

微小なメカノストレスを検知する高分子材料の創製

土 戸 優 志*

Design of Functional Polymer Material for Detecting Weak Mechano-stress

Yuji TSUCHIDO*

Sensing technology for detecting mechano-stress toward the polymer materials is crucial and attracted a lot of interests. Mechano-stress is a major factor for deterioration of the polymer materials, however, conventional mechano-stress measurements require large, high-cost instruments. Herein, we developed supramolecular polymers introducing charge-transfer (CT) complex as a mechano-stress detection unit in the main chain (CT polymer). The CT complex is formed by pyrene (Py) and naphthalenediimide (NDI) with tandem structure and can fluorescently visualize mechano-stress by CT complex dissociation according to applied force. Py and NDI were introduced into the main chain of the polymer in the ratio of 1:1 or 1:2. Poly(ϵ -caprolactone)s (PCLs) or soft polymer were used as the main chain structures. First, the fluorescence spectra were measured. The fluorescence of the polymer materials was quenched by CT complex formation. Then, we evaluated the mechano-stress detection of the CT polymers by tensile test and visualized the fluorescence response. The CT polymer materials formed by the 1:2 complex, the remarkable fluorescence response was observed. This result was observed even when the polymer chain length was changed. These results indicated that the CT polymers could detect the mechano-stress with the fluorescent signal.

1. 緒言

細胞は、接着する足場材料からの微小なメカノストレスによって、その形態や機能が制御されている。そのため、材料に負荷された微小なメカノストレスを、リアルタイムに検知することが近年注目を集めている。しかし、材料にかかるメカノストレスを、室温・温和な環境下で検知する方法は極めて限られているのが現状である。近年、メカノプローブ機能を有する材料が開発されているが、その多くは共有結合の切断を利用したものであるため、検出が不可逆である上に、比較的大きな力でないとい検出できず、材料にかかる微小なメカノストレスを検知するには不向きである。

これまでに申請者らの研究グループでは、電荷移動錯体 (CT 錯体) を導入した高分子を設計し、これらの問題の解決を試みた。⁽¹⁾ CT 錯体は、電子ドナー分子 (蛍光分子) とアクセプター分子 (消光分子) が分子間相互作用で形成する錯体であり、錯形成時には蛍光分子はクエンチングされ、錯解離すると再び蛍光を発する。CT 錯体形成の駆動力は弱い分子間相互作用であるため可逆性を有し、かつ共有結合と比べると微小な力で錯体形成・解離がなされている。そこで本研究では、CT 錯体をはじめとした非共有結合型の弱い分子間相互作用からなるメカノプローブを導入した高分子を創製する (図 1)。微小なメカノストレスという物理的シグナルを、非共有結合型錯体の解離による発蛍光によって目視可能な光学的情報として検出することを目的とし、材料にかかる微小なメカノストレスを、温和な環境下、可逆的かつリアルタイムに評価することが可能なメカノストレス検出材料の創製を目指す。

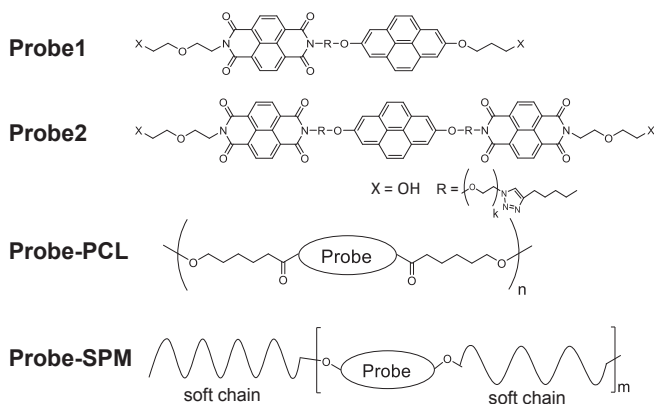


図 1 CT 錯体を有する高分子の化学構造。

2. 実験と結果・考察

電子ドナーのピレン (Py) と電子アクセプターのナフタレンジイミド (NDI) を適切な長さのリンカーを介して 1:1 もしくは 1:2 の比率で直列に結合し、CT 錯体を主鎖に持つ 2 種類のコプロブ分子 (Probe1, 2) を合成した。この分子の両末端から重合した柔らかい高分子鎖でつなぐことにより、主鎖内に複数のメカノプローブを有する高分子 (Probe1-SPM, Probe2-SPM) を合成した (図 1)。

得られた各メカノプローブを有する高分子について、有機溶媒中での CT 錯体の形成挙動を蛍光スペクトルにより評価した。その結果、Py:NDI = 1:1, 1:2 いずれの比率においても Py 由来の蛍光は消光したのに対して、メカノプローブ分子にポリε-カプロラクトン (PCL) を重合したときは、1:2 のみ Py 由来の蛍光がほぼ完全に消光した。このことから、主鎖の分子構造の柔軟性が CT 錯体の形成のしやすさに影響を与えたと考えられる。

次に、溶媒キャスト法により高分子フィルムを作製し、ダンベル状鋳型で成形して試料片を作製した。この試料片に対して、励起光照射下で水平方向にメカノストレスを加えたときの、Py の蛍光強度を評価した。その結果、メカノストレスが生じている水平方向に対して Py 由来の蛍光強度の顕著な上昇が見られた (図 2)。また、力から解放された際には蛍光強度が減少した。この蛍光の ON と OFF は力の印加と解放にตอบสนองして繰り返し見られたことから、可逆的なメカノストレスの検知が可能であることがわかった。

さらに、同様の手順で Py と NDI 間のリンカー長を変化させた複数のメカノプローブ分子を合成した。これらのメカノプローブ分子について、有機溶媒中に溶解して紫外・可視吸収スペクトルの測定を行ったところ、遊離の NDI 分子の添加に伴ったスペクトル変化が観察され、リンカーの長い分子ほど CT 錯体由来の吸光度が低下した。これより、Py と NDI 間のリンカー長を長くすることによって、高分子鎖内での CT 相互作用が弱まり、CT 錯体の解離が起りやすくなることが示唆される結果を得た。

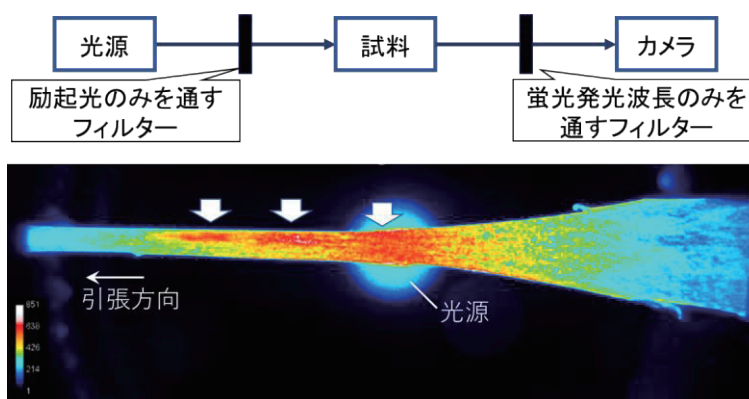


図2 Probe2-SPMにメカノストレスを負荷したときの蛍光像。

3. 結言

CT 錯体を高分子主鎖内にタンデムに導入した、異なる主鎖を有し、様々な鎖長を持つ CT 錯体導入高分子を合成した。合成した高分子は、主鎖の種類によって主鎖の分子構造の柔軟性が変化し、異なる蛍光応答挙動を示すことがわかった。また、Py と NDI 間のリンカー長を変化させたときは、リンカーの長い分子ほど高分子鎖内での CT 相互作用が弱まり、CT 錯体の解離が起りやすくなると考えられる。

4. 謝辞

本研究は、公益財団法人豊田理化学研究所豊田理研スカラー研究助成のご支援のもと、早稲田大学先進理工学部武田直也研究室にて実施しました。また、本研究の遂行にあたり多くの貴重な助言を賜りました武田直也教授、一緒に研究を進めてくださった青木佳那絵氏、および議論に加わっていただいた研究室メンバーに厚く御礼申し上げます。また、豊田理化学研究所の関係者各位へ、異分野若手交流会という貴重な機会を設けていただいたこと深く感謝申し上げます。

REFERENCE

- 1) K. Imato, R. Yamanaka, H. Nakajima and N. Takeda, *Chem. Commun.*, **56** (2020) 7937-7940.