



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Design and Synthesis of Multicyclic Poly(dimethylsiloxane) to Study Their Properties in Melt State and Cross-Linked Network [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	江部, 陽
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第16378号
Issue Date	2025-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/95464
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	EBE_Minami_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 江部 陽

審査担当者	主査	教授	松本 謙一郎
	副査	教授	佐藤 敏文
	副査	教授	佐田 和己
	副査	教授	渡慶次 学
	副査	准教授	磯野 拓也
	副査	准教授	山本 拓矢
	副査	准教授	田島 健次

学 位 論 文 題 名

Design and Synthesis of Multicyclic Poly(dimethylsiloxane) to Study Their Properties in Melt State and Cross-Linked Network
(熔融状態および架橋ネットワーク中における物性研究のための多環状ポリジメチルシロキサン（PDMS）の設計と合成）

分子内に末端を持たない環状高分子は、高分子構造に由来した低い粘度や高い密度などの興味深い性質に関して、様々な学術研究が進められてきた。また、カテナンやロタキサンの形で環状構造を導入することで、高分子材料の弾性率や伸張性を向上できることが知られており、産業応用も展開されている。こうした材料特性から、環状高分子の構造に由来した機能性エラストマー材料の開発が期待されている。中でも、多環状高分子は単一分子内に複数の環状構造を有するため、高分子量の複雑な構造から生じる物性や機能が期待できる。しかし、多環状高分子の合成法は一般に非常に煩雑かつ多段階を要するため、環状構造と物性の相関に関する研究は極めて少ない。以上の背景から、本学位論文は、環化重合に基づく多環状高分子合成法を活用することでゴム材料として広く利用されているポリジメチルシロキサン（PDMS）の多環状構造体を合成し、それらの熔融状態および架橋ネットワーク中における物性の解明を目的としている。

本学位論文の概要および主要な成果は以下に要約される。

筆者はまず、動的粘弾性測定により、多環状 PDMS の構造と熔融状態における力学特性の相関解明に挑んだ。環状ユニット数や環状ユニット分子量が異なる種々の多環状 PDMS は、Grubbs 第三世代触媒を用いて両末端ノルボルネニル化線状 PDMS を環化重合することにより合成した。得られた多環状 PDMS の多くは線状 PDMS と同様に常温で液状であったが、一部は流動性を失った粘弾性固体の様相を呈した。これらの粘弾性固体は有機溶媒に可溶であり、化学架橋していないことが確認された。この物性の詳細な調査を目的として動的粘弾性測定を行った結果、環状ユニットの重量平均分子量が 59,000 以上の多環状 PDMS は、実験可能な時間スケールでは臨界ゲルに近い粘弾性固体として振る舞うことが判明した。また、環状ユニットの重量平均分子量を 59,000 で固定し、環状ユニット数を平均 2 から 26 まで変化させた多環状 PDMS を比較した結果、環状ユニット数が平均 4 以上になると臨界ゲルに近い粘弾性挙動を示すことを見出した。以上より、高分子量の多環状ユニットが特異的な粘弾性の発現に寄与することを明らかにした。本知見は、多環状高分子そのものが未架橋かつ有機溶媒に可溶な機能性エラストマー材料となる可能性を示すものと言える。

続いて、筆者は架橋ネットワーク中における多環状高分子のロタキサン形成法の確立を目指した。環状高分子は線状高分子と自発的に貫通構造を形成することが期待されるため、筆者は多環状高分子と線状高分子の混合系に注目し、ロタキサン形成へ応用した。具体的には、多環状 PDMS の存在下で線状 PDMS 末端の化学架橋を行い、高分子成分のみからなるロタキサン（マクロロタキサン）の合成を試みた。得られた架橋 PDMS を有機溶媒で洗浄することにより、ネットワーク中に捕捉されなかった多環状 PDMS の除去と定量を行った。その結果、多環状 PDMS は高効率で架橋 PDMS 中に

捕捉されており、ロタキサン形成していることが判明した。一方、比較対照として単環状 PDMS を用いた場合、ロタキサン形成効率は多環状 PDMS に劣ることが判明した。続いて、様々な構造の多環状 PDMS のロタキサン形成効率を算出した結果、環状ユニット数と環状ユニット分子量の増加に伴うロタキサン形成効率の向上が見られた。以上より、多環状 PDMS の分子パラメータとロタキサン形成効率の相関を明らかにし、定量的にマクロロタキサンを形成する手法を確立した。

最後に、筆者はマクロロタキサン構造に基づく架橋 PDMS の構造が力学特性に与える影響の理解を目的とした。具体的には、環状ユニット分子量が 40,000 程度の多環状 PDMS を捕捉した架橋 PDMS の引張特性と振動減衰性を評価した。まず、5 wt% の多環状 PDMS を添加した架橋 PDMS の引張特性を評価した結果、架橋点間分子量が 13,000 の架橋 PDMS を用いた場合にのみ、無添加の架橋 PDMS と比較して破壊靱性が約 2 倍向上した。このことから、環状ユニット分子量と架橋ネットワークのループ分子量が同程度の場合、力学特性が向上することを明らかにした。続いて、60 wt% の多環状 PDMS を添加した架橋 PDMS を用いて振動減衰性を評価した。その結果、多環状 PDMS は架橋 PDMS の振動減衰性を大きく向上させることが判明し、架橋 PDMS からにじみ出さない添加剤として優れていることを明らかにした。以上より、マクロロタキサン構造を導入した架橋ネットワークの構造と力学特性の相関を理解し、材料特性の向上を達成した。

これを要するに、筆者は環状ユニット数や環状ユニット分子量といった分子パラメータが制御された多環状 PDMS を合成することで、熔融状態および架橋ネットワーク中における多環状 PDMS の構造と物性の相関を解明した。熔融状態における多環状 PDMS そのものの力学特性に加え、マクロロタキサン構造と力学特性との相関を示すことにより、多環状構造に由来した特異な物性を発見した。これらの知見は多環状高分子の特徴に基づく新たな機能性エラストマー材料の開発に貢献することが強く期待される。よって、筆者は北海道大学の博士（工学）の学位を授与される資格があるものと認める。