

6.研究内容及び成果

所属・氏名：北海道大学大学院工学研究院・磯野 拓也

研究課題：環状トポロジー高分子からなる（擬）ロタキサン構造に着目した高分子材料強化

高分子量の環状成分からなるロタキサンを得るためには、環状成分のすり抜けを防止するためのストッパーが必要となる。そのためには極めて巨大な分子が求められるが、条件を満たす候補物質を見出すことは極めて困難である。そこで、本研究ではネットワークポリマーの架橋点をストッパーとする方法論に着目した。すなわち、線状高分子と環状高分子を混合して（擬）ロタキサンを形成し、その状態で線状高分子末端を架橋することですり抜けの懸念がないロタキサンへと導くという発想である（Figure 1）。本報告書では、ポリジメチルシロキサン（PDMS）から構成されるロタキサンについて、環状高分子の調製、ネットワークへの取り込みによるロタキサン形成、環状高分子の分子パラメータがロタキサン形成に与える影響、さらにロタキサン含有ネットワークの特徴を活かした材料応用について報告する。

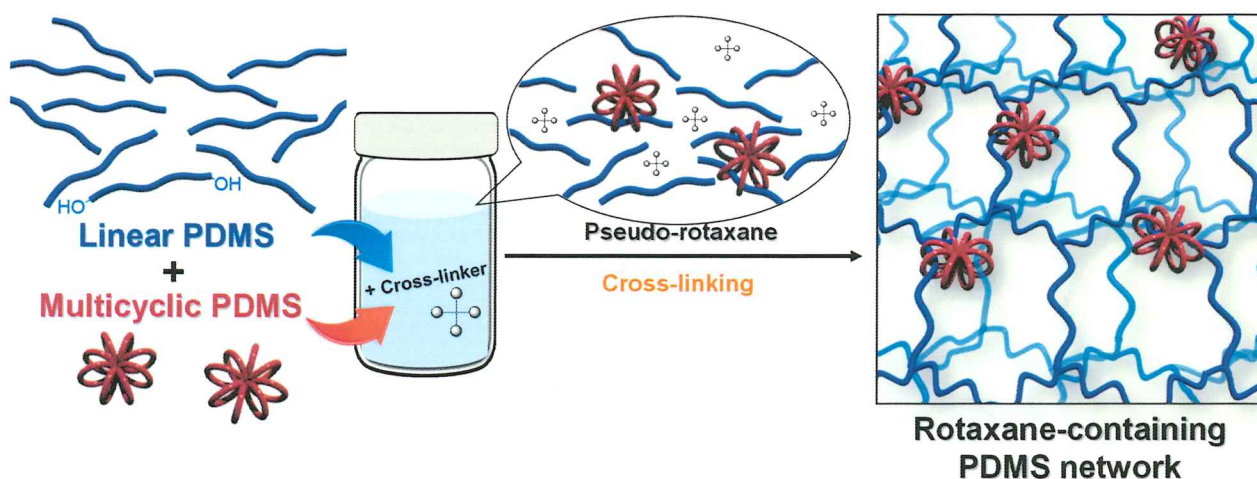


Figure 1. Synthesis of rotaxane-containing PDMS network by end-cross-linking of pseudo-rotaxane consisting of linear and cyclic PDMS

①環状および多環状 PDMS の合成

まず、本実験に必要な単環状および多環状 PDMS の合成を行った。単環状 PDMS は Scheme 1 上段の通り、両末端ビニル化 PDMS (VN-PDMS-VN) を前駆体とし、その閉環メタセシスにより合成した。また、一方、複数の環状 PDMS ユニットから構成される多環状 PDMS は我々が過去に報告した環化重合を応用する手法をもとに、Scheme 1 下段のスキームに従って合成した。すなわち、両末端ノルボルネニル化 PDMS をマクロモノマーとし、Grubbs 第三世代触媒を用いた大希釈条件下における環化重合を行った。本環化重合は開環メタセシス重合に基づいているため、リビング的に進行する。そのため、マクロモノマーと触媒のモル比に基づき、環状ユニット数ある程度制御できる。また、環化前駆体 PDMS の分子量に基づいて環状ユニットサイズの制御も可能である。本手法により、Table 1 にまとめたように環状ユニットサイズおよび環状ユニット数を変数とした多様な（多）環状 PDMS を得た。サンプル名は環状ユニット数 (x) と環状ユニット分子量 (y) をもとに“xc-PDMS_{yk}”と命名した。

Scheme 1. Synthesis of monocyclic and multicyclic PDMS

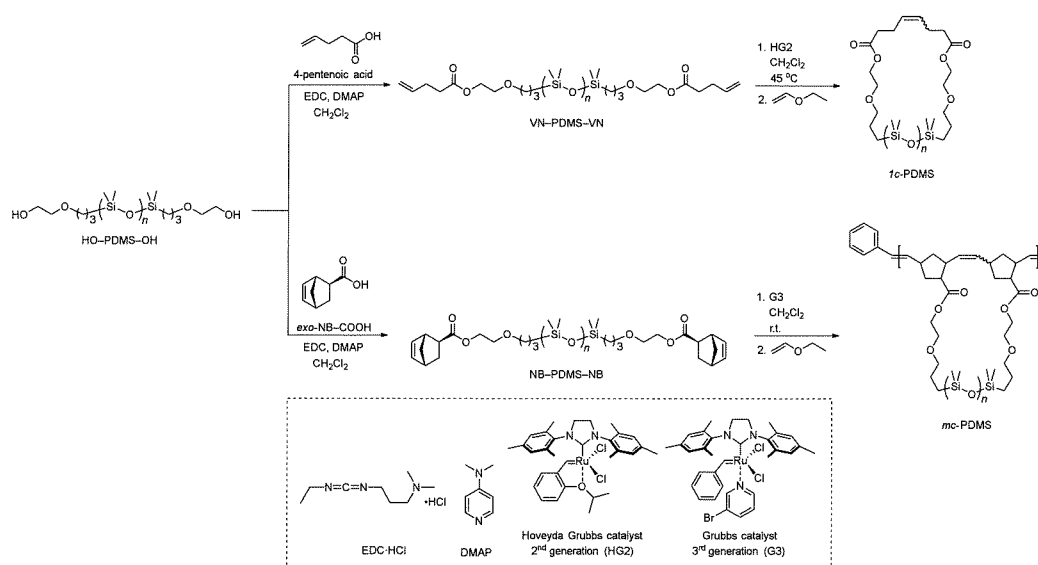


Table 1. Molecular characteristics of monocyclic and multicyclic PDMS

Sample	$M_{n,ring}$ (by NMR)	Number of cyclic units	$M_{n,MALS}$	D_{MALS}
1c-PDMS _{4k}	4,300	1	10,900	1.36
8c-PDMS _{4k}	4,300	8	34,400	1.36
9c-PDMS _{4k}	4,300	9	37,700	1.48
12c-PDMS _{4k}	4,300	12	51,100	1.20
25c-PDMS _{4k}	4,300	25	108,000	1.56
1c-PDMS _{14k}	14,000	1	30,400	2.20
4c-PDMS _{14k}	14,200	4	55,800	1.28
11c-PDMS _{14k}	14,200	11	155,800	1.22
1c-PDMS _{28k}	27,900	1	16,600	1.19
6c-PDMS _{26k}	25,500	6	145,300	2.37
10c-PDMS _{26k}	25,500	10	245,000	2.53
1c-PDMS _{37k}	-	1	37,300	2.09
5c-PDMS _{43k}	-	5	217,500	3.22

②ネットワークへの取り込みによるロタキサン形成

(多)環状 PDMS と線状 PDMS の混合物が自発的な貫通形成によって擬ロタキサンを形成していると仮定すると、線状 PDMS 末端を架橋することですり抜けが起こらないロタキサン (すなわち、マクロロタキサン) へと変換できるはずである。そこで、シラノール末端線状 PDMS と上記で得られた(多)環状 PDMS (線状 PDMS に対して 10~60wt%) を混合し、テトラエトキシシラン (4 官能の架橋剤) とオクチルスズ (触媒) を加えて線状 PDMS の縮合型架橋を行った。架橋時に擬ロタキサンを形成していた多環状 PDMS は得られる PDMS ネットワークを溶媒洗浄しても溶出しないはずであり、これを定量することでロタキサンの形成効率と相関のあるトラップ率を算出した。その結果、添加した環状 PDMS によってトラップ率は大きく変化した。6c-PDMS_{26k} と 10c-PDMS_{26k} ではほぼ 100%のトラップ率と見積もられた。24 時間の沸騰トルエンによる洗浄を試みたが、多環状 PDMS の溶出は確認できず、ロタキサンという機械的な結合によって多環状高分子がネットワーク内部に取り込まれていることが強く示唆された。トラップ率の算出結果は Table 2 にまとめた。

Table 2. Trapping efficiency of monocyclic and multicyclic PDMS in silicone networks

Run	Added PDMS	Amount of added PDMS (wt%)	M_c	%Trapped
1	1c-PDMS _{4k}	10	13000	27
2			80000	29
3	9c-PDMS _{4k}	10	13000	79
4	16c-PDMS _{4k}	10	2000	87
5			13000	84
6			80000	81
7	25c-PDMS _{4k}	10	13000	92
8	1c-PDMS _{14k}	10	13000	40
9	4c-PDMS _{14k}	10	13000	92
10	11c-PDMS _{14k}	10	13000	100
11	1c-PDMS _{28k}	10	13000	75
12	6c-PDMS _{26k}	10	13000	100
13			80000	100
14		40	13000	100
15		60	13000	88
16	10c-PDMS _{26k}	10	13000	100

③ロタキサン形成に与える因子

Table 2 の結果から、マクロロタキサンの形成に与える大きな要因は環状ユニットサイズと環状ユニット数であることがわかる (Figure 2)。単環状 PDMS で比較すると、環状ユニットサイズが 4k、14k、28k と大きくなるにしたがってトラップ率が向上しており、より大きい環ほど環状鎖の貫通を受け入れやすいことが確認できた。また、環状ユニットサイズが 14k のシリーズで環状ユニット数の影響に着目すると、環状ユニット数が 1、4、11 と増大するにしたがってトラップ率が向上する傾向が確認できた。特に、単環状 PDMS では環状ユニットサイズが 28k においてもトラップ率 100%に到達できないにもかかわらず、より小さな間でも環状ユニット数を増加させることで 100%のトラップ率を達成できることがわかった。

これは、多環状 PDMS の複数の環状ユニットのうち 1 つでもロタキサンを形成していればトラップされるため、妥当な結果である。実際に何本の線状鎖が環状高分子を貫通しているか実験的に確認することは困難であるが、分子動力学シミュレーションなどの計算科学的手法を駆使することで今後より明確な分子描像が明らかになるものと期待される。一方、ネットワーク網目サイズ (架橋点間分子量, M_c) と環状高分子添加量はマクロロタキサンの形成にほとんど影響しないことが明らかとなった。

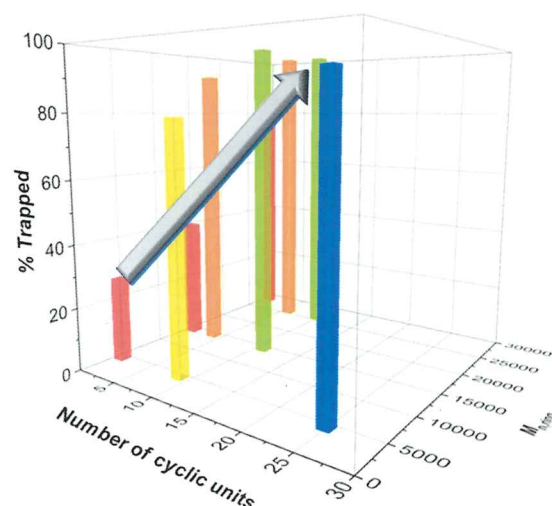


Figure 2. Correlation of trapping efficiency, number of cyclic units, and cyclic unit size for PDMS network synthesis with $M_c = 13k$.

④ロタキサン含有ネットワークの特徴を活かした材料応用

マクロロタキサンを含有するネットワークの特徴を活かした材料創製として、ダンピング材料に着目した。最近、ポリマーネットワークに大量の線状高分子を含有した“polymer fluid gel”が優れたダンピング特性を示すことが報告された (J. Huang, Y. Xu, S. Qi, J. Zhou, W. Shi, T. Zhao, M. Liu, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 3610)。しかし、こうした材料は使用中に線状高分子が徐々にネットワークからしみ出す懸念があり、長期的な使用に課題を残す。そこで、添加する線状高分子を多環状高分子の置き換え、マクロロタキサンの形でネットワークに取り込むことで、しみ出しを起こさないダンピング材料を開発できると考えた。

Table 2 の結果より、PDMS ネットワークの重量に対して 40 ~60wt%の環状高分子を加えても非常に高いトラップ率が実現できることがわかる。そこで、linear-PDMS_{41k}、1c-PDMS_{37k}、5c-PDMS_{43k} を 60wt%添加したロタキサン含有 PDMS ネットワークを調製した。周波数分散のレオロジー測定を行ったところ、各種 PDMS を添加したネットワークは PDMS ネットワーク単体に比べて $\tan \delta$ が増大することが判明した (Figure 3)。これは、添加した PDMS 鎖の運動によるエネルギー散逸により、予想通りのダンピング特性が発現したことを意味している。特筆すべき点として、linear-PDMS_{41k} および 5c-PDMS_{43k} 添加ネットワークは同等レベルの $\tan \delta$ を示しており、しみ出しを起こさずにダンピング特性を維持できることが確認できた。

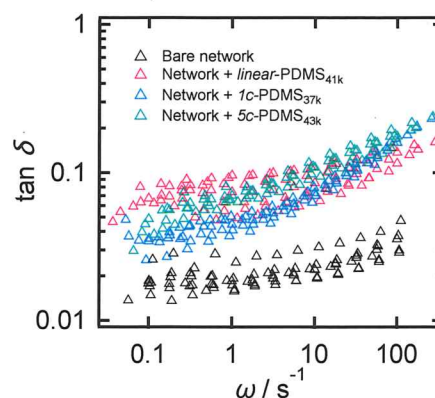


Figure 3. Loss factor ($\tan \delta$) for PDMS network ($M_c = 13k$) prepared with 60 wt% linear-PDMS_{41k}, 1c-PDMS_{37k}, and 5c-PDMS_{43k}.