, H. Otsuka, *ACS Macro Lett.* **2016**, *5*, 1124. (d) K. Imato, J. Natterodt, J. Sapkota, R. Goseki, C. Weder, A. Takahara, H. Otsuka, *Polym. Chem.*, in press.