

# 力を蛍光で高感度可視化 できる高分子

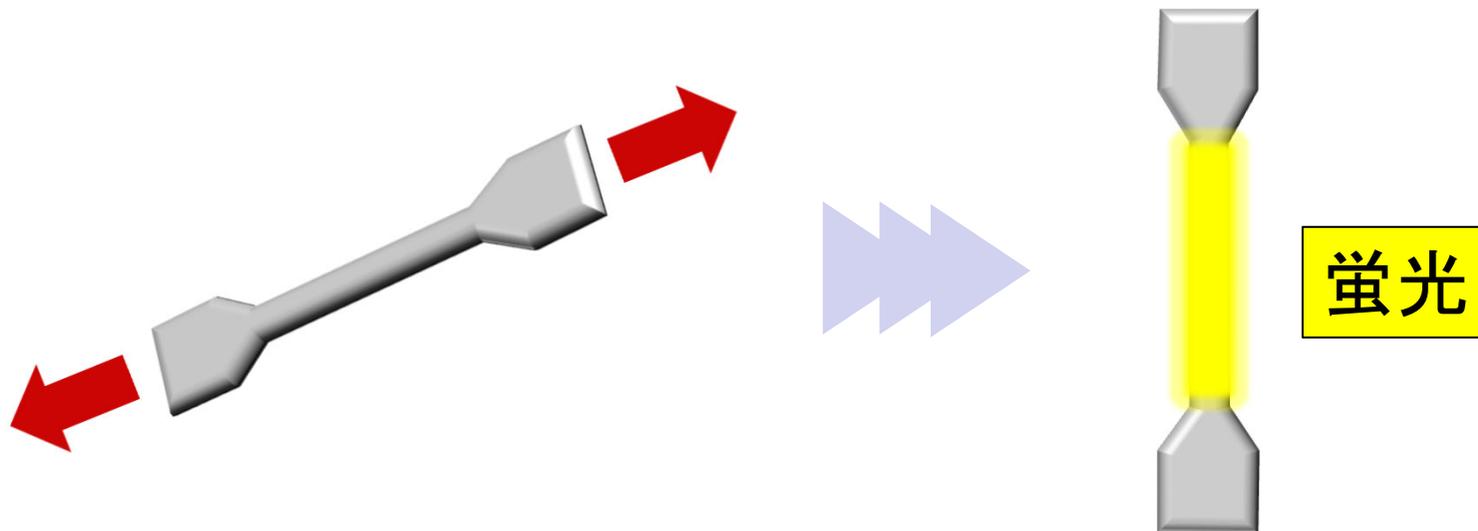
東京工業大学 物質理工学院  
教授 大塚 英幸

2024年9月3日

# 発表概要

今回紹介する技術は、力を蛍光によって高感度可視化できる高分子サンプルを簡便に作製するための架橋剤および添加剤である。

得られる高分子サンプルは、延伸や圧縮などの力学的刺激によって蛍光発光を示す。



# 本日の説明内容

## ■研究背景および従来技術

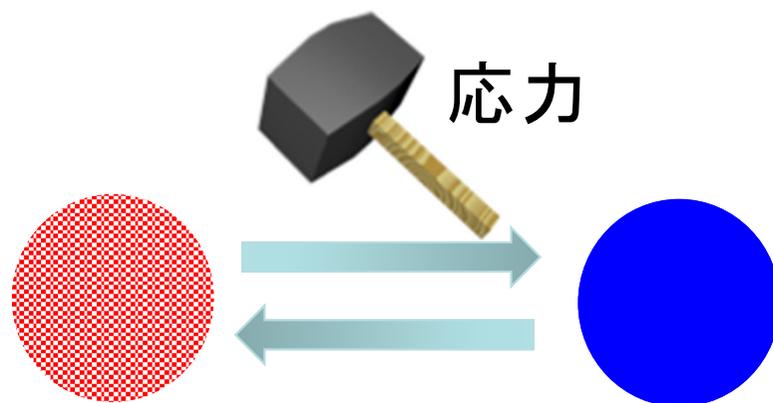
## ■今回の技術

- ・ **架橋剤**によるアプローチ  
（設計指針と活用例）
- ・ **添加剤**によるアプローチ  
（設計指針と活用例）

## ■まとめと関連情報

# メカノクロミック化合物・材料

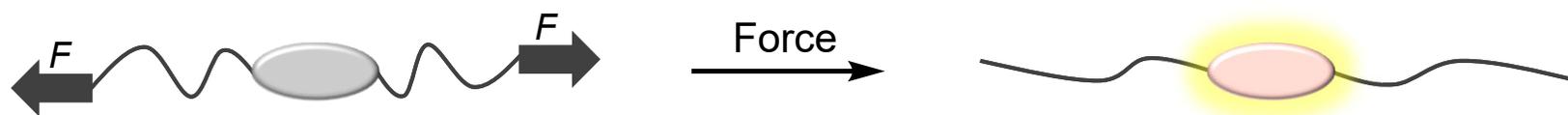
応力によって色彩変化を起こす性質（メカノクロミズム特性）を示す化合物・材料は、メカノクロミック化合物・材料と呼ばれる。



- 材料が受けた応力（力学的なストレス）を、色彩変化により視覚的に示すことができる。
- 応力の度合いや損傷位置を可視化できる。

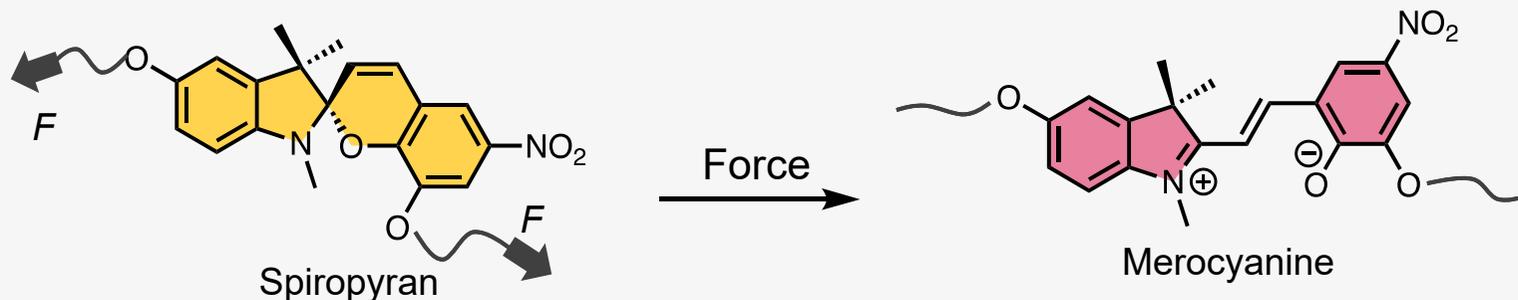
# メカノフォアの設計と高分子への導入

力学応答性分子(メカノフォア)を高分子骨格中に導入することでメカノクロミック高分子を作製可能



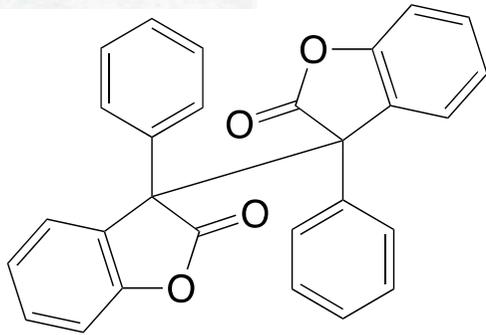
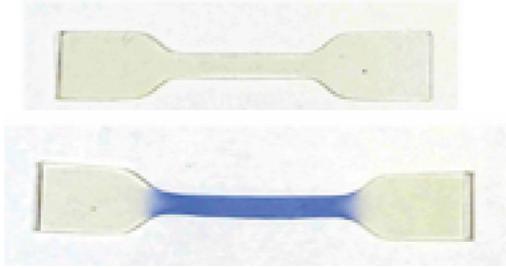
力学応答性分子  
(メカノフォア)

メカノフォアの例:スピロピラン

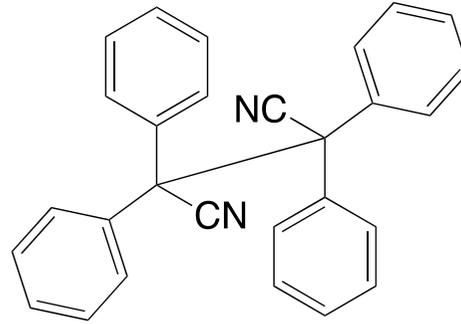


N. R. Sottos *et al.*, *Nature* **2009**, 459, 68.

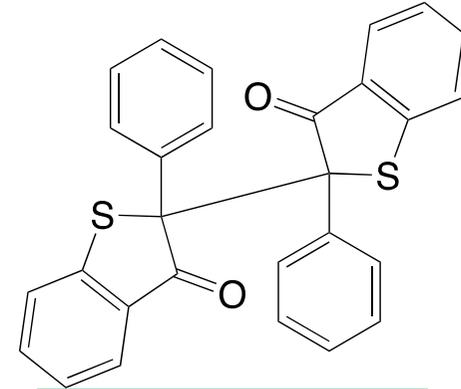
# ラジカル系メカノフォア (演者らの従来技術)



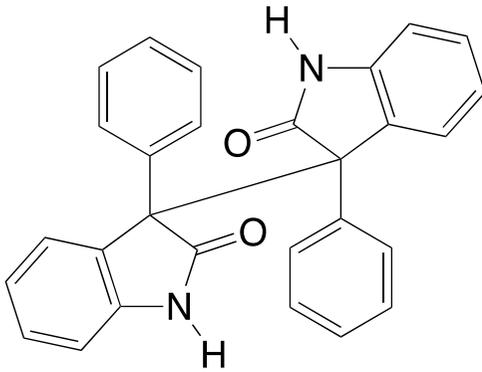
DABBF, Blue



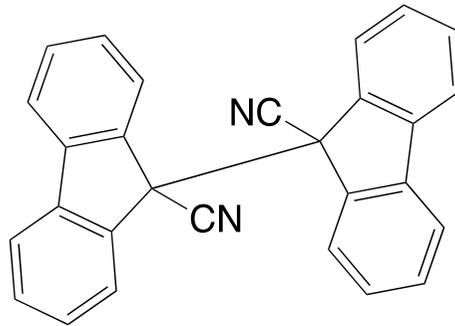
TASN, Pink **Fluorescent**



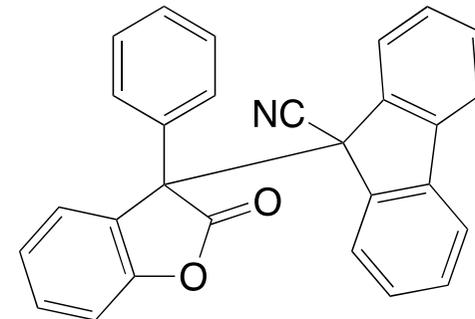
DABBT, Green



DABI, Pink



DFSN, Pink **Thermostable**



ABF/CF, Purple

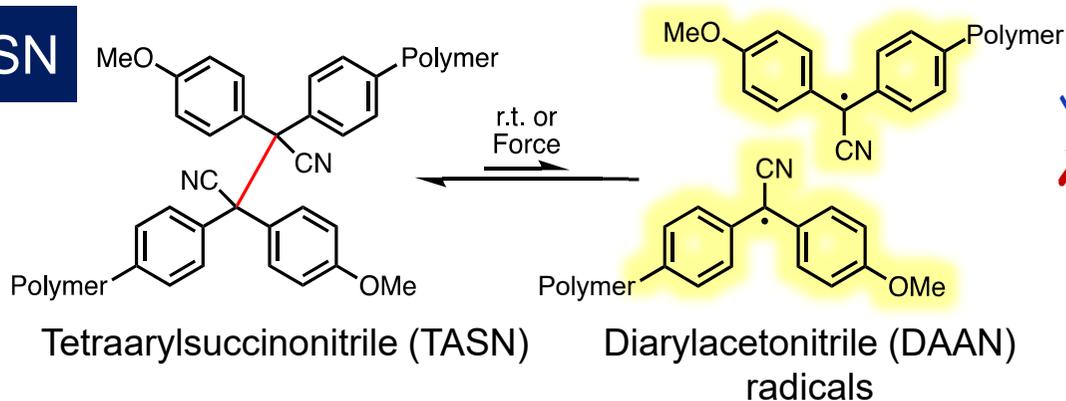
# ラジカル系メカノフォア (演者らの従来技術)

力学的刺激に応答して特定の結合が均等開裂

- 生成するラジカルによる着色や蛍光発光
- 電子スピン共鳴 (ESR) 測定による生成ラジカルの定量評価

特許 第6241702号  
特許 第6758702号

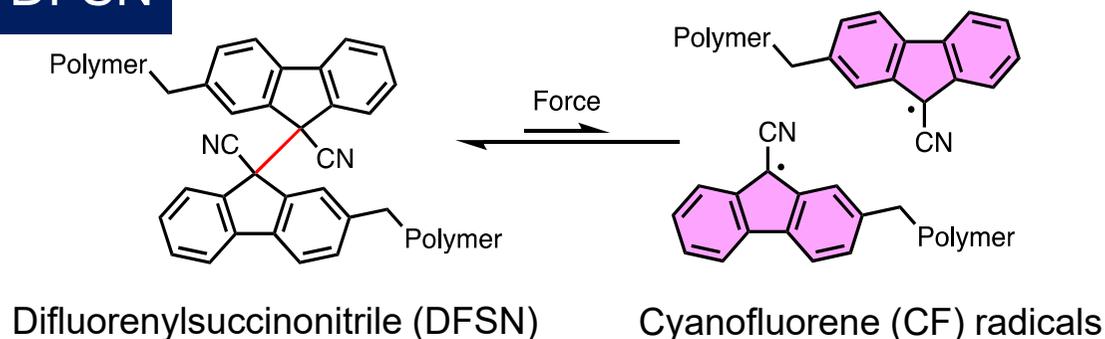
## TASN



- ✓ 蛍光による高感度な可視化
- ✗ ラジカル重合へ適用不可

*Chem. Commun.*, 2017.  
*Nat. Commun.*, 2021

## DFSN



- ✓ ラジカル重合へ適用可能
- ✗ 生成ラジカルは蛍光性なし

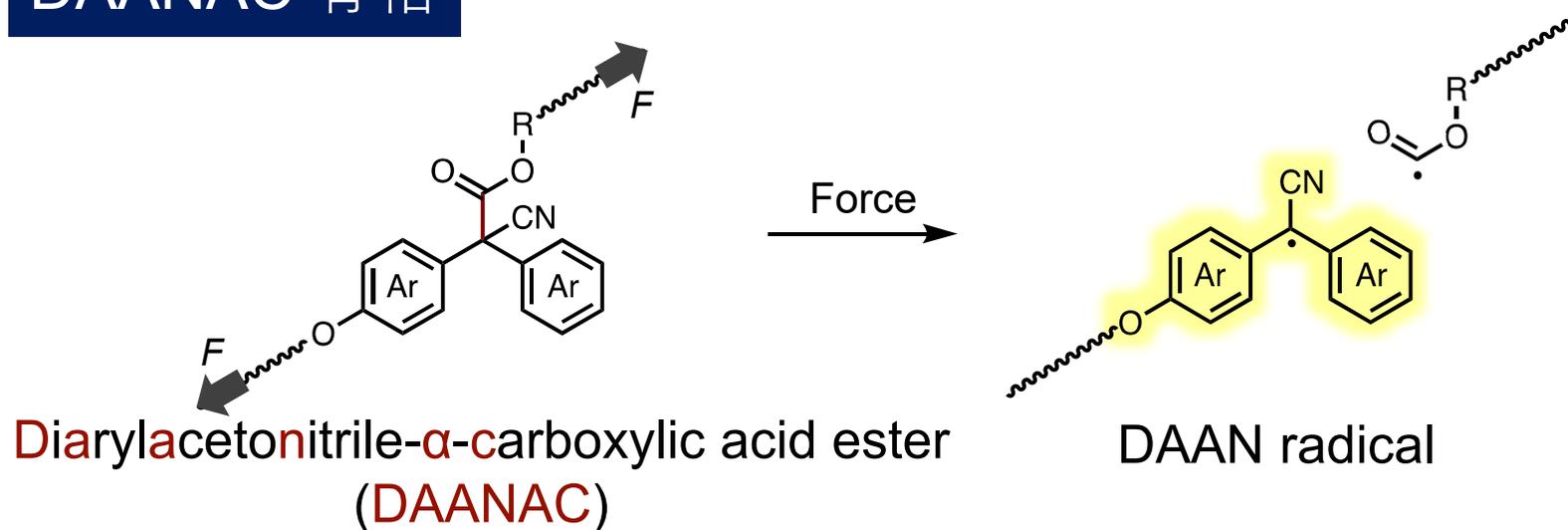
*ACS Macro Lett.*, 2018.  
*J. Am. Chem. Soc.*, 2023

蛍光ラジカルの生成と高い熱安定性の両立が望まれている

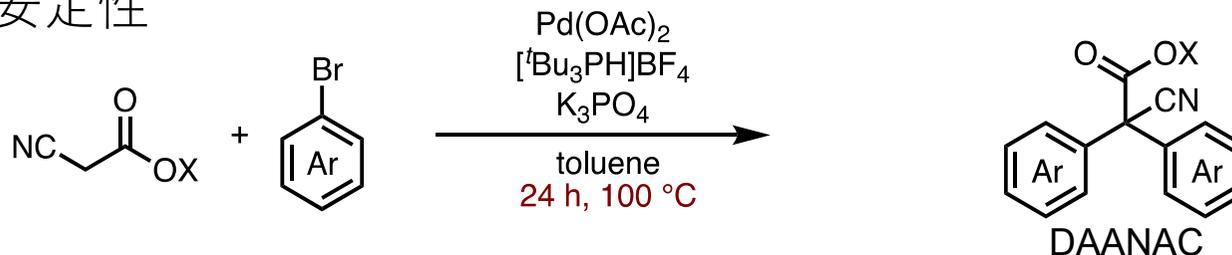
# ラジカル系メカノフォア (新技術)

高い熱安定性と蛍光ラジカル生成を兼ね備えた  
ラジカル系メカノクロモフォアの創成

## DAANAC 骨格



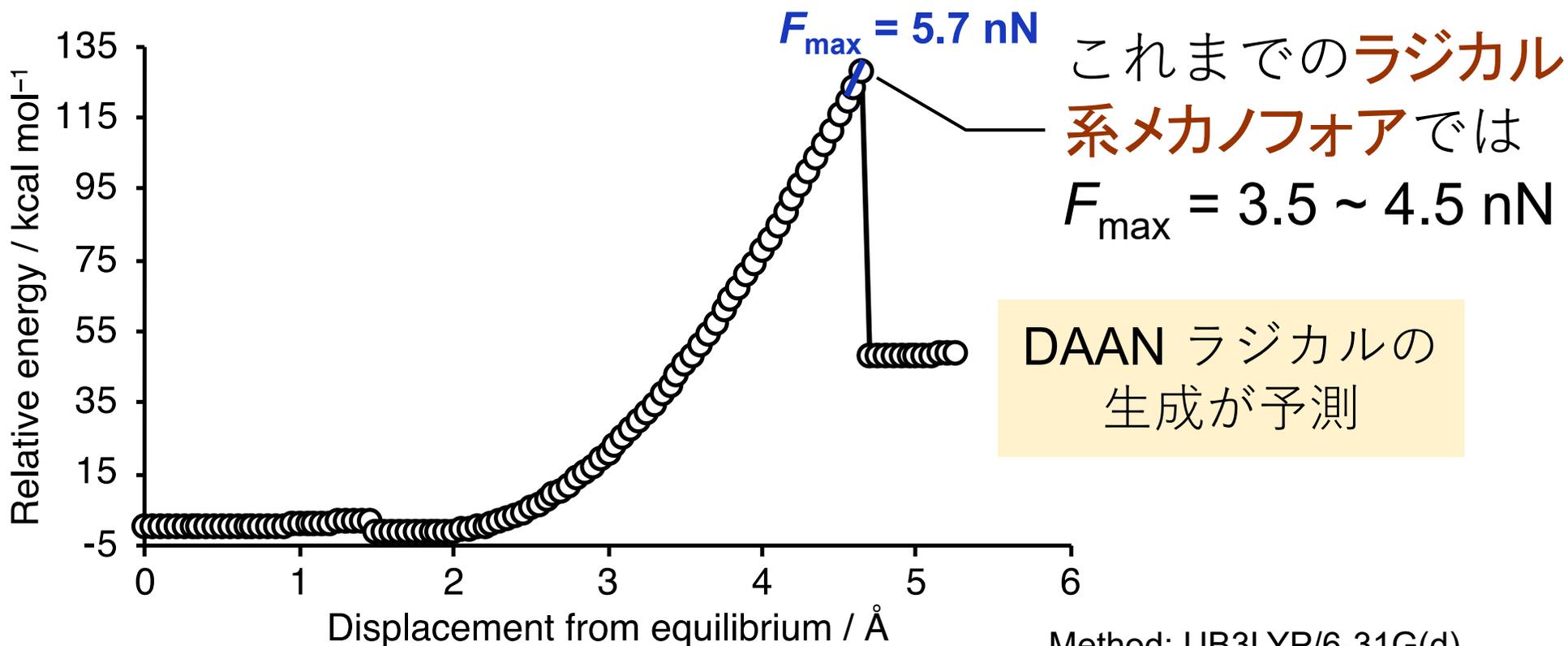
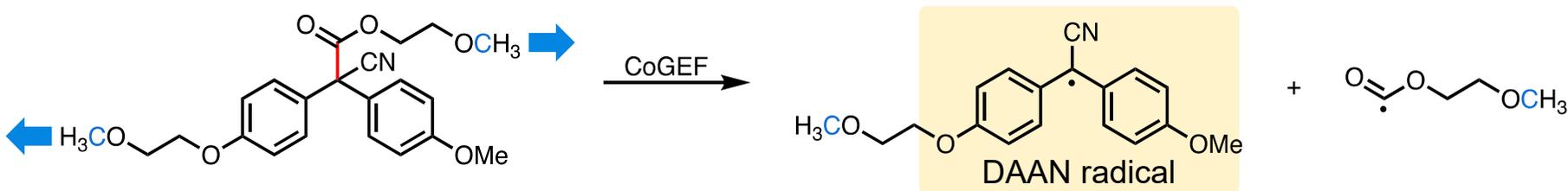
### ■ 高い熱安定性



cf. J. F. Hartwig *et al.*, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 541.

# 計算化学による力学応答性の予測

Constrained geometries simulate external force (CoGEF) 法

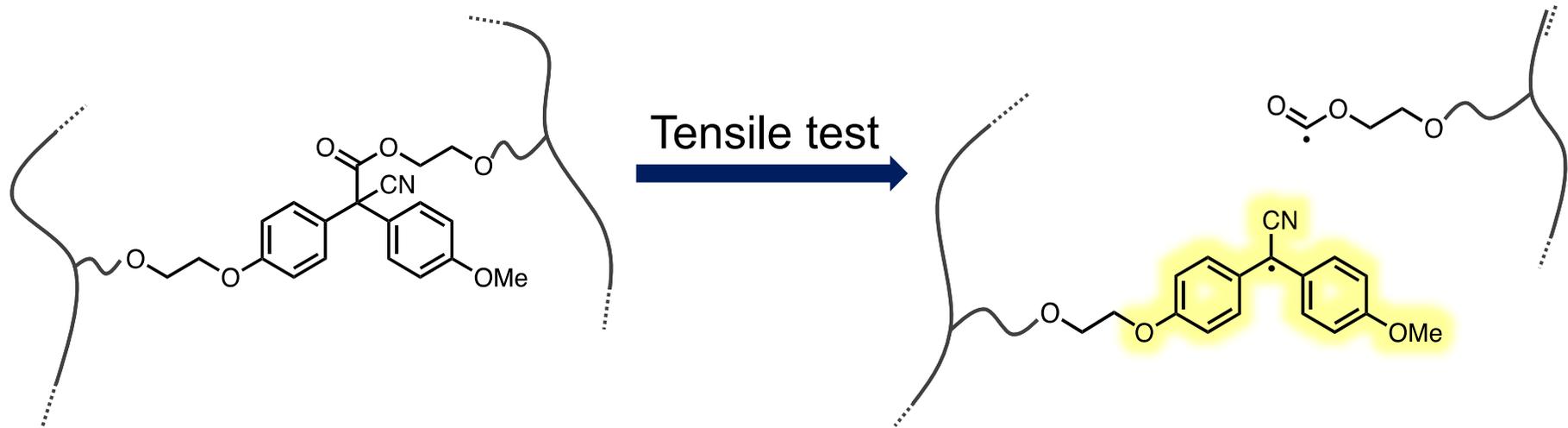


Method: UB3LYP/6-31G(d)

cf. M. J. Robb et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 16364.

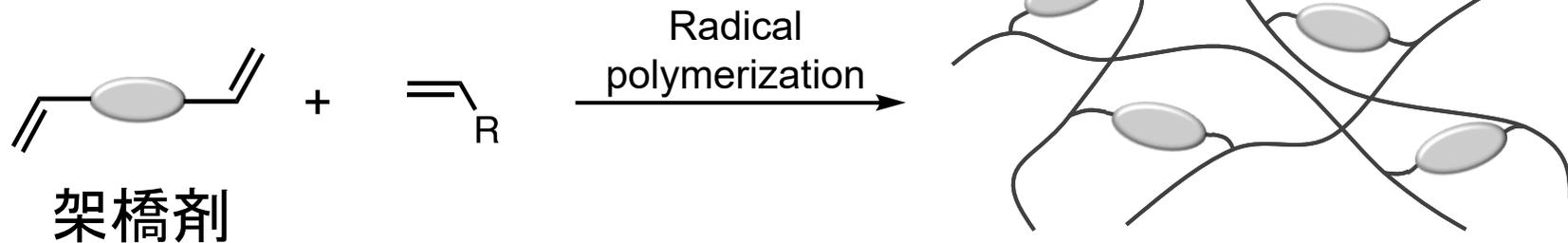
# 架橋高分子への導入（架橋剤の活用）

## 架橋高分子へ導入



## 架橋高分子の合成方法

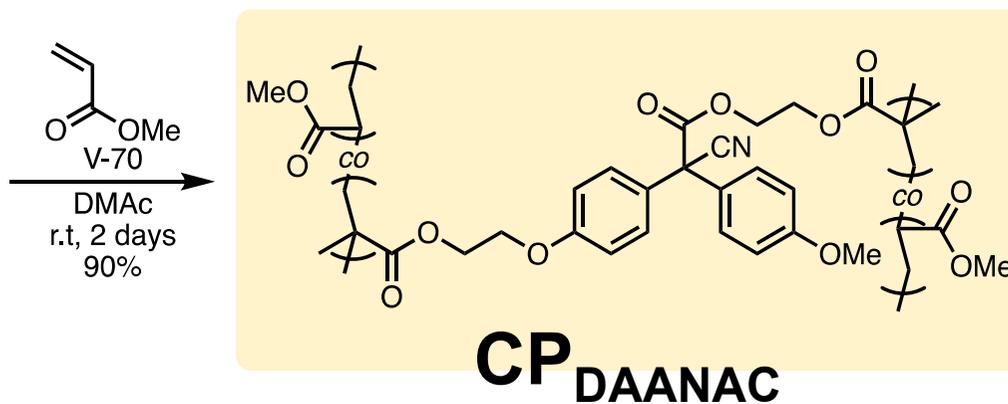
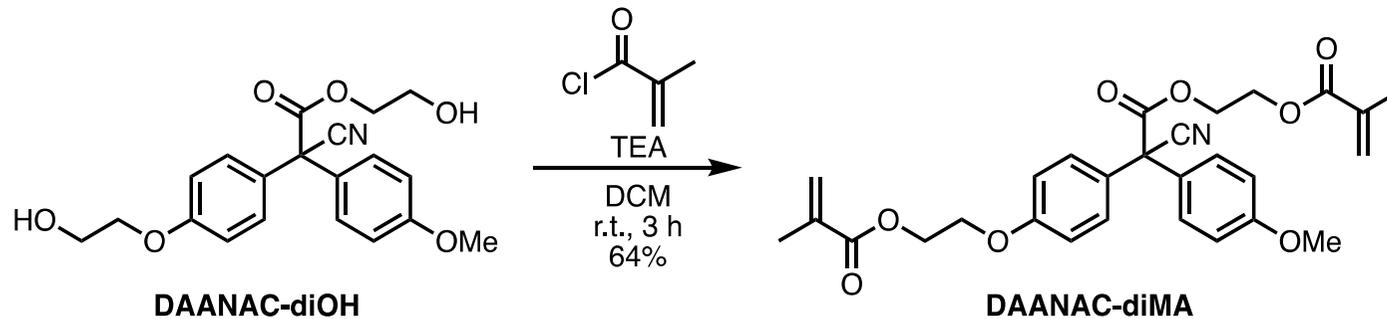
フリーラジカル共重合



重合系中での架橋剤の安定性が重要

# 架橋剤の合成と架橋高分子への導入

開発したメカノフォアを架橋点に導入したポリアクリル酸メチル



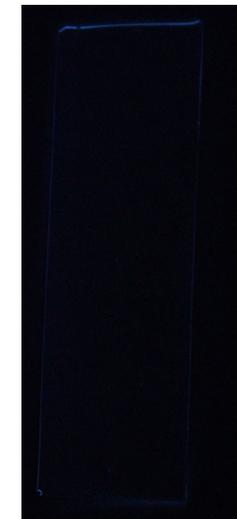
Yield [%]	$T_{g,DSC}^a$ [° C]	$Q^b$ [%]
90	17	512 ± 2

<sup>a</sup> Heating and cooling rate: 10 ° C/min, 2nd heating

<sup>b</sup> Swelling degree  $Q = \frac{w_{gel} - w_{dry}}{w_{dry}}$   $w_{dry}$  : 乾燥重量  
 $w_{gel}$  : 膨潤重量



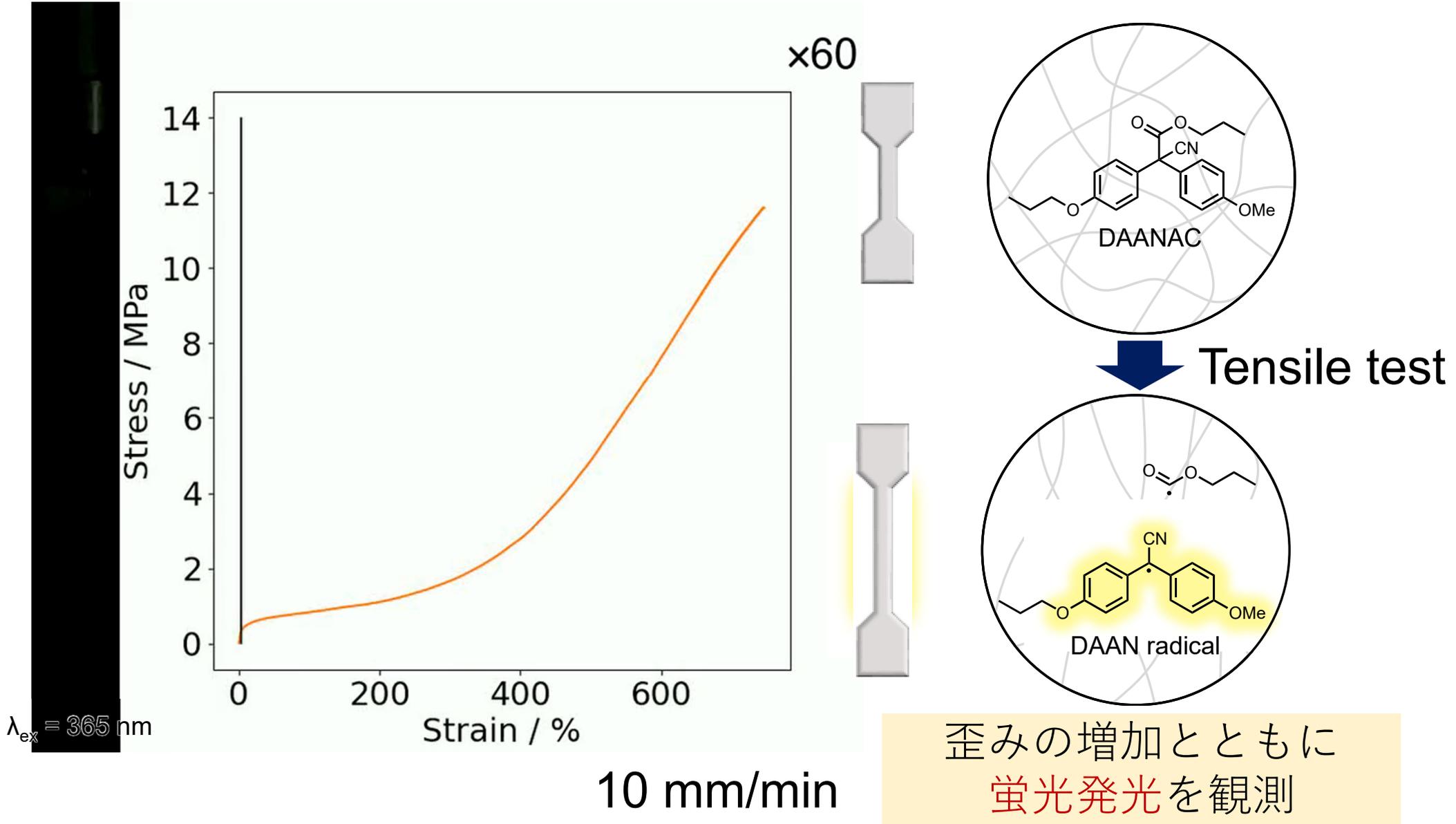
無色透明



非蛍光性  
( $\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$ )

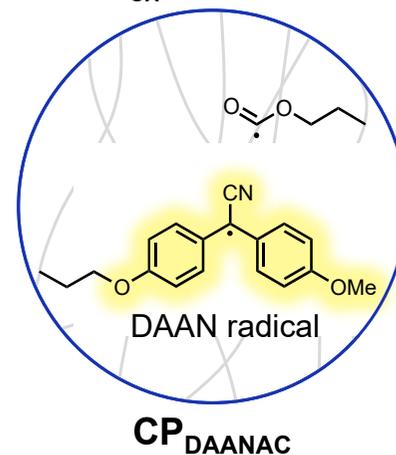
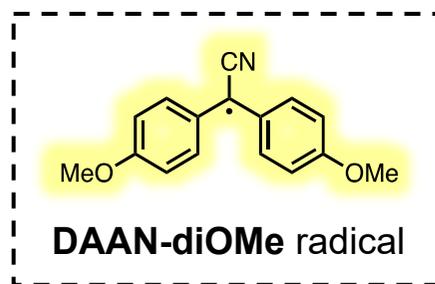
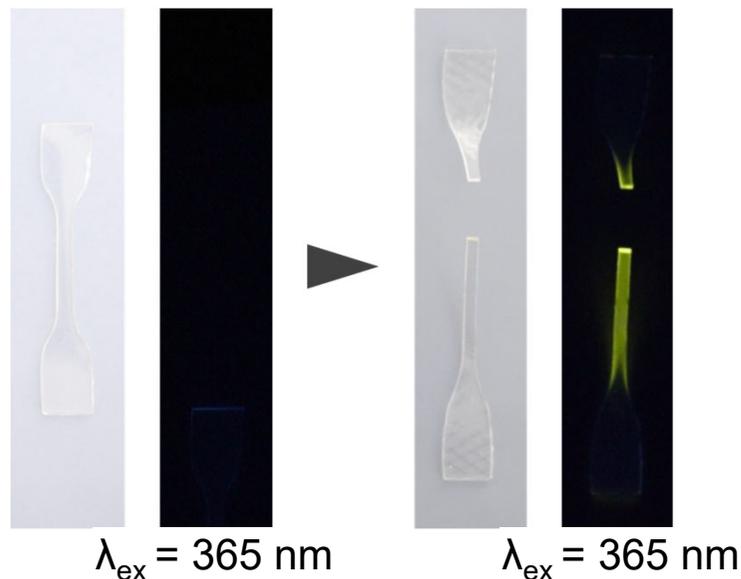
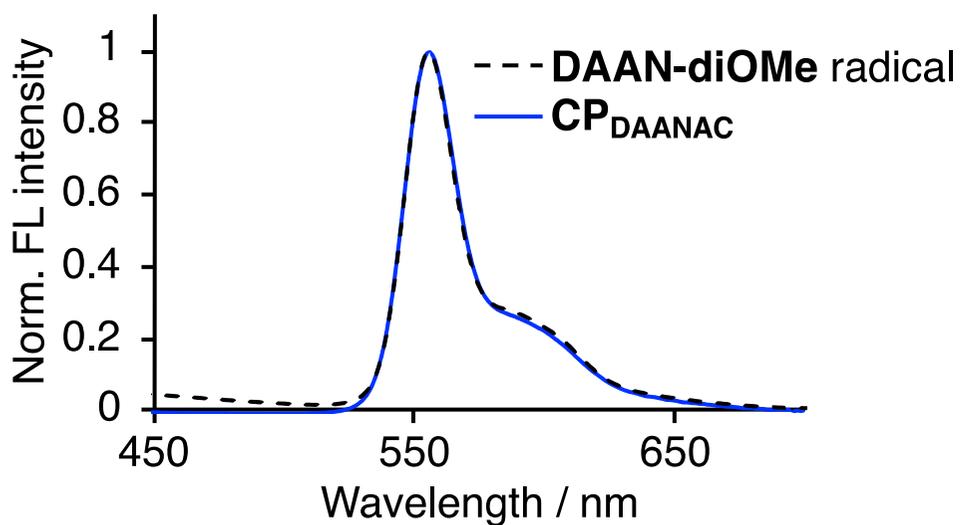
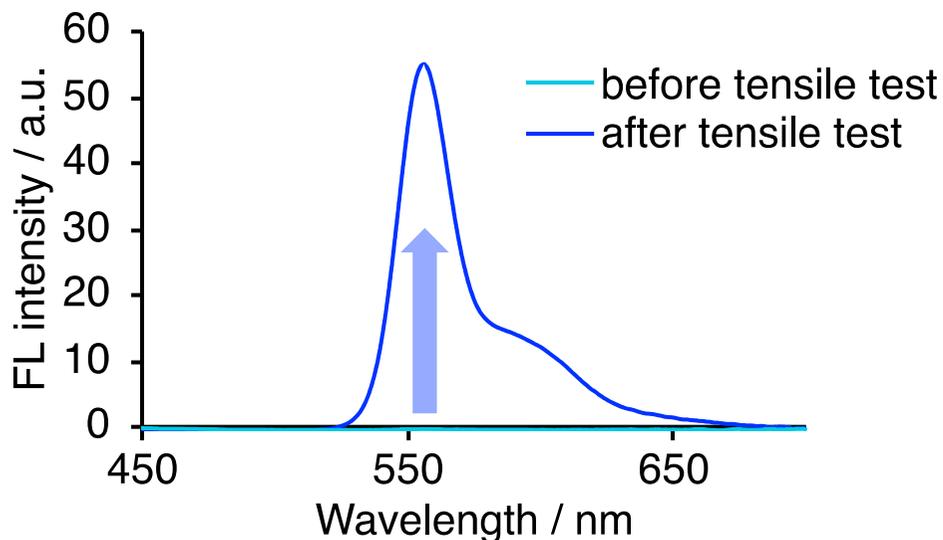
架橋高分子の合成に成功

# 架橋高分子のメカノクロミズム



# 破断前後の試験片の解析

## 蛍光スペクトル測定

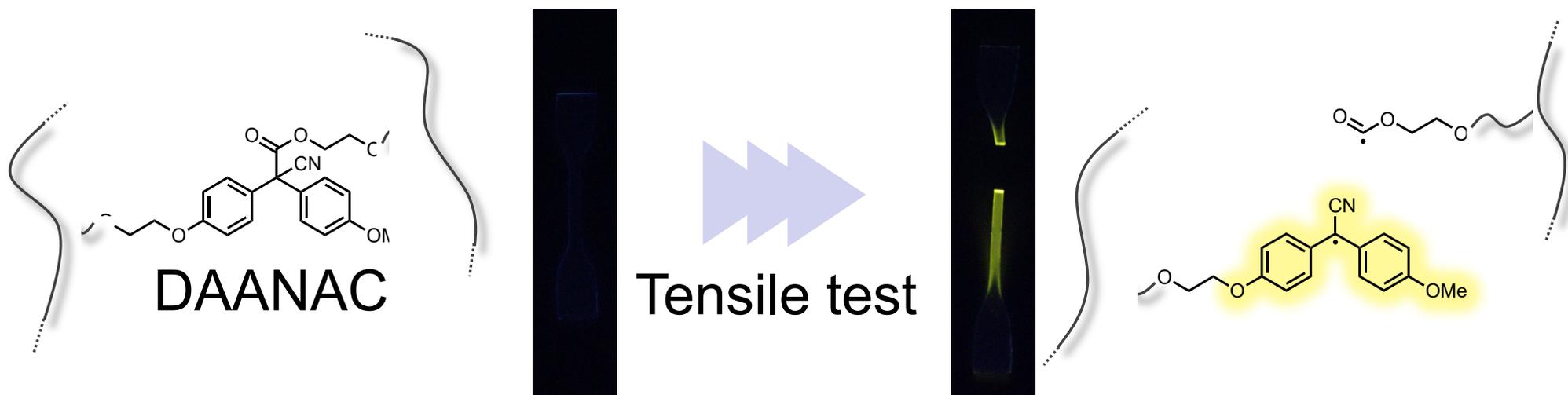


DAAN ラジカル由来の  
蛍光発光

# まとめ： 架橋剤によるアプローチ

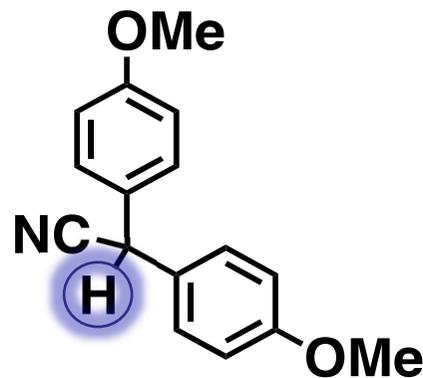
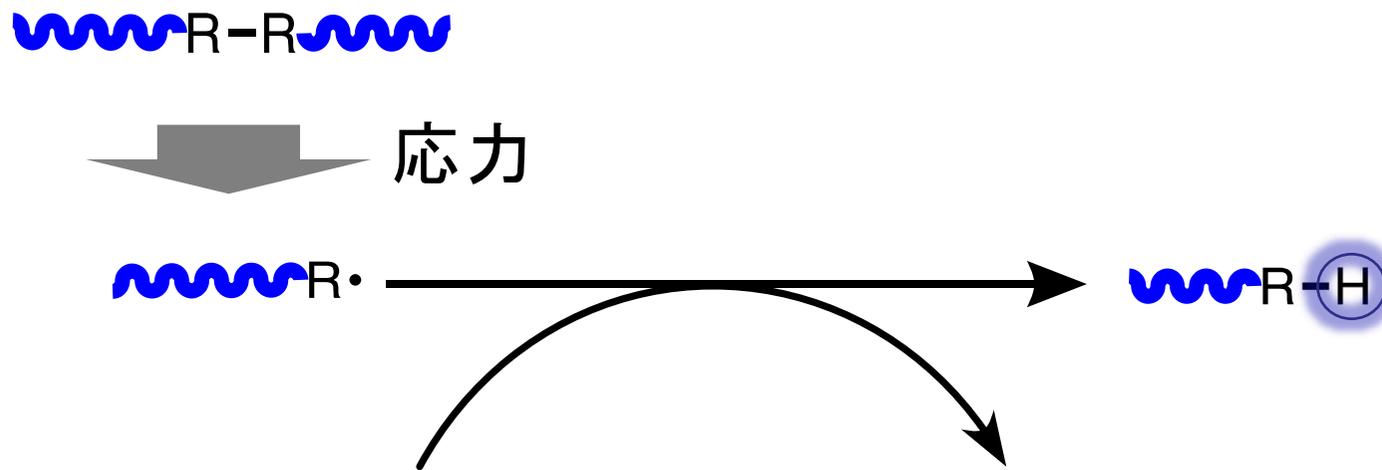
## 開発したメカノフォア

- 熱安定性の向上によりラジカル重合系中で安定
- 架橋剤化することで、メカノフォアを簡便に架橋高分子中に導入
- 架橋高分子フィルムの応力による蛍光発光観察に成功

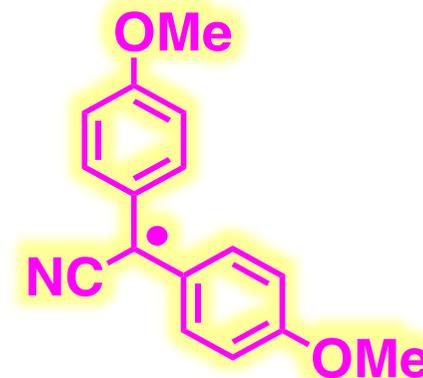


既存の架橋剤の代わりにメカノフォア架橋剤を活用することで、様々な架橋高分子に導入可能

# 添加剤によるアプローチ（新技術）



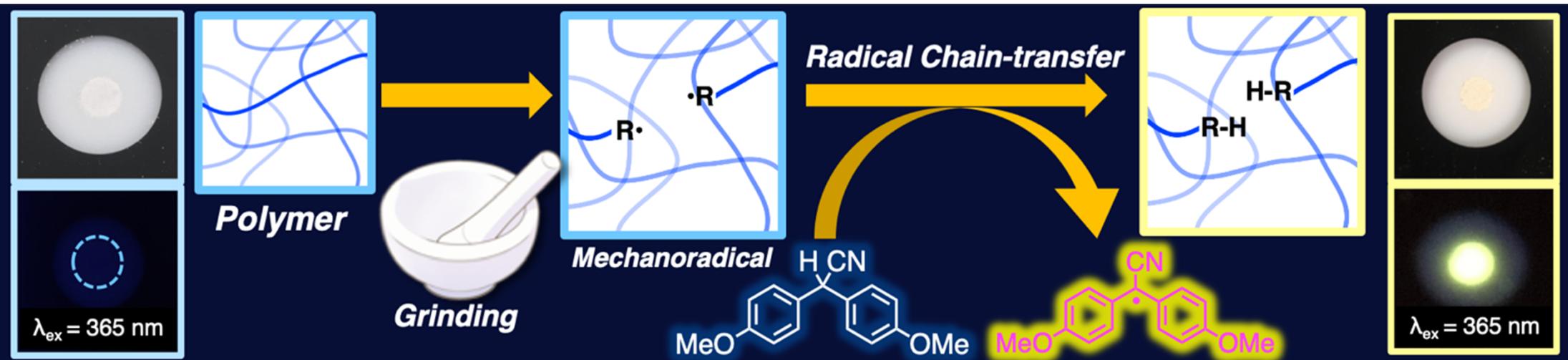
ジアリールアセトニトリル  
(**DAAN**)



**DAAN**•

- ・安定ラジカル
- ・黄色蛍光

# 高分子粉末への添加

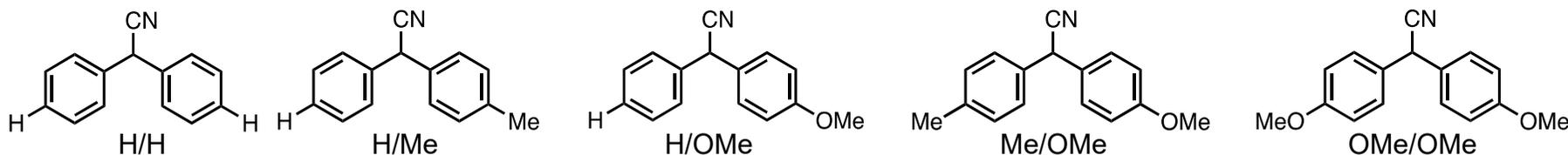


- 高分子(ポリスチレン)粉末に、分子プローブを混合してすり潰すことにより、高分子鎖が切断されて高分子ラジカル(メカノラジカル)が発生
- メカノラジカルがプローブから水素ラジカルを引き抜き、蛍光ラジカルが発生

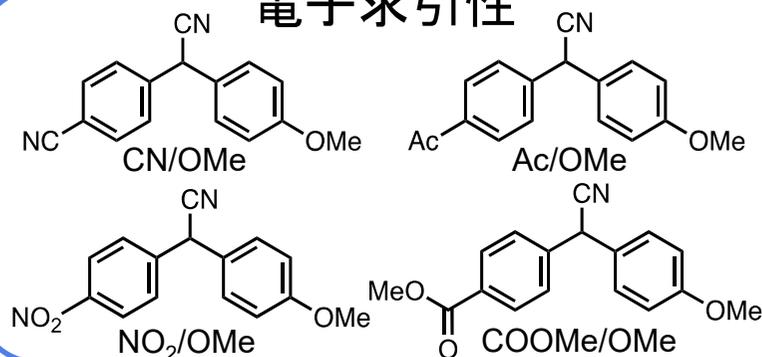
Angew. Chem. Int. Ed., 2021., ACS Macro Lett., 2021.  
Polym. Chem., 2023., 特許 第7437026号

# 分子プローブの多様性

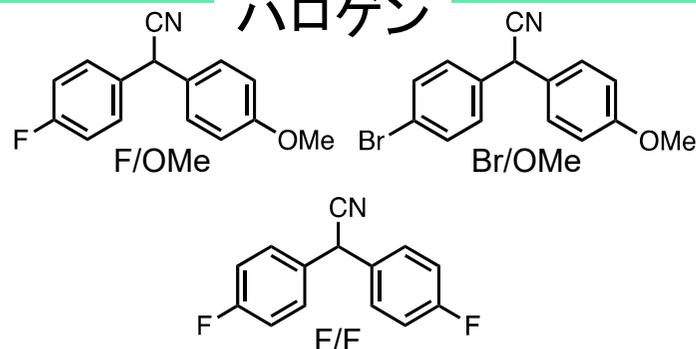
## 電子供与性



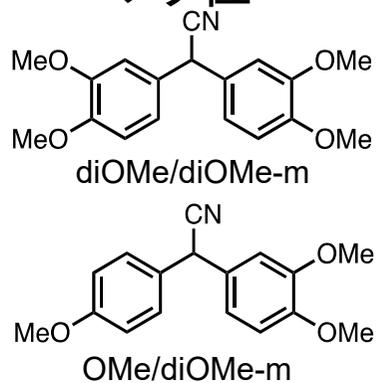
## 電子求引性



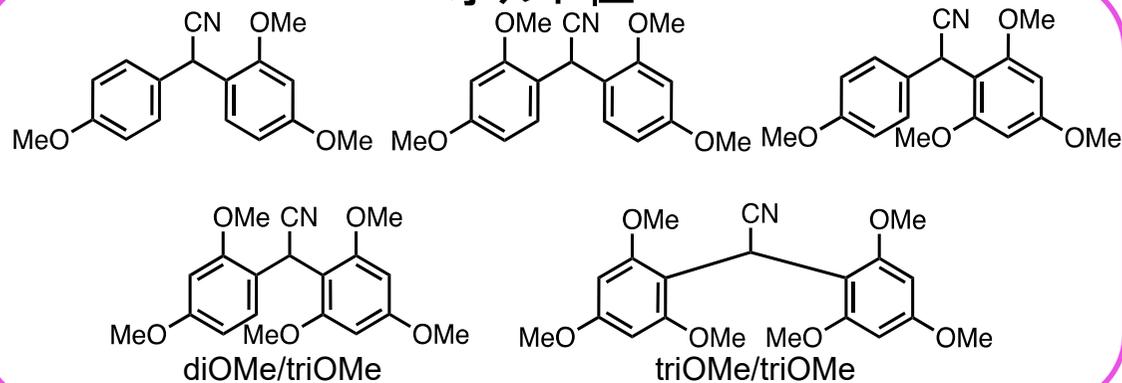
## ハロゲン



## メタ位

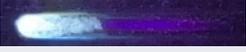
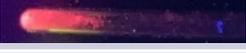


## オルト位



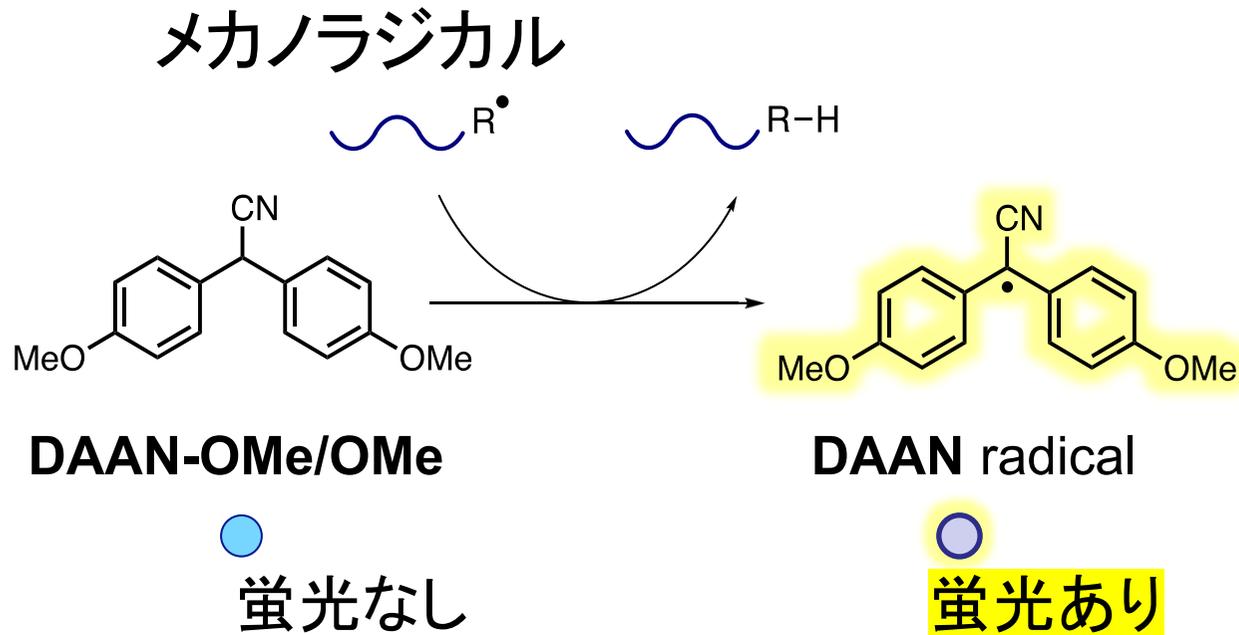
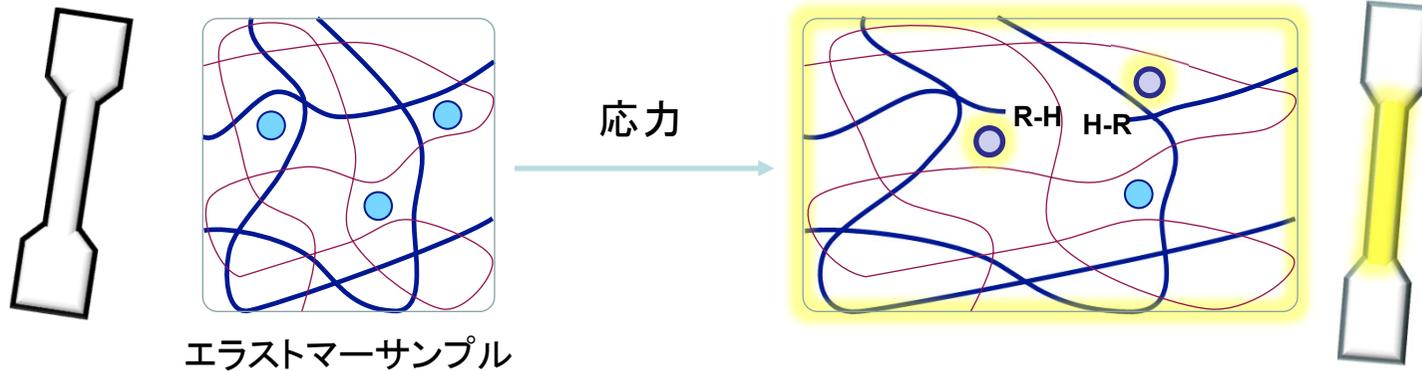
(52~95% yield)

# 分子プローブの多様性

	$\lambda_{em,max}$ / nm	Under visible light	UV ( $\lambda_{ex} = 365$ nm) irradiation
F/F	519		
H/H	527		
H/Me	534		
F/OMe	542		
H/OMe	546		
Me/OMe	550		
OMe/OMe	556		
Br/OMe	557		
OMe/diOMe	558		
COOMe/OMe	570		
OMe/triOMe	572		
diOMe/triOMe	574		
diOMe/diOMe	575		
CN/OMe	579		
Ac/OMe	588		
triOMe/triOMe	599		
OMe/diOMe-m	611		
diOMe/diOMe-m	635		

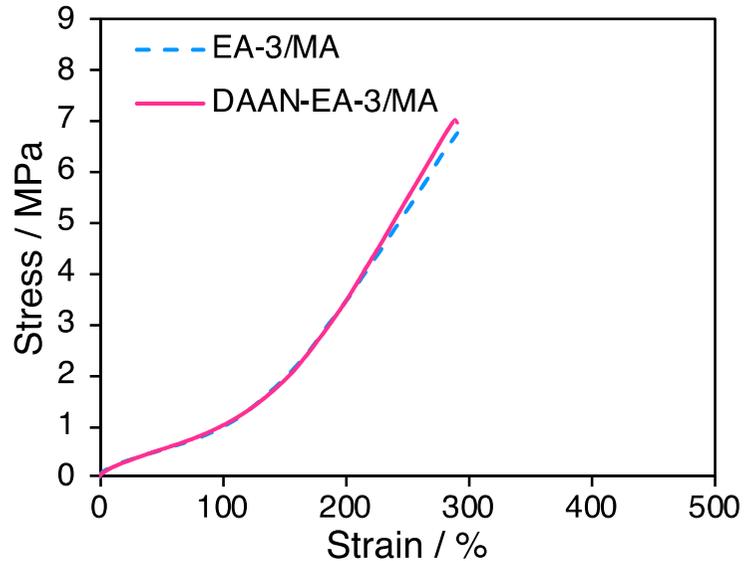
ラジカル系で多色蛍光を実現: *RSC Mechanochem.* (2024)

# 高分子フィルムへの分子プローブ添加

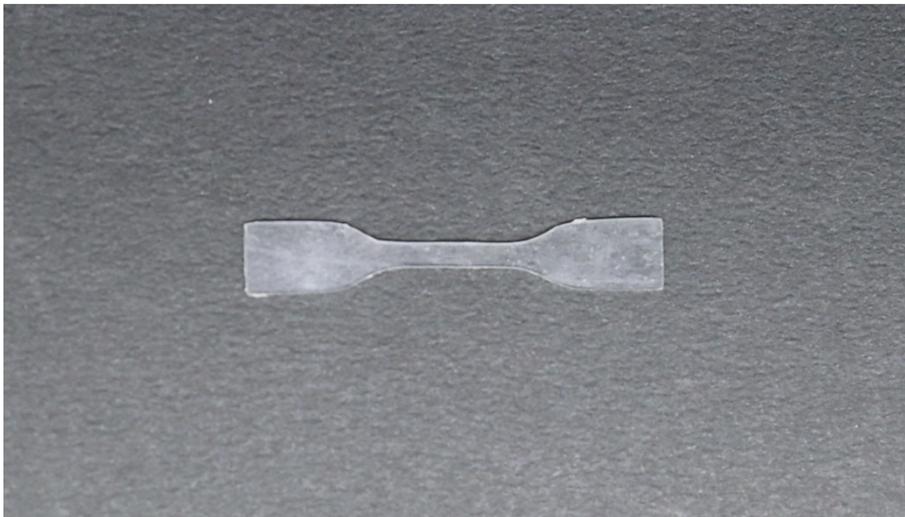
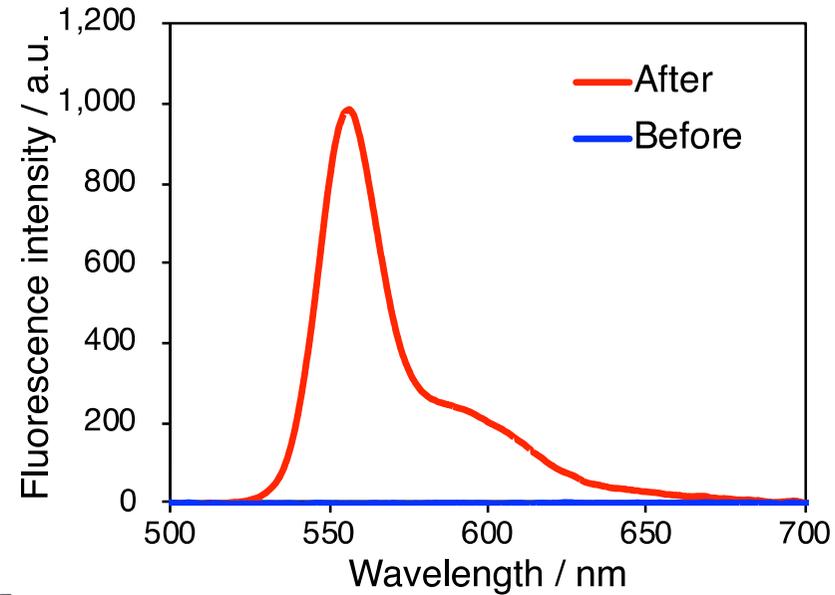


# 高分子フィルムのメカノクロミズム

## 引張試験

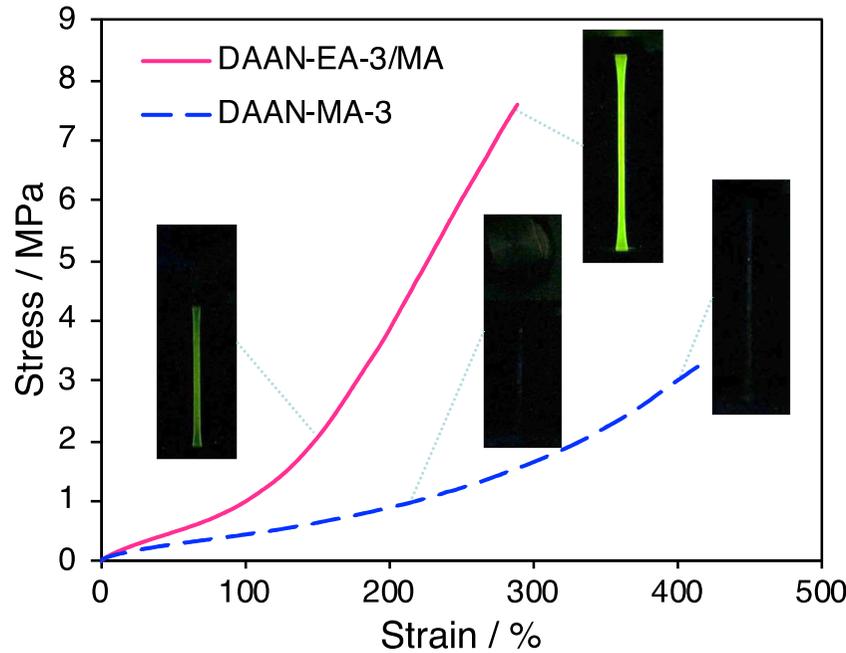


## 蛍光スペクトル測定

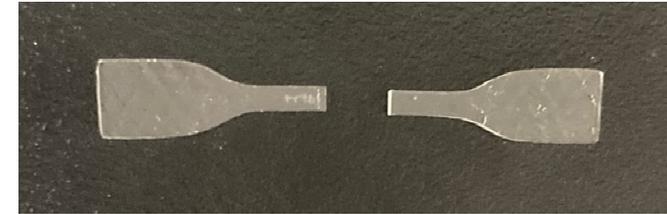


力学物性に影響を与えることなく  
メカノクロミック特性の付与に成功

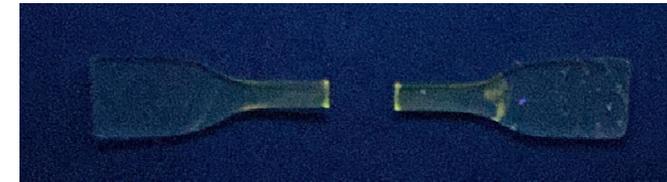
# 高分子フィルムのメカノクロミズム



## DAAN-MA-3

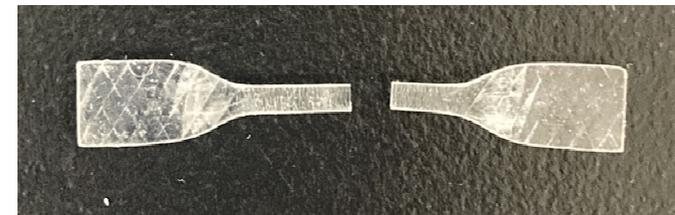


Under visible light

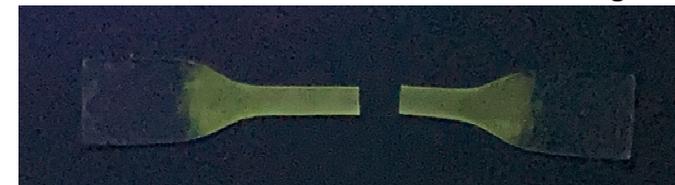


Under UV ( $\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$ )

## DAAN-EA-3/MA



Under visible light



Under UV ( $\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$ )

サンプルによる破壊挙動の違いを可視化

＜架橋高分子エラストマー＞

破断直前にのみ弱く蛍光発光

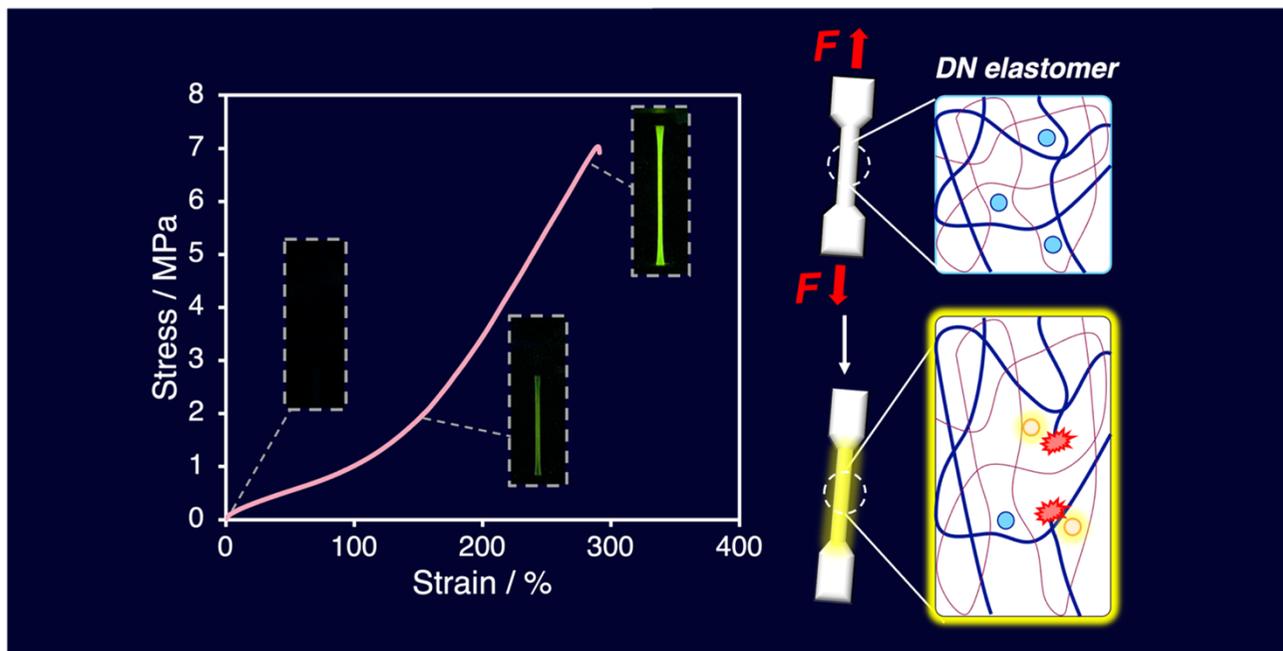
→分子鎖の切断が破断に直結

＜ダブルネットワークエラストマー＞

歪み硬化点から蛍光発光

→犠牲結合の切断が進行

# まとめ： 添加剤によるアプローチ



- DAANを用いてエラストマー内で生じるメカノラジカルの可視化に成功
- DNエラストマーの架橋密度、高分子種、引張速度の影響を評価可能

RSC Mechanochem. (2024)

# 新技術の特徴・従来技術との比較

- ・ 架橋剤によるアプローチ、添加剤によるアプローチ、いずれも簡便な方法で、高分子の物性をほとんど変えずにメカノクロミック特性を付与可能。
- ・ 従来よりも単純かつ汎用的な工程で蛍光性の高感度メカノフォアを高分子中に導入可能。
- ・ 本技術の適用により、多様な高分子にメカノクロミック特性を付与できることが期待される。

## 想定される用途

- ・ 本技術により、元々の物性をほとんど変えることなく、高分子材料の応力マッピングや損傷検知が可能となる。
- ・ 本技術は、構造材料分野（モデル解析・破壊機構の解明）、セキュリティ分野、スポーツ・エンターテインメント分野、などで活用が期待される。

## 実用化に向けた課題

- ・ これまでの研究実施は、あくまでラボスケール検討で、スケールアップ研究は今後の課題。
- ・ 今後、架橋剤によるアプローチに関しては分子構造の多様性が課題、添加剤によるアプローチに関しては分散性が課題。
- ・ 発生する蛍光性ラジカルの安定性や反応性の解明は引き続き検討課題。

## 企業への貢献、PRポイント

- ・ 本技術は比較的シンプルな工程によって導入可能なため、これまで見ることができなかった力による高分子鎖の切断を可視化できる。
- ・ 本技術は多くの高分子材料に適用できると期待され、適用範囲は広いと予想される。
- ・ 実際にサンプルを触って、実感することも可能。

# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：メカノクロミック化合物及びメカノクロミック  
高分子化合物の製造方法
- 出願番号：特願 2024- 81520
- 出願人：東京工業大学
- 発明者：内田 優斗、杉田 一、高橋 明、大塚 英幸
  
- 発明の名称：メカノラジカル検出又は測定方法
- 登録番号：特許 第7437026号
- 出願人：東京工業大学
- 発明者：大塚 英幸、山本 拓実、加藤 颯太、青木大輔、  
渡辺 拓馬、瀬下 滉太

# 産学連携の経歴

## 過去10年の実績から一部抜粋

- A社と共同研究実施(特許出願、A社側で自己修復性の架橋剤サンプル大量製造に成功)
- JST CREST事業に採択
- B社と共同研究実施(特許出願、共著論文)
- JST 未来社会創造事業に採択
- その他、数社と共同研究や技術指導契約

# お問い合わせ先

東京工業大学

研究・産学連携本部 知的財産部門

TEL 03-5734-2445

FAX 03-5734-2482

e-mail [sangaku@sangaku.titech.ac.jp](mailto:sangaku@sangaku.titech.ac.jp)