

平成30年4月27日

公益信託 NEXCO関係会社高速道路防災対策等に関する支援基金
受託者 三菱UFJ信託銀行株式会社 御中

研究概要書

研究課題：応力による分子構造の異性化に伴う歪み可視化技術の開発

研究代表者：山口大学大学院 創成科学研究科 教授 鬼村 謙二郎

はじめに

高度成長期に建設されたコンクリート製トンネルや建築物の劣化の早期発見と事故防止は現代社会の抱える喫緊の課題である。本研究では、物理的刺激や化学的刺激を受けて分子構造の変化に伴う色や蛍光色の変化を起こすメカノクロミック材料を開発する。また、その材料を用いた新規応用分野として社会インフラの劣化評価、例えばコンクリートや構造物の表面に塗布あるいはフィルムコーティングによりダメージを可視化する技術として展開した場合、ひびや剥離を早期に発見でき、色も素材のイメージを損なうことなく塗布することが可能になると期待できる。

1. 研究の目的

コンクリートのひび割れに対しては、簡便で明確に視認できる検知技術が強く望まれている。高層ビルの壁、橋やトンネル等のコンクリートの崩落する前には応力が掛かり、ひび割れが発生する。そのためトンネルや橋、壁の劣化検査を実施するには足場の設置と撤去、交通の遮断など大掛かりな準備を行っているため、検査に伴う経済的損失は計り知れない。この問題を解決する方法として、ひび割れによる表面の延伸を視覚化する材料をコンクリート面にコーティングしておけば応力やひびが事前に分かり、剥離や崩落の予兆を打音検査や超音波検査をすることなく、目視でひびや力が掛かっている箇所を特定することができる。本研究では、外部刺激により可逆的に結合様式が変わり色変化を起こすクロミック分子は環境センサーとして期待が高まっている。メカノクロミック分子を単にプラスチックやフィルムに分散させただけでは表面からの刺激はフィルム表面付近に点在している分子にしか影響を及ぼさない。この問題を解決するためにメカノクロミック分子とプラスチックやフィルムの高分子側鎖に化学的に連結させ、より効率的に内部に存在するメカノクロミック分子に応力が伝わる(架橋点を有する化学結合型メカノクロミック分子)を創成する。

2. メカノクロミック分子の合成

ローダミンの蛍光特性が閉環 / 開環プロセスにより制御することができる。ローダミン誘導体は閉環状態では非蛍光であるが、対応するスピロラクタムの開環体は強い蛍光発光及び赤色に変化する。このメカニズムを利用し、いくつかの蛍光定量的 pH センサー等にも利用されている。

ローダミン 6G とアリルアミンを出発原料とし、N-エステル交換反応によりスピロ構造を持つ RhMA を合成し、さらに RhMA からローダミン骨格を有し3つのアリル基を持つ RhTA を得た(図2)。

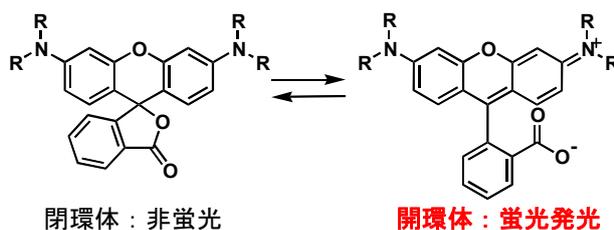


図1 ローダミンの異性化と光学的変化。

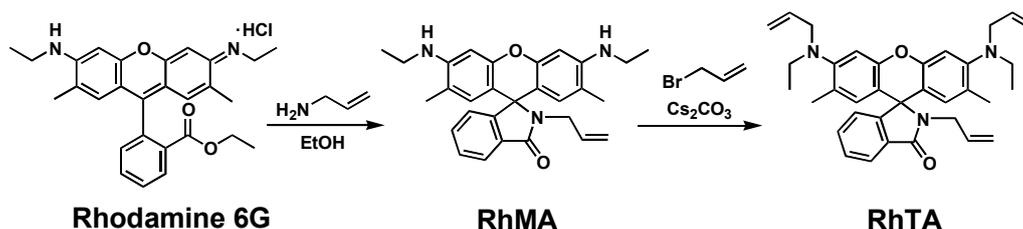


図2 トリアリルローダミン誘導体 (RhTA)の合成。

3. ローダミンを含むネットワークポリマーの合成と応力による色変化

合成した RhTA と四分枝テトラチオール(PTMP)とのチオール-エン反応により RhTA を含んだネットワークポリマーの合成を行った。RhTA のアリル基と PTMP のチオール基が等量になるように混合したモノマーのジクロロメタン溶液に光重合開始剤としてベンゾフェノンを加え、ガラスプレート上に少量滴下した。ジクロロメタンを蒸発させた後、紫外線を照射することにより光重合を 15 分および 30 分間それぞれ行った(図 3)。

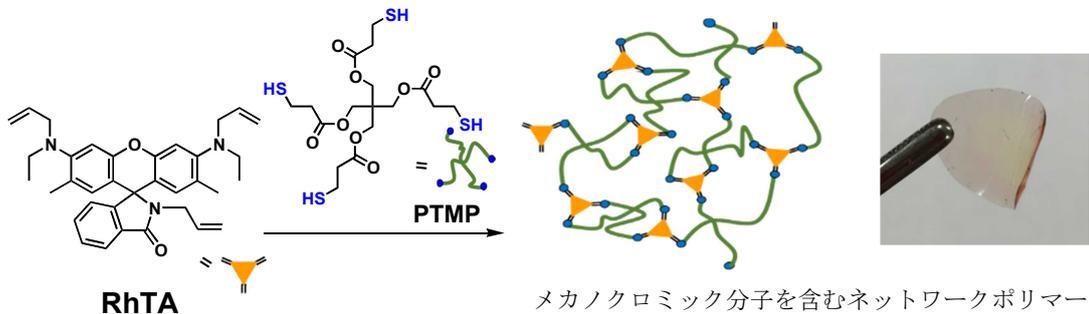


図 3 チオール-エン反応によるネットワークポリマーの合成。

合成したネットワークポリマーは、淡い黄色をしており、若干の蛍光を示していた。ポリマーの合成比は、RhTA : PTMP = 4 : 3 にて行った。重合時間の差による架橋度の違いを検討するため 15, 30 分それぞれの時間でネットワークポリマーの合成を行ったが、合成時間による外面的な相違は見られなかった。ネットワークポリマーの合成はスライドガラス上で行ったが、ガラスに対して癒着が強く剥がすことが困難であった。そこで、スライドガラス上のポリマーの表面をそのままの状態で金属匙で強くこすることにより紫色に変色することが確認できた(図 4)。

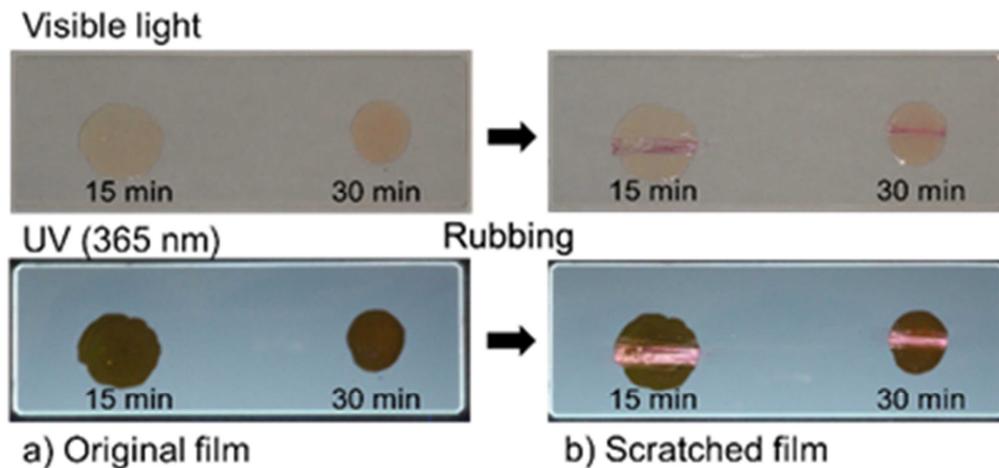


図 4 ネットワークポリマーに応力を掛けた場合の変化；可視光（上）と紫外線照射（365 nm）（下）。

4. まとめ、今研究で得られた成果、今後の課題等

本研究では RhTA はローダミン 6G から 2 ステップで合成できた (収率 90%)。3 つのアリル基を有する RhTA と 4 つのチオール基を有する PTMP をモル比 4 : 3 で光重合を行った。得られたネットワークポリマーは自立性のあるフィルム状であり、重合時間による相違は見られなかった。得られたネットワークポリマーとガラス表面との密着性が強く、アルミ箔上で光重合を行うことでフィルムを剥がすことができた。ポリマーは黄色を呈し、僅かに蛍光を示していた。このフィルムの表面を金属で強くこすると紫色に変色することが確認できた(図 4)。この現象は応力によりネットワークポリマーが引っ張られ、フィルム内のローダミンユニットがスピロ構造から開環構造に異性化し、色変化が生じたものと考えられる。一方、フィルムの延伸による色変化を試みたが、今回作成したものは柔軟性に乏しくフィルムのメカノクロミズムは確認できなかった。今後の課題として柔軟性を有し、伸びにより色変化が認識できるネットワークポリマーの合成が課題となる。