



配布先: 文部科学記者会、科学記者会、名古屋教育記者会、東京都庁記者クラブ

2024年1月30日

報道機関 各位

## 押すと色が変わり、元の色に戻せる紙： メカノクロミック材料を含むセルロースナノファイバー紙

### 【本研究のポイント】

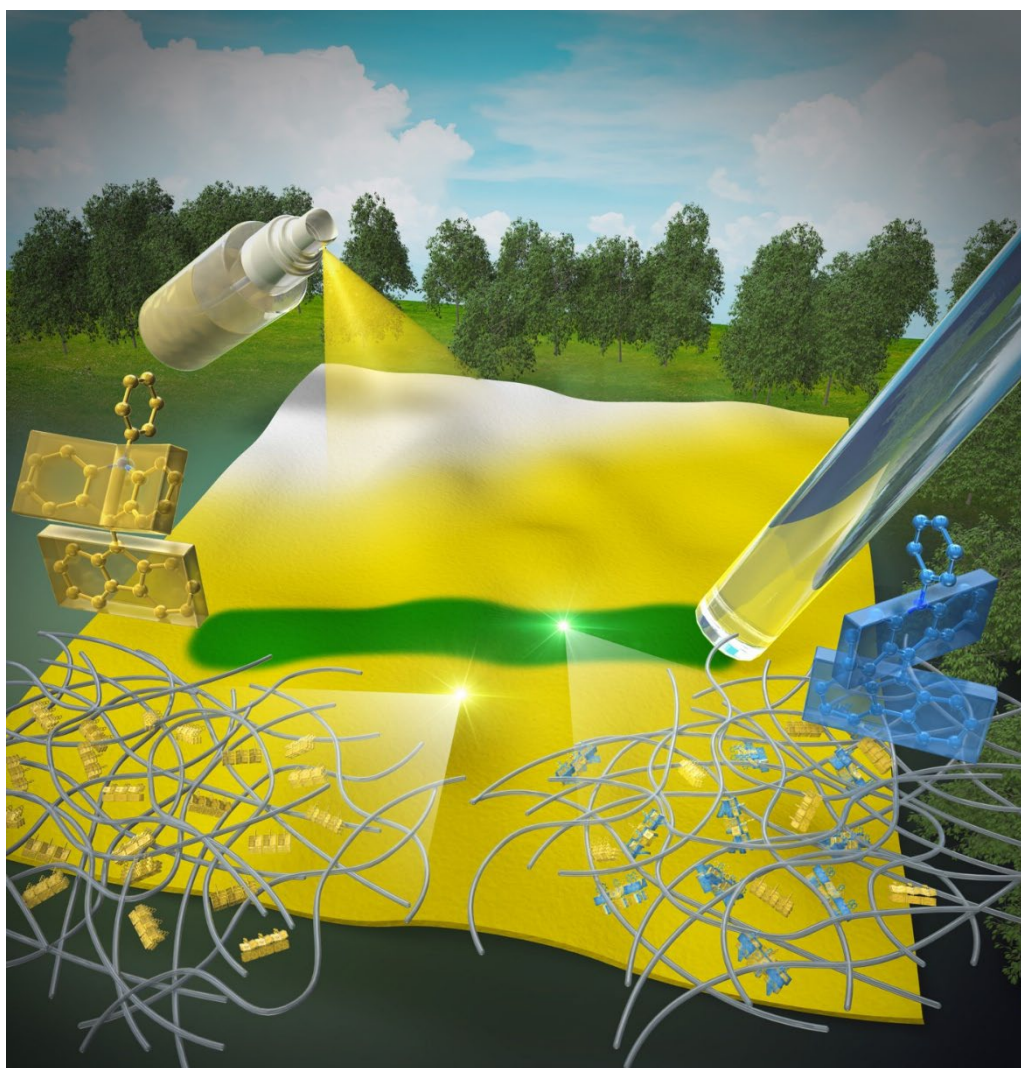
- ・メカノクロミック材料<sup>注1)</sup>とセルロースナノファイバー<sup>注2)</sup>を用いて、押圧により黄色から緑色に色が変わる紙を作製した。
- ・アルコールと接触させることにより、緑色から元の黄色に戻せる。
- ・押した圧力の強さや圧力分布を可視化する、繰り返し利用可能な圧力測定紙となる。

### 【研究概要】

名古屋大学大学院工学研究科および未来社会創造機構マテリアルイノベーション研究所の松尾 豊 教授、東京都立産業技術研究センターの小汲佳祐 主任研究員らの研究グループは、押圧により色が変化するメカノクロミック材料とセルロースナノファイバー(CNF)を用いて、機械的な圧力に応じて黄色から緑色へ色が変わる紙を開発しました。ナノインプリント試験と紫外可視分光法を組み合わせた定量的な実験により、この色が変化する紙は 25～300 MPa の範囲で機械的圧力に対して線形応答を示しました。また、色が緑色に変化した紙にアルコールを噴霧することにより、元の黄色に戻りました。走査型電子顕微鏡や接触角分析などの表面研究により、色の変化の可逆性が CNF の直径に依存することが明らかになりました。さらに、CYM 色彩解析を用いた簡易な画像処理手法により、機械的圧力の分布を可視化することができました。つまり、押した圧力の数値がわかり、圧力分布を可視化できる、繰り返し使用可能な圧力測定紙として用いることができることを示しました。

圧力測定用のフィルムは既に市販されていますが、今回の成果物はメカノクロミック材料の性質によって何度も使用できる点に新規性があり、今後の改良次第では電子・機械産業での用途開発に期待がもたれます。また、本研究によりメカノクロミック材料の基礎研究が深化するとともに、CNF の応用範囲が計測、機械工学などの新たな分野に拡大されることが期待されます。

本研究成果は、2024年1月26日付アメリカ化学会の学術誌『ACS Applied Engineering Materials』のオンライン速報版に掲載されました。



## 【研究者からのメッセージ】

◆名古屋大学大学院工学研究科および未来社会創造機構マテリアルイノベーション研究所 松尾 豊 教授

今の時点では子どものお絵かき紙の範疇にあるかもしれませんが、失敗実験から種を拾い上げて大木に育ててきた研究であり、学術的な新規性は抜群ですので、時代がこの研究に追いついてきたら様々な用途が生まれるのではないかと考えております。例えば、光学的、磁氣的に記録する代わりに押圧により記録する物理的メモリ、押圧によって分子軌道の電子がもつエネルギーが変化し、電気の流れ方が変化する刺激応答型の有機半導体などです。

◆東京都立産業技術研究センター 小汲佳祐 主任研究員

見た目の色が圧力で変化する研究室オリジナルの化合物は、とても独創性の高い研究テーマです。今回はこの化合物をセルロースナノファイバーと混ぜ合わせるという非常にシンプルな方法で、圧力応答紙を作製しました。手前味噌で恐縮ですが、汎用性の高い材料と考えておりますので、多様な分野の研究・開発に貢献されることを期待しています。

## 【研究背景と内容】

メカノクロミズム<sup>注3)</sup>現象はその刺激応答性から、圧力センサー、記録デバイス、ディスプレイデバイスなどへの応用が期待されています。我々は以前の研究にて、立体的に混みあった構造をもつ化合物が機械的刺激に応じて黄色から緑色へと見た目の色を変化させる特殊なメカノクロミズムを示すことを発見しました(FA 化合物<sup>注4)</sup>)。本研究ではこのFA 化合物をセルロースナノファイバー(CNF)に混ぜ込むことで、押圧により色が変わるメカノクロミックペーパー(押圧により色が変わる紙)を開発しました。

CNF とは木材を機械処理や化学処理によりナノサイズまでほぐした天然物由来の材料です(図 1)。その強度の高さや軽量性・安全性・低環境負荷などの特徴から、建築・食品・化粧品・電子デバイスなど多様な分野において研究や実用化が進められています。



図 1. セルロースナノファイバーとは

本研究では、繊維径の異なる 3 つの CNF を用いてそれぞれメカノクロミックペーパーを作製しました。CNF を溶かした水溶液に FA 化合物を混ぜ込み、型に流し込んで乾燥させるという非常にシンプルな手順でメカノクロミックペーパーの作製が可能です(図 2)。作製したメカノクロミックペーパーは、FA 化合物の粉末のみの場合と同様に、機械的刺激により黄色から緑色へと色が変化することを確認しました。また、圧力応答した緑色の部分は、アルコールとの接触により、応答前の黄色へ戻ることを確認しました(図 3)。これは、メカノクロミックペーパーが繰り返し使用可能であることを示しています。また、走査電子顕微鏡観察<sup>注5)</sup>や接触角測定<sup>注6)</sup>などを用いた表面の解析によって、色の戻り易さが CNF の繊維径に起因していることを明らかにしました。



図 2. 色が変わる紙の作製方法

# Press Release



図 3. 押圧により黄色から緑色に変化し、アルコールに接触させることにより元の黄色に戻る。

メカノクロミックペーパーの機械的圧力応答性を定量的に議論するため、ナノインプリント<sup>注 7)</sup>と紫外可視分光法<sup>注 8)</sup>を組み合わせた圧力応答測定を行いました。ナノインプリントにより垂直応力を加えたサンプルに対して紫外可視分光法により被加圧範囲の吸収波長を測定すると、25~300 MPa の範囲で機械的圧力に対して線形応答を示しました。また、より簡便な検出方法として、CYM 色彩解析<sup>注 9)</sup>を用いた画像処理法を検討したところ、紫外可視分光法と同様に線形応答し、かけた圧力が定量的に測定されました(図 4)。これによりメカノクロミックペーパーは、繰り返し利用可能な圧力測定紙として利用できることが示されました。さらに画像処理法では色の濃淡を抽出できるため、押圧の強さの分布を可視化することが可能となりました(図5)。

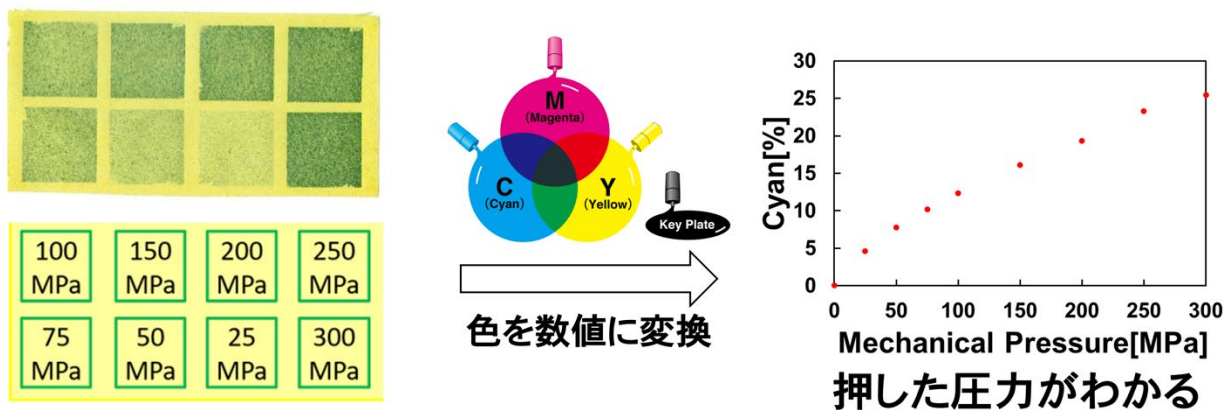


図 4. 圧力に応答した色の变化とその数値変換. かった圧力の大きさがわかる。

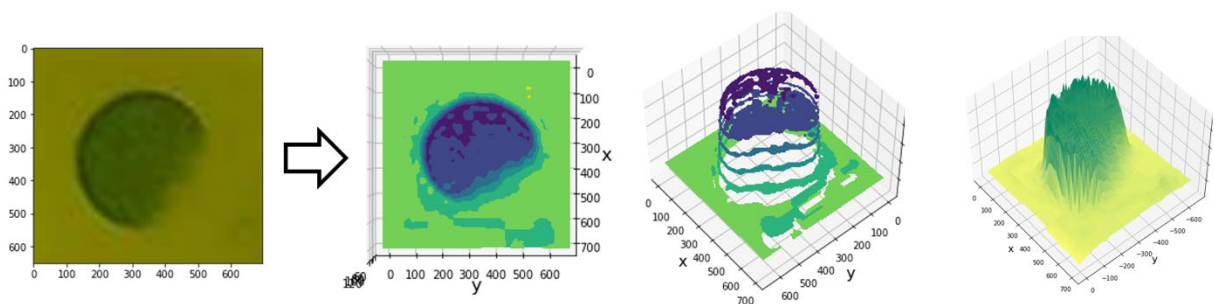


図 5. 圧力分布がある場合でも、圧力の大きさを可視化. 片あたりの判定ができる。

## 【成果の意義】

押圧により色が変化するメカノクロミック化合物と CNF を用いて、圧力応答を色で視

認できるメカノクロミックペーパーを開発しました。従来、メカノクロミック化合物はその特性から圧力応答材料としての利用が期待されていましたが、実際の応用事例は限定的でした。本研究は CNF へ混ぜ込むという簡便な方法でメカノクロミック化合物の応用を可能としました。作製したメカノクロミックペーパーは、押圧により緑色へ変化し、アルコール接触により元の黄色へ戻りました。押圧により色を変化させた紙の画像処理を行うことによってかけた圧力がわかり、また圧力分布を可視化することができ、圧力測定紙として利用可能なことが示されました。CNF は植物が CO<sub>2</sub> を取り込んだ脱炭素社会に貢献する次世代材料として大変に期待されており、本研究の成果は CNF のさらなる応用研究の発展に貢献すると考えられます。

## 【付記】

本研究は、2023 年度から始まった科研費基盤研究(B)「押圧により吸収色が変わる力色分子の合成, 物性, 薄膜デバイス応用開発研究」のご支援で行われたものです。

## 【用語説明】

注 1) メカノクロミック材料:

外部からの機械的刺激により色が変わる化合物。多くのメカノクロミック材料は発光色が変わるが、FA 化合物は吸収色が変わる。

注 2) セルロースナノファイバー(CNF):

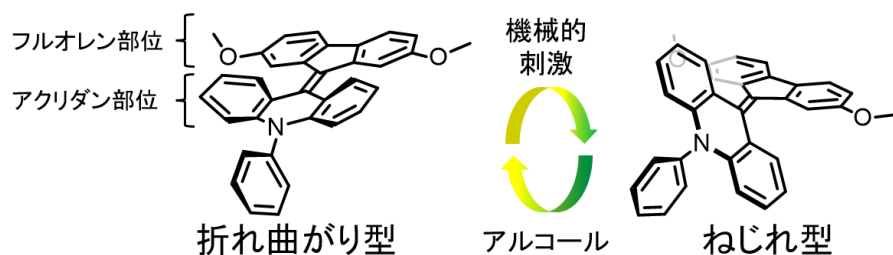
木材を機械処理や化学処理によりナノサイズまでほぐした天然物由来の材料。詳しくは本文参照。

注 3) メカノクロミズム:

外部からの機械的刺激により色が変わる現象。

注 4) FA 化合物:

フルオレン部位とアクリダン部位がエチレン架橋した化合物。機械的刺激により折れ曲がり型からねじれ型へと分子の立体構造が変化することにより色が変わる。



注 5) 走査電子顕微鏡:

電子線をサンプルに照射することで数 nm~ $\mu$ m のスケールで表面観察をする装置。

注 6) 接触角測定:

サンプル表面に液滴を落とし、液滴とサンプル表面の角度を計測する手法。濡れ性の議論や表面自由エネルギーの測定に用いられる。

注 7) ナノインプリント:

パターニングされたモールドを基板に押しつけることで、パターニングを基板に転写するスタンピング技法を行う機械。主に半導体材料分野の研究開発で用いられる。

注 8) 紫外可視分光法:

紫外～可視領域の波長の光をサンプルに照射し、透過した光の波長を検出することでサンプルが吸収した光の波長を測定する装置。本件では、積分球を用いることでサンプルの反射率を計測した。

注 9) CYM 色彩解析:

デジタル画像として取り込んだサンプルの色彩を光の三原色であるシアン(Cyan)、イエロー(Yellow)、マゼンタ(Magenta)の数値として表現する解析法。

### 【論文情報】

雑誌名: ACS Applied Engineering Materials

論文タイトル: Color-changing Paper – Cellulose Nanofiber Films Incorporating Mechanochromic Fluorenylidene-Acridane

著者: 小汲 佳祐, 荒川 岳大, 奥寺 文吾, 瀧本 悠貴, 永田 晃基, 三柴 健太郎, 阿部 英嗣, 上野 智永, 稗田 純子, 表 研次, Hao-Sheng Lin, 松尾 豊\*

\*: 責任著者、下線: 名古屋大学

DOI: 10.1021/acsaenm.3c00702

URL: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsaenm.3c00702>

※2 ページ目のイラストは、雑誌の本論文掲載号のカバーアート(表紙)に選出されました。